



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์สารประกอบหลายหน้าที่ของ ZnO-CuO ระดับนาโนด้วยวิธี
ตกตะกอนร่วม

Synthesis of Nanoscale Multi-functional Compound of ZnO-CuO
by Co-precipitation Method

รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2556

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ภายนอกการ
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อเจ้าหน้าที่บรรณารักษ์ โทร. 02-141-1000

เลขทะเบียน... 130047
รับ เดือน... 7... 2557

12593394

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์สารประกอบหลายหน้าที่ของ ZnO-CuO ระดับนาโนด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

แหล่งเงิน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 280,260.00 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2556

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา คณะ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบหลายหน้าที่ของ ZnO-CuO ระดับนาโนด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานได้หลากหลายหน้าที่ของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ให้มากขึ้น โดยใช้ $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ ZnCl_2 เป็นสารตั้งต้น โดยใช้อัตราส่วนของ Zn:Cu ในปริมาณต่าง ๆ และทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งทำการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และทำการวิเคราะห์รูปร่าง ลักษณะพื้นผิวผลึกของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยพบว่าโครงสร้างและรูปร่างของสารประกอบเปลี่ยนไปตามอัตราส่วนของ Zn:Cu ที่เปลี่ยนไปและนำสารประกอบที่เตรียมได้ในปริมาณอัตราส่วนต่างๆ มาทำการประยุกต์ใช้งาน โดยขั้นแรก ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อม (Rhodamine B ; RhB) โดยวิธีทางแสงเปรียบเทียบระหว่างแสงในย่านยูวีและแสงในย่านตามองเห็น พบว่าในแสงย่านยูวีซึ่งออกไซด์ที่บริสุทธิ์ มีอัตราการย่อยสลายดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่มีการเจือด้วยคอปเปอร์เข้าไป และในส่วนของผลการทดสอบในย่านตามองเห็น พบว่าที่ปริมาณอัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99:1 แสดงให้เห็นถึงการย่อยสลายสีย้อมได้ดีที่สุด เมื่อเทียบกับปริมาณอัตราส่วนอื่นๆ จากนั้นนำสารประกอบที่เตรียมได้ไปทดสอบเป็นการประยุกต์ใช้งาน ด้านเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง พบว่าที่ปริมาณอัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99:1 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้เพิ่มขึ้นและสำหรับการประยุกต์ใช้งานในส่วนสุดท้ายคือ การนำสารประกอบที่เตรียมได้ไปใช้ในการยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma* spp. ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 7:3 คือปริมาณอัตราส่วนที่ดีที่สุดที่ให้ประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อราได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO หรือ CuO เท่านั้น

คำสำคัญ : ซิงค์ออกไซด์, คอปเปอร์ออกไซด์, กระบวนการตกตะกอนร่วม, สารประกอบหลายหน้าที่

RCN

OC

1768

N35

0768N

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่เนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำงานวิจัยตลอดมา



รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา

กัณฑ์กนิษฐ์ ผิวแดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	4
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	4
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	6
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	14
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร.....	18
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	20
4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของสารตั้งต้นซิงค์ออกไซด์.....	20
4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของสารคอปเปอร์ออกไซด์.....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในปริมาณอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน.....	28
4.4 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ	34
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	46



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทต่อชีวิตประจำวันของมนุษย์มากยิ่งขึ้น ด้วยเทคโนโลยีที่พัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วนี้ ทำให้เกิดนวัตกรรมใหม่ที่ช่วยให้มนุษย์สามารถดำเนินชีวิตได้อย่างสะดวกสบายมากยิ่งขึ้น เช่นเดียวกันกับเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์ที่ได้มีการพัฒนาไปเป็นอย่างมากและรวดเร็วโดยการใช้นาโนเทคโนโลยีเข้าร่วม มีการสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่ๆ ขึ้นมามากมายและมีการประยุกต์ใช้งานวัสดุอย่างแพร่หลาย โดยวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างสูงในปัจจุบันในเชิงอุตสาหกรรมและเชิงวิชาการได้แก่ วัสดุนาโนคือ วัสดุที่มีขนาดเล็กอยู่ภายในระดับ 1-100 นาโนเมตร โดยการสังเคราะห์ให้อยู่รูปโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโน ทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดเล็กลงแต่มีประสิทธิภาพที่โดดเด่นขึ้น สมบัติพิเศษของวัสดุเหล่านี้แสดงออกมาเมื่อขนาดของวัสดุอยู่ในขนาดนาโนเมตร อาทิเช่น โลหะเงินระดับนาโน (Nano Silver) ที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โลหะทองระดับนาโน (Nano Gold) ที่มีสมบัติทางแสงที่โดดเด่นที่เกิดจากปรากฏการณ์ Surface Plasmon Effect [1-3] ซึ่งสามารถนำประยุกต์ใช้งานจริงในหลาย ๆ ด้าน อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพการทำงานโดยใช้แสงกระตุ้นมากขึ้นเมื่อมีขนาดอนุภาคที่เล็กลง ทำให้สามารถนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอย่างมีประสิทธิภาพ เป็นต้น ขณะเดียวกันในปัจจุบันได้มีการศึกษาและพัฒนาวัสดุระดับนาโนของโลหะออกไซด์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการเช่น สามารถเตรียมได้ง่ายและเตรียมได้ด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อน ราคาถูก มีความเสถียรภาพทางโครงสร้างและทางเคมีสูงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ในกลุ่มของโลหะออกไซด์นั้น สารประกอบของ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะมีสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า ทางกายภาพ ทางเคมี ที่ดีมาก ตลอดจนสามารถเตรียมให้อยู่ในรูป โครงสร้างระดับนาโนที่หลากหลายเช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticle) แท่งนาโน (Nanorod) เข็มนาโน (Nanoneedle) ทรงกลมนาโน (Nanosphere) และอื่นๆ ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่นเป็นตัวย่อยสลายสารเคมีด้วยแสง [4-5] วัสดุสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [6-7] เซลล์วัสดุสำหรับแสงอาทิตย์แบบผสม [8] วัสดุดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต [9] วัสดุตรวจจับแก๊ส สารเคมี [10-11] วัสดุตรวจจับแสง [12-13] เป็นต้น นอกจากนี้ในปัจจุบันได้มีการวิจัยและพัฒนาที่มุ่งเน้นสร้างและสังเคราะห์วัสดุรูปแบบใหม่ที่สามารถทำงานได้หลายหน้าที่ (Multi-Functional Material) โดยอยู่ในรูปของวัสดุแอลลอยด์ (Alloys) วัสดุผสม (Composites) หรือสารประกอบ (Compound) โดยการนำเอาสมบัติที่ดีของสารแต่ละชนิดมารวมกัน ซึ่งจะทำให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติที่โดดเด่นหลายประการมากขึ้นและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น โลหะออกไซด์ของ CuO มีสมบัติที่ดีหลายประการและเข้ากันได้ดีกับการค้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำเอกสารไปใช้
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ZnO อาทิเช่น เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ P-type ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สามารถนำมาใช้ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย อีกทั้งยังใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์และแก๊สที่เป็นพิษที่ย่อยสลายได้ยากเช่น ไซยาไนด์ (Cyanide), อะซีทอลดีไฮด์ (acetaldehyde) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide; CO) ได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ระหว่าง ZnO-CuO โดยจะมีสมบัติร่วมระหว่าง ZnO และ CuO ทำให้ได้วัสดุใหม่ระดับนาโนที่มีสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า ทางกายภาพ และทางชีวภาพที่ดีขึ้นและสามารถต่อยอดไปประยุกต์ใช้งานต่างๆได้หลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านสิ่งแวดล้อม ทางด้านพลังงานและทางด้านชีวภาพ โดยผู้วิจัยเลือกวิธีการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วม เนื่องจากเป็นการสังเคราะห์ที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ เหมาะสมกับการสังเคราะห์สารประกอบโลหะออกไซด์ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีและสังเคราะห์ได้ครั้งละจำนวนมากซึ่งสามารถนำไปสู่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์และสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนของสารตั้งต้น เวลาในการสังเคราะห์ ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิว สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.2.5 เพื่อให้ได้วัสดุใหม่ที่ทำงานได้หลายหน้าที่ ที่สามารถนำไปประยุกต์ในด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม
- 1.2.6 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศเพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.3.2 เตรียมระบบการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วมและทำการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นของ ZnO และ CuO ต่อสมบัติทางกายภาพ ทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง ของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.5 ตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิว สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.6 ทดสอบการนำสารประกอบออกไซด์ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ไปประยุกต์ใช้งานตรวจสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อประยุกต์ใช้ในงานการย่อยสลายสารอินทรีย์ การยับยั้งแบคทีเรียและการทำงานในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง เป็นต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

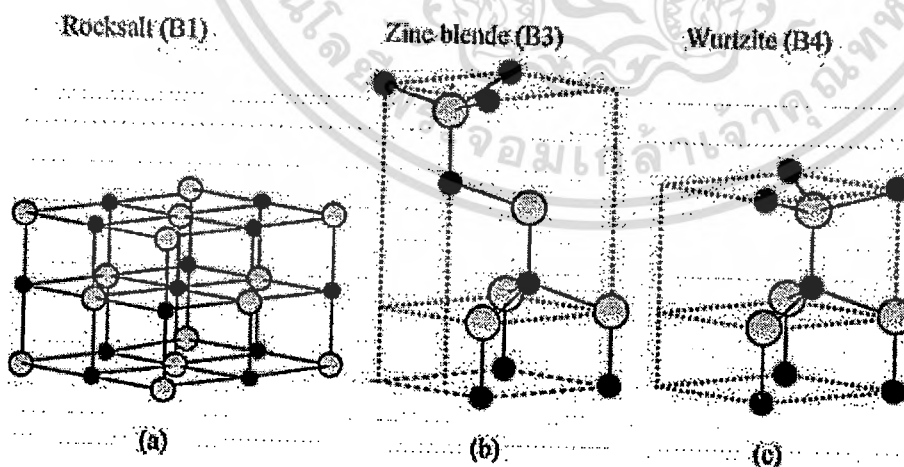
บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

2.1.1 สมบัติของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide: ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำช่องแถบตรง (direct band gap) มีแถบพลังงาน 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิห้องและ 3.44 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิ 4 เคลวิน ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ไซด์ (Hexagonal wurtzite) หรือ คิวบิกซิงค์เบลน (Cubic Zinc Blende) หรือ ร็อกซอลต์ (Cubic Rocksalt) แสดงดังรูปที่ 1 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ไซด์ มีค่าคงที่ผลึก $a=b=3.24 \text{ \AA}$ และ $c=5.20 \text{ \AA}$ มีค่ามวลยังผลพาหะ (carrier effective mass) ของอิเล็กตรอนกับโฮล คือ $0.24 m_0$ และ $0.59 m_0$ ตามลำดับ มีค่าความเร็วของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Electron mobility) ที่ผลึกเดี่ยวซิงค์ออกไซด์ (ZnO single crystal) ระหว่าง 100 ถึง $200 \text{ cm}^2/\text{V}$ และ มีค่าความเร็วของการเคลื่อนที่ของโฮล (hole mobility) ประมาณ $180 \text{ cm}^2/\text{V}$ หลายปีที่ผ่านมาซิงค์ออกไซด์จึงเป็นที่นิยมนำไปสร้างอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์เช่น ตัวเปล่งแสงย่านสีน้ำเงิน (light emitting diodes, LED) ไดโอดเลเซอร์ (Laser diodes) และตัวตรวจจับแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet photodetector) เป็นต้น นอกจากนี้ ZnO ยังสามารถสร้างให้มีโครงสร้างระดับนาโนที่หลากหลาย เช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticle) แท่งนาโน (Nanorod) เข็มนาโน (Nanoneedle) ทรงกลมนาโน (Nanosphere) และอื่นๆ ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น เป็นตัวย่อยสลายสารเคมีด้วยแสง [4-5] วัสดุสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [6-7] เซลล์วัสดุสำหรับแสงอาทิตย์แบบผสม [8] วัสดุดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต [9] วัสดุตรวจจับแก๊ส สารเคมี [10-11] วัสดุตรวจจับแสง [12-13] เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (a) Cubic Rocksalt (b) Cubic Zinc Blende และ (c) Hexagonal Wurtzite อนุภาคสี่เทาเป็นซิงค์ออกไซด์และอนุภาคสีดำเป็นออกซิเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 สมบัติของคอปเปอร์ออกไซด์

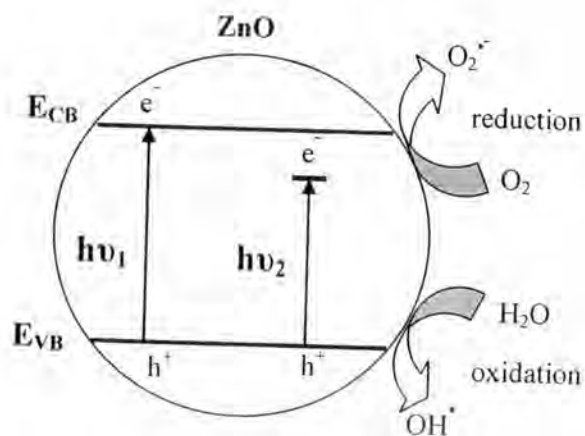
คอปเปอร์ออกไซด์หรือเรียกว่า Copper (II) Oxide หรือ Cupric oxide มีสูตรทางเคมีว่า CuO มีลักษณะเป็นผงสีดำ สามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นที่หาได้ทั่วไปด้วยวิธีการให้ความร้อนเช่น คอปเปอร์ไนเตรต (copper (II) nitrate), คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ (copper (II) hydroxide) หรือคอปเปอร์คาร์บอเนต (copper (II) carbonate) คอปเปอร์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ monoclinic อีกทั้งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type โดยมีแถบพลังงานแคบเท่ากับ 1.2 eV และยังมีสมบัติทางด้านเซลล์ไฟฟ้าเคมีและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการนำคอปเปอร์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ เช่น ตัวตรวจวัดแก๊ส, อุปกรณ์ทางแสง, ขั้วนำไฟฟ้าของแบตเตอรี่ลิเทียม และเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น รวมทั้งมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อราและแบคทีเรีย

2.1.3 กระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation Process)

การตกตะกอนร่วมเป็นกระบวนการตกตะกอนของสาร โดยจะทำการเลือกสารที่มีโครงสร้างผลึกที่คล้ายกัน มาทำการละลายเข้าด้วยกันและเกิดเป็นตะกอนของผลึกที่มีคุณสมบัติของสารตั้งต้นจำนวนตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งกล่าวได้ว่าเป็นกระบวนการของอนุภาคที่มีลักษณะแขวนลอยอยู่ในน้ำที่มีประจุไฟฟ้าที่เหมือนกัน ทำให้เกิดแรงผลึกซึ่งกันและกัน ทำให้อนุภาคกระจายตัวอยู่ห่างกันในน้ำและสารโมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้าตรงข้ามกับอนุภาค หลายประจุในหนึ่งโมเลกุล สารนั้นจะดึงดูดให้อนุภาครวมกัน โดยมีโมเลกุลของสารนั้นเป็นตัวเชื่อม ผลที่ได้คืออนุภาคจะรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถตกตะกอน (Precipitate) ได้ จากนั้นนำสารที่ได้จากการตกตะกอนร่วม มาล้างและทำการเป่าให้แห้ง เพื่อได้สารที่มีอนุภาครวมตัวกันตามที่ต้องการ การตกตะกอนร่วมนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับปริมาณของสารแล้ว ยังมีตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการตกตะกอน เช่น ค่า pH, อุณหภูมิและองค์ประกอบของสารละลายในตะกอนอีกด้วย

2.1.4 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของซิงค์ออกไซด์

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงคือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นตัวกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยซิงค์ออกไซด์สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่ออยู่ภายใต้การฉายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมที่ทำให้ซิงค์ออกไซด์ถูกกระตุ้นและเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยอิเล็กตรอนจะไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดอนุมูลซิงค์เปอร์ออกไซด์ (O_2^- radical) ส่วนโฮลจะไปทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ($\cdot OH$ radical) ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ซึ่งทั้งสองหมู่นี้จะเป็นบทบาทสำคัญที่จะนำไปย่อยสลายพันธะของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ จากสมบัตินี้ของไทซิงค์ออกไซด์จึงได้นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารอินทรีย์และแบคทีเรียที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำและอากาศ แต่เนื่องจากการรวมตัวที่รวดเร็วของคู่อิเล็กตรอนและโฮลของซิงค์ออกไซด์ ไม่สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงธรรมชาติได้ จึงเป็นข้อด้อยที่จะต้องมีการศึกษาเพื่อพัฒนา จึงได้มีการนำมาทำเป็นสารประกอบกับออกไซด์ตัวอื่น เพื่อเป็นการปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพให้ดีขึ้น



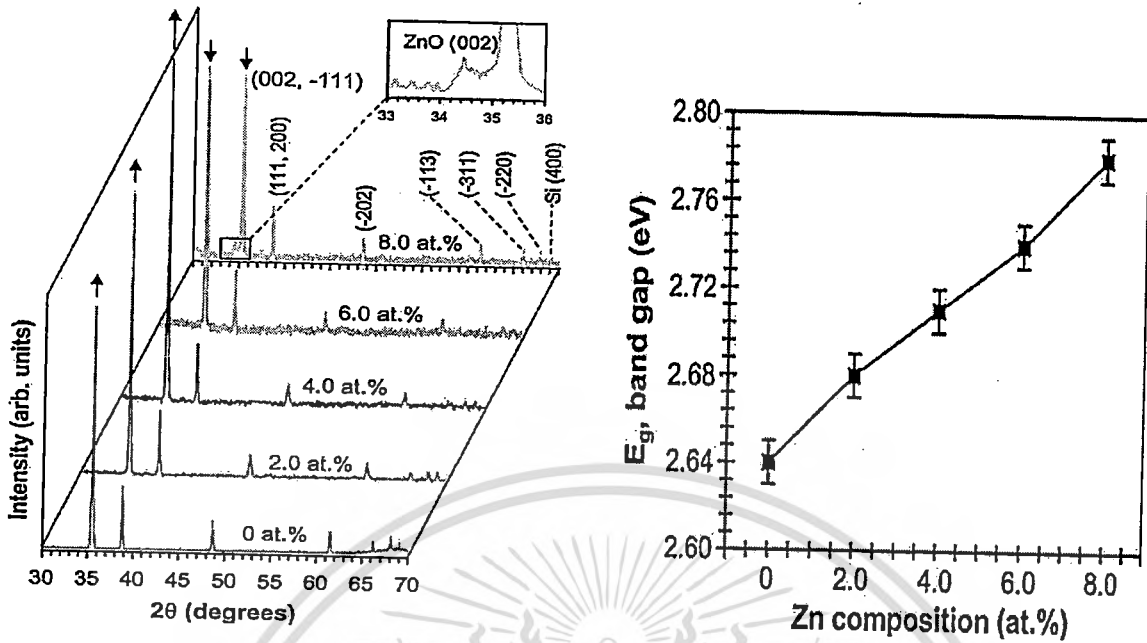
รูปที่ 2.2 กลไกการทำงานของสารเร่งปฏิกิริยาดำแสงของซิงค์ออกไซด์

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง / การทบทวนวรรณกรรม

สารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางทั้งในด้านการศึกษา ค้นคว้า และนำไปประยุกต์ใช้งานตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติโดดเด่นหลายประการ เช่น มีประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ มีเสถียรภาพทางเคมีและทางโครงสร้างสูง มีโครงสร้างระดับนาโนที่โดดเด่น แต่อย่างไรก็ตาม ZnO ยังมีข้อบกพร่องอันเนื่องมาจากมีแถบพลังงานกว้าง แสงย่านตามองเห็น (Visible light) ที่มีพลังงานต่ำจึงไม่สามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (Valence Band) ไปยังแถบนำ (Conduction Band) ได้ต้องใช้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) เท่านั้น แต่ในความเป็นจริงพลังงาน 45% จากการแผ่รังสีจากดวงอาทิตย์เกิดจากแสงย่านตามองเห็นซึ่งมีความยาวคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร แต่แสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่านั้นกลับมีพลังงานน้อยกว่า 10% เท่านั้น [14] นอกจากนี้ อัตราการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เร็วมากของ ZnO เป็นตัวลดทอนประสิทธิภาพทางแสงอีกด้วย ดังนั้น การพัฒนาวัสดุประกอบของ ZnO กับธาตุอื่น อาทิเช่น AlZnO, CuZnO เพื่อให้มีการตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมากขึ้นจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

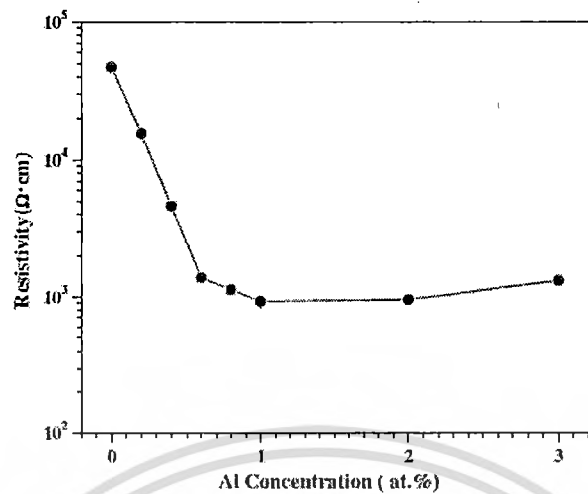
I.R. Erdagan [15] ได้ทำการปลูกฟิล์มบาง CuZnO ด้วยวิธีการหมุนเคลือบสารละลายระหว่าง $Cu(NO_3)_2$ และ $Zn(NO_3)_2$ โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนปริมาตรการเจือของ Zn และทำการเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 3(ก) พบว่าเมื่อเจือปริมาณของ Zn ไม่เกิน 4% จะส่งผลทำให้อะตอมของ Zn สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของ Cu โดยไม่ไปทำลายโครงสร้างของ CuO และเมื่อเจือเกิน 8% จะทำให้เกิดโครงสร้างของ ZnO ขึ้น โดยที่ทั้งสองโครงสร้างสามารถอยู่ร่วมกันได้ดี ขณะเดียวกันการเพิ่มปริมาณการเจือของ Zn จะทำให้แถบพลังงานของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2(ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



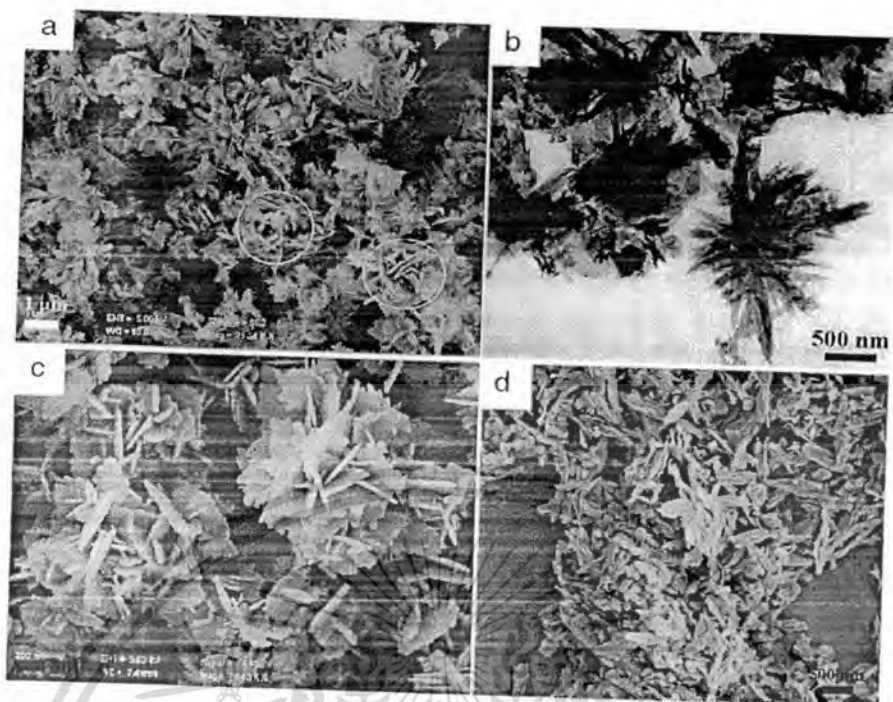
รูปที่ 2.3 (ก) ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และ (ข) แถบพลังงานของฟิล์มบาง CuZnO ที่มีปริมาณการเจืออะตอมของ Zn ค่าต่าง ๆ

M.H. Mamat และคณะ [16] ได้ทำการทดลองเจืออลูมิเนียม (Al) เข้าไปในฟิล์มบาง ZnO โดยวิธีการเตรียมสารละลายแบบโซลเจล (Sol-gel) ด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้วใช้การหมุนเคลือบ (Spin coating) ช่วยในการปลูกฟิล์มบางดังกล่าวลงบนฐานรองรับที่ทำมาจากแก้ว โดยใช้ความเร็วในการหมุน 3000 รอบต่อนาที นาน 1 นาที หลังจากนั้นจึงนำไปเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการทดลอง(รูปที่ 2.4) ส่วนหนึ่งพบว่าเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ Al เพิ่มขึ้นถึง 1% จะส่งผลทำให้สภาพความต้านทานทางไฟฟ้าลดน้อยลงเป็นอย่างมาก เนื่องมาจากอะตอมของ Al ที่เจือเข้าไปจะไปแทรกตัวอยู่ตรงที่ว่างระหว่างอะตอมของออกซิเจน ประจุไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่ได้ดีมากยิ่งขึ้น จากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบถึงการเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าของ ZnO ได้โดยการเจือธาตุบางชนิดที่เหมาะสม

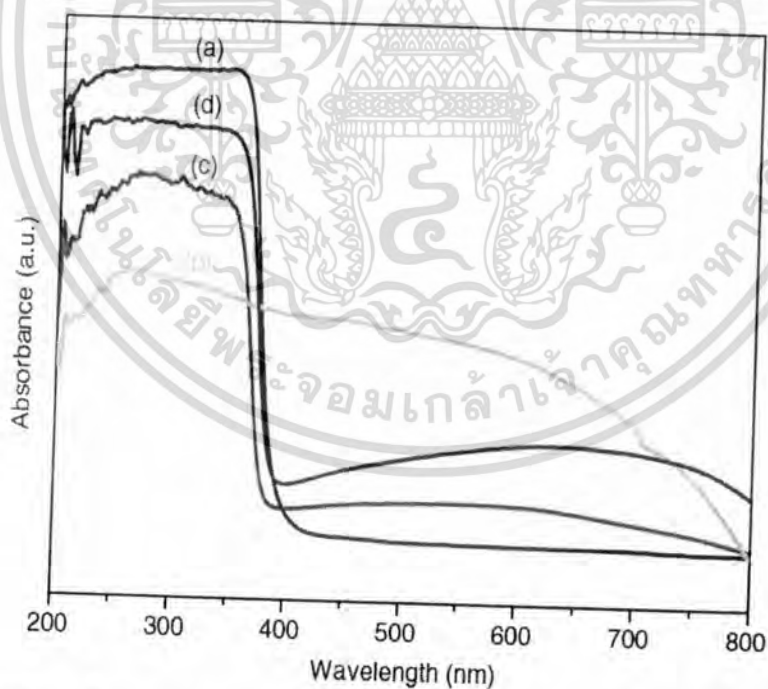


รูปที่ 2.4 สภาพความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วย Al ด้วยปริมาณต่าง ๆ

นอกจากนั้น Benxia Li และคณะ [17] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้ $ZnCl_2$ กับ $CuSO_4$ เป็นสารตั้งต้นละลายลงในน้ำกลั่น แล้วนำไปผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ร่วมกับการคนนาน 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปใส่เครื่องปั่นเหวี่ยง เพื่อให้เกิดการตกตะกอน ซึ่งวัสดุประกอบระหว่าง ZnO-CuO ที่เตรียมได้โดยวิธีนี้มีโครงสร้าง 3D-Nanoflower ดังแสดงในรูปที่ 3 นอกจากนี้จากผลการทดลองวัดการดูดกลืนแสง (รูปที่ 2.5) ZnO เพียงอย่างเดียวจะสามารถดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ตได้ดีที่สุดในช่วง 200 – 400 นาโนเมตร ส่วน CuO เพียงอย่างเดียวจะสามารถดูดกลืนแสงได้ทุกช่วง แต่สำหรับสารประกอบ ZnO-CuO นั้นสามารถดูดกลืนในย่านอัลตราไวโอเล็ตได้ดีมากไปจนถึงย่านอินฟราเรดด้วยเช่นกัน โดยที่วัสดุประกอบที่เตรียมได้โดยวิธีดังกล่าวมีประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ด้วยการกระตุ้นด้วยแสง



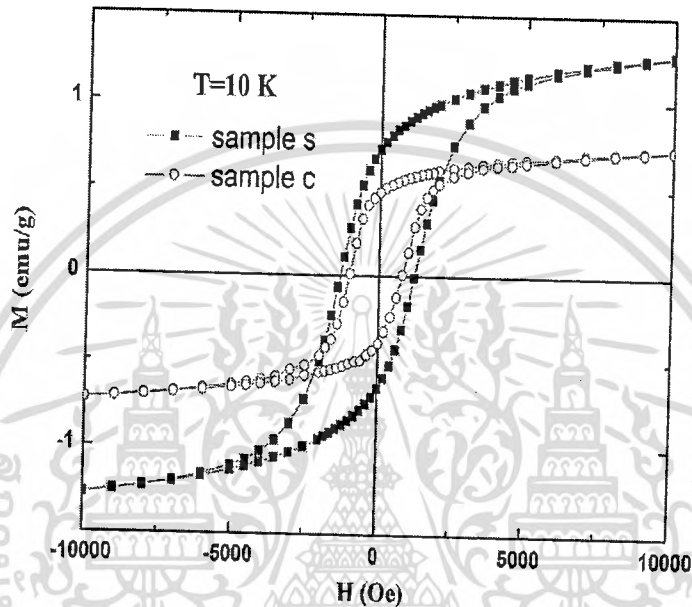
รูปที่ 2.5 (a) ภาพ SEM ของ ZnO-CuO (b) ภาพ TEM ของ ZnO-CuO (c) ภาพ SEM ของ ZnO และ (d) ภาพ SEM ของ CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน



รูปที่ 2.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ (a) ZnO, (b) CuO, (c) ZnO-CuO ที่เตรียมได้โดยวิธีตกตะกอนร่วม , (d) Physical mixture ของ ZnO-CuO

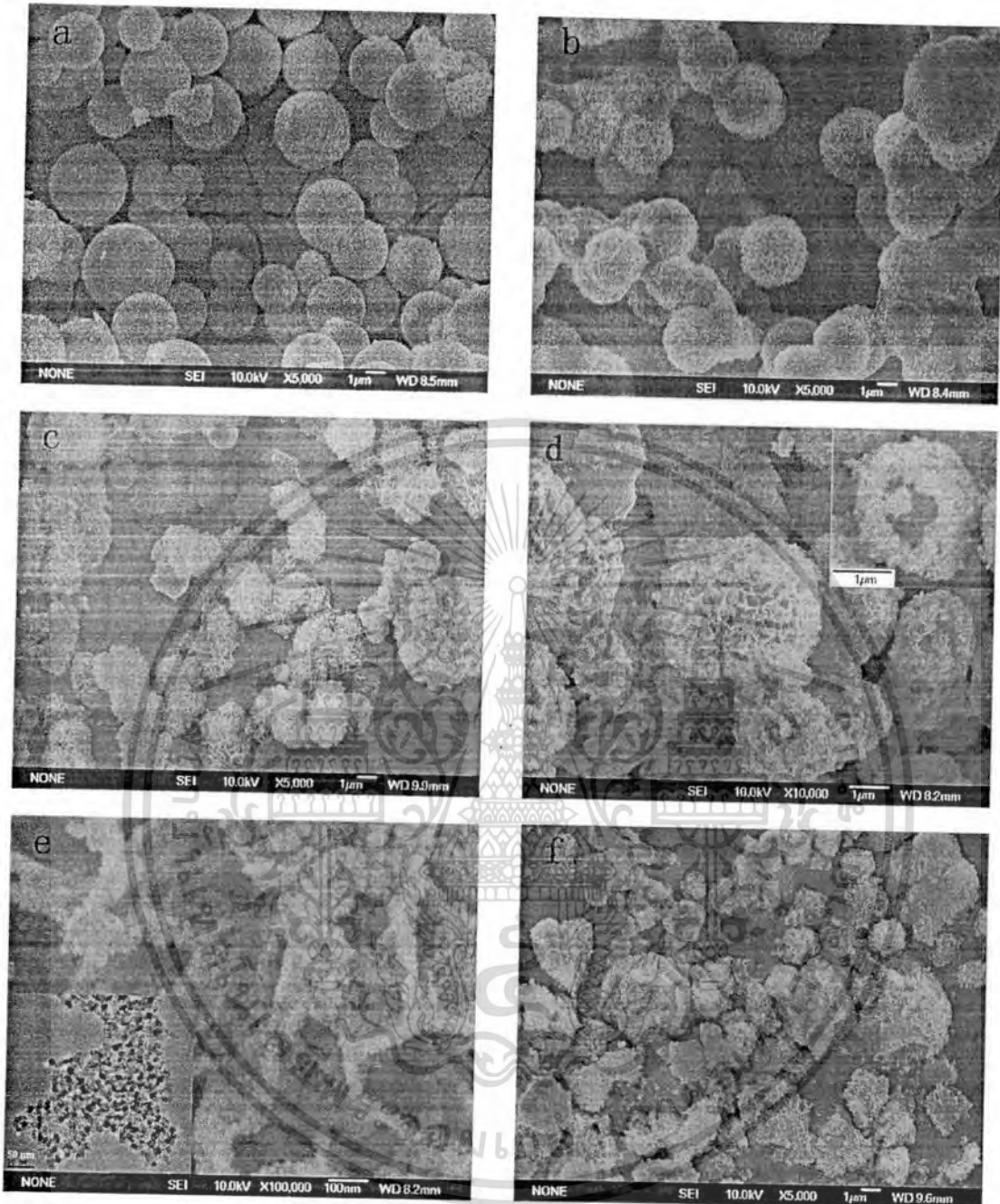
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

K.L Liu และคณะ [18] ได้ทำการเตรียมวัสดุ CuO ที่เจือด้วยเหล็ก (Fe) โดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ เป็นสารตั้งต้นและทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารที่เตรียมได้โดยวิธีทาง Sol-gel พบว่าสารที่เตรียมได้ทั้งสองวิธีมีสมบัติเป็น Ferromagnetic ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 Hysteresis loop ของ Fe-doped CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (c) และวิธีโซลเจล (s)

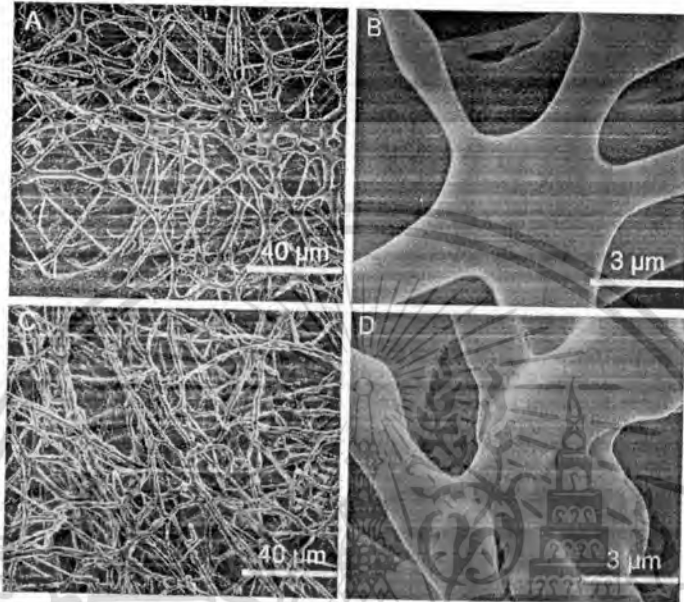
เมื่อไม่นานนี้ F. Meng และคณะ [19] ทำการสังเคราะห์อนุภาค ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น และใช้ Hexamethylenetetramine $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและพบว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของอนุภาค ZnO ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยโครงสร้างที่น่าสนใจคือ โครงสร้างแบบทรงกลมกลวง และมีความพรุนสูง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์เป็นวัสดุในการตรวจวัดก๊าซที่มีประสิทธิภาพสูงได้



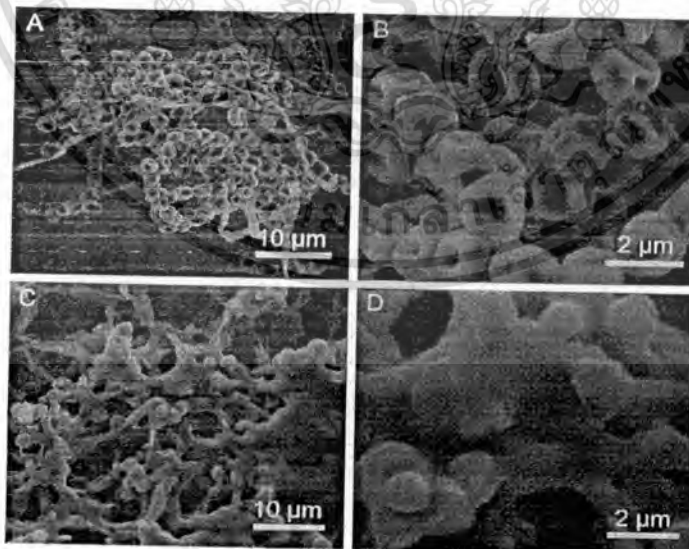
รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค นาโนที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน (a) 1 ชั่วโมง , (b) 2 ชั่วโมง, (c) 3 ชั่วโมง, (d) 5 ชั่วโมง, (e) ภาพกำลังขยายสูงของรูป (d) และ (f) 7 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนั้น ได้มีการศึกษาการยับยั้งเชื้อรา *Botrytis cinerea* และ *Penicillium expansum* ด้วยอนุภาคนาโนของ ZnO โดย L. He และคณะ [20] ผู้วิจัยพบว่าอนุภาคนาโน ZnO ที่มีขนาดประมาณเฉลี่ยประมาณ 70 nm และความเข้มข้นตั้งแต่ 3 mmol/l สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราทั้งสองชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังแสดงด้วยภาพ SEM ในรูปที่ 2.9 และ 2.10



รูปที่ 2.9 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Botrytis cinerea* (A,B) ที่ไม่ใช้อนุภาค ZnO (C,D) ใช้อนุภาค ZnO



รูปที่ 2.10 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Penicillium expansum* (A,B) ที่ไม่ใช้อนุภาค ZnO (C,D) ใช้อนุภาค ZnO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ ZnO และ CuO ที่ได้นำเสนอ นั้น จะเห็นถึงสมบัติและหน้าที่ที่หลากหลายของวัสดุทั้งสองและความเป็นไปได้ในการเตรียมวัสดุทั้งสองในระดับนาโน โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม เพื่อให้ได้วัสดุประกอบระหว่าง ZnO-CuO ที่สามารถทำงานได้หลายอย่างพร้อมกันได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ขั้นที่ 1 การเตรียมสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นเริ่มจากการนำสารประกอบนำสารตั้งต้น ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$), คอปเปอร์คลอไรด์ ไดไฮเดรต ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) ทำการผสมกัน โดยมีน้ำปลอดประจุ (DI-Water) เป็นตัวทำละลายและเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ภายใต้การทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนวน (Magnetic stirrer) จนมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ทำการปิดผนึกแล้ววางเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะเกิดการตกตะกอนของสารละลายจากที่เรา นำสารละลายมาทำการหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อเร่งให้อนุภาคของสารโลหะออกไซด์ทั้งสองเกิดการตกตะกอนเร็วขึ้น จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุและแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ (Absolute alcohol) ทำให้แห้งโดยวางไว้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง สุดท้ายจะได้สารประกอบออกไซด์ที่รวมเป็นเนื้อเดียวกันของ ZnO-CuO ซึ่งจากงานวิจัยนี้ ผู้ทำการทดลองได้ทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบอัตราส่วนของสารประกอบออกไซด์ทั้งสองชนิดในปริมาณอัตราส่วนของ Zn:Cu (99.5:0.5 , 99.0:1, 95:5, 90:10, 70:30, 50:50) ตามลำดับ เพื่อให้ได้อัตราการเกิดการตกตะกอนของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการนำไปศึกษาต่อไป

ขั้นที่ 2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้

นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้จากขั้นที่ 1 ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และเครื่อง Transmission electron microscope (TEM) ศึกษาสมบัติทางแสงของสารประกอบออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy ตลอดจนกระบวนการ Photocatalytic activity รวมทั้งศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ในการเตรียม เช่น อัตราส่วนระหว่าง Zn:Cu อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) และองค์ประกอบของสารละลายที่มีผลต่อสมบัติของสารประกอบออกไซด์ที่เตรียมขึ้นได้

ขั้นที่ 3 ทดสอบนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้นำไปประยุกต์ใช้งาน

3.1 ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับ ZnO ที่บริสุทธิ์ การค้าเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ยังไม่มี การผสมด้วยโลหะออกไซด์) และหาเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพอัตราการย่อยสลายที่ดีที่สุด

3.2 ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุปรับปรุงชิ้นงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง โดยจะทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับโดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับ ZnO ที่บริสุทธิ์ (ยังไม่มี การผสมด้วยโลหะออกไซด์) และหาเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับวัสดุผงนาโน TiO₂

3.3 ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วขั้วเชื้อรา ซึ่งจะทำการวิเคราะห์โครงสร้างของเชื้อราและเชื้อแบคทีเรียได้ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับวัสดุอื่นที่นิยมใช้คือผงนาโน ZnO อนุภาคนาโนโลหะเงินเป็นต้น

สถานที่ทำการทดลอง: การเตรียมวัสดุทุกขั้นตอนทดลองที่ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- ซิงค์คลอไรด์ [Zinc chloride ; ZnCl₂]
- คอปเปอร์คลอไรด์ ไดไฮเดรต (Copper chloride dihydrate; CuCl₂•2H₂O)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- สารลดแรงตึงผิว Triton X-100
- ตัวทำละลายเอทานอล 95% (95% Ethanol Solution)
- อะซิโตน (Acetone)
- น้ำปอดประจุ (DI water)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)
- ปีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- คูซิเบล (Crucible)
- บิวเรต (buret)
- เครื่องชั่งสารอย่างละเอียด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เตาเผาสารอุณหภูมิสูง
- ตู้อบสาร
- แท่งแก้ว
- กระจดาขกรองสาร
- บีมลม
- กระจกนำไฟฟ้า (FTO)
- ชุดกรองแบบสุญญากาศ
- เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง



สารตั้งต้นคอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต และ ซิงค์คลอไรด์

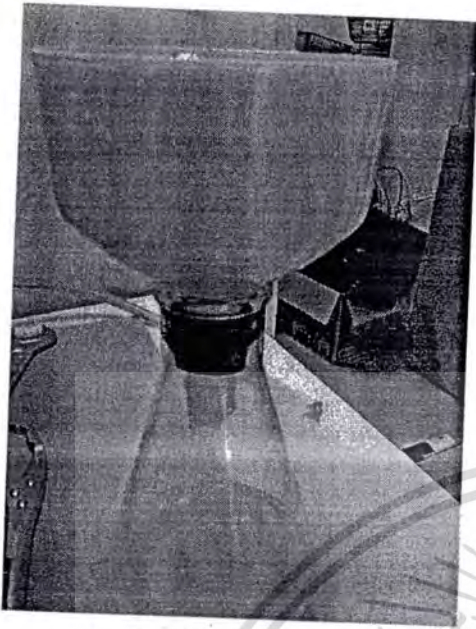


เครื่องข้งสาร



เครื่องกวนสารละลาย

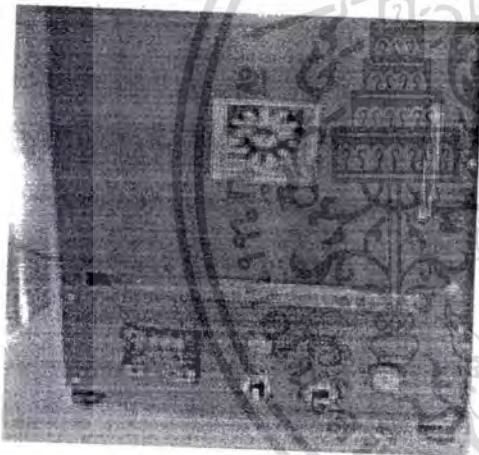
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



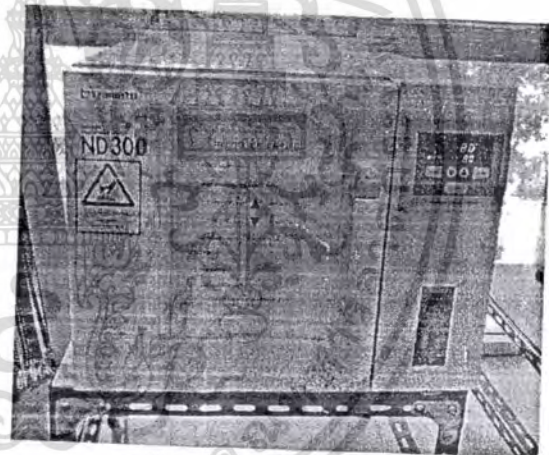
ชุดกรองแบบสุญญากาศ



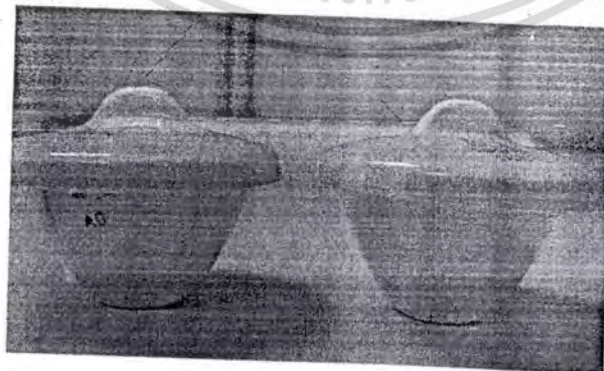
เครื่องวัดความเป็น กรด-ด่าง



เตาอบความร้อน



เตาเผาสาร



คูชิเบล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนภาพที่ 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร

3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมสาร ZnO จากสารตั้งต้น $ZnCl_2$

- 1) คำนวณปริมาณสาร $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 0.4 กรัม
- 2) นำ $ZnCl_2$ ที่หาได้ มาผสมลงในน้ำปลอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนกวน (Magnetic stirrer)
- 3) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12
- 4) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 แล้วสุดท้ายจึงล้างด้วยสารละลายเอทานอล 95%
- 5) นำสารในข้อ 4) มาอบในตู้อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่ได้ไปบดและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
- 6) นำสาร ZnO ที่ได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน



ภาพที่ 3.2 ภาพขณะทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนกวน (Magnetic stirrer)

3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร CuO จากสารตั้งต้น $CuCl_2$

- 7) คำนวณปริมาณสาร $CuCl_2$ ที่ความเข้มข้น 0.4 กรัม
- 8) นำ $CuCl_2$ ที่หาได้ มาผสมลงในน้ำปลอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนกวน (Magnetic stirrer)
- 9) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 10) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 แล้วสุดท้ายจึงล้างด้วยสารละลายเอทานอล 95%
- 11) นำสารในข้อ 4) มาอบในตู้อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่ได้ไปบด และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
- 12) นำสาร ZnO ที่ได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน



ภาพที่ 3.3 ลักษณะของตะกอนที่ได้หลังจากการปั่นเหวี่ยง

- 3.2.3 ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO
 - 13) คำนวณปริมาณสารอัตราส่วน Zn:Cu (99.5:0.5 , 99.0:1, 95:5, 90:10, 70:30, 50:50) % ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 0.4 กรัม
 - 14) นำปริมาณสารทั้งสองที่ทำได้ มาผสมลงในน้ำปลอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนวน (Magnetic stirrer)
 - 15) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12
 - 16) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 แล้วสุดท้ายจึงล้างด้วยสารละลายเอทานอล 95%
 - 17) นำสารในข้อ 4) มาอบในตู้อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงและนำสารที่ได้ไปบดและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
 - 18) นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

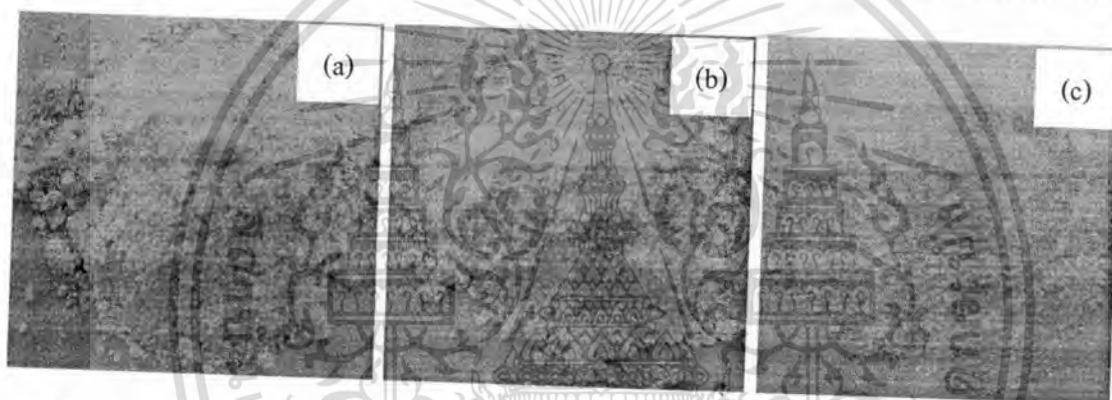
บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของสารตั้งต้นซิงค์ออกไซด์

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

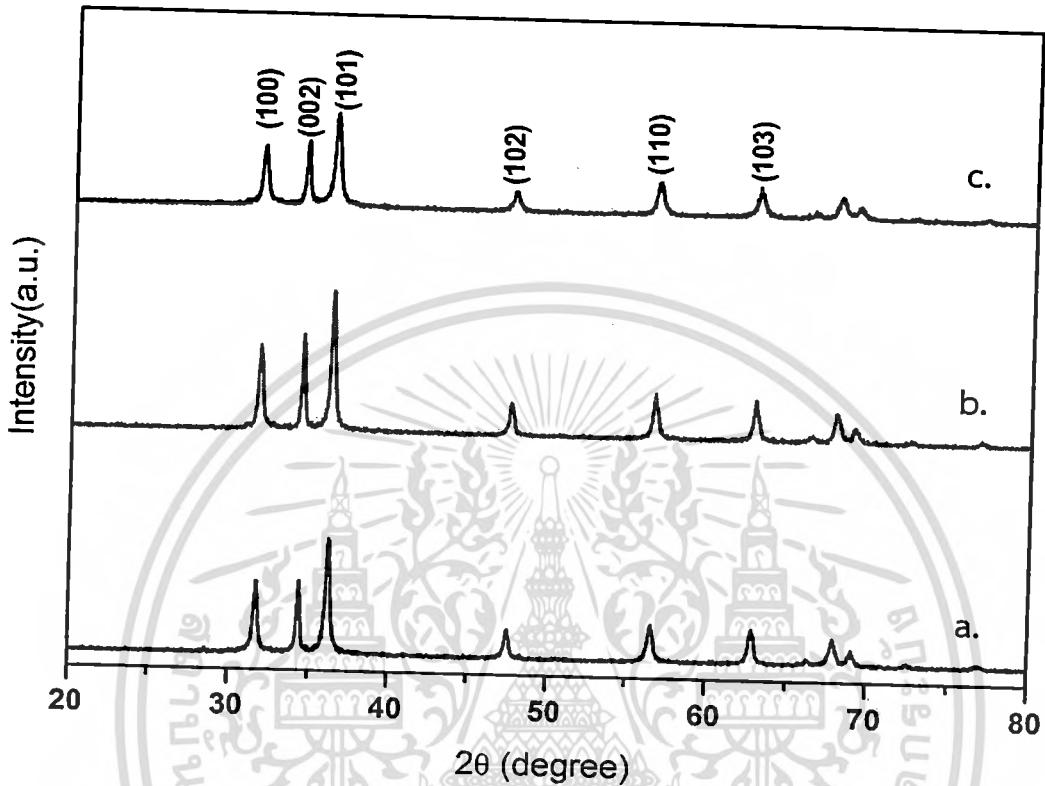
ลักษณะของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ผลผลิตที่ได้จะมีลักษณะจะเป็นผงสีขาวโดยลักษณะภายนอกไม่มีความแตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ผงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จาก a) $ZnCl_2$, b) $Zn(NO_3)_2$ และ c) $Zn(CH_3COOH)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

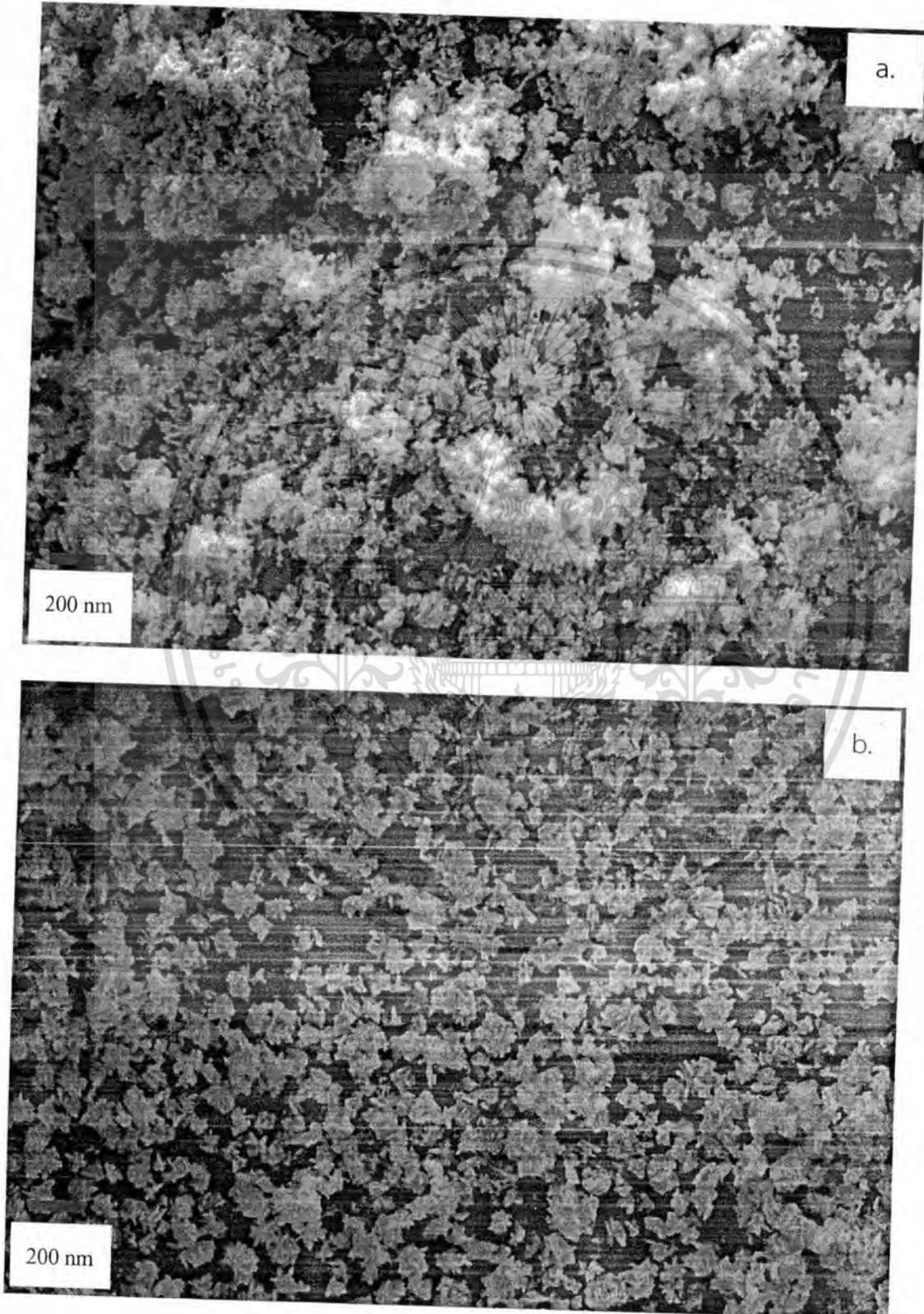
4.1.2 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



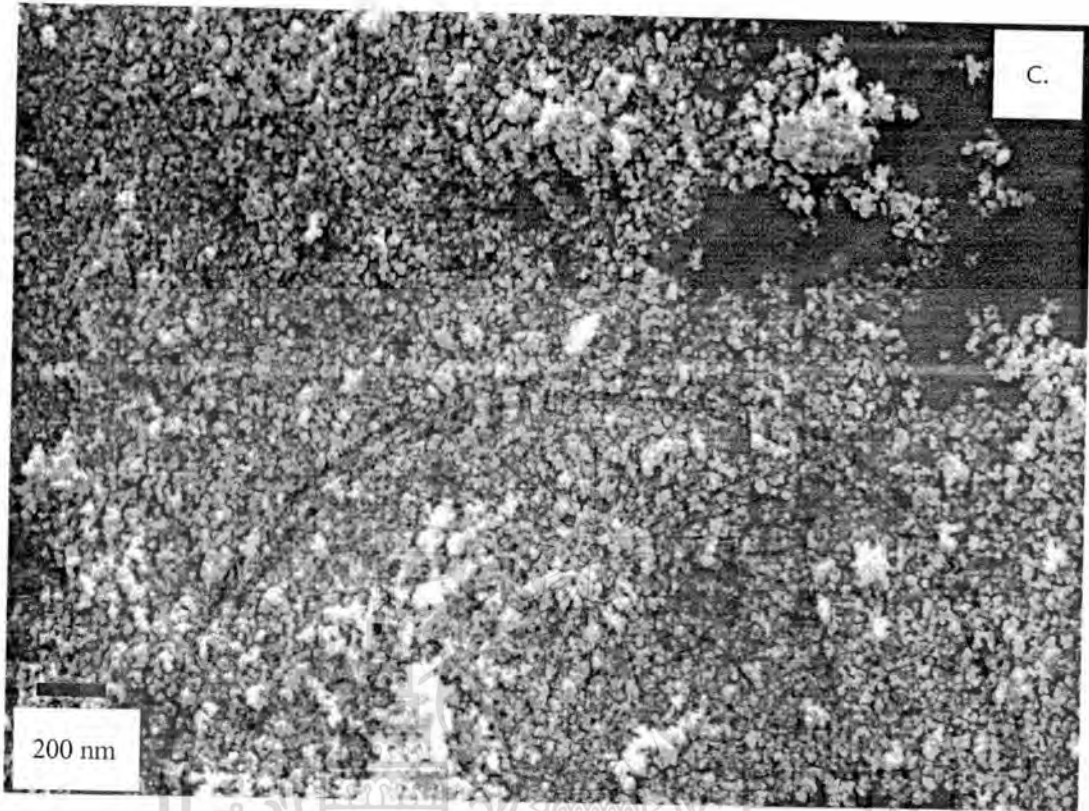
ภาพที่ 4.2 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจาก a) ZnCl_2 , b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และ c) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})$

การวิเคราะห์โครงสร้างของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้ สารตั้งต้นที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีลักษณะเหมือนกันที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.73^\circ, 34.40^\circ, 36.21^\circ, 47.49^\circ$ และ 56.52° สัมพันธ์กับระนาบการเลี้ยวเบน (100), (002), (101), (102) และ (110) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ ที่มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ (Hexagonal wurtzite) แต่จะเห็นว่าความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจากซิงค์ไนเตรทมีค่าสูงสุด จากผลการวิเคราะห์สัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ นำไปคำนวณหาค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (full width at half maximum: FWHM) และใช้สมการ Debye-Scherrer ในคำนวณค่าขนาดผลึกพบว่าผลึกมีขนาดระหว่าง 28 - 32 นาโนเมตร

4.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



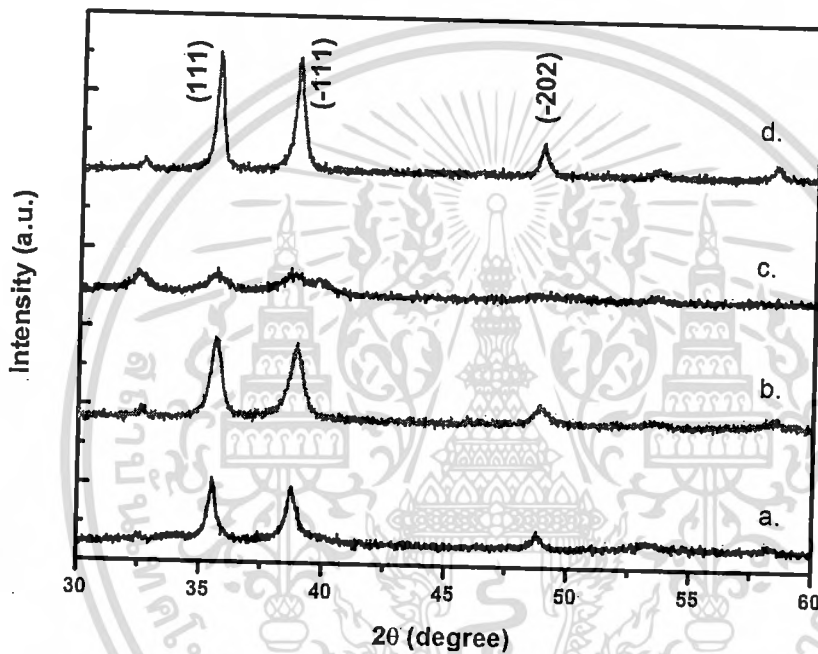
ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจาก
a) ZnCl_2 , b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และ c) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$

เมื่อดูลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจาก ซิงค์อะซิเตต มีลักษณะไม่เป็นรูปร่างที่แน่นอนดังแสดงในภาพที่ 4.3 (a) ส่วนผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจากซิงค์คลอไรด์และซิงค์ไนเตรท จะมีรูปร่าง sharp tip, needle-like และ flower-like ดังแสดงในภาพที่ 4.3 (b), (c) นอกจากนี้พบว่าผงนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมจากซิงค์ไนเตรท จะมีการก่อตัวในโครงสร้างที่ชัดเจนและน่าสนใจ ส่วนขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่แตกต่างกันทั้งสามชนิดมีค่าน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของสารคอปเปอร์ออกไซด์

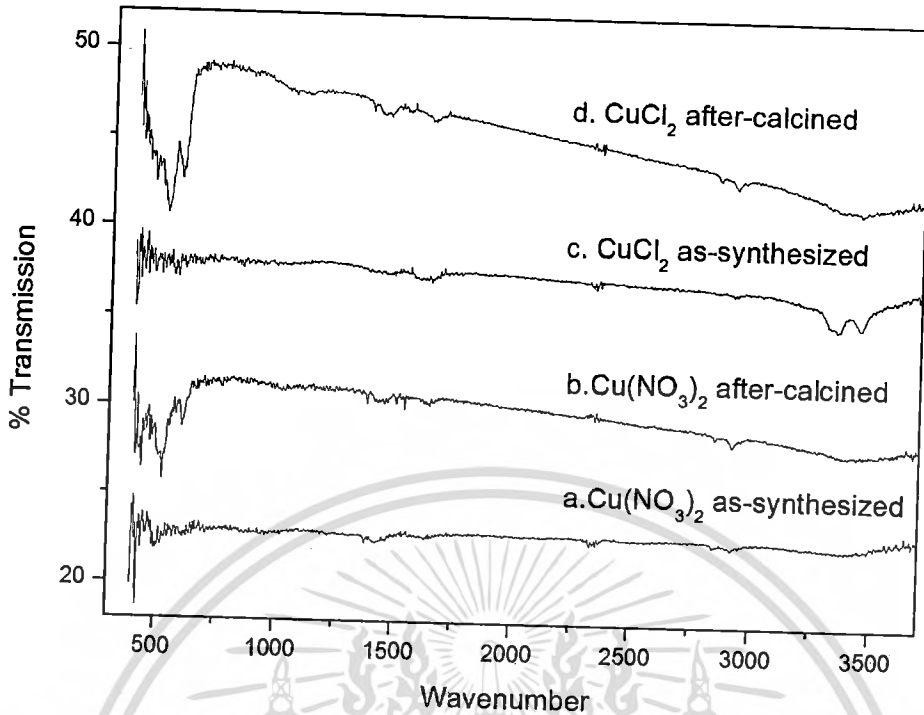
4.2.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 4.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนจากสารตั้งต้นต่างชนิดกันเปรียบเทียบระหว่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
 a) คอปเปอร์ไนเตรตก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรตหลังเผา
 c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

จากกราฟในภาพที่ 4.4 แสดงโครงสร้างของ CuO ที่เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยมีเงื่อนไขสารตั้งต้นต่างชนิดกัน โดยเลือกใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ CuCl_2 นำมาเปรียบเทียบกัน พบว่า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ก่อนเผาและหลังเกิดเป็น CuO เพียงแต่ความเข้มของรังสีหลังเผาจะสูงกว่า แต่ CuCl_2 ขณะที่ยังไม่ได้เผา จะยังไม่เป็น CuO แต่เมื่อเผาแล้ว ความเข้มของรังสีสูงกว่า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ หลังเผา แสดงว่า CuCl_2 มีความเป็นผลึกที่ดีกว่า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ซึ่งระนาบของ CuO ที่ได้จากสารตั้งต้นต่างชนิดกันหลังเผา ก็มีระนาบที่ (002), (200) และ (202) ตามลำดับ ซึ่งก็สอดคล้องกับโครงสร้างของ CuO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



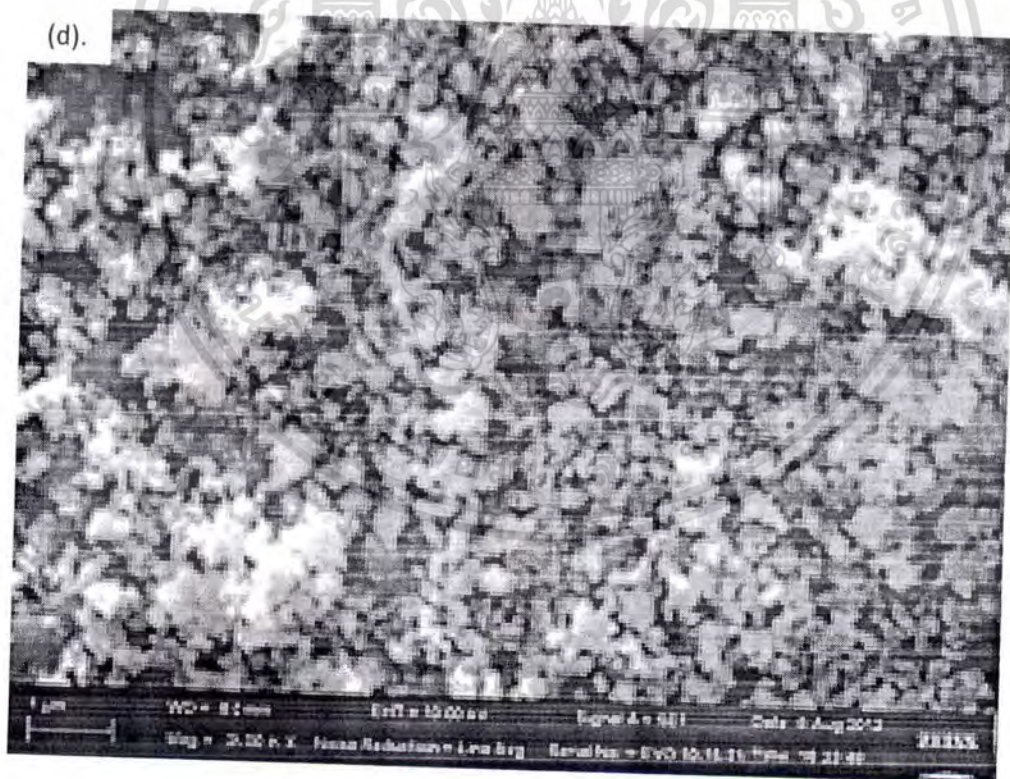
ภาพที่ 4.5 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดสเปกตรัมของ CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนจากสารตั้งต้นต่างชนิดกันเปรียบเทียบระหว่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) คอปเปอร์ไนเตรดก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรดหลังเผา c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

จากภาพที่ 4.5 แสดงกราฟวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแสดงให้เห็นว่า CuO ก่อนเผาที่เตรียมจากสารตั้งต้นทั้งสองชนิด จะยังไม่เห็นช่วงของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงการดูดกลืนของ CuO แต่หลังเผาของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดพบช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วง 523 cm⁻¹ และ 604 cm⁻¹ ซึ่งสอดคล้องกับช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ CuO และอุณหภูมิเผายังกำจัดพวกหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องของน้ำที่ช่วงการดูดกลืนประมาณ 3300 cm⁻¹ อีกด้วย



ภาพที่ 4.6 ลักษณะของอนุภาคของ CuO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างชนิด เปรียบเทียบระหว่างก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) คอปเปอร์ไนเตรดก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรดหลังเผา c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



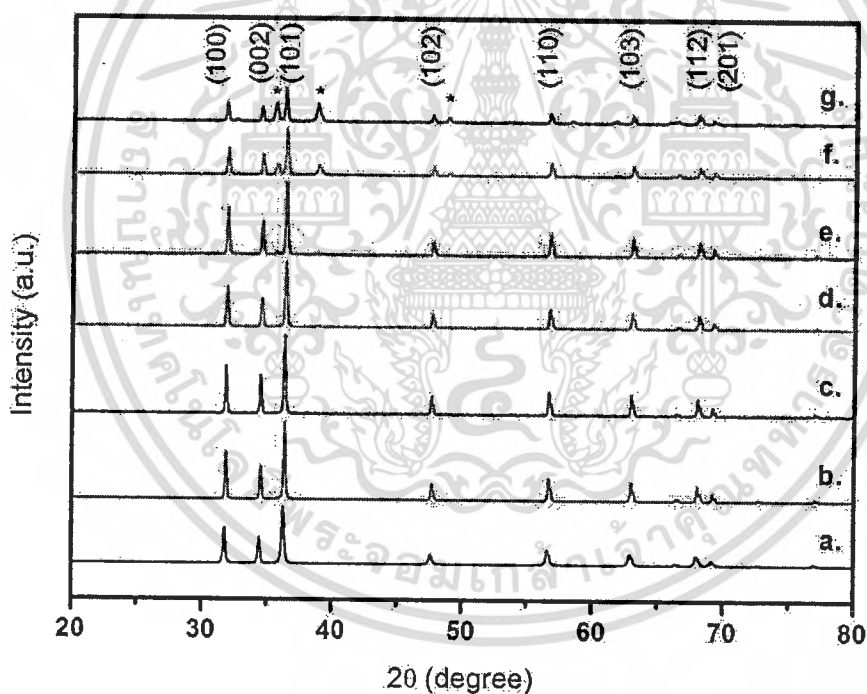
ภาพที่ 4.6(ต่อ) ลักษณะของอนุภาคของ CuO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างชนิด เปรียบเทียบระหว่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) คอปเปอร์ไนเตรดก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรดหลังเผา c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ยืมได้ดำเนินการชำระเงินค่าเอกสารนี้แล้ว กรุณาอย่าทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางพื้นผิวของ CuO จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดดังแสดงในภาพที่ 4.6 พบว่า CuO ที่เตรียมจาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ก่อนเผาและหลังเผาแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวและโครงสร้างมีลักษณะ เป็นแท่งมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 100 นาโนเมตร ซึ่งหลังจากการเผาแล้วพบว่า มีการรวมตัวกันของโครงสร้างที่เป็นแท่งเกิดขึ้น แต่ CuO ที่เตรียมจาก CuCl_2 เมื่อเปรียบเทียบกับก่อนเผาและหลังเผาพบว่า มีลักษณะที่เปลี่ยนไป จากโครงสร้างที่มีลักษณะแบบขนปุยเป็นแท่งแหลม แต่หลังเผามีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งเป็นผลมาจากการให้ความร้อนในการเผา แล้วส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างเปลี่ยนไป

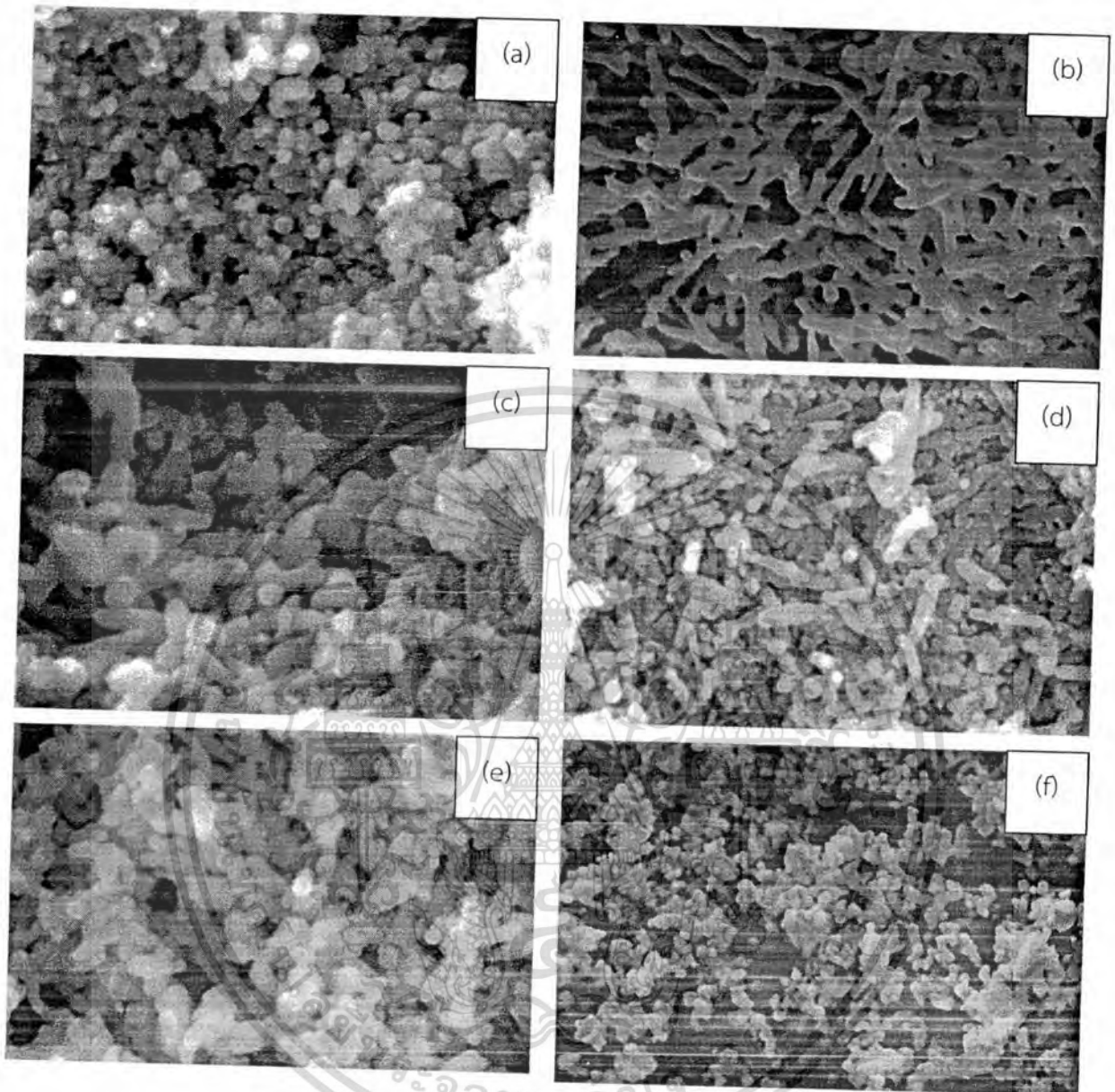
4.3 ผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในปริมาณอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน

4.3.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



ภาพที่ 4.7 การวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO a.) pure ZnO b.) – g.) Zn:Cu 99.5 : 0.5 %, 99 : 1 %, 95 : 5 %, 90 : 10 %, 70 : 30 % และ 50 : 50 % ตามลำดับ หลังทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

กราฟการวิเคราะห์ XRD ของ ตัวอย่างผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ อัตราส่วนของ Cu ที่ 0, 0.5, 1, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ แสดงในภาพที่ 4.7 พบว่าเมื่อผสม Cu ที่ อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ดีโดยสังเกตได้จากพีคที่สูง และแหลมดังแสดงให้เห็นในภาพที่ 4.7 (a-e) แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu เป็น 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกลดลงดังแสดงในภาพที่ 4.7 (f-g) ตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite ซึ่งยืนยันได้จากข้อมูลของ JCPDS เลขที่ 79-2205 พีคที่เด่นที่ระนาบ 002 ของตัวอย่างผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่ผสม Cu 1 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นถึงการเกิดรูปร่างแบบแท่ง (rod like structure) อย่างรวดเร็วตามแกน c-axis [21] ซึ่งสอดคล้องกับผลที่วิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากการสังเกต เมื่อผสม Cu ที่อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าไม่ปรากฏเฟสของ Cu แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วน ของ Cu มากขึ้นตรวจสอบพบว่าเริ่มปรากฏเฟสของ Cu เมื่อผสม Cu ที่อัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์ (ดัง เครื่องหมาย * ที่แสดงในกราฟ XRD ภาพที่ 4.7e) ซึ่งตรงกับคุณลักษณะเฟสของ CuO ซึ่งสอดคล้องกับ งานวิจัยของ S. Singhal และคณะ [22] เฟสของ Cu จะเด่นชัดที่การผสม Cu ในอัตราส่วน 50 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4.7g ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าการผสม Cu ในปริมาณน้อยๆ นั้น copper ไอออน สามารถแทนที่ Zn ได้อย่างเหมาะสมและส่งผลกระทบต่อเฟสของ ZnO อย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากขนาดรัศมีอะตอม ของ Cu^{2+} (0.73 Å) มีค่าใกล้เคียงกับรัศมีอะตอมของ Zn^{2+} (0.74 Å) ในทางกลับกันเมื่อผสม Cu ใน ปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ copper oxide สามารถเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และแยกออกจากเฟสของ ZnO อย่างชัดเจน

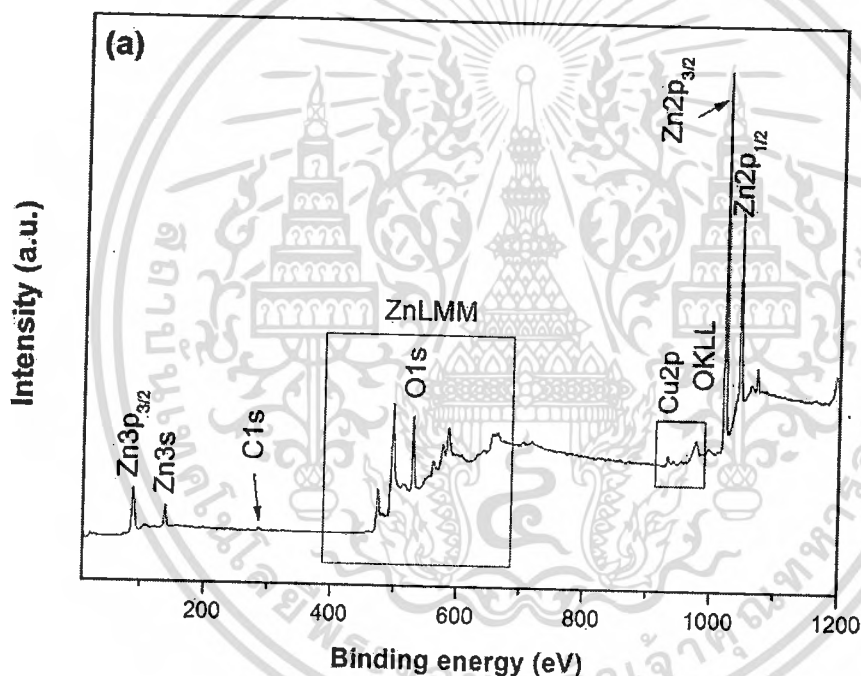


ภาพที่ 4.8 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO a.) pure ZnO b.) pure CuO c.) - f.) Zn:Cu 99.5 : 0.5 %, 99 : 1 %, 90 : 10 % และ 70 : 30 % ตามลำดับ หลังทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

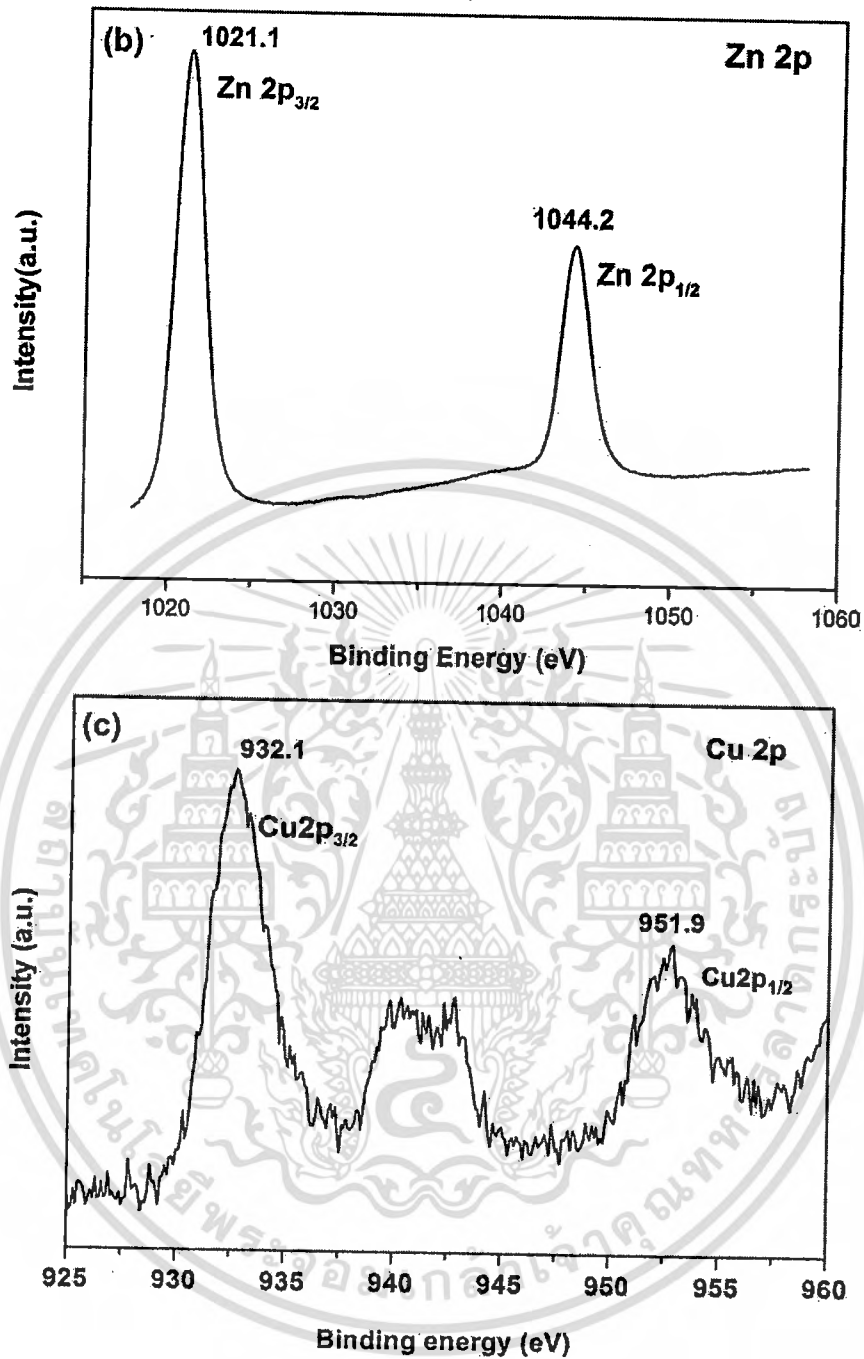
4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างผง ZnO ผง CuO และผง ZnO-CuO ที่ผสม Cu ในอัตราส่วน 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 4.8 พบว่าผง ZnO มีโครงสร้างทางจุลภาคที่มีรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลม (quasi-spherical) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm. (ภาพที่ 4.8a) ภาพที่ 4.8b แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของผง CuO ซึ่งมีการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปร่างแบบแท่ง (rod like shape) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 nm มีความยาวประมาณ 1-2 μm ส่วนภาพที่ 4.8(c-f) แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่ผสม Cu ในอัตราส่วน 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลมไปเป็นรูปร่างแบบแท่งซึ่งจะพบการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนที่การผสม Cu ในอัตราส่วน 1 เปอร์เซ็นต์ (ภาพที่ 4.8d) พีคที่เด่นชัดที่สุดในระนาบ 002 ในกราฟ XRD แสดงให้เห็นทิศทางการเติบโตของแท่งนาโนตามแกน c-axis ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm และมีความยาวประมาณ 5 μm ภาพที่ 4.2e แสดงให้เห็นโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่ผสม Cu ในอัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งพบว่ามีรูปร่างที่ผสมกันระหว่างรูปร่างแบบแท่งสั้นขนาดนาโน (short nanorod-liked) และรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลมขนาดนาโน (quasi-spherical nanoparticles) ซึ่งเห็นได้ชัดเจนว่าขนาดของรูปร่างแบบแท่งนาโนของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO จะมีขนาดลดลงเมื่ออัตราส่วนของ Cu มีปริมาณเพิ่มขึ้น (ดังภาพที่ 4.8f.)



ภาพที่ 4.9 (a) กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO
(b) กราฟการวิเคราะห์เชิงค์ที่ระดับ 2p และ (c) กราฟการวิเคราะห์คอปเปอร์ที่ระดับ 2p

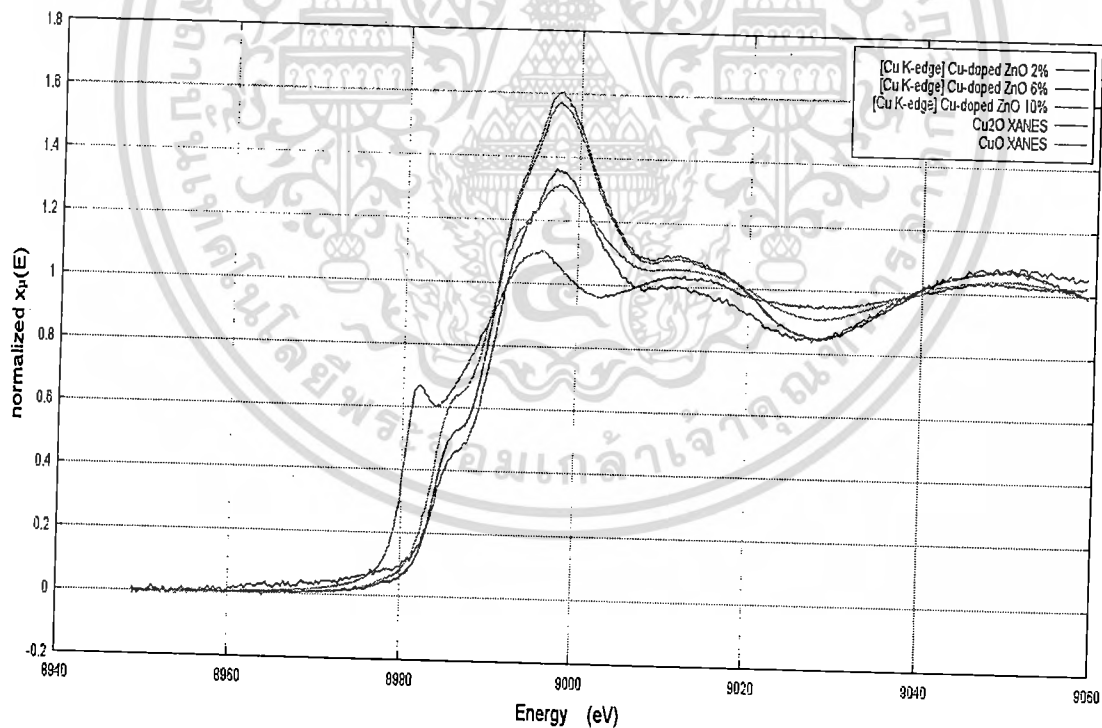


ภาพที่ 4.9(ต่อ) (a)กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO
(b) กราฟการวิเคราะห์ซึ่งระดับ 2p และ (c) กราฟการวิเคราะห์คอปเปอร์ที่ระดับ 2p

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์

จากรูปที่ 4.9 (a) กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO พบว่าเมื่อ ทำการวิเคราะห์จากระดับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 0 -1200 eV พบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างประกอบด้วย คาร์บอน, ออกซิเจน, คอปเปอร์ และซิงค์ จากรูปที่ 4.9 (b) พบสัญญาณของซิงค์ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 1021.1 eV และ 1044.2 eV เป็นค่าพลังงานในระดับชั้น Zn 2p_{3/2} และ Zn 2p_{1/2} โดยสัญญาณสูงสุดที่พลังงานยึดเหนี่ยว 1021.1 eV แสดงว่าซิงค์ที่เกิดขึ้นเป็น Zn²⁺ เมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือด้วยคอปเปอร์ ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวก็ไม่มีเปลี่ยนแปลง รูปที่ 4.9 (c) พบสัญญาณของคอปเปอร์ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 932.1 eV และ 951.9 eV เป็นค่าพลังงานในระดับชั้น Cu 2p_{3/2} และ Cu 2p_{1/2} ตามลำดับ และมีสัญญาณที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ประมาณ 941.9 eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็น Cu²⁺ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของคอปเปอร์ไอออนในผงซิงค์ออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยเทคนิค X-ray absorption near-edge structure (XANES) โดยวัดจาก Cu K-absorption edge พบว่าสเปกตรัมของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มีขอบการดูดกลืนใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานของ CuO (เส้นสีเขียว) ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเป็น Cu²⁺ มากกว่าค่ามาตรฐานของ Cu₂O (เส้นสีม่วง) ที่มีสถานะออกซิเดชันเป็น Cu¹⁺ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ดังนั้นสถานะออกซิเดชันของคอปเปอร์ไอออนในผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณคอปเปอร์ เป็น Cu²⁺

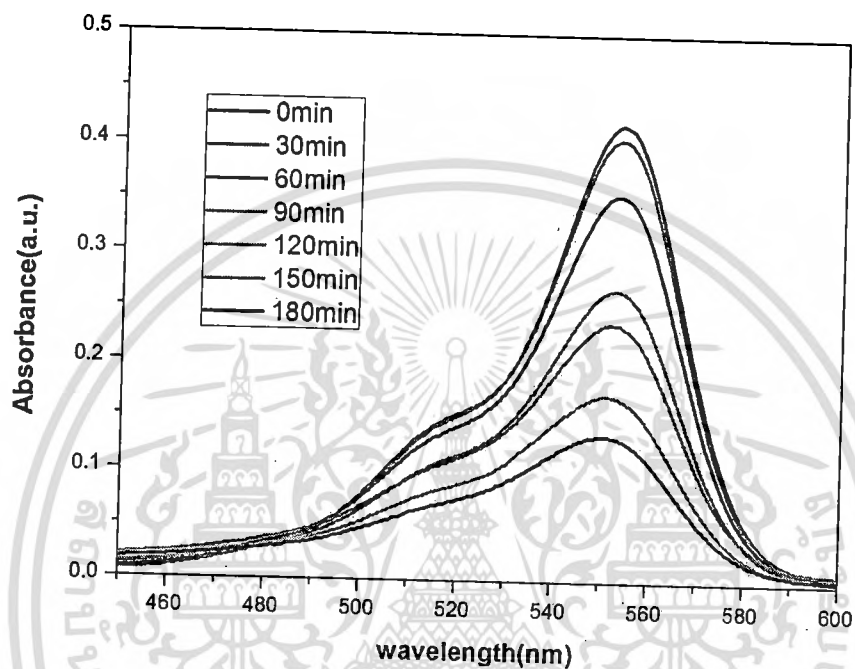


รูปที่ 4.10 กราฟแสดง XANES สเปกตรัมของ Cu K-edge ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณคอปเปอร์ เทียบกับค่า มาตรฐานของ CuO และ Cu₂O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

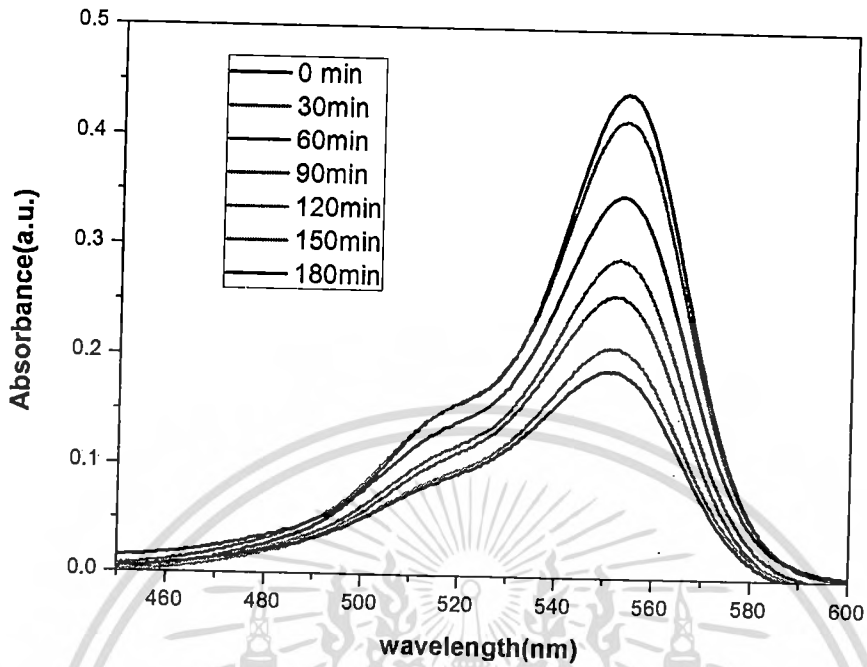
4.4 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้ประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ

4.4.1 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้ในการย่อยสลายสีย้อม โดยการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต

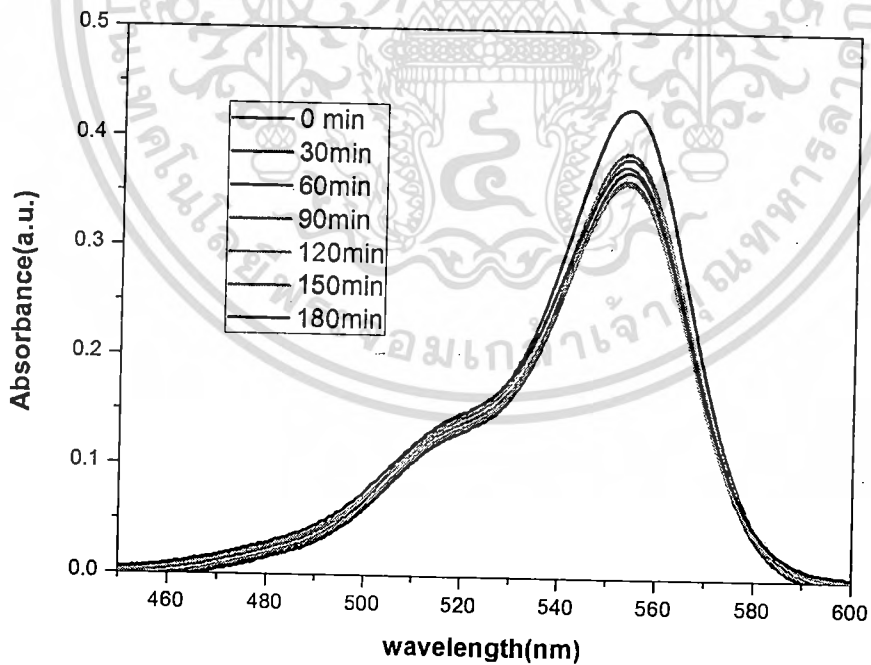


ภาพที่ 4.11 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO ที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

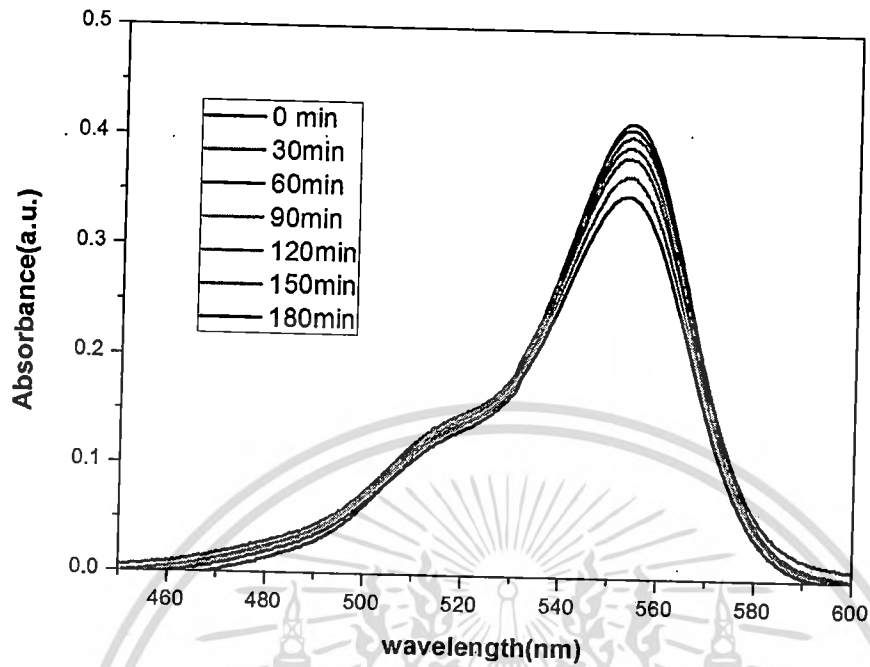


ภาพที่ 4.12 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99.5:0.5 ที่เวลาต่างๆ

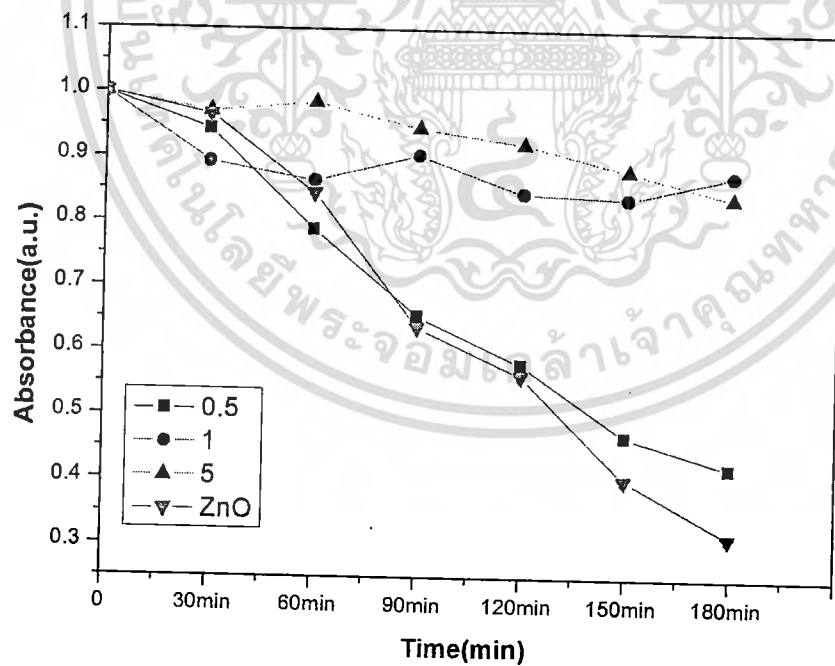


ภาพที่ 4.13 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99:1 ที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



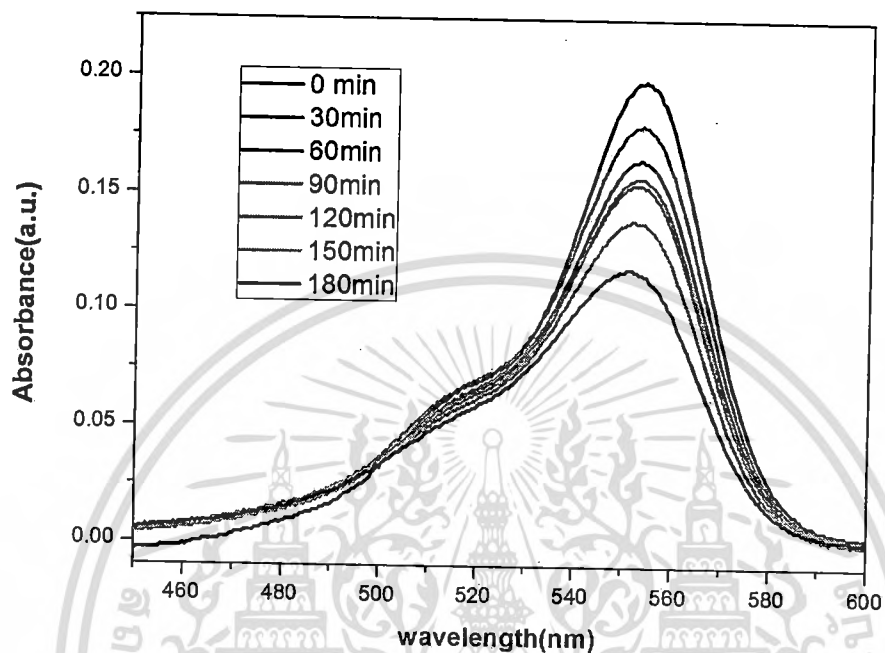
ภาพที่ 4.14 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 95:5 ที่เวลาต่างๆ



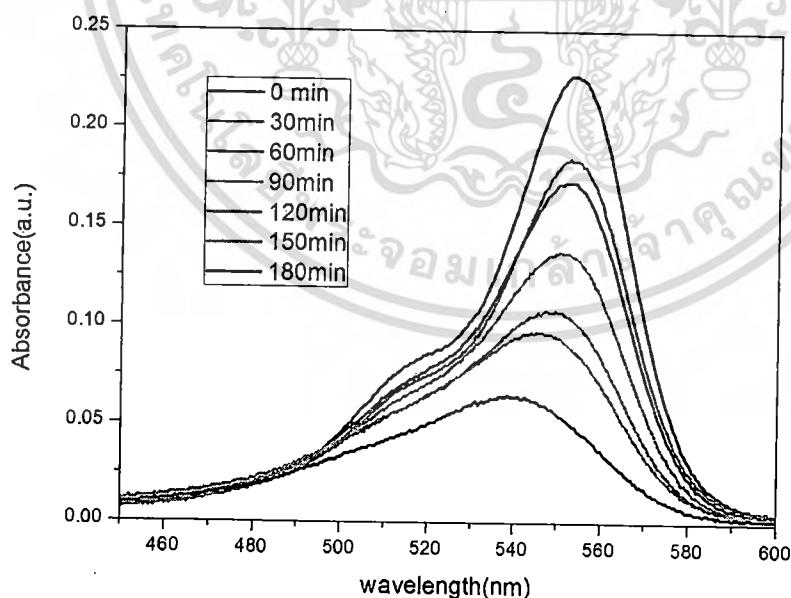
ภาพที่ 4.15 อัตราการสลายตัวของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่ปริมาณ Cu ต่าง ๆ ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.2 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้ในการย่อยสลายสีย้อม โดยการกระตุ้นด้วยแสงย่านมองเห็น

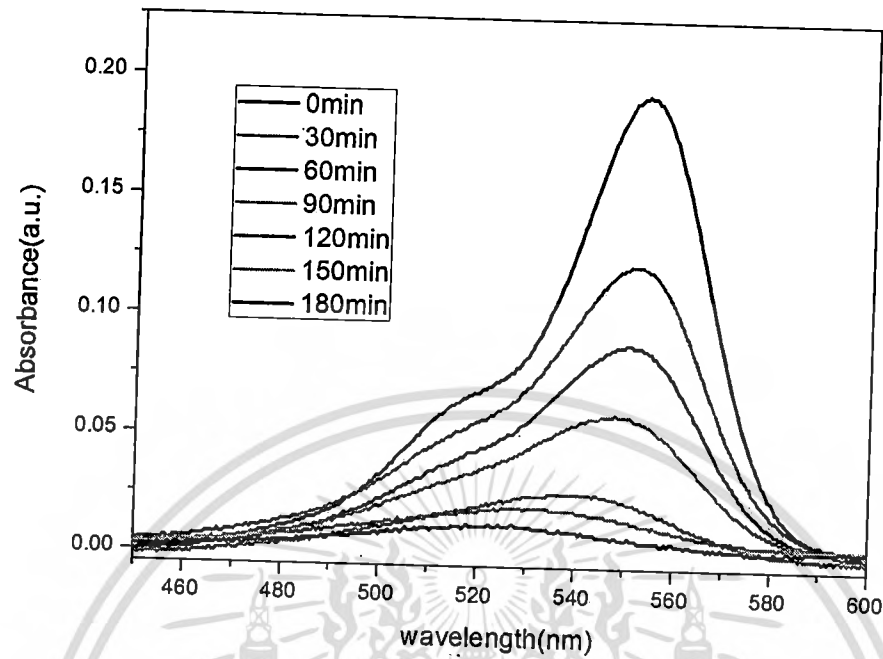


ภาพที่ 4.16 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO ที่เวลาต่างๆ

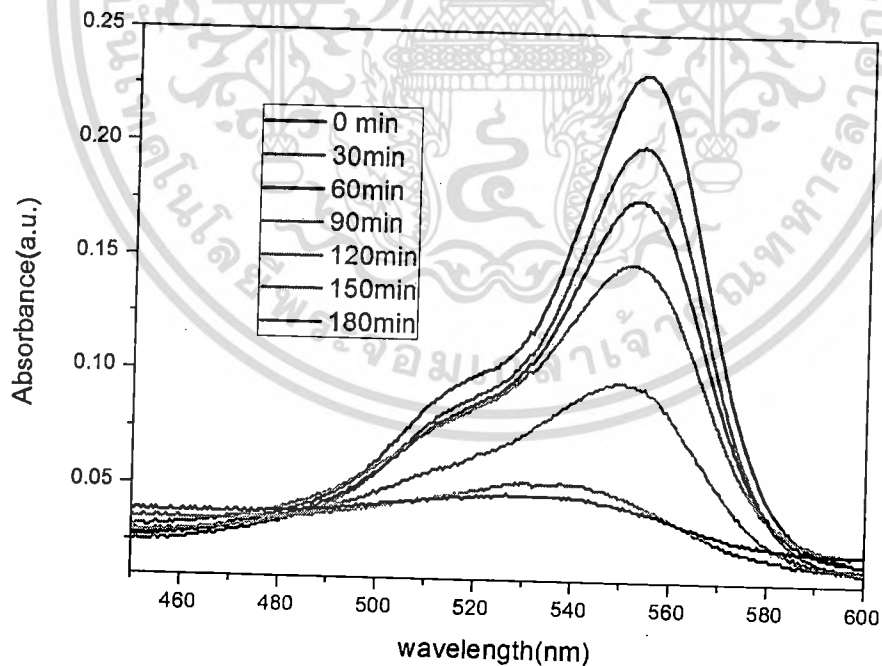


ภาพที่ 4.17 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99.5:0.5 ที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

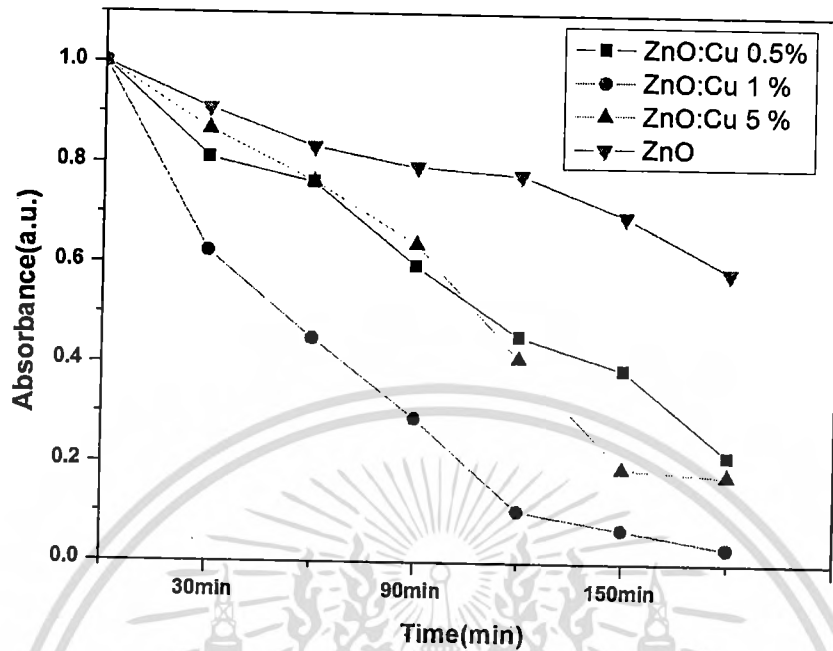


ภาพที่ 4.18 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99:1 ที่เวลาต่างๆ



ภาพที่ 4.19 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 95:5 ที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

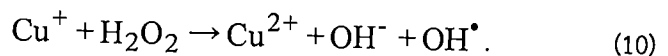
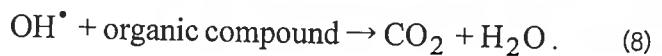
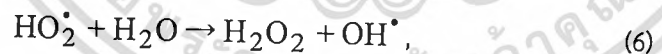
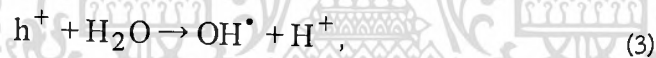


ภาพที่ 4.20 อัตราการสลายตัวของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่ปริมาณ Cu ต่าง ๆ ภายใต้แสงยูวีและแสงตามองเห็น

จากการศึกษาการย่อยสลายโรดามาย บี (Rhodamine B ; RhB) โดยใช้ผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและภายใต้แสงตามองเห็น โดยใช้เวลาในการย่อยสลายโรดามาย บีเป็นเวลา 180 นาที แล้วทำการวัดการดูดกลืนแสงของโรดามาย บี เพื่อศึกษาอัตราการย่อยสลายโรดามาย บี ในช่วงเวลาที่ 0, 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที ด้วยเครื่องยูวีวิชิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ สารละลายโรดามาย บี มีการดูดกลืนแสงสูงสุดในช่วงความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ในส่วนของผลการทดลองย้อนของการดูดกลืนแสงยูวี จากรูป 4.9-4.12 พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปความสามารถในการดูดกลืนแสงของโรดามาย บี จะลดลงเรื่อยๆ แต่ตัวที่มีการย่อยสลายดีที่สุดคือซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือด้วยคอปเปอร์ เนื่องจากสารดังกล่าวดูดกลืนแสงในย่านยูวีได้ดี เมื่อมีการเจือด้วยคอปเปอร์เข้าไป มีผลทำให้ประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงย่านยูวีลดลง แต่เมื่อมีการใช้แสงด้วยหลอดซินอน ซึ่งเป็นแสงในย่านตามองเห็นพบว่า โรดามาย บี ถูกย่อยสลายภายใต้แสงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่มีอัตราส่วน Zn:Cu เป็น 100 : 0, 99.5 : 0.5, 99 : 1 และ 95 : 5 ตามลำดับ อัตราการย่อยสลายของโรดามาย บี มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นเมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ แต่สัดส่วนปริมาณที่สามารถเป็นตัวย่อยสลายได้ดีที่สุดคือ ตัวที่มีปริมาณการเจือด้วย Cu 1.0 % ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์จะเป็นช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวคะตะลิสต์ของซิงค์ออกไซด์โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ จากข้อมูลผลการทดลอง สามารถนำไปหาความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ กับ เวลา (นาท) เพื่อหาค่าคงที่การสลายตัวของโรตามาย ปี ก็จะได้ค่าแสดงใน ภาพที่ 4.18 เมื่อปริมาณของสารเจือคอปเปอร์เท่ากับ 0, 0.5, 1 และ 5 % ตามลำดับ จากข้อมูลข้างต้นจะเห็นว่าสาร ZnO ที่เจือคอปเปอร์มีส่วนการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของผงซิงค์ออกไซด์ โดยที่คอปเปอร์ไอออนจะไปจับกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งมีกลไกตามสมการดังนี้

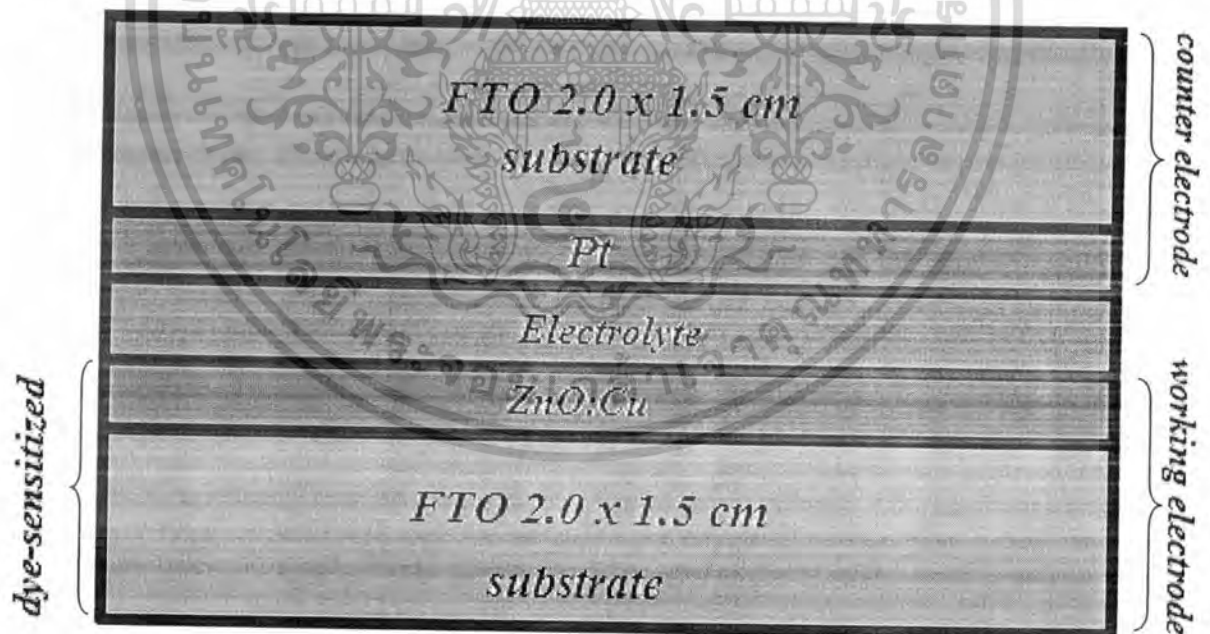


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กล่าวคือคอปเปอร์ไอออนจะช่วยเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^{\bullet}) ส่วนการลดลงของประสิทธิภาพของตัวคะตะลิสต์ในการย่อยสลายโรตามาย บี เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นที่มีสาเหตุมาจากการแยกเฟสมากขึ้นของ CuO เมื่อปริมาณสารเจือคอปเปอร์มากขึ้น นอกจากนั้นแล้วการลดลงของช่องว่างแถบพลังงานของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยคอปเปอร์ยังช่วยลดพลังงานกระตุ้นดังแสดงในสมการข้างต้นและยังสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น

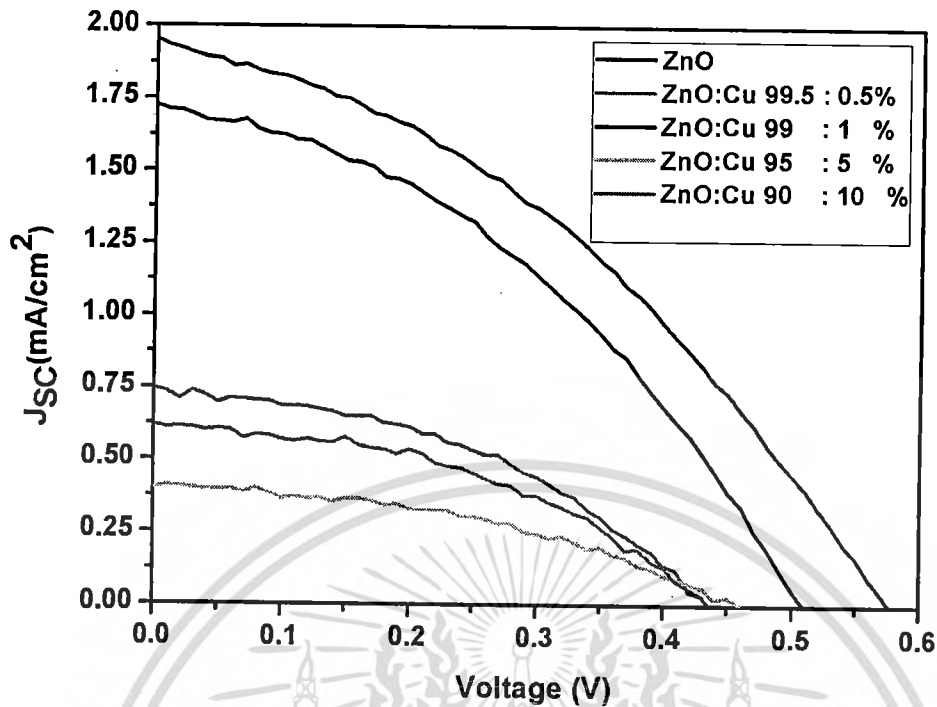
4.4.3 การประยุกต์นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้เป็นวัสดุปรับปรุงขั้วทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ ประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดทำงานในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังแสดงโครงสร้างส่วนประกอบของเซลล์ตามภาพที่ 4.21 และได้ค่าทางไฟฟ้าของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.21 ส่วนประกอบเซลล์ที่ใช้สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาเป็นวัสดุปรับปรุงขั้วทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.22 กราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงของ ZnO กับสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.1 ค่าทางไฟฟ้าของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยใช้ ZnO เปรียบเทียบกับสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน

Sample Zn:Cu	Open circuit voltage, V_{oc} (V)	Short circuit current, J_{sc} (mA/cm^2)	Fill factor, FF	Energy conversion efficiency (η)
Pure ZnO	0.51	1.73	0.39	0.34
99.5 : 0.5	0.43	0.74	0.43	0.14
99 : 1	0.57	1.96	0.37	0.42
95 : 5	0.50	0.41	0.46	0.09
90 : 10	0.37	0.62	0.50	0.12

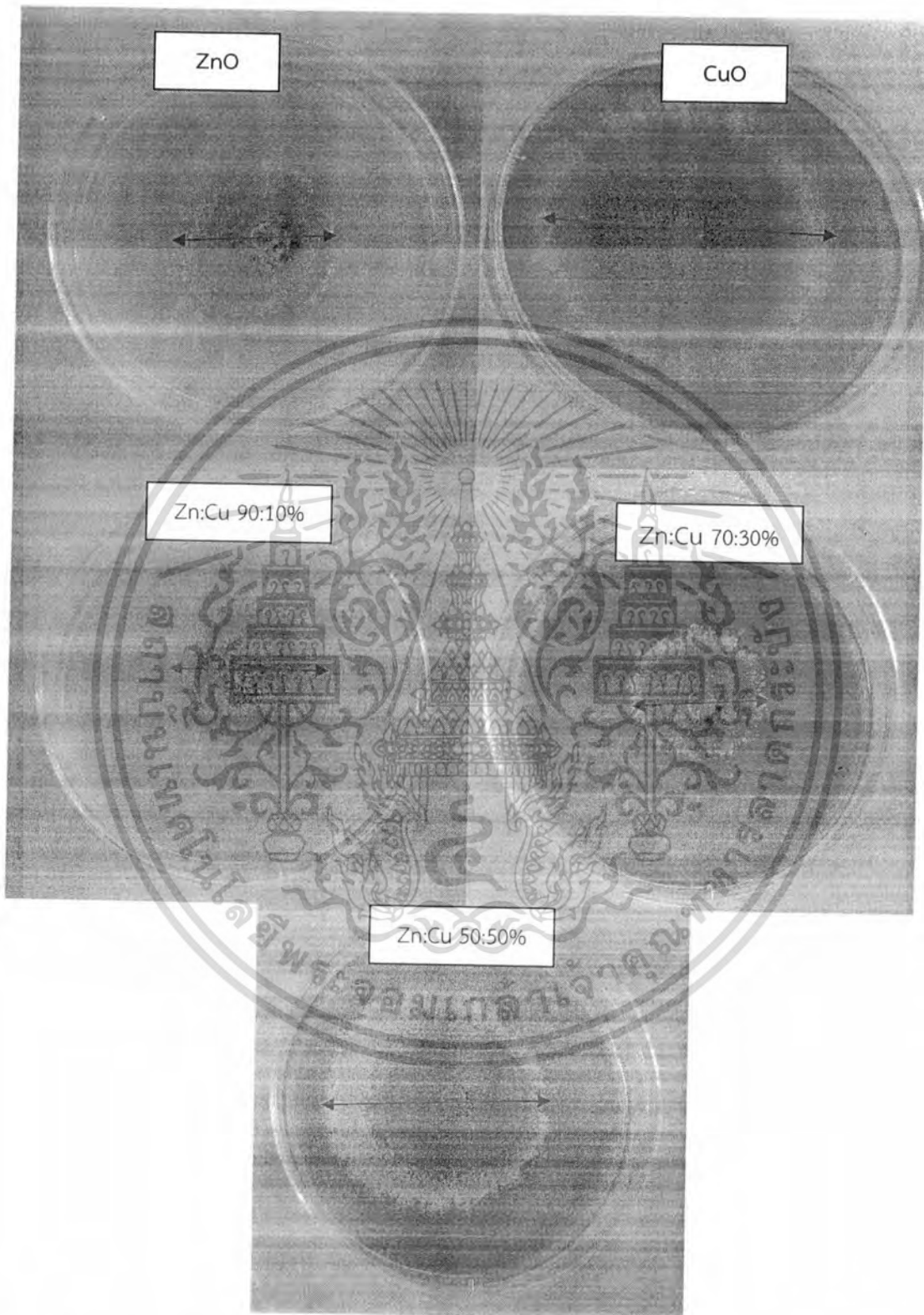
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.1 สรุปได้ว่าเมื่อใช้สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน แล้วนำไปประกอบเป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยใช้กระจกนำไฟฟ้าเป็นชั้นสเตรท จะพบว่าสามารถให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO ซึ่งจากตารางสังเกตได้ว่าเมื่อทำการผสมในสัดส่วนของ Zn:Cu เป็น 99:1 มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ได้ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของวัสดุคอมโพสิตมากยิ่งขึ้นไป จะทำให้เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำลง ดังรูปที่ 4.22 ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยในการใช้อนุภาคแท่งนาโน (nanorods) ผสมกับอนุภาคเม็ดนาโน (nanoparticles) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง[21]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.4 การประยุกต์นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เป็นวัสดุยับยั้งเชื้อรา



ภาพที่ 4.23 การยับยั้งเชื้อราด้วยสารประกอบ ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 บริเวณการยับยั้งเชื้อราด้วยสารประกอบ ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu ต่างๆ

วัสดุที่เตรียมได้	บริเวณการยับยั้งเชื้อรา (ซม.)
ZnO	3.35
CuO	6.85
Zn:Cu 90 : 10	3.10
Zn:Cu 70 : 30	2.93
Zn:Cu 50 : 50	5.12

การสังเคราะห์ ZnO และ CuO แล้วนำมาทำเป็นวัสดุผสมระหว่าง ซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ โดยมีเงื่อนไขในการเปลี่ยนอัตราส่วนของซิงค์และคอปเปอร์ในปริมาณ 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50 แล้วทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ กับวัสดุคอมโพสิต ที่ปริมาณอัตราส่วนดังที่กล่าวต่าง ๆ กันโดยเชื้อราที่ใช้คือ *Trichoderma spp.* โดยการนำวัสดุที่เตรียมได้ ผสมเติมเข้าไปเพื่อยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา จากการทดลองเมื่อวัดจากงานเพาะเชื้อพบว่า ซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์มีการยับยั้งเชื้อราเกิดขึ้นสามารถวัดได้เป็นบริเวณที่ยับยั้งคือ 3.35 เซนติเมตร คอปเปอร์ออกไซด์บริสุทธิ์สามารถวัดบริเวณการยับยั้งเชื้อราได้ 6.85 เซนติเมตรและที่อัตราส่วนระหว่างซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ 70:30 มีบริเวณการยับยั้งการเกิดเชื้อราได้ดีที่สุด คือ 2.93 เซนติเมตร ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่า เมื่อมีการผสมคอปเปอร์ออกไซด์เข้าไปที่ปริมาณ 30 % ในซิงค์ออกไซด์ 70 % พบว่ามีประสิทธิภาพการทำงานในการยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma spp.* ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัว ซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์หรือคอปเปอร์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ได้มีการเตรียมสารประกอบ ZnO-CuO โดยวิธีตกตะกอนร่วมโดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน Zn:Cu ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นว่าเมื่อผสม Cu ที่อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ดีแต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu เป็น 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกลดลง ตัวอย่างสารประกอบ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite เมื่อเติม Cu ที่อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าไม่ปรากฏเฟสแปลกปลอมของ CuO แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu มากขึ้นตรวจสอบพบว่าเริ่มปรากฏเฟสของ CuO แสดงให้เห็นว่าการผสม Cu ในปริมาณน้อยๆ นั้น copper ไอออน สามารถแทนที่ Zn ได้อย่างเหมาะสมและส่งผลกระทบต่อเฟสของ ZnO อย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากขนาดรัศมีอะตอมของ Cu^{2+} (0.73 Å) มีค่าใกล้เคียงกับรัศมีอะตอมของ Zn^{2+} (0.74 Å) ในทางกลับกันเมื่อผสม Cu ในปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ CuO สามารถเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และแยกออกจากเฟสของ ZnO อย่างชัดเจน จากภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างผง ZnO ผง CuO และผง ZnO-CuO ที่มีปริมาณ Cu เป็น 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผง ZnO มีรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลม (quasi-spherical) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm ผง CuO มีรูปร่างแบบแท่ง (rod like shape) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 nm มีความยาวประมาณ 1-2 μm ส่วนตัวอย่างผง ZnO-CuO ที่มีปริมาณ Cu เป็น 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลมไปเป็นรูปร่างแบบแท่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm และมีความยาวประมาณ 5 μm ซึ่งจะพบการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน เมื่อปริมาณ Cu เป็น 1 เปอร์เซ็นต์ ขนาดของรูปร่างแบบแท่งนาโนของตัวอย่างสารประกอบ ZnO-CuO จะมีขนาดลดลงเมื่อปริมาณ Cu เพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์สารประกอบ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมโดยวิธีทางแสง พบว่าหลังจากการทำการทดสอบการย่อยสลายสีย้อมด้วยสารประกอบ ZnO ที่ไม่เจือ Cu และการเจือ Cu ที่ 0.5% ,1% และ 5% แสดงให้เห็นว่า ที่การเจือ Cu ที่ 1% สามารถย่อยสลายสีย้อมได้ดีที่สุดในส่วนของการประยุกต์ใช้งานในด้านเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง พบว่าเมื่อมีการเจือ Cu เข้าไป ทำให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO ที่ยังไม่มีการผสม โดยสารประกอบที่เจือ Cu 1% มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ได้ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ Cu มากยิ่งขึ้น จะทำให้เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยในการใช้อนุภาคแท่งนาโน (nanorods) ผสมกับอนุภาคเม็ดนาโน (nanoparticles) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง และการนำสารประกอบ ZnO-CuO ไปประยุกต์ใช้เป็นสารยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma* spp. พบว่าสารประกอบ ZnO-CuO ที่มีปริมาณคอปเปอร์ 30 % เป็นอัตราส่วนที่มีประสิทธิภาพการทำงานในการยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma* spp. ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณอัตราส่วนอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] L. A. Luck, M. J. Moravan, J. E. Garland, B. S. Sondi, D. Roy, "Chemisorptions of bacterial receptors for hydrophobic amino acids and sugars on gold for biosensor applications: a surface Plasmon resonance study of genetically engineered proteins", *Biosensors and Bioelectronics* 19, 249-259 (2003)
- [2] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. V. Bianco, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, "Enhanced absorption in Au nanoparticles/a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells exploiting Au surface Plasmon resonance", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1749-1754 (2009)
- [3] L. A. Lyon, M. D. Musick, P. C. Smith, B. D. Reiss, D. J. Peña, M. J. Natan, "Surface Plasmon resonance of colloidal Au-modified gold films", *Sensor and Actuators B* 54, 118-124 (1999)
- [4] W.G. Xu, S.F. Liu, S.X. Lu, S.Y. Kang, Y. Zhou, H.F. Zhang, "Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite", *Journal of Colloid and Interface Science* 351, 210-216 (2010)
- [5] I. Fatimah, S. Wang, D. Wulandari, "ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue", *Applied Clay Science* 53, 553-560 (2011)
- [6] T. Ganesh, J. H. Kim, S. J. Yoon, B-H Kil, N.N. Maldar, J. W. Han, S-H Han, "Photoactive curcumin-derived dyes with surface anchoring moieties used in ZnO nanoparticle-based dye-sensitized solar cells", *Materials Chemistry and Physics* 123, 62-66 (2010)
- [7] A. E. Suliman, Y. Tang, L. Xu, "Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1658-1662 (2007)
- [8] S. R. Ferreira, R. J. Davis, Y-J Lee, P. Lu, J. W.P. Hsu, "Effect of device architecture on hybrid zinc oxide nanoparticle:poly (3-hexylthiophene) blend solar cell performance and stability", *Organic Electronics* 12, 1258-1263 (2011)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] I. M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, M. Hazataa, K. Okuyama, "Intense UV-light absorption of ZnO nanoparticles prepared using a pulse combustion-spray pyrolysis method", *Chemical Engineering Journal* 155, 433–441 (2009)
- [10] N. Han, X. Wu, L. Chai, H. Liu, Y. Chen, "Counterintuitive sensing mechanism of ZnO nanoparticle based gas sensors", *Sensors and Actuators B* 150, 230–238 (2010)
- [11] J. H. Jun, J. Yun, K. Cho, I-S Hwang, J-H Lee, S. Kim, "Necked ZnO nanoparticle-based NO₂ sensors with high and fast response", *Sensors and Actuators B* 140, 412–417 (2009)
- [12] J. H. Jun, H. Seong, K. Cho, B-M Moon, S. Kim, "Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles", *Ceramics International* 35, 2797–2801 (2009)
- [13] Y. Li, X. Dong, C. Cheng, X. Zhou, P. Zhang, J. Gao, H. Zhang, "Fabrication of ZnO nanorod array-based photodetector with high sensitivity to ultraviolet", *Physica B* 404, 4282–4285 (2009)
- [14] S.C. Liao, H.F. Lin, S.W. Hung, C.T. Hu, J. Vac, "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite", *Sci. Technol. B*, 24, 1332-1335 (2006)
- [15] I. Y. Erdogan, "The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method", *Journal of Alloys and Compounds*, 502, 445-450 (2010)
- [16] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, "Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications", *Optical Materials*, 32, 696-699, (2010)
- [17] B. Li, Y. Wang, "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite", *Superlattices and Microstructures*, 47, 615-623 (2010)
- [18] K.L. Liu, S.L. Yuan, H.N Duan, S.Y. Yin, Z.M. Tian, X.F. Zheng, S.X. Huo, C.H. Wang, "A comparative study on the magnetic properties of Fe-doped CuO nanopowders

- prepared by sol-gel and co-precipitation method”, *Material Letters*, 64, 192-194 (2010)
- [19] F. Meng, J. Yin, Y.Q. Duan, Z.H. Yuan, and L.J. Bie, “Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 703-708, (2011)
- [20] L. He, Y. Liu, A. Mustapha, M. Lin, “Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*”, *Microbiological Research*, 166, 207-215, 2011
- [21] M. H. Lai, M. W. Lee, Gou-Jen Wang and M. F. Tai. “Photovoltaic Performance of New-Structure ZnO-nanorod DyeSensitized Solar Cells”. *Int J Electrochem Sc.*2011;6:2122–2130.
- [22] Sonal Singhal, Japinder Kaur, Tsering Namgyal, Rimi Sharma. “Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties”. *Physica B.* 2012;407:1223–1226.

อัตรชีวิประวัติ

รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา

Wisanu Pecharapa, Ph.D (Applied Physics)

E-mail: kpewisan@kmitl.ac.th, kpewisan@gmail.com

ตำแหน่งทางวิชาการ: รองศาสตราจารย์ ระดับ 9

สถานที่ทำงาน: วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

โทรศัพท์ 023298000 ต่อ 3117

การศึกษา:

<u>คุณวุฒิ</u>	<u>ปี พ.ศ. ที่จบ</u>	<u>ชื่อสถานศึกษาและประเทศ</u>
วท. บ. (ฟิสิกส์ เกียรตินิยม)	2535	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประเทศไทย
M.Sc. (Physics)	2540	University of Central Florida, USA
ปร.ด. (ฟิสิกส์ประยุกต์)	2550	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า- เจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประวัติการรับราชการ

ได้รับแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งอาจารย์	เมื่อวันที่ 19 พฤษภาคม พ.ศ. 2536
ได้รับแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งผู้ช่วยศาสตราจารย์	เมื่อวันที่ 24 เมษายน พ.ศ. 2545
ได้รับแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งรองศาสตราจารย์	เมื่อวันที่ 31 สิงหาคม พ.ศ. 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทุนและรางวัล

- พ.ศ. 2531-35 รั้งทุนโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท) ของ สสวท ในระดับปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- พ.ศ. 2532 เหรียญผลการเรียนดีเด่น คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- พ.ศ. 2536-40 รั้งทุนกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ในระดับปริญญาโท เพื่อศึกษาต่อในต่างประเทศ สาขาฟิสิกส์ Faculty of Art and Science, University of Central Florida, United State of America

ประสบการณ์การทำงาน:

- พ.ศ. 2536-52 อาจารย์ประจำ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- พ.ศ. 2542-44 อาจารย์พิเศษ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
- พ.ศ. 2546 อาจารย์พิเศษ หลักสูตรปริญญาโท-เอก สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
- พ.ศ. 2546 อาจารย์พิเศษ หลักสูตรปริญญาโท-เอก สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
- พ.ศ. 2552 รักษาการ รองคณบดีฝ่ายวิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
- พ.ศ. 2552 วิชาการผู้อำนวยการสำนักบริหารงานทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- พ.ศ. 2552 วิชาการผู้อำนวยการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- พ.ศ. 2552-ปัจจุบัน อาจารย์ประจำ สาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิจัยและพัฒนา :

ปี	ชื่องานวิจัย	แหล่งทุน
2554-2556	การสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มี อนุภาคระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการใช้คลื่น เสียง	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2553	เซ็นเซอร์จากวัสดุผสมไฮบริดนาโนสำหรับตรวจ สารพิษโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม	ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์
2552	การพัฒนาวัสดุคอมโพสิตของโลหะออกไซด์กับ วัสดุโครงสร้างนาโนเพื่อใช้งานด้าน อิเล็กทรอนิกส์	ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์
2549-2551	การพัฒนากระบวนการปลูกฟิล์มบางนำไฟฟ้า โปร่งใสและระบบวัดทางแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ สมบัติฟิล์มบาง	สำนักวิจัยนาโนเทคโนโลยี ลาดกระบัง
2548-2549	การพัฒนาระบบต้นแบบลจิกเกตทางแสงโดยใช้ ฟิล์มบางสารอินทรีย์	สจล.

- **หัวข้องานวิจัยและพัฒนาที่สนใจ:** วัสดุพลังงาน, วัสดุทางแสง นาโนเทคโนโลยี เทคโนโลยีฟิล์มบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัย (2005-2012)

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. W. Pecharapa, A. Keawprajak, N. Kayunkid, S. Rahong, W. Yindeesuk, and J. Nukeaw, "Electroreflectance and Photocurrent measurement on ZnSe/Alq₃/TPD heterostructure on Si-substrate", *Material Science and Engineering:B*, Vol. 123 (2005), pp. 163-166. (IF: 1.281)
2. W. Pecharapa, P. Potirak and W. Yindeesuk, "Temperature Dependent Photoluminescence of ZnSe/Alq₃ Hybrid Heterostructure", *Advanced Materials Research*, Vols. 55-57 (2008), pp. 493-496.
3. C. Saributr, W. Mekprasart, P. Thanomngam, and W. Pecharapa, "Investigation of Structural properties of CuPc/TiO₂ Nanocomposites", *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010), pp. 687-690.
4. W. Mekprasart, W. Jareonboon, W. Pecharapa, "TiO₂/CuPc Hybrid Nanocomposites Prepared by Low-Energy Ball Milling for Dye-Sensitized Solar Cell Application", *Material Science and Engineering: B*, 172 (2010), pp. 231-236. (IF: 1.786)
5. K. Chongsri, S. Boonruang and W. Pecharapa, "N-doped MgZnO alloy thin film prepared by sol-gel method " *Material Letters*, 65 (2011), pp.1842-1845. (IF: 1.94)
6. Prayut Potirak, Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, "Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube/Zinc Oxide composites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.11, No. 9, (2011) pp. 11195-11199, (IF: 1.352)
7. Wanichaya Mekprasart, Russameeruk Noonuruk, Wirat Jareanboon and Wisanu Pecharapa "Quasi Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on n-TiO₂/p-NiO Core-Shell Nanocomposites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.11, No. 7, (2011) pp. 6483-6489 (IF: 1.352)
8. R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, "Characterization and ozone-induced coloration of Zn_xNi_{1-x}O thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, 520, (2012), pp. 2769-2775, (IF: 1.909)
9. K. Paipitak, T. Pornpra, P. Mongkotalang, W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning", *Procedia Engineering*, 8 (2011), pp. 101-105.

10. R. Noonuruk, N. Wongpisutpaisan, P. Mukdacharoenchai, W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Ozone-induced Optical Density Change of NiO Thin Films and Their Applicability as Neutral Optical Density Filter", *Procedia Engineering*, 8 (2011), pp. 212-216.
11. O. Thanomkiat, C. Kahattha, W. Pecharapa and W. Techitdheera, "Sol-gel based Deposition of $Ti_xV_{1-x}O$ Films for Thermally Controlled Optical Switching Applications", *Procedia Engineering*, 8, (2011), pp. 232-236.
12. W. Mekprasart and W. Pecharapa, "Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO_2 and its Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 509-514.
13. B. Jandai, P. Wointranont, S. Chaiyasith, W. Pecharapa, "NiO/MWCNTs coated F-doped Tin Oxide Working Electrode for Hydrogen Peroxide Detection", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 575-580.
14. K. Paipitak, C. Kahattha, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat, W. Pecharapa, "Characterization of Sol-gel Derived Ti-doped Tungsten Oxide Electrochromic Thin Films", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 446-451.
15. N. Wongpisutpaisan, P. Charoonsuk, N. Vittayakorn, W. Pecharapa, "Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 404-409.
16. C. Bangbai, K. Chongsri, W. Pecharapa, and W. Techidheera, "Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films", *Sains Malaysiana*, Accepted and published in December 2012. (IF: 0.268)
17. Narongdet Wongpisutpaisan, Anucha Ruangphanit, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa, "Cu-doped TiO_2 nanopowder synthesized by sonochemical-assisted process", *Sains Malaysiana*, Accepted, and published in December 2012. (IF: 0.268)
18. W. Mekprasart, N. Vittayakorn and W. Pecharapa, "Ball-milled CuPc/ TiO_2 hybrid nanocomposite and its photocatalytic degradation of aqueous Rhodamine B", *Materials Research Bulletin*, 47, Issue 11, (2012), pp. 3114-3119 (IF: 2.105)
19. Athapon Simpraditpan, Thanakorn Wirunmongkol, Sorapong Pavasupree, Wisanu Pecharapa, "Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral", *Ceramics International*, Article in press, (IF: 1.751)
20. C. Kahattha, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn and W. Pecharapa, "Physical properties of V-doped TiO_2 nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process", *Ceramics International*, Article in press, (IF: 1.751)
21. Thanit Tangcharoen, Anucha Ruangphanit, Wisanu Pecharapa, "Structural

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

and magnetic properties of nanocrystalline zinc-doped metal ferrites (metal = Ni; Mn; Cu) prepared by sol-gel combustion method" *Ceramics International*, Article in press, (IF: 1.751)

22. P. Mukdacharoenchai, W. Mekprasart, J. Sritharathikhun and W. Pecharapa, "Effect of TiO₂ compact layer on optical absorption and fluorescence performance of R6G/PMMA composite light-guided films", *Advanced Materials Research*, 528, pp. 245-248, 2012.

23. K. Paipitak, J. Rattanak, D. Pakdeeyingyong, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat and W. Pecharapa, "Enhanced electrochromic performance of sol-gel derived WO₃ thin films assisted by electrospun PVA nanofibers", *Advanced Materials Research*, 528, pp. 249-253, 2012.

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติ

1. W. Techittheera, P. Thanomngam, W. Pecharapa, and J. Nukeaw, "Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs single quantum well transition energy calculation", *KMITL SCIENCE JOURNAL*, Vol. 5, No. 1, pp. 445-449, 2005. (TJIF:0.045)

2. W. Pecharapa, A. Keawprajak, N. Kayunkid, S. Rahong, W. Yindeesuk, and J. Nukeaw, "Growth and characterization of novel optoelectronic materials based on II-VI inorganic/organic heterostructures", *ScienceAsia*, Vol. 32 No. 3, pp. 223-229, 2006. (TJIF:0.058)

3. Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, "Effect of Temperature and Time on Etching Rate of Tin Oxide Thin Films", *CMU. J. Nat. Sci.*, Vol.7(1), pp. 7-12, 2007.

(TJIF: 0.019)

4. W. Pecharapa, W. Techitdheera and J. Nukeaw, "Quantum Confined Stark Effect of ErP Islands/InP Heterostructure", *Thai Journal of Physics*, Series 4, pp. 13-15, 2008.

5. Wisanu Pecharapa, Chokchai Kahattha, Papitchaya Woontranont, and Thanawee Chodjarusawand, "A study of acid-treated multiwall carbon nanotubes by electron microscopy and Raman Spectroscopy", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, 24 (2), pp.133-135, 2010.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. W. Pecharapa, C. Kahattha, W. Techitdeera, "Optical Properties of MgZnO Alloyed Films Characterized by Transmission Spectroscopy", *Thai Journal of Physics*, Series 5, pp. 393-395, 2010.
7. W. Techitdeera, K. Kulsirirat, W. Pecharapa and B. Tunhoo, "Temperature dependent photoabsorption of Copper Phthalocyanine (CuPc) Organic Semiconductor Thin Film", *Thai Journal of Physics*, Series 5, pp. 390-392, 2010.
8. P. Potirak, K. Paipitak, P. Wointranont, C. Kahattha, W. Techitdeera, W. Pecharapa, "Effect of irradiation power on physical properties of ZnO/CNT nanocomposites synthesized via microwave-assisted technique", *Thai Journal of Physics*, Series 6, pp. 341-343, 2010.
9. C. Kahattha and W. Pecharapa, "Physical Properties of Titanium Dioxide/Vanadium Oxide Composites Synthesized by Ball-milling Process", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, 4 (1), pp. 53-55, 2011.
10. R. Noonuruk, W. Techitdeera, W. Pecharapa, "Study of Structural Properties of NiZnO Thin Films under UV/Ozone Treatment by Atomic Force Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, 4 (1), pp. 28-31, 2011.
11. P. Wointranont and W. Pecharapa, "Effects of Surface Modification of Carbon Nanotubes on the Deposition of NiO/CNTs Nanocomposites", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, 4 (2), pp. 116-119, 2011.
12. C. Bangbai, K. Chongsri, W. Pecharapa, W. Techitdeera, "Effect of Nitrogen doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique", *Thai Journal of Physics*, Series 7, pp. 108-110, 2011.

ผลงานวิชาการอื่น ๆ (เช่น Proceeding ตำรา สิทธีบัตร ฯลฯ) ประชุมวิชาการ

1. K. Suwansukho, W. Pecharapa and J. Nukeaw, 2005, "Preparation of nanoporous silicon by electrochemical etching", Proceeding of the International Symposium on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution, 2005, January 12-14, 2005, Bangkok.
2. Bunjong Jukgoljun, Wisanu Pecharapa, Wicharn Techitdeera, Prasert Kraisingdecha, Chawarat Siriwong, Chokehai Phuttharansa and Ekachai Chongserrcharoen, "Temperature dependent-Photoluminescence of AlGaAs/GaAs Single Quantum Well Grown by

- Molecular Beam Epitaxy”, Proceeding of KMITL international Conference on science and applied science 2006, p138
3. Chewa Thassana, Wicharn Techitdheera, Wisanu Pecharapa and Jiti Nukeaw, “Growth of NiFeN Thin Films by Reactive Gas Timing RF Magnetron Sputtering”, Laos Journal on Applied Science, Vol 1 No.1 2006, p 39-43.
 4. Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, “Effect of Temperature and Time on Etching Rate of Tin Oxide Thin Films”, Proceeding of The first Thailand National Nanotechnology Conference on Nanomaterials, Pharmaceutical, Devices and Applications, 2007, August 14-16 2007, Chiangmai.
 5. Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, “Photoluminescence of InGaAs/GaAs Multiple Quantum Well Structure Grown by Molecular Beam Epitaxy”, Proceeding of International Conference on Engineering, Applied Science and Technology, 2007, November 21-23, 2007, Bangkok.
 6. W. Pecharapa, W. Techitheera, P. thanongam and J. Nukeaw, “Temperature-dependent photoluminescence investigation of narrow well-width InGaAs/InP single quantum well”, International Workshop and Conference on Photonics and Nanotechnology, 2007, December 16-18, 2007, Pattaya.
 7. W. Pecharapa, W. Techitdheera and J. Nukeaw, “Quantum Confined Stark Effect of ErP Islands/InP Heterostructure”, Siam Physics Congress 2008, March 20-22, 2008, Khaoyai.
 8. W. Pecharapa, P. Potirak and W. Yindeesuk, “Temperature Dependent Photoluminescence of ZnSe/Alq₃ Hybrid Heterostructure”, SmartMat08 & IWOFM-2, 22-25 April 2008, Chiang Mai, THAILAND
 9. W. Pecharapa, W. Techitheera, P. thanongam and J. Nukeaw, “Temperature-dependent photoluminescence investigation of narrow well-width InGaAs/InP single quantum well”, Proc. SPIE, Vol. 6793, 667930C, March 2008.
 10. W. Pecharapa and W. Mekprasart, “Optical absorption study on TiO₂-Nanostructure:CuPC Composite”, NCOA 2008, August 2008, Bangkok, THAILAND.
 11. C. Kahattha and W. Pecharapa, “Growth of Nanostructure-TiO₂ doped tin oxide films”, Proceeding of The second Thailand National Nanotechnology Conference, 2008, August 13-15 2008, Phuket, THAILAND.
 12. W. Mekprasart and W. Pecharapa, “Photocatalytic Degradation Study of Copper Phthalocyanines by TiO₂ Nanostructures”, Commemorative International Conference

on Sustainable Development to Save the Earth 2008 (SDSE 2008), December 11-13, Bangkok, Thailand

13. Wisanu Pecharapa, Witoon Yindeesuk and Wicharn Techitdeera, "Determination of the Optical Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films grown by MOCVD", Proc. of I-SEEC2008, December 15-16, 2008, Nongkai, Thailand.

14. Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, "Preparation and characterization of SnO_2 films by sol-gel dip coating technique", Proc. of I-SEEC2008, December 15-16, 2008, Nongkai, Thailand.

15. Wanichaya Mekprasart and Wisanu Pecharapa, "Preparation of $TiO_2/CuPc$ composite for photodegradation applications", Proc. of I-SEEC2008, December 15-16, 2008, Nongkai, Thailand.

16. K.Kulsirirat, W. Pecharapa and W. Techitdheera, "Theoretical study on the influence of thermal expansion on transition energy of GaAs/AlGaAs single quantum well", Proc. of I-SEEC2008, December 15-16, 2008, Nongkai, Thailand.

17. W. Pecharapa, C. Kahattha, and W. Techitdeera, "Optical properties of $MgZnO$ alloyed films characterized by transmission spectroscopy", Siam Physics Congress 2009, March 19-21, 2009, Cha-Am.

18. W. Techitdheera, K. Kulsirirat, W. Pecharapa, and B. Tunhoo, "Temperature dependent photoabsorption of Copper Phthalocyanine(CuPc) organic semiconductor thin film", Siam Physics Congress 2009, March 19-21, 2009, Cha-Am.

19. W. Mekprasart and W. Pecharapa, "Photodegradation of Dye Pollutant by Low-Dimensional Structure TiO_2 /Metal Phthalocyanine Composites", 1st Nanotoday2009 Conference, August 2-5, 2009, Singapore.

20. W. Pecharapa and W. Mekprasart, "Structural and Optical Properties of Functional Hybrid Composites Based on TiO_2 Nanostructures and Metal Phthalocyanine", 1st Nanotoday2009 Conference, August 2-5, 2009, Singapore.

21. Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, "Sol-gel dip-coated CNT/ ZnO nanocomposite films for gas sensing applications", The fourth international conference on sensors:Asiasense 2009, July 29-31, 2009, Bangkok.

22. Krisana Chongsri and Wisanu Pecharapa, "Optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy film by derived sol-gel method", 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Oct 15-17, 2009, Bangsean, Thailand

23. Prayut Potirak, Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa , "Effect of annealing temperature on physical properties of ZnO/CNT composites", 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Oct 15-17, 2009, Bangsean, Thailand
24. W. Mekprasart, W. Jarernboon and W. Pecharapa, "Preparation of TiO₂/CuPc hybrid nanocomposite and their utilization as electrode materials of Dye-Sensitized Solar Cell" 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 19-22 Nov. 2009 Chiang Mai
25. R. Noonuruk , P. Potirak, W. Pecharapa and W. Techitdeera, "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes / Nickel oxide Composites for Electrochemical Capacitor" 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 19-22 Nov. 2009 Chiang Mai, Thailand
26. T. Chodjarusawad, P. Potirak, W. Jareonboon, W. Pecharapa, "Flexible Conducting Electrodes from Carbon Nanotube-based Composites", 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 19-22 Nov. 2009, Chiang Mai, Thailand
27. C. Saributr, W. Mekprasart, P. Thanomngam, and W. Pecharapa, "Investigation of Structural properties of CuPc/TiO₂ Nanocomposites" International Conference on Functionalized and Sensing Materials 2009" December 7-9, 2009, Bangkok, Thailand.
28. Prayut Potirak, Chokchai Kahattha and Wisanu Pecharapa, "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube/Zinc Oxide composites", The 3rd IEEE International Nanoelectronics Conference (IEEE INEC) 2010, 3-8 January, 2010, City University of Hong Kong, China
29. Wisanu Pecharapa, Chokchai Kahattha, Papitchaya Wointranont, and Thanawee Chodjarusawad, "A study of acid-treated multiwall carbon nanotubes by electron microscopy and Raman Spectroscopy", The 27th annual conference of microscopy society of Thailand (MST 27), 20-22 January 2010, Samui, Suratthani, Thailand
30. Thanawee Chodjarusawad, Wisanu Pecharapa, "The Investigation of Carbon Nanotubes Before and After UV/O₃ Treatments and Gamma-ray Irradiation Using Transmission Electron Microscopy", The 27th annual conference of microscopy society of Thailand (MST 27), 20-22 January 2010, Samui, Suratthani, Thailand.
31. P. Junlabhut, S. Phoojaruenchanachai, W. Pecharapa and S. Booruang, "Fabrication of holographic Lens as a Coupling Device in Surface Plasmon Resonance Biosensor", The Fifth National Conference on Optics and Applications (NCOA-5), February 5, 2010, Bangkok, THAILAND

32. K. Kulsirirat, W. Techitdheera and W. Pecharapa , "the critical temperature of transition energy of single quantum well, 14th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering conference(ANSCSE), March 26-28 2010, Mae Fah Luang University, Chiangrai, Thailand.

33. P. Potirak , K. Paipitak, P.Woointranont , C. Kahattha , W. Techitdheera , W. Pecharapa, "Effect of irradiation power on physical properties of ZnO/CNT nanocomposites synthesized via microwave-assisted technique" Siam Physics Congress 2010, March 26-28 2010, Kanjanaburi

34. K. Paipitak, T. Pornpra, P. Mongkotalang, W.Techitdheera and W. Pecharapa, "Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning", ISEEC 2010, Dec 15-17, 2010, Nakornpranom.

35. R. Noonuruk, N. Wongpisutpaisan, P.Mukdacharoenchai , W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Ozone-Induced Optical Density Change of NiO Thin Films and Their Applicability as Neutral Optical Density Filter", ISEEC 2010, Dec 15-17, 2010, Nakornpranom

36. P. Mukdacharoenchai, N. Wongpisutpaisan, W.Techitdheera and W. Pecharapa, "Characterization of Nickel Oxide Thin Films Prepared Spin-Coating Process" ISEEC 2010, Dec 15-17, 2010, Nakornpranom.

37. Russameeruk Noonuruk, Krisana Chongsri and Wisanu Pecharapa, "Coloring and bleaching of spin-coated Ni_{1-x}Zn_xO thin films controlled by simple treatment techniques", Joint Symposium of IEEE Nano Korea, Aug17-20, 2010, South Korea

38. Wanichaya Mekprasart, Russameeruk Noonuruk, Wirat Jareanboon and Wisanu Pecharapa, "Quasi Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on n-TiO₂/p-NiO Nanocomposites", Joint Symposium of IEEE Nano Korea, Aug17-20, 2010, South Korea

39. K. Chongsri, P. Mukdacharoenchai, S. Boonruang and W. Pecharapa, "Spin-Coated Mg_xZn_{1-x}O Metal-Semiconductor-Metal Structured Photoconductive Detector with tunable Ultraviolet Response", Micro Optics Conference, October 31- Nov.3, 2010, Taiwan

40. Papitchaya Woointranont , Russameeruk Noonuruk, Boonsong Jandai and Wisanu Pecharapa, "Microwave-Assisted Synthesis of NiO/CNTs Nanocomposites for functional electrochemical working electrode", GMSTEC 2010; International Conference for a Sustainable Greater Mekong Subregion, 26-27 Aug, 2010, Bangkok, Thailand

41. Russameeruk Noonuruk, Wisanu Pecharapa, "Study of Structural Properties of NiZnO Thin Films under UV/Ozone Treatment by Atomic Force Microscopy and Fourier

Transform Infrared Spectroscopy”, Proceedings of the 28th MST Annual Conference, 5-7 January 2011, Chiang Rai, Thailand

42. Papitchaya Woontranont, Wisanu Pecharapa, “Effects of Surface Modification of Carbon Nanotubes on the Deposition of NiO/CNTs Nanocomposites”, Proceedings of the 28th MST Annual Conference, 5-7 January 2011, Chiang Rai, Thailand

43. Chokchai Kahattha, and Wisanu Pecharapa, “Physical Properties of Titanium dioxide/Vanadium oxide composites Synthesized by Ball-Milling Process, Proceedings of the 28th MST Annual Conference, 5-7 January 2011, Chiang Rai, Thailand

44. Boonsong Jandai , Suwan Chaiyasith, Papithaya Woontranont and Wisanu Pecharapa , “Synthesis and characterization of nickel oxide/multiwall carbon nanotube nanocomposites on Fluorine-doped tin oxide for hydrogen peroxide detection”, PACCON 2011, Jan 5-7 2011, Bangkok, Thailand.

45. K. Chongsri, S. Boonruang, and W. Pecharapa, “Structural and Optical Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ Alloy Films Prepared by Sol-Gel Method”, Proceedings of the 6th Annual Conference on the Thai Physics Society (SPC 2011), March 23-26, 2011, Pattaya, pp. 330-333.

46. C.Bangbai, K.Chongsri, W.Pecharapa, W.Techitdheera, “Effect of Nitrogen doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique”, SPC 2011, March 23-26, 2011, Pattaya.

47. K. Paipitak, C. Kahattha, W. Techitdheera, N. Porntheerapat, and W. Pecharapa, “Characterization of sol-gel derived Ti-doped Tungsten Oxide Electrochromic Thin Films”, 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011) , May 25-28, 2011, Chiangrai.

48. R. Noonuruk and W. Pecharapa, “Effect of Zinc doping on electrochromic performance of sol-gel spin-coated NiO films”, 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011) , May 25-28, 2011, Chiangrai.

49. W. Mekprasart and W. Pecharapa, “Synthesis and characterization of Nitrogen-doped TiO_2 and its photocatalytic activity enhancement under visible light”, 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011) , May 25-28, 2011, Chiangrai.

50. C. Kahattha and W. Pecharapa, “Characterization of V-doped Titanium Dioxide Synthesized by Sol-gel Precipitation Process”, 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011) , May 25-28, 2011, Chiangrai.

51. P. Mukdacharoenchai, W. Mekprasart, J. Sritharathikhun, N. Vittayakorn, P. Siriphannon, P. Kittidachachan and W. Pecharapa, "TiO₂/R6G hybrid optical composites synthesized by ball-milling process for light waveguide applications", 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011) , May 25-28, 2011, Chiangrai.
52. N. Wongpisutpaisan, P. Charoonsuk, N. Vittayakorn and W. Pecharapa, "Sonochemical synthesis and characterization of Copper Oxide Nanoparticles", 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011) , May 25-28, 2011, Chiangrai.
53. Papithaya Woontranont , Sirapat Pratontep and Wisanu Pecharapa, "Modification of Electrochemical Working Electrode using NiO/MWCNT Nanocomposites Synthesized by Microwave-Assisted Route, IEEE INEC 2011, Jun 21-24, 2011, Taiwan.
54. A. Simpraditpan, W. Pecharapa, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, "Preparation of Nanofibers from Natural Ilmenite Mineral by Simple Hydrothermal Method", Industrial Engineering Network Conference 2011, Oct 20-21, 2011, Pattaya, Thailand.
55. A. Simpraditpan, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, W. Pecharapa, "Effect of Hydrothermal Temperature on Structure of Titanate Nanofibers Prepared from Low-Cost Natural Ilmenite Mineral", ISTS 2011, Nov 23-26, 2011, Bangkok.
56. T. Tangcharoen, A. Ruangphanit, W. Pecharapa, "NiZn Ferrite nanopowders prepared by facile sol-gel combustion method", ISTS 2011, Nov 23-26, 2011, Bangkok.
57. P. Junlabhut, S. Boonruang, W. Pecharapa, "Effect of Ag-doping on structural and optical properties of SiO₂/TiO₂ hybrid composite films", ISTS 2011, Nov 23-26, 2011, Bangkok.
58. C. Bangbai, K. Chongsri, W. Pecharapa, and W. Techidheera, " Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films", International Conference on Enabling Science and Nanotechnology 2012(ESci Nano 2012), 5-7 Jan, 2012, Johor Bahru, Malaysia.
59. N. Wongpisutpaisan, A. Ruangphanit, N. Vittayakorn and W. Pecharapa, "Cu-doped TiO₂ nanopowder synthesized by sonochemical-assisted process", International Conference on Enabling Science and Nanotechnology 2012(ESci Nano 2012), 5-7 Jan, 2012, Johor Bahru, Malaysia.
60. P. Potiruk, W. Techitheera, W. Pecharapa, "Investigation of alcohol sensing property of ZnO/MWCNT hybrid nanocomposites synthesized by microwave-assisted route", International Conference on Enabling Science and Nanotechnology 2012(ESci Nano 2012),

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5-7 Jan, 2012, Johor Bahru, Malaysia.

61. Thanit Tangcharoen, Nuttapon Chomsin, Anucha Ruangphanit, Wichan Techitdheera, Wisanu Pecharapa, "Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline NiZn ferrite powders", The 29th MST Annual Conference, 30 January - 1 February 2012, Cha-am, Thailand
62. Krisana Chongsri, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa, "Al-doped ZnO Nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted Method", The 29th MST Annual Conference, 30 January - 1 February 2012, Cha-am, Thailand
63. Prasopporn Junlabhut, Sakoolkarn Boonruang, Wisanu Pecharapa, "FTIR and AFM studies of Ag-doped SiO₂/TiO₂ hybrid films prepared by sol-gel method", The 29th MST Annual Conference, 30 January - 1 February 2012, Cha-am, Thailand
64. Khanokkorn Paipitak, Mati Horprathum, Wichan Techitdheera, Wisanu Pecharapa, "Influence of sputtering power on structural, optical and electrochromic properties of WO₃ thin films prepared by DC-sputtering", The 29th MST Annual Conference, 30 January - 1 February 2012, Cha-am, Thailand
65. Orawan Tanomkiat, Kanokkorn paipitak, Wisanu Pecharapa and Wichan Techitdheera, "Effect of Nickel Dopant on Structural and Optical Properties of WO₃ Optical Thin Films Prepared by Sol-gel Spin Coating", The Seventh National Conference on Optics and Applications (NCOA-7), March 16, 2012, Bangkok, Thailand.
66. Wicharn Techitdheera, Chatpong Bangbai and Wisanu Pecharapa, "Effect of Sn doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique", 7th Siam Physics Congress, May 9-12, 2012, Ayutthaya, Thailand.
67. P. Mukdacharoenchai, P. Siriphannon, J. Sritharathikhun and W. Pecharapa, "Absorption and fluorescence studies of TiO₂/R6G/PMMA light-guided film", 7th Siam Physics Congress, May 9-12, 2012, Ayutthaya, Thailand.
68. T. Tangcharoen, A. Ruangphanit and W. Pecharapa, "Effect of Nickel Substitution on Structural and Magnetic Properties of MnZn and CuZn Ferrites Prepared by Sol-gel Combustion Method", 7th Siam Physics Congress, May 9-12, 2012, Ayutthaya, Thailand.
69. A. Simpraditpan, W. Pecharapa, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, "Synthesis and Optical Properties of Ilmenite Nanofibers Prepared via Hydrothermal Method", 7th Siam Physics Congress, May 9-12, 2012, Ayutthaya, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

70. K. Paipitak, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat and W. Pecharapa, "Structural and optical characterization of sol-gel derived Zn-doped WO_3 thin films", 7th Siam Physics Congress, May 9-12, 2012, Ayutthaya, Thailand.

71. O. Tanomkiat, K. Paipitak, W. Pecharapa and W. Techitdheera, "Structural, optical and electrochromic properties of Ni-doped WO_3 thin films prepared by sol-gel process", 7th Siam Physics Congress, May 9-12, 2012, Ayutthaya, Thailand.

72. Narongdet Wongpisutpaisan, Chokchai Kahattha, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit, and Wisanu Pecharapa, "Titanium dioxide nanostructures synthesized by sonochemical – hydrothermal process", 7th International Conference on Materials and Technology (7th - MSAT), June 7-8, 2012, Bangkok, Thailand.

73. C. Kahattha, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn and W. Pecharapa, "Physical properties of V-doped TiO_2 nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process", 8th Asian Meeting on Electroceramics, July 1-5, 2012, Penang, Malaysia.

74. Thanit Tangcharoen, Anucha Ruangphanit, Wisanu Pecharapa, "Structural and magnetic properties of nanocrystalline zinc-doped metal ferrites (metal = Ni; Mn; Cu) prepared by sol-gel combustion method", 8th Asian Meeting on Electroceramics, July 1-5, 2012, Penang, Malaysia.

75. P. Mukdacharoenchai, W. Mekprasart, J. Sritharathikhun, W. Pecharapa, "Effect of TiO_2 compact layer on optical absorption and fluorescence performance of R6G/PMMA composite light-guided films", 2nd International conference in Frontier in Nanoscience and Nanotechnology 2012, July 27-28, 2012, Hong Kong.

76. K. Paipitak, J. Rattanak, D. Pakdeeyingyong, W. Tchitdheera, S. Porntheeraphat and W. Pecharapa, "Enhanced electrochromic performance of sol-gel derived WO_3 thin films assisted by electrospun PVA nanofibers", 2nd International conference in Frontier in Nanoscience and Nanotechnology 2012, July 27-28, 2012, Hong Kong.

77. Napaporn Thaweesaeng, Sineenart Suphankij, Pattanapong Jumrusprasert, Wisanu Pecharapa, Wicharn Techitdheera, "ZnO nanopowders prepared by precipitation method using deferent precursors", 38th Congress of Science and Technology of Thailand (38th STT), Oct 17-19, 2012, Chiangmai, Thailand

78. Sineenart Suphankij, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa, เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

"Characterization of N-doped TiO₂ nanofibers prepared by electrospinning", 38th Congress of Science and Technology of Thailand (38th STT), Oct 17-19, 2012, Chiangmai, Thailand.

79. Kankanit Phiwdang*, Sininart Supanakit, Narongdet Wongpisutpaisan, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa, "Facile Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method", 38th Congress of Science and Technology of Thailand (38th STT), Oct 17-19, 2012, Chiangmai, Thailand.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานตีพิมพ์จากโครงการวิจัย
การสังเคราะห์สารประกอบหลายหน้าที่ของ ZnO-CuO ระดับนาโนด้วยวิธีตกตะกอนร่วม
Synthesis of Nanoscale Multi-functional Compound of ZnO-CuO
by Co-precipitation Method
รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา

International Journals:

1. N. Thaweesaeng, S. Suphankij, W. Pecharapa and W. Techitdheera, "Structural and optical properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method for solar energy harvesting applications", *International Journal of Nanotechnology*, corrected proof (2013) (IF: 1.087; 2012)
2. Kankanit Phiwdang, Sininart Suphankij, Wanichaya Mekprasart and Wisanu Pecharapa, "Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors", *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 740-745.
3. N. Thaweesaeng, S. Suphankij, W. Techitdheera and W. Pecharapa, Structural properties of Cu-doped ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation method", *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 682-688.
4. K. Phiwdang, M. Phensajai and W. Pecharapa, "Study of antifungal activities of CuO/ZnO nanocomposites synthesized by co-precipitation method", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 89-93.

International conferences:

1. N. Thaweesaeng, S. Suphankij, W. Pecharapa and W. Techitdheera, "Structural and optical properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method for solar energy harvesting application", 5th IEEE International Nanoelectronic Conference, Jan 2-4, 2013, Singapore.
2. Kankanit Phiwdang, Wanichaya Mekprasart and Wisanu Pecharapa, "ZnO:Cu nanoparticles synthesized by co-precipitation method applied as modified working electrode of dye-sensitized solar cell", 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Dec 18-21, 2013, Phuket, Thailand.

National Conferences:

1. Napaporn Thaweesaeng, Sineenart Suphankij, Pattanapong Jumrusprasert, Wisanu Pecharapa, Wicharn Techitdheera, "ZnO nanopowders prepared by precipitation method using deferent precursors", 38th Congress of Science and Technology of Thailand (38th STT), Oct 17-19, 2012, Chiangmai, Thailand
2. K. Phiwdang, N. Thaweesaeng, W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Characterization of Cu-Zn Oxide Compounds Synthesized by Co-precipitation Process", 8th Siam Physics Congress (March 21-23, 2013), pp. 218-221, Chiangmai, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Structural, optical and photo catalytic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesised by co-precipitation method

N. Thaweesaeng

School of Applied Physics,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
E-mail: n_thaweesaeng@hotmail.com

S. Suphankij

College of Nanotechnology,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
E-mail: Sineenart.sup@gmail.com

W. Techitdheera

School of Applied Physics,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
E-mail: wdheera@gmail.com

W. Pecharapa*

College of Nanotechnology,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

and

ThEP Center,
CHE,328 Siayuthtaya Rd.,
Bangkok 10400, Thailand
E-mail: kpewisan@gmail.com

*Corresponding author

Abstract: In this work, co-precipitation method was utilised to synthesise Cu-doped ZnO nanoparticles using zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), copper(II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$) as starting precursors for Zn and Cu sources, respectively. Structural and physical properties of as-prepared powders were examined by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES). The XRD results reveal that Cu-doped ZnO

nanopowders are in hexagonal wurtzite structure and their crystallinity is deteriorated with increasing Cu doping content. FTIR results additionally show the existence of relevant chemical bonding in the samples. Meanwhile, XPS and XANES results indicate the existence of Cu ion with relevant electronic state in ZnO. Optical properties of the samples were investigated and the corresponding results suggest that Cu additive plays a crucial role on their optical properties that can be adjusted to meet the requirement for practical solar energy harvesting applications such as sun-light photocatalyst. The photocatalytic activity of as-prepared Cu-doped ZnO photocatalyst was investigated by the degradation of Rhodamine B solution. The catalyst with 6% Cu doping content exhibits the enhancement in photocatalytic activity with reaction rate of 0.0267 min^{-1} . The significant improvement in photocatalytic activity of the doped sample may be associated to the increase of functional hydroxyl radicals due to the incorporation of specific content Cu dopant.

Keywords: Cu-doping; ZnO; co-precipitation; photo catalytic.

Reference to this paper should be made as follows: Thaweesaeng, N., Suphankij, S., Techitdheera, W. and Pecharapa, W. (xxxx) 'Structural, optical and photo catalytic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesised by co-precipitation method', *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. x, No. x, pp.xxx-xxx.

Biographical notes: Napaporn Thaweesaeng received her BEd in Physics from Nakhon Ratchasima Rajabhat Institute in 2002 and MS in Applied Physics from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in 2013. She is currently staff of Physics Laboratory at Nakhon Ratchasima Rajabhat University. Her current researches are focused on the synthesis processes, characterisation techniques of metal oxide-based materials such as ZnO, CuO, SnO₂ and their alloys and composite.

Sineenart Suphankij received her BS in Applied Physics-Science and Industry Instrumentation, Faculty of Science from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in 2007. She is now studying MS in Nanoscience and Nanotechnology at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). Her current researches are focused on the TiO₂ nanofibers and N-doped TiO₂ nanofibers and their functional composites synthesised via electrospinning process for optical energy harvesting applications.

Wicham Techitdheera received his BSc in Physics from Khon Khaen University in 1985, M.Sc. in Physics from Chulalongkorn University in 1990, He is currently Associate Professor at Department of Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). His active researches are based on the materials science and computational physics.

Wisanu Pecharapa received his BS in Physics from Chiangmai University in 1992, MS in Physics from University of Central Florida, USA in 1997, and PhD in Applied Physics from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in 2007. He is currently Associate Professor and permanent academic staff at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). His current researches are focused on the synthesis processes, characterisation techniques of metal oxide-based materials such as TiO₂, ZnO, WO₃, NiO, SnO₂ and their alloys and composite, especially in low-dimensional structures that can be applied for optical, optoelectronics, catalysts and energy applications.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Near flatband mode currents evaluated by one-particle self-consistent calculation' presented at 2013 IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC), Singapore, 2-4 January, 2013.

1 Introduction

Recently, synthesis processes of metal oxide materials in the form of alloys, composites or compounds that can efficiently perform multi-functionality have been widely developed. Among these materials, ZnO has been recognised as one of the most extensively used metal oxide because of its exceptional optical, chemical, physical, and electrical, properties and being environmental friendly. Moreover, owing to its large band gap of 3.37 eV and large exciton binding energy (60 meV) at room temperature, ZnO as one of multipurpose semiconductor has been widely utilised for various optoelectronic applications such as blend solar cell [1], gas sensor [2,3], photodetector [4,5], and photocatalyst [6]. More recently, ZnO has been synthesised in the form of various types of attractive nanostructures such as nanoparticle, nanorod, nanoneedle, nanoflower-like and nano-tetrapod [2,3,7-9]. Furthermore, doping ZnO with transition metal elements such as Ni [10], Co [11], Mn [12], Cu [13] has been verified as an effective method to adjust its functionality including electrical and optical properties. Cu-doped ZnO has shown significant improvement in relevant properties such as electrical, magnetic, photocatalytic performance and gas sensing properties [13-17]. Up to now, various methods such as co-precipitation, combustion, solvothermal and solid state [13,18-20] have been employed to synthesise ZnO-based nanostructures. Among them, the precipitation method is one of the versatile processes used for synthesising various types of nanomaterials due to considerable advantages including simplicity, cost-effectiveness and high yield.

In this work, The synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles via co-precipitation method using zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide as starting precursors and effect of Cu doping on structural properties and the photocatalytic properties have been studied.

2 Experiments

Cu-doped ZnO nanopowders with various doping contents; x ($x = 0-0.10$) have been synthesised via co-precipitation method using zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as starting precursor sources of Zn and Cu, respectively. Preparation processes of Cu-doped ZnO nanoparticles are briefly described. Certain amount of zinc nitrate was dissolved in 100 ml deionised water to obtain 0.5 M precursor and copper (II) nitrate trihydrate was added according to designated doping concentration. NaOH solution was slowly added into the precursor under vigorous stirring until pH of the solution reached 12-13, leading to the precipitated product. After that, as-precipitated products were washed several times with deionised water and ethanol in the last step until its pH became to 7. These powders were dried in oven at 80°C for 6 h. Finally, the products were annealed at 550°C for 2 h in atmospheric

air to finally obtain the ZnO and Cu-doped ZnO nanoparticles. The structural properties of annealed Cu-doped ZnO nanoparticles were investigated by XRD (Burker, D8) using Cu-K α radiation, operated at 40 kV and 30 mA over a 2θ in the range of 20–80°. The diffraction patterns were recorded with a scanning rate 2°/min. The morphologies of nanoparticles were monitored by FESEM (Hitachi S-4700). The oxidation states of Cu and Zn of the samples were identified by XPS (Kratos analytical, AXIS ULTRA^{DL}) using AlK α with radiation at 1.4 keV and the valence state of Zn and Cu atoms were determined by XANES measured in the transmission mode at the beamline 5 of the Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand.

Their photocatalytic activities were investigated by the degradation of Rhodamine B (RhB) under xenon lamp illumination. 30 mg of Cu-doped ZnO nanoparticles was distributed in RhB. The solution was kept in darkness and stirred for 30 min to ensure the establishment of adsorption – desorption equilibrium between the RhB and the catalyst surface. The solution was irradiated with xenon light source of 450 W at room temperature. After illumination, 5 ml of RhB was withdrawn and immediately centrifuged at 4000 rpm to remove the catalyst. The photocatalytic degradation activity was interpreted by the absorbance intensity of RhB.

3 Results and discussion

The crystalline structure and phase purity of Cu-doped ZnO nanoparticles with Cu doping content of $x = 0, 0.02, 0.06, 0.08$ and 0.10 were characterised by XRD and the corresponding results are illustrated in Figure 1. All the diffraction peak positions at $2\theta = 31.73^\circ, 34.40^\circ, 36.21^\circ, 47.49^\circ, 56.52^\circ$ are nicely indexed to (100), (002), (101), (102) and (110) orientation planes, respectively, confirming the formation of the typical hexagonal wurtzite structure of ZnO according to the standard JCPDS card (No.76-0704). Moreover, the XRD patterns of the samples with $x = 0.06, 0.08$ and 0.10 exhibit the split of CuO phase [20]. This feature implies that, with low doping content, Cu ions may properly incorporate to Zn site without significant effect on the crystal structure of ZnO due to relatively close radius of Cu²⁺ (0.73 Å) to that value of Zn²⁺ (0.74 Å). However, increasing doping content beyond the critical value may result in the phase separation of CuO and ZnO. The average crystallite size of Cu-doped ZnO nanopowders can be calculated from the well-known Debye-Scherrer equation;

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

where D is average crystallite size, κ is the shape factor, λ is the wavelength of incident x-ray CuK α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), β is the full – width at the half maximum (FWHM) on 2θ scale and θ is the Bragg's diffraction angle. The average crystallite size of the particles is found to be 17–40 nm. In addition, the lattice constant for hexagonal wurtzite ZnO nanopowders are estimated from following equation;

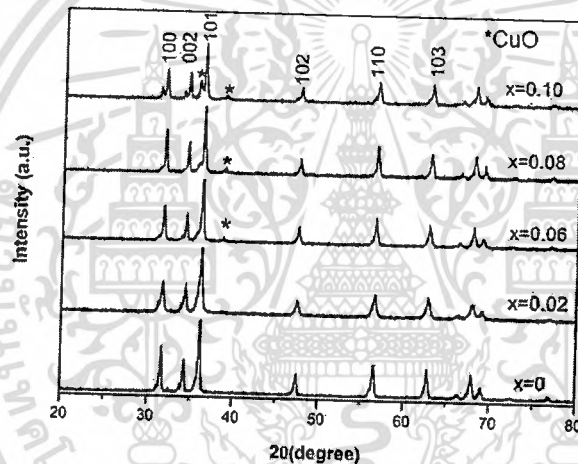
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3(h^2 + hk + k^2/a^2)} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

where a and b are the lattice constant, h , k and l are the miller indices and d is the interplanar spacing which can be calculated from Bragg's law;

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3)$$

The calculated crystallite size and the lattice parameters are summarised in Table 1. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to investigate the morphology, shape and size of the samples. Figure 2 shows the images of Cu-doped ZnO nanoparticles with $x = 0, 0.02, 0.06, 0.08$ that possess good homogeneity and uniform distribution in their sizes. The morphologies of Cu-doped ZnO nanopowders were found to be in short rod-like, spheroid-like and rice grain-like structure with average grain size of less than 100 nm depending on Cu doping content.

Figure 1 X-ray diffraction patterns Cu-doped ZnO nanoparticles annealed at 550°C ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.08$ and 0.10)



The FTIR spectra of Cu-doped ZnO nanoparticles with different Cu doping contents recorded in the range 400–4000 cm^{-1} are exhibited in Figure 3. The spectra of all samples show identical features without strange extra band indicating the good formation of metal oxide material. The highly intense absorption peaks around 440 cm^{-1} for the pure ZnO ($x = 0$) is attributed to the stretching mode of Zn-O [13,21]. As the Cu content increases, it is noticeable that the position of distinct absorption band slightly shifts, reflecting the change in bond length caused by the incorporation of Cu ion in Zn-O lattice. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) spectrum was employed to characterise the oxidation state of Cu-doped ZnO. The survey XPS spectrum of the nanoparticle with $x = 0.08$ is illustrated in Figure 4(a). All indexed peaks are attributed to C, O, Cu and Zn, indicating the existence of relevant elements. For Zn 2p XPS spectra shown in Figure 4(b), the two main peaks detected at the binding energy position of 1021.1 eV and 1044.2 eV correspond to the Zn 2p_{3/2} and Zn 2p_{1/2} respectively, demonstrating the existence of Zn²⁺ [14]. Figure 4(c) shows the Cu 2p core-level XPS spectra of Cu-doped ZnO nanoparticle. The Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} spectra are observed at binding energy of 932.1 eV and 951.9 eV, respectively, confirming the existence of Cu in the ZnO nanoparticle. The peak with binding energy of 932.1 is typically assigned to Cu²⁺ [22].

In order to determine the oxidation states of Cu ions in Cu-doped ZnO powders, X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectrum of Cu-doped ZnO powders was measured at Cu *K*-absorption edge at room temperature and the corresponding result is presented in Figure 5. Moreover, XANES spectra of Cu₂O (purple line) and CuO (green line) are shown in Figure 5 for comparison, which are composed of Cu¹⁺ and Cu²⁺, respectively. It is noticed that the threshold energy edge of each material is distinctly different. The threshold energy of Cu-doped ZnO powders is higher than Cu₂O but close to the CuO XANES spectra. This result indicates that the oxidation state of Cu ions in the crystal structure for this Cu-doped ZnO powders is 2+.

Figure 2 Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images of Cu-doped ZnO nanoparticles with (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.06$, (d) $x = 0.08$ annealed at 550°C

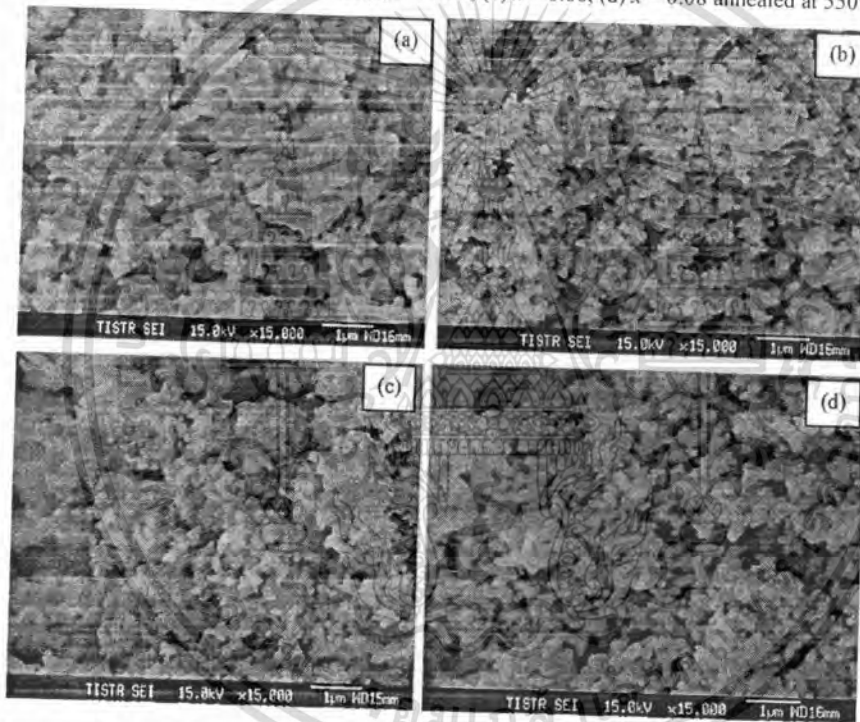


Table 1 The crystallite size, lattice parameters and band gap energy of Cu-doped ZnO nanoparticles annealed at 550°C

Copper content (wt%)	Crystalline size (nm)	Lattice constant		Band gap energy (eV)
		$a=b$ (Å)	c (Å)	
0	28.83	2.8197	5.2152	3.25
2	18.91	2.8201	5.5139	3.20
6	31.89	2.8165	5.2099	3.15
8	40.03	2.8129	5.2035	3.25
10	36.10	2.8147	5.2061	3.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 3 FT-IR spectra of Cu-doped ZnO ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$) nanoparticles annealed at 550°C

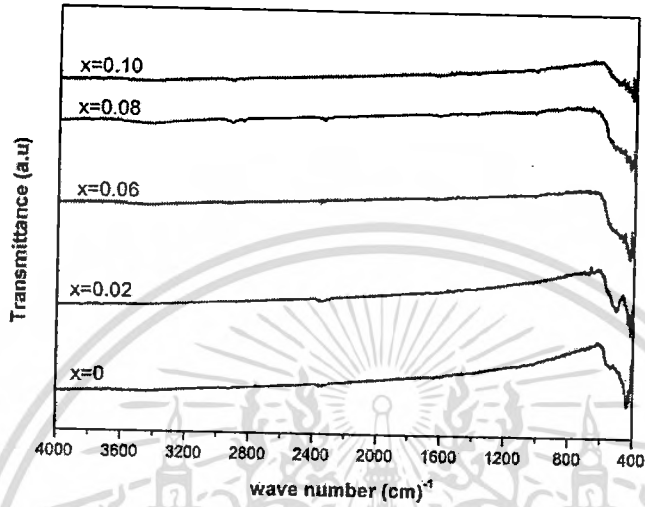
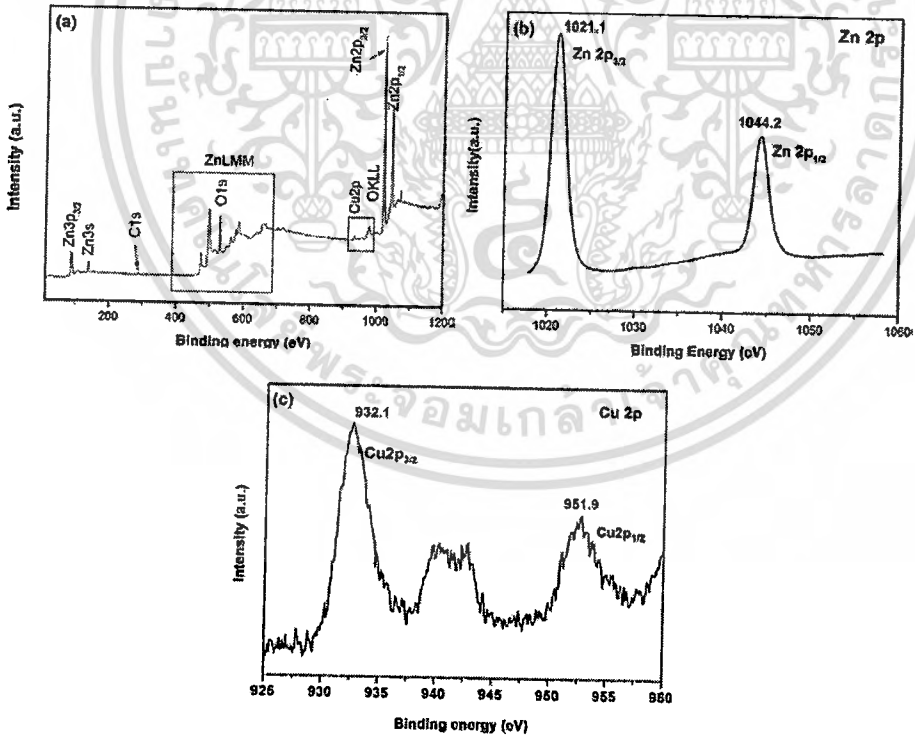


Figure 4 Typical XPS spectrum of Cu-doped ZnO nanoparticles annealed at 550°C ($x = 0.08$) (a) survey spectra (b) Zn 2p spectra and (c) Cu 2p spectra



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 5 The XANES spectrum of Cu *K*-edge of Cu-doped ZnO ($x = 0.02, 0.06, 0.10$) nanoparticles and reference standard materials (CuO and Cu₂O) (see online version for colours)

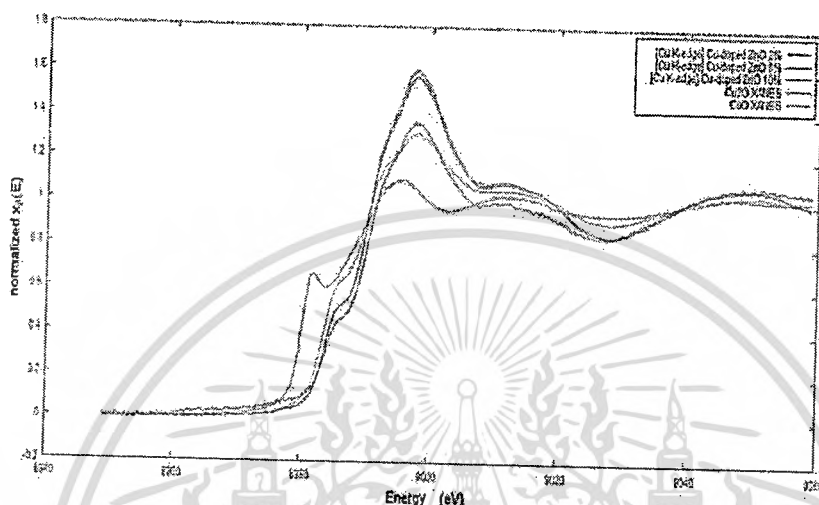


Figure 6 illustrates UV-visible absorption spectra of Cu-doped ZnO with various Cu doping compositions in range of 300–600 nm. The absorption peak position of the samples for $x = 0, 0.02, 0.06, 0.08$ and 0.10 were found to be at 367, 380, 383, 379 and 378 nm, respectively. The absorption peak position of the sample noticeably increases as Cu doping concentration increases, implying the decrease in optical band gap of ZnO with the increase in Cu doping content. Furthermore, the absorption spectra of the doped sample exhibit increase in its absorption intensity and extension into longer wavelength. It is suggested that, by doping ZnO with Cu, its optical absorption can be enhanced. The band gap energies of Cu-doped ZnO nanopowders with $x = 0, 0.02, 0.06$, and 0.10 were calculated by extrapolating the straight line portion from $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ as shown in Figure 7(a)–(d). The band gap energy values of all the samples are presented in Table 1. ZnO is generally an n-type semiconductor with a wide band gap of 3.37 eV, corresponding to a wavelength about 370 nm in UV region. The band gap energy of sample decreases as Cu doping concentration increases up to $x = 0.06$ due to the good substitution of Cu ions in the ZnO lattice. This substitution may create the defect sites and corresponding band tail adjacent to the valence band that can significantly reduce its effective band gap [12]. Further increasing of Cu content to $x = 0.08$ and 0.10 results in the increase of band gap energy. This behaviour may originate from the fact that, at high doping content beyond specific value, Cu²⁺ may readily react with oxygen to form CuO phase instead of interstitial or substitutional replacement at Zn⁺ site in ZnO and consequently initiate the phase separation of CuO and ZnO. It is also suggested that, its optical absorption in UV-visible region can be enhanced by certain Cu doping in ZnO. Photodegradation of dye under visible irradiation was performed for proving the functionality of Cu-doped ZnO nanopowders. The photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanopowders for RhB degradation is complied with pseudo first order kinetic model given by;

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad (4)$$

Figure 6 UV-Visible absorption spectra of Cu-doped ZnO ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$) nanoparticles annealed at 550°C

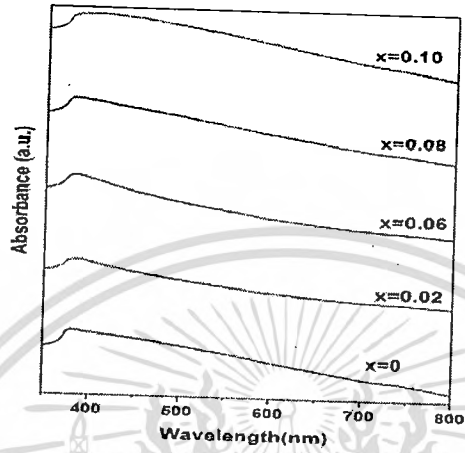
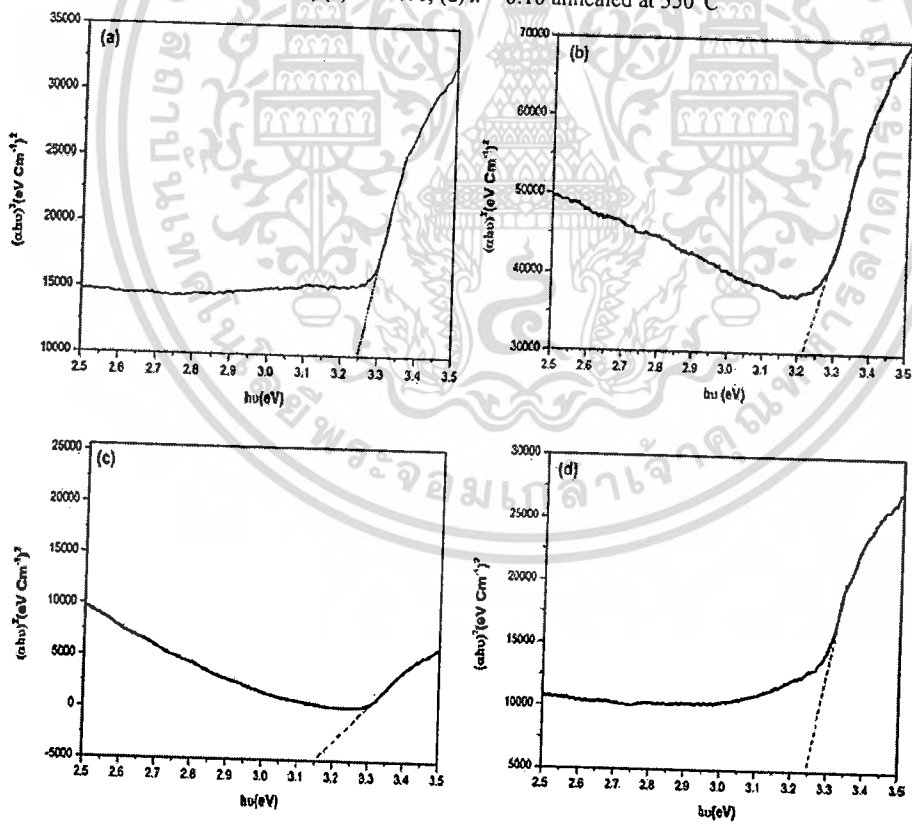


Figure 7 The $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ curves for the energy band gap of Cu-doped ZnO nanoparticles with (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.06$, (d) $x = 0.10$ annealed at 550°C

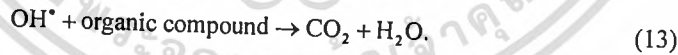


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The kinetic rate can be calculated by following relation [23]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt, \quad (5)$$

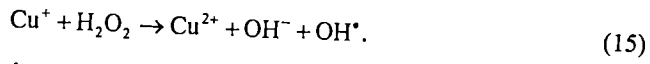
where k is the rate constant (min^{-1}), C_0 and C are RhB concentration at initial time ($t = 0$) and after illumination time ($t = t$), respectively. Corresponding rate constant; k which is an indication of the activity of the photocatalyst can be typically evaluated from the slope of the plot of $\ln(C_0/C)$ vs. time. The photocatalytic degradation of RhB by Cu-doped ZnO nanoparticles is illustrated in Figure 8. The rate constant of each sample is 0.0152, 0.0166, 0.0211, 0.0267, 0.0258 and 0.0257 min^{-1} corresponding to Cu-doped ZnO nanopowders with $x = 0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$, respectively. The k value of Cu-doped ZnO photocatalyst increases with an increase of Cu content reaching optimised value at $x = 0.06$. Under xenon illumination, the photocatalytic mechanism of ZnO photocatalyst is initiated by the absorption of photon with energy equal to or greater than its energy gap, resulting in the generation of electron-hole pairs. Hydroxyl ion and water molecule are oxidised to hydroxyl radical (OH^\bullet) by photogenerated hole (h^+) while photogenerated electrons (e^-) interact with oxygen (O_2) to generate super oxide anion O_2^- and superhydroxyl radical (2OH^\bullet). This photocatalytic reaction of ZnO can be summarised in following equations [6,23];



Regarding to these reactions, the hydroxyl radical and active oxygen species are the key functional groups for RhB degradation. Therefore, the ability of ZnO photocatalyst in photocatalytic degradation depends on the amount of hydroxyl radical and superoxygen groups. However, the photo-generated charges (e^- and h^+) can recombine in a few nanoseconds resulting to heat explained by following equation;



This recombination is a major drawback in photocatalyst performance. The separation of electron-hole pairs is proposed for enhancing the amount of hydroxyl radical in the system relating to the continuous mechanism of RhB photodegradation as shown in Figure 9. The ability of incorporated Cu for enhancement of photocatalytic degradation is suggested by the following mechanism [24];



From the results, it is observable that the photodegradation efficiency noticeably increases with increasing Cu concentration up to $x = 0.06$ and decreases thereafter. The decrease of the photocatalytic efficiency for the sample with higher doping content of Cu than specific value may be attributed to the decreasing ratio of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ in ZnO [23] or the phase separation of CuO caused by over doping.

Figure 8 The kinetics of the degradation of RhB using Cu-doped ZnO nanoparticle with $x = 0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$ annealed at 550°C

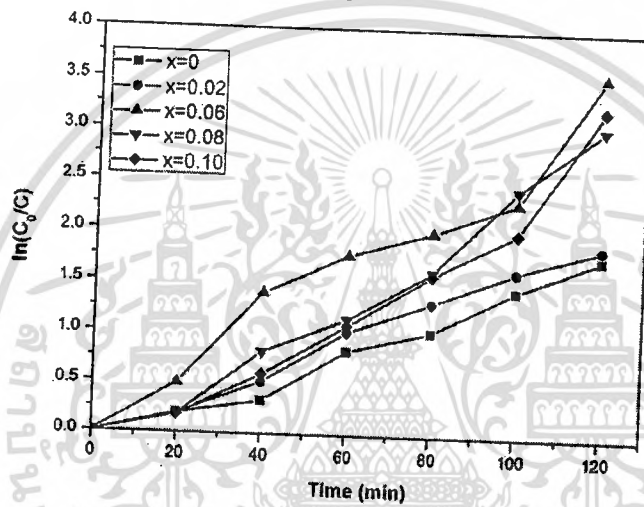
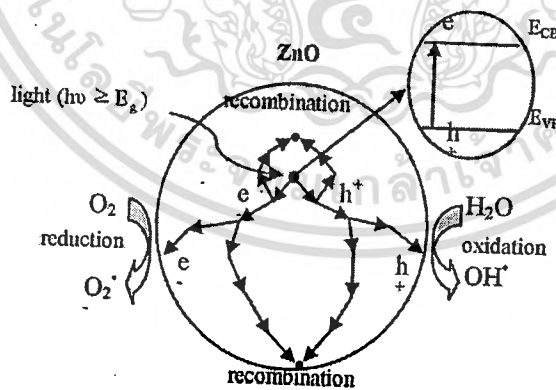


Figure 9 The schematic diagram of possible route of generated electron-hole pair over the surface of ZnO nanoparticles



4 Conclusion

In summary, Cu-doped ZnO nanoparticles ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$) have been successfully prepared by co-precipitation method in combination with annealing process.

The XRD results confirmed that the crystal structure of Cu-doped ZnO nanoparticles is hexagonal wurtzite structure. The appearance of additional peaks assigned to CuO phase is observed in the doped samples with higher Cu doping level. The difference in shape and size of the doped samples are observed depending on the variation of Cu doping composition. XPS and XANES results indicate the existence and chemical state of C, O, Cu and Zn and affirm the oxidation state of Cu doped into ZnO. The band gap energy of ZnO nanoparticles can be lowered by the incorporation of Cu up to certain doping level. Cu doping can also heighten the optical absorptivity of ZnO, leading to the enhancement in solar energy harvestment. The photodegradation of aqueous RhB using as-prepared Cu-doped ZnO nanoparticles was conducted and the results indicated that specific doping content of Cu into ZnO can significant improve the catalytic performance of ZnO due to the enhancement of photogenerated charge separation and increment of active radicals responsible for the dye degradation.

Acknowledgements

N. Thaweesaeng would like to thank Nakhon Ratchasima Rajabhat University for scholarship funding support. This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank SLRI for XANES measurement.

References

- 1 Ferreira, R.S., Davis, J.R., Lee, Y., Lu, P. and Hsu, W.P.J. (2011) 'Effect of device architecture on hybrid zinc oxide nanoparticle: poly (3-hexylthiophene) blend solar cell performance and stability', *Org. Electron.*, Vol. 12, pp.1258–1263.
- 2 Wang, L., Kang, Y., Liu, X., Zhang, S., Huang, W. and Wang, S. (2012) 'ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection', *Sens. Actuators, B*, Vol. 162, pp.237–243.
- 3 Calestania, D., Zhaa, M., Moscaa, R., Zappettinia, A., Carottab, M.C., Di Nataleb, V. and Zanottia, L. (2010) 'Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors', *Sens. Actuators, B*, Vol. 144, pp.472–478.
- 4 Jun, J.H., Seong, H., Cho, K., Moon, B.M. and Kim, S. (2009) 'Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles', *Ceram. Int.*, Vol. 35, pp.2797–2801.
- 5 Ardakani, G.A., Pazoki, M., Mahdavi, M.S., Bahrapour, R.A. and Taghavinia, N. (2012) 'Ultraviolet photodetectors based on ZnO sheets: the effect of sheet size on photoresponse properties', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, pp.5405–5411.
- 6 Rahman, I.Q., Ahmad, M., Misra, K.S. and Lohmi, M. (2013) 'Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles', *Mater. Lett.*, Vol. 91, pp.170–174.
- 7 Hsua, L.C., Chenb, C.K., Tsaic, Y.T. and Hsuehd, J.T. (2013) 'Fabrication of gas sensor based on p-type ZnO nanoparticles and n-type ZnO nanowires', *Sens. Actuators, B*, Vol.182, pp.190–196.
- 8 Rai, P., Raj,S., Ko, K.J., Park, K.K. and Yu, Y.T. (2013) 'Synthesis of flower-like ZnO microstructures for gas sensor applications', *Sens. Actuators, B*, Vol. 178, pp.107–112.
- 9 Yuvara, D. and Narasimha Rao, K. (2009) 'Selective growth of ZnO nanoneedles by thermal Oxidation of Zn microstructures', *Mat. Sci. Eng. B*, Vol. 164, pp.195–199.

- 10 Faraga, A.A.M., Cavas, M., Yakuphanoglu, F. and Amanullah, F.M. (2011) 'Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique', *J. Alloys Compd.*, Vol. 509, pp.7900-7908.
- 11 Manjula, G.N., Nirmala, M., Rekh, K. and Anukaliani, A. (2011) 'Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles', *Mater. Lett.*, Vol. 65, pp.1797-1800.
- 12 Ullah, R. and Dutta, J. (2008) 'Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticle' *J. Hazard. Mater.*, Vol. 156, pp.194-200.
- 13 Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T. and Sharma, R. (2012) 'Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties', *Physica B*, Vol. 407, pp.1223-1226.
- 14 Liu, H., Yang, J., Hua, Z., Zhang, Y., Yang, L., Xiao, L. and Xie, Z. (2010) 'The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel Method' *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, pp.4162-4165.
- 15 Gao, D.Q., Xue, D.S., Xu, Y., Yan, Z.J. and Zhang, Z.H. (2009) 'Synthesis and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanowire arrays', *Electrochim. Acta*, Vol. 54, pp.2392-2395.
- 16 Fu, M., Li, Y., Wu, S., Lu, P., Lin, J. and Dong, F. (2011) 'Sol-gel preparation and enhanced Photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, pp.1587-1591.
- 17 Gonga, H., Hua, J.Q., Wang, J.H., Onga, C.H. and Zhu, F.R. (2006) 'Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO', *Sens. Actuators, B*, Vol. 115, pp.247-251.
- 18 Reddy, A.J., Kokila, M.K., Nagabhushanac, H., Rao, J.L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B.M. and Chakradhar, R.P.S. (2011) 'Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders', *Spectrochimica Acta A*, Vol. 81, pp.53-58.
- 19 Wu, C., Shen, L., Yu, H., Zhang, Y.-C. and Huang, Q. (2012) 'Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity', *Mater. Lett.*, Vol. 74, pp.236-238.
- 20 Vidyasagar, C.C., Arthoba Naik, Y., Venkatesh, T.G. and Viswanatha, R. (2011) 'Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu-ZnO, Cu-CdO and CuO nanoparticles', *Powder Technol.*, Vol. 214, pp.337-343.
- 21 Muthukumar, S. and Gopalakrishnan, R. (2012) 'Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method', *Opt. Mater.*, Vol. 34, pp.1946-1953.
- 22 Suna, W., Li, J., Mele, G., Zhang, Z. and Zhang, F. (2013) 'Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by surface modification of ZnO with copper (II) porphyrin under both UV-vis and visible light irradiation', *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 366, pp.84-91.
- 23 Jongnavakit, P., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S. and Ndiegec, N. (2012) 'Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, pp.8192-8198.
- 24 Carvalho, W.P.H., Batista, P.L.A., Hammer, P. and Ramalho, C.T. (2010) 'Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-Cu thin films: Theoretical and experimental study', *J. Hazard. Mater.*, Vol. 184, pp.273-280.



10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering
(EMSES2012)

Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors

Kankanit Phiwdang^{a*}, Sineenart Suphankij^a, Wanichaya Mekprasart^{a,b} and
Wisanu Pecharapa^{a,b}

^aCollege of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand
^bThEP Center, CHE, 328 Siayuihtaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

Abstract

CuO nanoparticles were synthesized by precipitation method using different precursors as copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) and copper chloride (CuCl_2) with post-heating comparing between as-synthesized and after calcinations. Relevant properties of as-synthesized nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Overall results suggest that the formation of CuO nanostructures with different shape, size and morphology can be achieved using different precursors via this process. The improvement in their crystallinity and purification can be further attained by post calcinations process.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Selection and peer-review under responsibility of COE of Sustainable Energy System, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT)

Keywords: copper oxide, precipitation methods, nanoparticles

* Corresponding author. Tel.: +66-23298000 ext 3117; fax: +66-23298265
E-mail address: kpewisan@gmail.com

1. Introduction

Copper oxide (CuO) is one of potential p-type semiconductors and gains considerable attentions due to its excellent optical, electrical, physical, and magnetic properties. CuO with narrow band gap of 1.2 eV is extensively used in various applications such as catalysis [1], solar energy conversion [2], gas sensor [3] and field emission [4]. However, these novel properties can be improved by synthesis in CuO nanostructures that shown excellent performance comparing to bulk counterpart. Different nanostructures of CuO are synthesized in form of nanowire, nanorod, nanoneedle, nano-flower and nanoparticle. In the past decades, various methods have been proposed to produce CuO nanoparticles with different sizes and shapes such as thermal oxidation [5], sonochemical [6], combustion [7] and quick-precipitation [8-9]. Among these processes, precipitation method is a facile way which attracts considerable interest in industries because of low energy and temperature, inexpensive and cost-effective approach for large scale production and good yield.

In the present work, the main objective is to investigate the effect of starting precursors on structural properties of CuO nanostructures synthesized via precipitation method and annealing process. Copper nitrate and copper chloride was chosen as starting precursors. The as-prepared precipitates were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

2. Experimental

CuO nanostructures were synthesized by precipitation method using copper chloride (CuCl₂) and copper nitrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O). First, each precursor was dissolved in 100 ml deionized water to form 0.1 M concentration. NaOH solution (0.1 M) was slowly dropped under vigorous stirring until pH reached to 14. Black precipitates were obtained and repeatedly washed by deionized water and absolute ethanol for several times till pH reached 7. Subsequently, the washed precipitates were dried at 80 °C for 16 h. Finally, the precursors were calcined at 500 °C for 4 h. investigated by X-Ray Diffractometry (XRD). The morphology was monitored by scanning electron microscope (SEM). Chemical properties were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy.

3. Results and Discussion

The XRD patterns of as-synthesized and calcined CuO nanoparticles using different precursors are shown in Figure 1. XRD peaks confirm that the formation of CuO from each precursor was in monoclinic phase. The characteristic peaks located at $2\theta = 32.58^\circ$, 35.47° , 38.97° and 48.74° are assigned to (110), (002), (200) and ($\bar{2}02$) plane orientation of CuO (JCPDS 80-1268). For Cu(NO₃)₂ material, the basic crystals with 4 main peaks of CuO in as-synthesized sample were obviously occurred. After calcination, the increase of intensity peak was obtained and XRD pattern is still identical to as-prepared precipitate pattern. This result indicates that the crystallinity of CuO was enhanced by sufficient nucleation energy from thermal treatment. For CuCl₂ material, the basic crystal of as-synthesized CuO was indistinctly appeared but the presence of CuO peaks was stronger occurred after calcinations process. XRD results suggest that the formation of CuO can be obtained by co-precipitation method. Good crystallinity of CuO is received by Cu(NO₃)₂, comparing to CuCl₂ precursor and the increase of crystallinity and its size can be effectively achieved after annealing treatment.

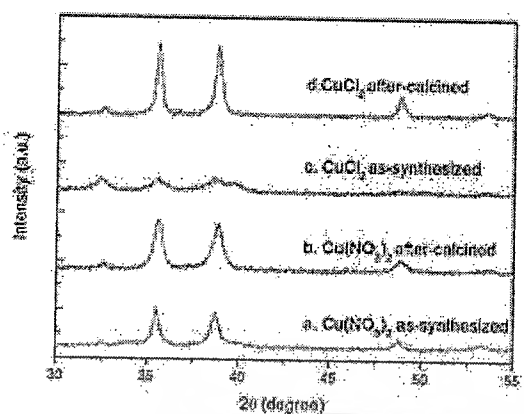


Fig.1. XRD patterns of CuO nanoparticles prepared from (a) Cu(NO₃)₂ as-synthesized, (b) Cu(NO₃)₂ after calcinations, (c) CuCl₂ as-synthesized and (d) CuCl₂ after calcinations.

Meanwhile after-calcined sample started from CuCl₂ has a noticeable peak at 525 and 584 cm⁻¹ which are attributable to Cu–O stretching modes. All of samples have the absorption peaks in range of 1380-1640 cm⁻¹ that may be assigned to O–H bending vibrations combined with copper atoms [11]. Thus, FTIR result suggests that the formation of copper oxide compound is obtained after annealing process in this method accompanying the presence of Cu–O bonds corresponding to Cu–O stretching modes.

Figure 3(a-d) are SEM images illustrating the morphologies of CuO-nanoparticles prepared with different precursors via the precipitation method. As-prepared CuO precipitations using either Cu(NO₃)₂ or CuCl₂ are in good dispersion and found to be short nanorod-like structure. After calcinations at 500 °C, product of Cu(NO₃)₂ tends to agglomerate with increasing rod size meanwhile spherical particles and clustered form were clearly occurred in the product prepared from CuCl₂ precursor.

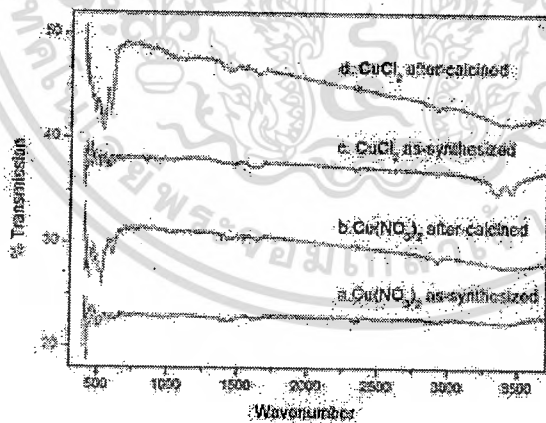
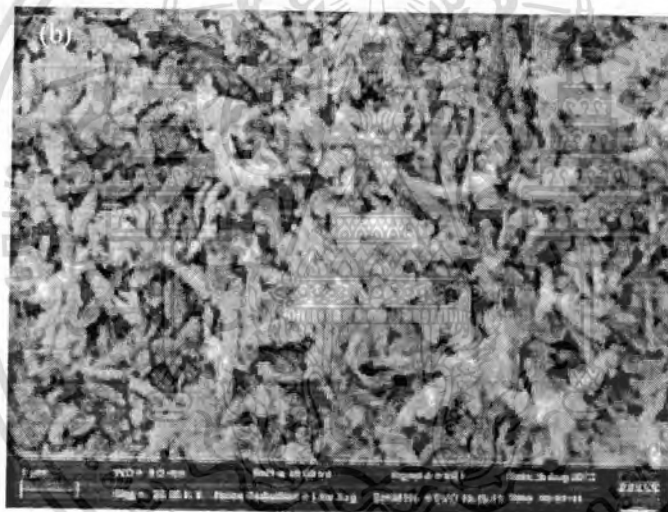
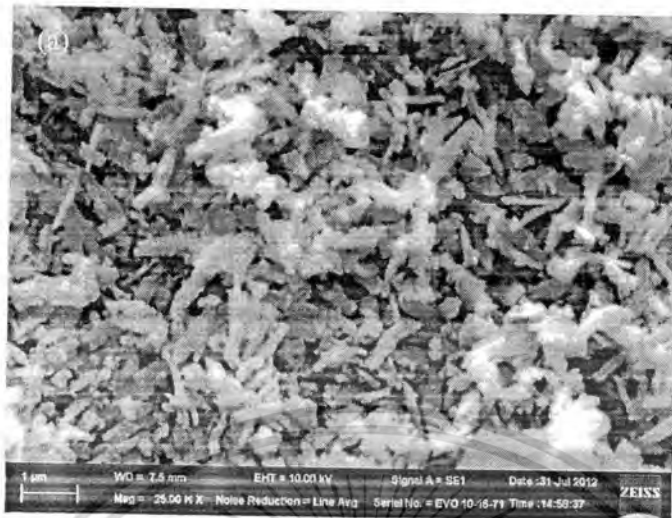


Fig.2. FTIR spectra for the (a). Cu(NO₃)₂ as-synthesized, (b). Cu(NO₃)₂ after calcinations, (c). CuCl₂ as-synthesized and (d). CuCl₂ after calcinations



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

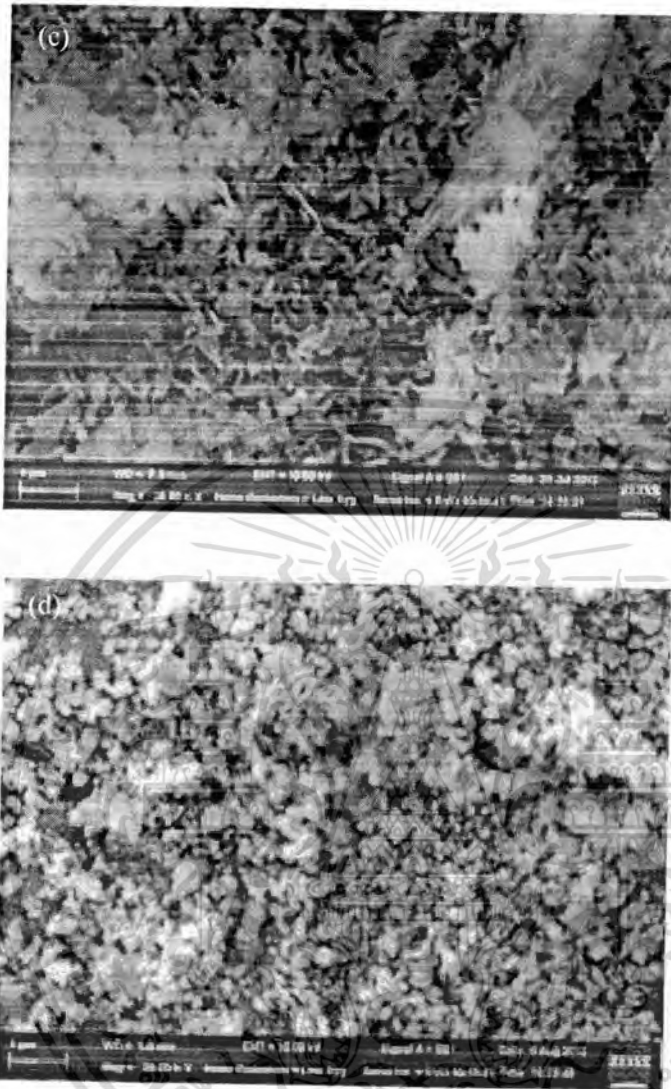


Fig.3 SEM images of CuO nanoparticles prepared from (a) as-synthesized $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (b) after calcinations $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (c) as-synthesized CuCl_2 and (d) after calcinations CuCl_2

4. Conclusions

In summary, CuO nanostructures were successfully synthesized by precipitation method using different precursors including copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) and copper chloride (CuCl_2) with post-heating treatment. XRD and FTIR results suggest that the better formation of CuO nanostructures can be attained by single-step precipitation of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ precursor without annealing treatment. Calcinations process can effectively remove residue and lead to the better crystallization of CuO. Furthermore, it is notified that different precursors used in the precipitation process has strong influence on shape, size and morphology of CuO nanostructures.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acknowledgements

This work has been financially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This work has been also partially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT).

References

- [1] Jianliang C Yan, W Tianyi, Ma Yuping Liu, Zhongyong Yuan. Synthesis of porous hematite nanorods loaded with CuO nanocrystals as catalysts for CO oxidation. *J Nat Gas Chem* 2011;20: 669-676.
- [2] Jess K, Nicolas G, Richard R, Eric Miller. Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion. *Sol Energ Mat Sol C* 2009; 94:12-16.
- [3] Yang Z, Xiuli He, Jianping L, Huigang Z, Xiaoguang G. Gas-sensing properties of hollow and hierarchical copper oxide microspheres. *Sensor*2007;128:293–298.
- [4] Bohr R H, Chun S Y, Dau C W, Tan J T, Sung J. Field emission studies of amorphous carbon deposited on copper nanowires grown by cathodic arc plasma deposition. *New Carbon Mater* 2009; 24:97-101.
- [5] Manmeet K, Muthea K P, Despandeb S K, Shipra Ch, Singhd J B, Neetika V, Gupta S K, Yakhmi J V. Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper. *J Cryst Growth* 2011;289:670-675.
- [6] Narongdet W, Piyanut C, Naratip V, Wisanu P. Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles. *Energy Procedia* 2011;29:404-409.
- [7] Yamukyan M H, Manukyan K V, Kharatyan S L. Copper oxide reduction by combined reducers under the combustion mode. *Chem* 2008;137:636–642.
- [8] J Zhu, D Li, H Chen, X Yang, L Lu, X Wang. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Mater Lett* 2004;58:3324-3327.
- [9] Rujun W, Zhenye M, Zhenggui G, Yan Y. Preparation and characterization of CuO nanoparticles with different morphology through a simple quick-precipitation method in DMAC–water mixed solvent. *J Alloy Compd* 2010;504:45–49.
- [10] Banjong B, Rattanai B, Zongporn J, Naratip V. Grass blade-like microparticle MnPO₄·H₂O prepared by a simple precipitation at room temperature. *Power Techno* 2010;203:310–314.
- [11] Dubal D P, Dhawale D S, Salunkhe R R, Jamdade V S, Lokhande C D. Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application. *J Alloy Compd* 2010;492:26–30.



10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering
(EMSES2012)

Structure Properties of As-synthesized Cu-doped ZnO Nanopowder Synthesized by Co-precipitation Method

Napaporn Thaweesaeng^{a*}, Sineenart Supankit^b, Wicharn Techidheera^a, and Wisanu Pecharapa^{b,c}

^a*School of Applied Physics, Faculty of Science King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand*

^b*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

^c*ThEP Center, CHE, 328 Siayuthlaya Rd., Bangkok 10400, Thailand*

Abstract

pure ZnO and Cu - doped ZnO nanopowders (1, 2, 3, 4 and 5 wt% Cu) were synthesized by co-precipitation method without further post-heat treatment. The as-synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy. The XRD results represented as-synthesized Cu-doped ZnO nanopowders in hexagonal wurtzite structure and SEM images demonstrated the shape and size of as-prepared samples. In addition, Raman spectra confirm space group of ZnO. All results indicated significant influence of Cu doping on relevant structural properties of ZnO.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Selection and peer-review under responsibility of COE of Sustainable Energy System, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT)

Keywords : Cu-doped ZnO nanopowder ; Co-precipitation method.

* Corresponding author. Tel.: +66-23298000 ext. 3117 ; fax: +66-23298265
E-mail address: kpewisan@gmail.com

1. Introduction

ZnO is an n-type semiconductor with wide energy band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60 meV. ZnO oxide is one of most-widely used and versatile metal oxide semiconductor materials because of its fascinating optical, chemical, physical, and electrical properties. Due to these properties, ZnO is recognized as highly potential candidate for electronic and optoelectronic applications. Meanwhile, there have been several reports focused on the effort to adjust the properties of ZnO by doping with transition metal such as Al [1], Co [2], Ni [3], Cu [4-5]. Among promising dopants, Cu is known as preferable dopant due to its advanced attributes such as low toxicity and source abundance. Recently, Cu-doped ZnO has shown significant improvement in relevant properties such as electrical, magnetic, photocatalytic performance and gas sensing [4-7].

In this work, The syntheses of Cu-doped ZnO nanopowders using co-precipitation method using zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide as starting precursors. The properties of as-synthesized Cu-doped ZnO nanopowders were thoroughly investigated by XRD, SEM and Raman spectroscopy.

2. Experimental

Nanopowders of Cu-doped ZnO with 0, 1, 2, 3, 4 and 5 wt% Cu, have been synthesized via co-precipitation method using zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide (NaOH) as starting materials. For preparation of Cu-doped ZnO nanopowder, 0.5 M of zinc nitrate was dissolved in 100 ml deionized water and certain amount copper (II) nitrate trihydrate was added according to doping condition in solution. NaOH solution was slowly added into the precursor under vigorous stirring until pH of the solution reached to 14, leading to the precipitated product. After that, as-precipitated products were washed several times with deionized water and ethanol in the last step until they became neutral. Finally, the products were dried in oven at 80°C for 6 h.

3. Result and Discussion

Figure 1 shows typical XRD patterns of the as-synthesized undoped and Cu-doped ZnO with varying concentration of copper. The peak positions of all samples correspond to ZnO according to the standard JCPDS card and is indexed as the hexagonal wurtzite. As seen in XRD patterns, the appearance of additional CuO peak is observed in the doped samples with 4% and 5% Cu doping content. The peak are negligibly very small, indicating ignorable change in ZnO crystal structure with Cu additive and the mixture phase of ZnO and CuO at high Cu doping content.

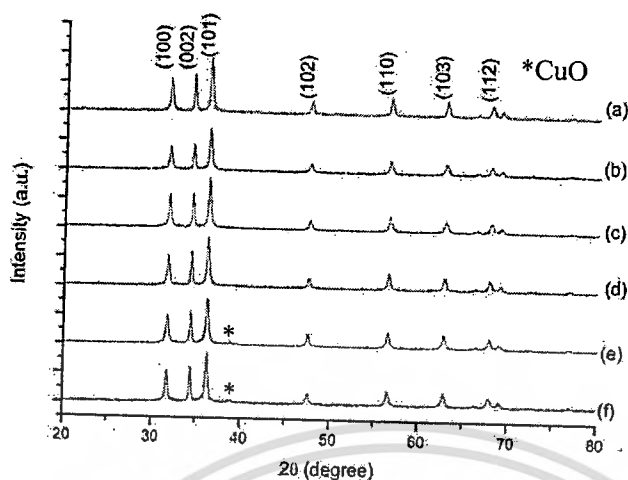


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as-synthesized ZnO nanopowder doped with (a) 0 wt% Cu, (b) 1 wt% Cu, (c) 2 wt% Cu, (d) 3 wt% Cu, (e) 4 wt% Cu, (f) 5 wt% Cu

Based on XRD results, the average crystallite size (D) can be calculated from the most intense diffraction peak (101) using well-known Debye-Scherrer's equation;

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

where D is the average crystallite size, κ is the shape factor, λ is the wavelength of incident x-ray beam, β is the full - width at the half maximum (FWHM) in radius on 2θ scale and θ is the Bragg's diffraction angle. The average crystallite sizes was found to be about 25-27 nm. The lattice constant for hexagonal wurtzite ZnO nanopowders are estimated from equation ;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3(h^2 + hk + k^2/a^2)} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

where a and b are the lattice constant, h , k and l are the miller indices and d is the interplanar spacing. Note that, the interplanar spacing can be calculated from Bragg's law ;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

In addition, the micro-strain (ε) of samples are calculated by the following equation ;

$$\text{Micro-strain } (\varepsilon) = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4)$$

where ε is The micro-strain, β is the full – width at the half maximum (FWHM) in radius on 2θ scale and θ is the Bragg's diffraction angle. The micro-strain are found to be 0.0126-0.3145. The crystalline size, lattice parameter and the micro - strain are presented in Table 1. Figure 2 illustrates the morphologies of the as-synthesized undoped and Cu-doped ZnO nanopowders (a) 0 wt%, (b) 1 wt% , (c) 2 wt% Cu, (d) 3 wt%, (e) 4 wt% , (f) 5 wt% respectively were examined with SEM. The typical morphologies of sample in all concentration of Cu-doped are found to be in cluster form of hierarchical structure with sharp tip or needle-like structure. The average size of the particles monitored by SEM is less than 100 nm, that is in good accordance with XRD result. All SEM results suggest that shape and size of ZnO nanostructures prepared by co-precipitation method highly depend on Cu additive.

Fig. 3 displays the Raman spectra of as-synthesized ZnO. The significant peak of the E_2 (High) mode at 436 cm^{-1} represents Wurtzite hexagonal structure of ZnO. Another observable spectra positioned at 330, 380, 578 cm^{-1} are attributable to E_{2H} - E_{2L} , $A_1(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO})$ modes, respectively. Figure 4. Shows Raman shift of as-synthesized Cu - doped ZnO nanopowder with varying concentration of copper. For all doped samples, the main peak of the E_2 (High) mode at around 427 cm^{-1} and another spectra positioned at 318, 561 cm^{-1} are attributable to E_{2H} - E_{2L} and $A_1(\text{LO})$ modes, respectively. It is observed as the Cu doping concentration increases, intensities of spectra decrease and the $A_1(\text{TO})$ mode was vanished, suggesting the deterioration of ZnO bonding changing upon the Cu doping. Note that, TO is transverse optical phonon and LO is longitudinal optical phonon. A_1 and E_1 modes are polar phonon mode and split into TO and LO and both A_1 and E_1 modes are Raman and IR active modes. The E_2 mode is a non-polar phonon and active with Raman only, meanwhile B_1 mode is Raman and IR inactive mode[8].

Table 1. The crystalline size, lattice parameter and the micro – strain of as-synthesized Cu – doped ZnO nanopowder

Copper content (wt%)	Crystalline size(nm)	Lattice constant		Micro-strain
		a=b (Å)	c (Å)	
0	27.8096	2.8136	5.2040	0.00126
1	24.8495	2.8131	5.2042	0.00133
2	25.5704	2.8096	5.1972	0.00134
3	25.8490	2.8137	5.2039	0.00133
4	25.4491	2.8128	5.2030	0.00145
5	25.7474	2.8111	5.1991	0.00137

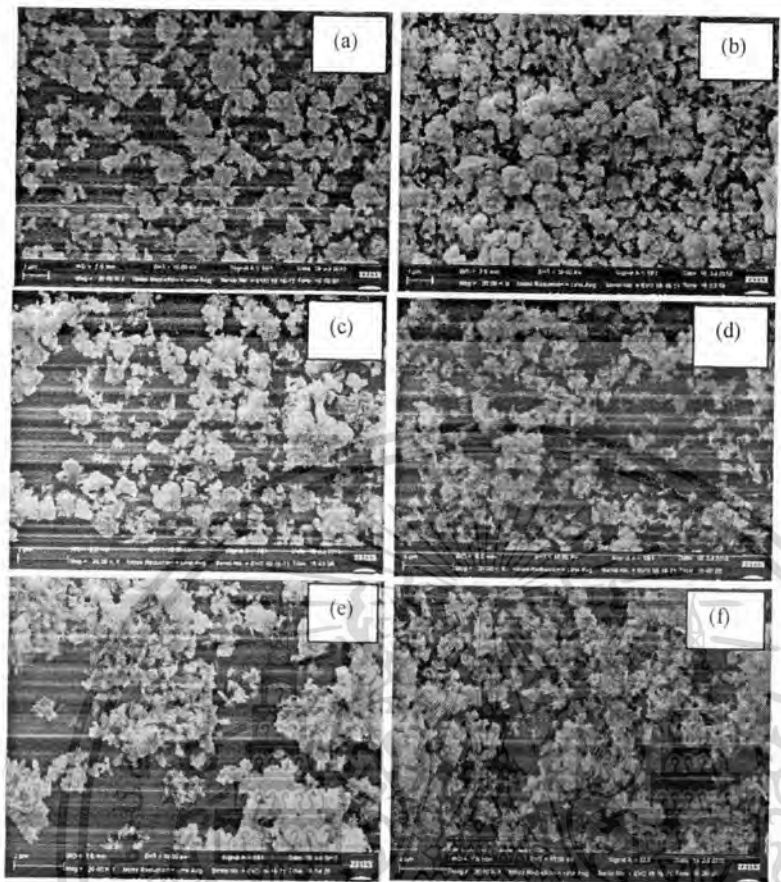


Fig. 2. SEM images of the as-synthesized ZnO nanopowder doped with (a) 0 wt% Cu, (b) 1 wt% Cu, (c) 2 wt% Cu, (d) 3 wt% Cu, (e) 4 wt% Cu, (f) 5 wt% Cu

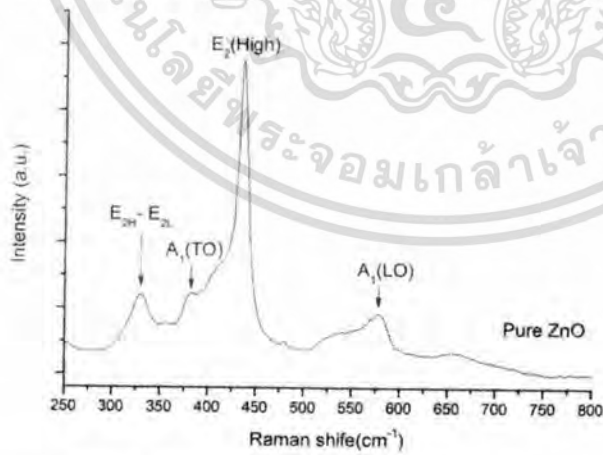


Fig. 3. Room-temperature Raman shift of as-synthesize ZnO nanopowder

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

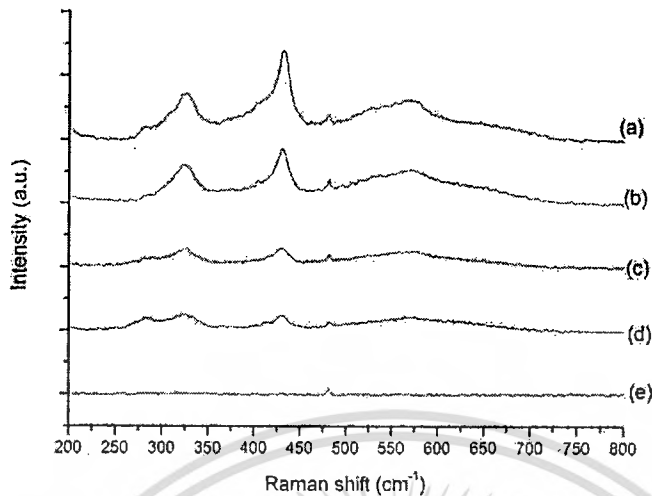


Fig. 4 Raman shift of as-synthesize Cu - doped ZnO nanopowder with (a) 1 wt% , (b) 2 wt%, (c) 3 wt% , (d) 4 wt% , (e) 5 wt%

4. Conclusion

In summary, the as-synthesized ZnO and Cu-doped ZnO nanopowders have been successfully prepared using co-precipitation method. The XRD results confirmed that the crystal structure of all as-synthesized samples is hexagonal wurtzite with average crystallite sizes is approximately 25-27 nm corresponding to interplanar spacing, lattice constant and micro-strain of as-synthesized powders. The SEM results indicate that the shape and size of nanostructure. Raman peaks shift to lower frequencies due to increase Cu doping content.

Acknowledgement

Corresponding author (Napaporn Thaweesaeng) would like to thank Nakhon Ratchasima Rajabhat University for scholarship funding support . This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

References

- [1] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop. Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications. *Optical Materials*. 2010 ; **32** : 696-699.
- [2] Sajid Ali Ansari, Ambreen Nisar, Bushara Fatma, Wasi Khan A.H. Naqvi. Investigation on structural, optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanoparticle synthesized by gel-combustion route. *Materials Science and Engineering* . 2012 ; **177**: 428-435.

- [3] M. El-Hilo, A.A. Dakhel, A.Y. Ali-Mohamed. Room temperature ferromagnetism in nanocrystalline Ni-doped ZnO synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009 ; **321**: 2279–2283.
- [4] Sonal Singhal, Japinder Kaur, Tsering Namgyal, Rimi Sharma. Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. *Physica B*. 2012; **407**: 1223-1226.
- [5] Huilian Liu, Jinghai Yang, Zhong Hua, Yongjun Zhang, Lili Yang, Li Xiao, Zhi Xie. The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science*. 2010; **256**: 4162-4165.
- [6] Min Fu, Yalin Li, Siwei wu, Peng Lu, Jing Liu, Fan Dong. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2011; **258**:1587-1591.
- [7] Yogesh S. Sonawane, K.G. Kanade, B.B. Kale, R.C. Aiyer .Electrical and gas sensing properties of self-aligned copper-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2008; **43**: 2719–2726.
- [8] J. Marquina, Ch. Power, J. Gonz'alez . Raman scattering on ZnO nanocrystals. *Revista Mexicana De Fisica* **53**. 2007; **7**: 170–173.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Study of Antifungal Activities of CuO/ZnO Nanocomposites Synthesized by Co-precipitation Method

Kankanit Phiwdang^{1, a}, Mongkol Phensaijai^{2, b} and Wisanu Pecharapa^{1, c}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

²Department of biology, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

^apd.kankanit@gmail.com, ^bkpmongko@kmitl.ac.th, ^ckpewisan@gmail.com

Keywords: CuO/ZnO, nanocomposites, co-precipitation method, antifungal activities

Abstract. In this work, series of CuO/ZnO functional nanocomposites were synthesized through co-precipitation method using CuCl₂·H₂O and ZnCl₂ as starting materials with various molar ratio of copper:zinc, followed by annealing process at 600 °C for 2 hours to obtain CuO/ZnO nanocomposites. The structures of the composites were analyzed using X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. For XRD result, diffraction peaks of the composites reveal the well-crystalline characteristic indicating the mixture phase of CuO and ZnO. SEM results show different morphologies of CuO, ZnO and Cu-Zn oxide nanocomposites appearing in quasi spherical structure. The composites were used for antifungal activity via agar disk diffusion method. It is found that the composite with certain ratio of Cu:Zn exhibits superiority in partial inhibition of strain *Aspergillus flavus* *Trichoderma* comparing to either pure CuO or ZnO.

Introduction

At the present time, nanoparticles inward to the size range of 100 nm have attracted great interest due to their rather high surface to volume ratio with unique morphologies, leading to practical utilizations in various potential applications of science and technology. Among them, metal oxide nanoparticles such as CuO, ZnO, TiO₂ and MgO are well recognized because of their good physical properties suitable for widespread applications including optoelectronic, semiconductor technology and fungal inhibition [1-4]. Copper oxide has been extensively utilized as antifungal agent accompanying low cost, abundant resource, simple preparation [5]. However, some fungi strain cannot be inhibited by CuO. Therefore, composite form with compatible elements or compounds is one of effective method for improving CuO functionality. It is known that ZnO has been comprehensively advertent owing to its fascinating properties such as high exciton binding energy of 60 meV, strong chemical-thermal stability and most of all, its ability for resisting microbial activity [6]. In consequence, the advantage of CuO coupled with ZnO is easy incorporation, improvement of antifungi properties and similar physical-chemical properties comparing to other metal oxide materials [7]. Moreover, both material are rather cheap and environmental friendly. CuO/ZnO composites with different sizes and shapes can be synthesized various methods such as electrodeposition [8], hydrothermal process [9], electrospinning [10] and co-precipitation [11]. Among these mentioned processes, precipitation method is a facile way which attracts considerable interest because of low temperature process, inexpensive and cost-effective approach for large scale production. The practical applications of CuO-ZnO composite in solar energy conversion applications, photocatalysis and gas-sensing have been recently reported [12-14]. Nevertheless, few literature has been so far focused on the study of antifungal properties of CuO-ZnO nanocomposite. In this study, we reports antifungal property (*Aspergillus flavus* *Trichoderma agents*) of CuO-ZnO nanocomposite synthesized by co-precipitation method with various molar ratio.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Experimental procedure

Synthesis of CuO/ZnO nanocomposite

In typical procedure to synthesize a series of the composites, copper chloride dehydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and zinc chloride ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were used as starting precursors of Cu and Zn source, respectively. The composites were prepared with various molar ratio of Cu:Zn as followed; 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 and 9:1. First, mixed precursors were dissolved in 100 ml deionized water by magnetic stirring. NaOH solution was slowly dropped under vigorous stirring until pH reached to 12 and kept at room temperature for 2 h. The precipitated products were filtered and washed several times by water until pH reached to 7 and washed twice by absolute ethanol, then dried in an oven at 80 °C for 24 h. After that, the as-prepared precipitated powders were calcined at 600 °C for 4 h to obtain powders of CuO/ZnO nanocomposite.

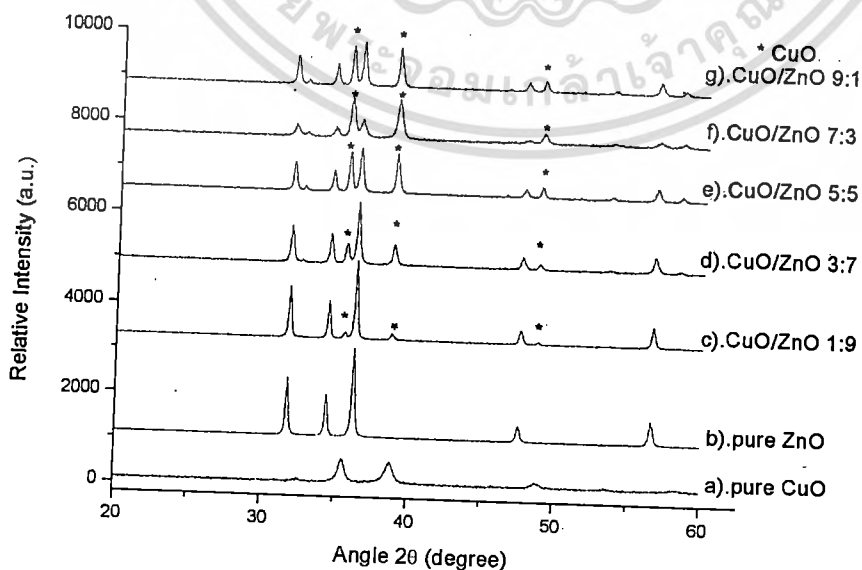
Material characterization

The crystallinity and phase composition of the material were investigated using X-ray diffractometer (X' Pert PRO) with monochromatic source of Cu K_α ($\lambda=0.15405$ nm) operating at 40 kV with a scan speed of 2s/step and recorded in the 2θ range from 20° to 60°. Surface morphologies of the composites were monitored by scanning electron microscope (ZEISSEVO-MA10) operated at 15 kV.

Antifungal activity

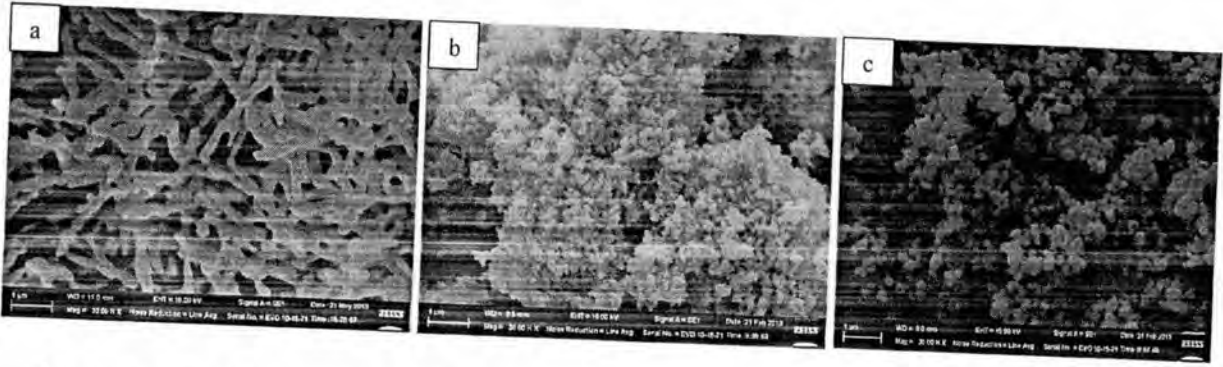
The fungi use in experiment in was *Trichoderma* sp. were obtained from the Department of Biology, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. The antifungi activities of CuO/ZnO composites were estimated by agar disc diffusion method. Inhibition has been measured after 3 days of incubation at 37 °C. All experiments were repeated three times and found the arithmetic mean by measuring the diameter of fungal that showed the value in centimeters. Nutrient agar slants that contain 24 g of potato dextrose broth dissolved in 800 ml distilled water under heating and adding agar dissolved in 200 ml distilled water, then poured into petri-dish. All glassware and nutrient used were sterilized in an autoclave 120 °C for 15 min.

Results and Discussion



Figures. 1 X-Ray diffraction patterns of a) pure CuO, b) pure ZnO, c-g) Cu-Zn oxide compounds with various molar ratio of 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 and 9:1 respectively.

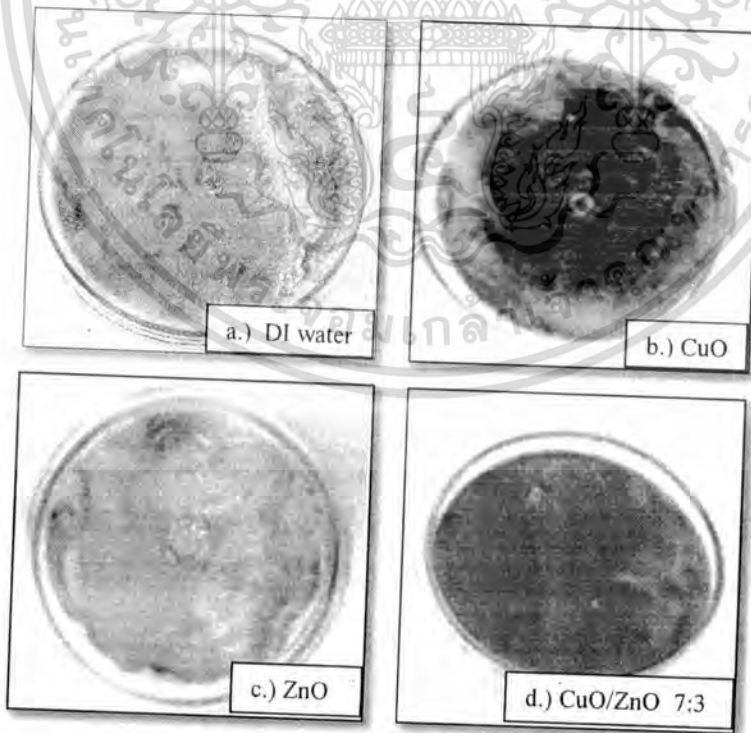
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Figures. 2 SEM images of a) CuO, b) ZnO, c) CuO/ZnO composite with Cu:Zn ratio of 5:5.

Fig.1 shows the X-Ray diffraction patterns of the samples after calcined at 600 °C for 2 h. All diffraction peaks of the composites are prominent indicating the formation of monoclinic phase of copper oxide and hexagonal wurtzite of zinc oxide phases in the composite. The XRD peaks of mixed phases of copper oxide and zinc oxide for all samples are similar but intensity of CuO is sharp and intense with increasing of CuO content but conversely decreasing intensity of ZnO.

The morphologies of CuO, ZnO and CuO/ZnO nanocomposite at ratio 5:5 are illustrated in Fig.2. Formation of CuO is in form of nanorod-like structure as seen in Fig.2a. Meanwhile, as observed in Fig. 2b, pure ZnO sample shows the shape and size of uniform tiny particles with high agglomeration to be in big clusters. Fig. 2c illustrates the morphology of CuO/ZnO nanocomposite with molar ratio 5:5 indicating less agglomeration of CuO and ZnO and significant change to be small clusters of uniform quasi-spherical nanoparticles.



Figures. 3 Agar plate diffusion picture of antifungi after incubation for 3 day by a) DI water b) CuO c) ZnO d) CuO/ZnO nanocomposite with molar ratio of 7:3.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1 Zone of partial repression of fungus growth using CuO, ZnO and CuO/ZnO with different molar ratio.

No.	Material	CuO/ZnO with various molar ratio	Average diameter of partial inhibition zone
1	CuO	pure	3.35
2	ZnO	pure	small
3	composite	1:9	2.67
4	composite	3:7	2.70
5	composite	5:5	3.03
6	composite	7:3	4.35
7	composite	9:1	3.67

Fig. 3 shows the photograph of agar plate diffusion results after 3 days of incubation. As shown in Fig. 3a, controlled condition using DI water indicated the absolute growth of fungi. Fig.3b presents partial-inhibited zone of pure CuO, designating the diameter of inhibited fungus growth as 3.35 cm² that is able to damage the partial area of fungal cell membrane. On contrary, as seen in Fig. 3c, it is noticed that ZnO nanoparticles insignificantly inhibit the fungal growth. In the case of CuO/ZnO nanocomposite with various molar ratios, it is found that they partially inhibit fungus because of the high reproduction of spore. The regenerated spores result to the partial repression of *Trichoderma* sp. growth. High efficiency of fungi inhibition using CuO/ZnO composite was obtained from the composite with the ratio of Cu/Zn at 7:3 as shown in Fig. 3d. It is implied that the existence of ZnO in CuO matrix can enhance antifungal properties of CuO. This feature may be due to the greater and better in charge transfer between CuO and ZnO that can assist the fungi inhibition functionality of CuO. Transition of electrons within CuO still occurs, while pure ZnO itself cannot be activated due to its broad-band-gap that could be allude of the antifungal activity. It is conceived that electrons or correlated functional groups is responsible to initiate the cell membrane damage of the fungal. In such a case, the mechanism for antifungal activity charges transfer between the two semiconductor materials is different for the composites that could be more effective than either CuO or ZnO. The obtained results are summarized in Table. 1 and all the experiments were repeated three times with the average value were presented.

Summary

A series of Cu-Zn oxide compounds with various molar ratios of copper and zinc were successfully prepared via co-precipitation process. The obtained results were summarized as followed:

- Diffraction peaks of the composites are distinct, suggesting well-crystalline forming between CuO and ZnO in the composites.
- SEM results revealed the morphologies of rod-like CuO and particulate ZnO and quasi-spherical nanoparticles of Cu-Zn oxide composite.
- CuO/ZnO composite with Cu/Zn molar ratio of 7:3 repressed the optimum antifungal activities against of all samples.

Acknowledgments

This work has been financially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This work has been also partially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A. A. Rahuman, Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Mater.Lett.* 71 (2012) 114–116.
- [2] L. He1, Y. Liu1, A. Mustapha, M. Lin, Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*, *Microbiol.Res.* 166 (2011) 207–215.
- [3] K.J. Shieh, M. Li, Y. H. Lee, S.D. Sheu, Y.T. Liu, Y.Ch. Wang, Antibacterial performance of photocatalyst thin film fabricated by defection effect in visible light, *Nanomed –Nanotechnol.* 2 (2006) 121– 126.
- [4] O. Yamamoto, J. Sawai, T.Sasamoto, Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO–ZnO solid solution, *Inorg.Mater.* 2 (2000) 451–454
- [5] M. Sh. Hassan, T. Amna, O-B.Yang, M. H. El-Newehy, S. S. Al-Deyab, M.-S. Khil, Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity, *Colloid Surface B.* 97 (2012) 201– 206.
- [6] R.Chi. Wanga, H.Y. Lin, Cu doped ZnO nanoparticle sheets, *Mater.Chem.Phys.* 125 (2011) 263–266.
- [7] S. Singhal, J.Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties, *Physica B.* 407 (2012) 1223–1226.
- [8] Sh. Wei, Y. Chen, Y. Ma, Zh. Shao, Fabrication of CuO/ZnO composite films with cathodic co-electrodeposition and their photocatalytic performance, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 331 (2010) 112–116.
- [9] S.J. Kim, Ch. W. Na, I.S. Hwang, J.H. Lee, One-pot hydrothermal synthesis of CuO–ZnO composite hollow spheres for selective H₂S detection, *Sensors Actuat. B chem.* 168 (2012) 83– 89.
- [10] G. N. S. Vijayakumar, S. Devashankar, M. Rathnakumari, P. Sureshkumar, Synthesis of electrospun ZnO/CuO nanocomposite fibers and their dielectric and non-linear optic studies, *J. Alloy.Comp.* 507 (2010) 225–229.
- [11] Z. L. Liu, J.Ch. Deng, J.J. Deng, F.F. Li, Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method, *Mater. Sci. Eng. B.* 150 (2008) 99–104.
- [12] R. Sahay, J.Sundaramurthy, P.SureshKumar, V.Thavasi, S.G.Mhaisalkar, S.Ramakrishna, Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dyesensitized solar cell and as Photocatalyst inorganic dye degradation, *J. Solid State Chem.* 186 (2012) 261–267.
- [13] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination, *Mat. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 91–98.
- [14] D.H. Yoon, Ji. H. Yu, G. M. Choi, CO gas sensing properties of ZnO–CuO composite, *Sensor Actuat. B.* 46 (1998) 15–23.

Structural and optical properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method for solar energy harvesting application

N. Thaweesaeng^{1*}, S. Suphankij², W. Pecharapa^{2,3} and W. Techitdheera¹

¹ School of Applied Physics, Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

² College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd.,
Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

³ ThEP Center, CHE, 328 Siayuthtaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

*nthaweesaeng@gmail.com

Abstract

Cu-doped ZnO nanoparticles were synthesized by co-precipitation method using zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), copper(II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$) as starting precursors for Zn and Cu sources, respectively. The structural properties of powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The XRD results disclose that Cu-doped ZnO nanopowders are in hexagonal wurtzite structure and their crystallinities are deteriorated with increasing Cu doping content. Meanwhile, XPS results indicate the existence of Cu ion with relevant electronic state in ZnO. Optical properties of the samples were investigated by mean of their absorption and the results suggest that Cu additive has significant effects on their crucial optical properties that can be tuned to meet the requirement for practical solar energy harvesting applications such as sun-light photocatalyst and photovoltaic devices.

KEYWORDS : Cu-doping, ZnO, co-precipitation

Introduction

Recently, research and development of new material that can perform multi-functionality in the form of alloys, composites or compound have been proposed. Due to its has direct wide band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV) at room temperature, ZnO has attracted much attention because of particular optical, chemical, physical, and electrical properties. ZnO has been synthesized in form of various types of attractive nanostructures such as nanoparticle, nanorod, nanoneedle, nanosphere and so on. Because of its versatility, ZnO as one of multipurpose semiconductor has widely been utilized for various applications such as blend solar cell [1], gas sensor [2-3], photodetector [4-5], and photocatalytic activity [6]. Doping ZnO with transition metal element such as Ni [7], Co [8], Al [9], Cu [10-13] has been verified as an effective method to adjust its functionality including electrical and optical properties. More recently, Cu-doped ZnO has shown significant improvement in relevant properties such as electrical, magnetic, photocatalytic performance and gas sensing properties [10-13].

In this work, The synthesis of high-quality Cu-doped ZnO nanoparticles via co-precipitation method using zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), copper(II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$) and sodium hydroxide as starting precursors. The properties of annealed Cu-doped ZnO nanoparticles were investigated by XRD, FESEM, XPS and UV-Vis spectroscopy.

Experiment

Nanoparticles of Cu-doped ZnO with various doping contents; x ($x=0-0.10$) have been synthesized via co-precipitation method using zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and copper(II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$) as starting precursor sources of Zn and Cu, respectively. Preparation of Cu-doped ZnO nanopowders is briefly described. Zinc nitrate was dissolved in 100 ml deionized water to obtain 0.5 M precursor and certain amount copper (II) nitrate trihydrate was added according to doping condition in solution. NaOH solution was slowly added into the precursor under vigorous stirring until pH of the solution reached to 14, leading to the precipitated product. After that, as-precipitated products were washed several times with deionized water and ethanol in the last step until its pH became to 7. The products were dried in oven at 80°C for 6 hr. At last, the products were annealed at 550 °C for 2 hr in an ambient air to finally obtain the ZnO and Cu-doped ZnO nanoparticles.

Result and discussion

Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to investigate the morphology, shape and size of Cu-doped ZnO nanoparticles. Fig.1 shows a image of $Zn_{0.94}Cu_{0.06}O$ nanoparticles that possess homogeneity and uniform distribution. The morphology of Cu-doped ZnO nanopowder is found to be in spheroid-like with average grain size of 30 nm. The crystalline structure and phase purity of Cu-doped ZnO nanopowders with $x=0, 0.02, 0.06, 0.08$ and 0.10 were examined by the X-ray diffraction (XRD) and the corresponding results are illustrated in Fig. 2. All diffraction peaks position are nicely indexed to (100), (002), (101), (102) and (110) orientation planes, confirming the formation of the typical hexagonal wurtzite structure of ZnO according to the

standard JCPDS card (No.76-0704). The XRD patterns of the samples with $x=0.06, 0.08$ and 0.10 additionally exhibit the split of CuO phase [14]. This appearance indicates that with low doping content, Cu ions may properly incorporate to Zn site without significant effect of the crystal structure of ZnO due to relatively close radius of Cu^{2+} (0.73\AA) to that value of Zn^{2+} (0.74\AA). However increasing doping content beyond critical value may initiate the phase separation of CuO and ZnO. The average crystallite size of Cu-doped ZnO nanopowders can be calculated from well-known Debye-Scherer equation;

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

where D is the average crystallite size, κ is the shape factor, λ is the wavelength of incident x-ray beam, β is the full-width at the half maximum (FWHM) in radius on 2θ scale and θ is the Bragg's diffraction angle. The average crystallite sizes was found to be about 17-40 nm, which is in good accordance with the value determined by SEM image. In addition, the lattice constant for hexagonal wurtzite ZnO nanopowders are estimated from equation;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3(h^2 + hk + k^2/a^2)} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

where a and b are the lattice constant, h, k and l are the miller indices and d is the interplanar spacing which can be calculated from Bragg's law;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

The crystalline size and lattice parameter are presented in Table 1.

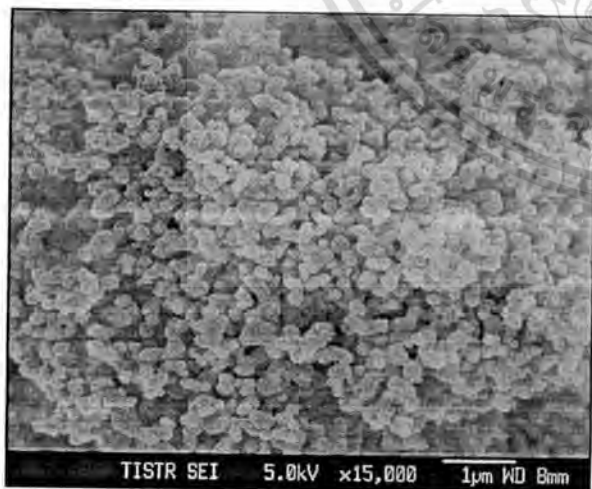


Fig. 1 Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images of Cu-doped ZnO nanoparticle ($x=0.06$) annealed at $550\text{ }^\circ\text{C}$.

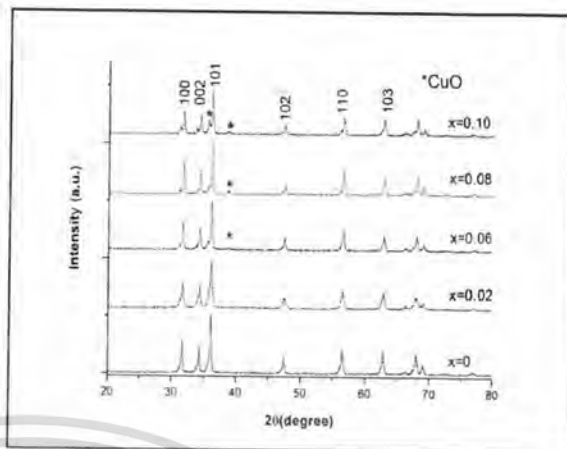


Fig. 2 X-ray diffraction patterns Cu-doped ZnO nanoparticles annealed at $550\text{ }^\circ\text{C}$ ($x=0, 0.02, 0.06, 0.08$ and 0.10)

Table 1 The crystalline size and lattice parameter of Cu-doped ZnO nanoparticles annealed at $550\text{ }^\circ\text{C}$

Copper content (wt%)	Crystalline size (nm)	Lattice constant	
		a=b (Å)	c (Å)
0	28.83	2.8197	5.2152
2	18.91	2.8201	5.5139
6	31.89	2.8165	5.2099
8	40.03	2.8129	5.2035
10	36.10	2.8147	5.2061

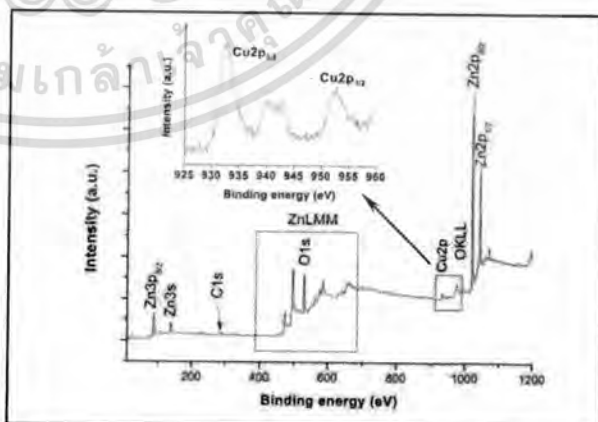


Fig. 3 The survey XPS spectrum of Cu-doped ZnO nanoparticle annealed at $550\text{ }^\circ\text{C}$ ($x=0.08$). Inset: Cu 2p spectra.

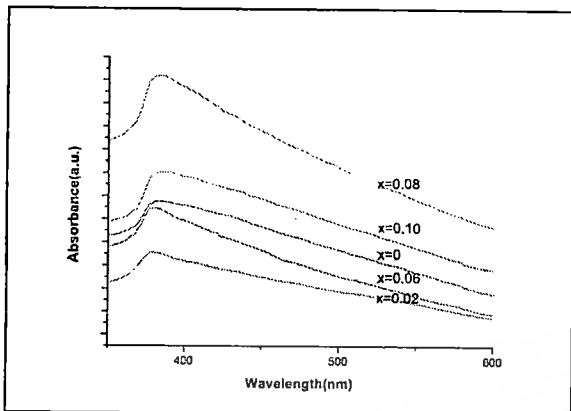


Fig. 4 UV-Visible absorption spectra of Cu-doped ZnO ($x=0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$) nanoparticle annealed at 550 °C.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) spectrum was employed to characterize the oxidation state of Cu-doped ZnO. The survey XPS spectrum of the nanoparticle with $x=0.08$ is displayed in Fig. 3. All indexed peaks can be specified to C, O, Cu and Zn. The two main peaks detected at the binding energy position at 1201.1 eV and 1044.2 eV correspond to the Zn $2p_{3/2}$ and Zn $2p_{1/2}$ respectively. Fig.3 (inset) shows the Cu $2p$ core-level XPS spectrum of Cu-doped ZnO nanoparticle. The Cu $2p_{3/2}$ and Cu $2p_{1/2}$ spectra are observed at binding energy of 932.1 eV and 951.9 eV, respectively, confirming the existence of Cu in the ZnO nanoparticle. The peaks at binding energy of 932.1 is typically assigned to Cu^{2+} and the $2p_{3/2}$ peak of Cu^{2+} in Cu_2O appeared at 932.7 eV [15].

Fig 4, illustrates UV-visible absorption spectra of Cu-doped ZnO with various Cu doping compositions in range of 300-600 nm. The absorption peak position of the samples for $x=0, 0.02, 0.06, 0.08$ and 0.10 were found to be at 381, 369, 381, 383 and 387 nm, respectively. ZnO is generally an n-type semiconductor with wide band gap of 3.3 eV corresponding to wavelength of about 370 nm in UV region. The absorption peak position of sample is noticeably increased as Cu doping concentration increases. The feature implies the decrease in optical band gap of ZnO with increasing in Cu doping content. Furthermore, the absorption spectra of doped sample exhibits the increase in its absorption intensity and extension into longer wavelength. It is suggested that, by doping ZnO with Cu, its optical absorption can be enhanced, that is the requirement for solar energy harvesting applications.

Conclusions

In summary, Cu-doped ZnO nanoparticles ($x=0, 0.02, 0.06, 0.08, 0.10$) nanopowders have been successfully prepared using co-precipitation method in combination with annealing process. The XRD results confirmed that the crystal structure of Cu-doped ZnO nanoparticles is hexagonal wurtzite structure. The appearance of additional CuO peak is observed in the doped samples with high doping content. The morphology of the sample is found to be in spheroid-like with average grain size about 30 nm. XPS results indicate the

existence and chemical state of C, O, Cu and Zn. The absorption peak position of sample is noticeably increased as Cu doping concentration increases. The feature implies the decrease in optical band gap of ZnO with increasing in Cu doping content. These alteration in its optical properties, especially the optical absorption enhancement suggests the potential utilization of this material in solar energy harvesting applications.

Acknowledgments

Corresponding author (N. Thaweesaeng) would like to thank Nakhon Ratchasima Rajabhat University for scholarship funding support. This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

References

- [1] S. R. Ferreira, et al, *Organic Electronics*, pp.1258–1263, April 2011.
- [2] N. Han, et al, *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 230–238, July 2010.
- [3] J. Hyung Juna, et al, *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 412–417, May 2009.
- [4] J. Hyung Juna, et al, *Ceramics International*, pp. 2797–2801, April 2009.
- [5] Y. Li, et al, *Physica B*, pp. 4282–428, August 2009.
- [6] J. Xie, et al, *Power Technology*, pp 140-144, November 2010.
- [7] M. El-Hilo, A.A.Dakhel, A.Y.Ali-Mohamed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 2279–2283, July 2009.
- [8] S. A. Ansari, et al, *Materials Science and Engineering*, pp. 428-435, March 2012.
- [9] M.H. Mamat, et al, *Optical Materials*, pp. 696-699, April 2010.
- [10] S. Singhal, et al, *Physica B*, pp. 1223-1226, February 2012.
- [11] H. Liu, et al, *Applied Surface Science*, pp. 4162-4165, April 2010.
- [12] S. Muthukumaaran, R Gopalakrishnan, *Optical Materials*, September 2012.
- [13] Y.S. Sonowane, et al, *Materials Research Bulletin*, pp. 2719-2726, October 2006.
- [14] C.C. Vidyasagar, et al, *Powder technology*, pp.337-343, September 2011.
- [15] P. Jongavakit, et al, *Applied Surface Science*, pp. 8192-8198, May 2012.

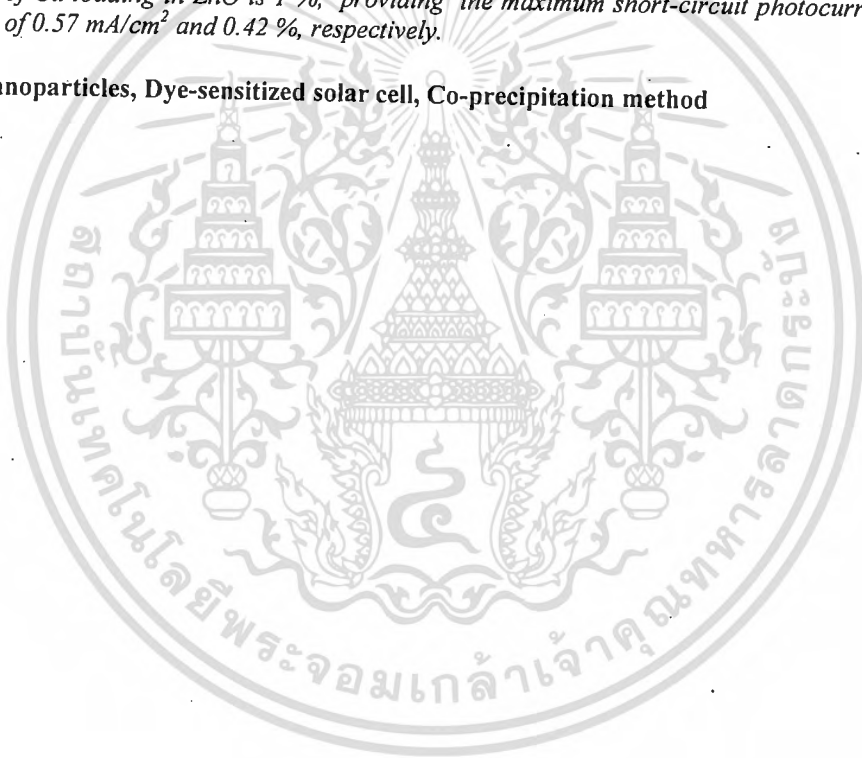
ZnO:Cu Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method Applied as Modified Working Electrode of Dye-sensitized Solar Cell

K. Phiwdang^a, W. Mekprasart^b, W. Pecharapa^{a,b}

^aCollege of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520
^bTheEP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

Abstract— ZnO:Cu nanoparticles were synthesized via co-precipitation method using ZnCl₂ and CuCl₂·2H₂O as starting materials with varying the content of copper into ZnO (0, 0.5, 1, 5 and 10 at% Cu) followed by annealing process at 500 °C for 2 h. The structure and chemical compositions of the as-prepared samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The prepared samples were applied as working electrode of dye-sensitized solar cell (DSSC). DSSC was fabricated with the sandwich of ZnO:Cu layer and platinum electrode on FTO substrate. DSSC efficiency was measured by current-voltage technique under illumination and dark condition. Comparing to the device using pure ZnO, the results reveal that the photocurrent and conversion efficiency of DSSC can be enhanced by the incorporation of Cu. The optimized condition of Cu loading in ZnO is 1 %, providing the maximum short-circuit photocurrent (J_{sc}) and energy conversion efficiency (η) of 0.57 mA/cm² and 0.42 %, respectively.

Keywords— ZnO:Cu nanoparticles, Dye-sensitized solar cell, Co-precipitation method



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

เอกสารนี้สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานที่จัดแจงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO) is one of important n-type semiconductor metal oxide materials with wide directband gap, large exciton binding energy of 60 meV at room temperature. It has attracted increasing attentions due to its exceptional physical properties that can be practically applied in various fields such as catalysts, varistor device, antimicrobial activity, piezoelectric transducers, gas sensor, and solar cells [1-6]. However, in order to obtain ZnO nanoparticles with appropriate chemical, electrical and optical properties, purity and particle size that strongly depends on synthesized processes is important aspects to be concerned with. Up to now, different shapes of ZnO powders including dumbbell-like [7], flower-like [8], nanowire [9], and nanorod [10] and so forth, have been prepared via different synthesis method or under different preparation conditions. Different routes such as thermal oxidation [11], sonochemical [12], combustion [13] and co-precipitation have been utilized for preparing ZnO powders with fascinating low-dimensional structure. Among these processes, precipitation method is a facile way which attracts considerable interest in industries because of its low temperature process, inexpensive and cost-effective approach for large scale production. Based on these facts precipitation method is one of regarded and promising methods for the syntheses of ZnO powders [14].

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have recently attracted great interest due to their likely potential for high efficiency and low production cost. Conventional photoanode materials in DSSC electrodes are based on TiO_2 [15], ZnO [16] or SnO_2 [17]. Among them, ZnO is an attractive electrode material due to its large energy band gap (3.37 eV) and high electron mobility that are similar to TiO_2 . In order to improve the DSSC efficiency, many researches have reported on the enhancement of ZnO efficiency by doping with various metal dopants such as Sn [18], Al [19], Cu [20] and more. Metal coupling method is the effective procedure to enhance the electrochemical performance of ZnO due to grain size modification, orientation and conductivity. High potential of ZnO may be received especially the cooperation of metal dopant with ZnO nanostructures. Cu can be considered as one proper dopant for improving the electrical and optical properties of ZnO since the influence of Cu loading could significantly modify the electrical conductivity of ZnO with conduction band edge that can retard the back transfer of electrons from the photoanode to the electrolytes or the dye [21]. Regarding to previous studies, ZnO nanorod has attracted valuable attention for photoanode due to its favourable properties such as electron mobility and ease of fabrication [19] and large surface area for dye absorption. Therefore, it is expected that nanorod-like structure is able to provide large dye adsorption amount leading to the increase of DSSC efficiency. The aim of this study is focused on the effect of copper loading into ZnO nanopowders synthesized via precipitation and evaluate its efficiency by their utilization as modified working electrode in DSSC. It is believed that Cu loading in ZnO can significantly

enhance crucial properties of ZnO. The effect of Cu concentration on the morphologies, crystallinity and solar cell performance of the as-prepared samples have been examined in detail.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Material preparation

In typical procedure to synthesize a series of materials, ZnO:Cu with 0, 0.5, 1, 5 and 10 at% of Cu loading were synthesized by co-precipitation method using ZnCl_2 and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. The reagents were analytical grade and were used without further purification. The constituents of precursor materials with desired proportion were dissolved in distilled water and carefully mixed. Aqueous sodium hydroxide (NaOH) was slowly added to the solution to control pH of the solution within the range of 12-13 and was kept at room temperature for 2 h. The precipitated products were filtered and washed several times by deionized water until pH reached to 7 and washed twice by absolute ethanol, then dried in an oven at 80 °C for 24 h. The resulting precipitates were collected and annealed at 500 °C for 2 h. Finally, after-calcined powders of ZnO:Cu by varying the content of copper were obtained.

2.2 DSSC fabrication

Fluorine doped indium oxide (FTO) (2.0 cm × 1.5 cm) substrates were first cleaned in a detergent solution using an ultrasonic bath for 15 min and were ultrasonically cleaned in DI-water, acetone and isopropyl alcohol for each 15 min followed by drying at 80°C in an oven. Typically, a mixture of ZnO or ZnO:Cu (0.1 g) powder, ethanol 99% (0.5 ml), DI-water (0.5 ml) and one drop of triton-X acid were put into solution and then spread on their surface of FTO substrate by doctor-blade technique. The films were annealed at 500°C for 2 h to remove the binder then immersed into N719 dye solution (0.1 mM) overnight at room temperature. Finally, the modified working electrodes were obtained. The counter electrode was Pt layer that was deposited on a FTO glass substrate. DSSC structure was assembled in sandwich structure using both electrodes and poly-para film as a spacer. Liquid electrolyte containing 0.1 M LiI, 0.1 M I_2 , 0.5 M 4-tertbutylpyridine and 0.6 M tetrabutylammonium iodide in acetonitrile solvent was filled in the device for the last process.

2.3 Material characterization

The crystallinities and phase composition of the materials were investigated using X-ray diffractometer (X' Pert PRO) with monochromatic source of Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.15405$ nm) operating at 40 kV with a scan speed of 2s/step and recorded in the 2θ range from 20° to 80°. Surface morphology was carried out by (JSM 6510, JEOL, Japan) scanning electron microscope operated at 20 kV. Photocurrent measurements were carried out using a solarsimulator (XES-151S, San Ei, Japan) under AM 1.5 G condition.

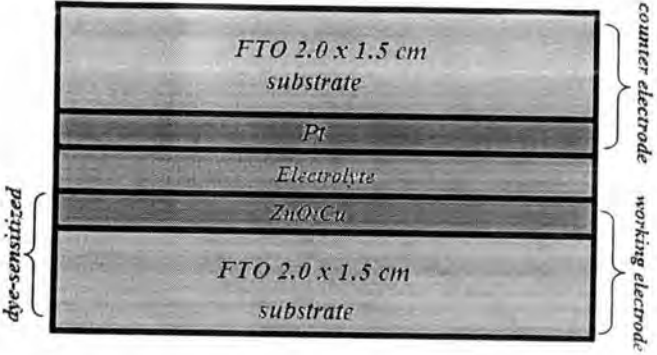


Fig. 1. Schematic diagram of DSSC structures of ZnO:Cu nanoparticles

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the prepared ZnO:Cu powders at 0, 0.5, 1, 5, and 10 at% Cu are shown in Fig. 2. The sharp diffraction peak of all prepared ZnO:Cu powders imply their good crystallinity and assign to typical hexagonal wurtzite structure reported in JCPDS File Card No. 79-2205. Strong (002) peak of the 1% Cu-doped sample reveals that c-axis is the fastest growth direction and presents rod-like structure[22], which accordingly agrees with the SEM result. It is noticed that no trace of copper was observed in the samples with 0.5, 1, and 5% Cu but the detection is found in the sample with 10% Cu as shown in the asterisk (*) marked in figure attributing to copper oxide phase according to S. Singhal *et. al.* [14]. This result indicates that, at low doping concentration, copper ions can appropriately substitute Zn sites and insignificant affect to ZnO phase due to the close ionic radius of Cu^{2+} (0.73 Å) to Zn^{2+} (0.74 Å). On the other hand, at increasing copper content, CuO can be completely formed and isolated from ZnO phase.

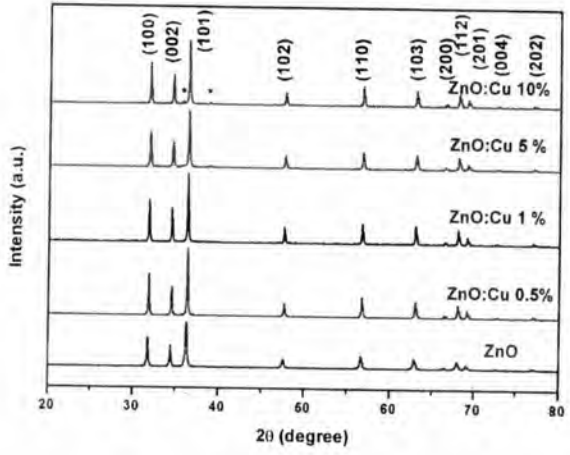


Fig. 2. XRD patterns of the obtained ZnO nanoparticle and ZnO:Cu by varying the doping content of the Cu.

The SEM images of the as-prepared ZnO and ZnO:Cu powders with 0, 1.0 and 10 at% Cu are shown in Fig. 3. The morphology of pure ZnO powder (Fig. 3a) appears in uniform quasi-spherical nanoparticles whose diameters are less than 100 nm. Fig. 3b shows the SEM image of as-prepared ZnO:Cu powder at 1% Cu content. It can be seen that the shape of the ZnO powder changes from spherical to nanorod-like shape accompanying the most pronounced diffraction peak at (002) plane in XRD pattern, indicating the preferred direction of growth for the nanorod was along the c axis with diameter less than 100 nm and length approximately 5 μm. Fig. 3c illustrates the morphology of ZnO:Cu powder with 10% Cu which is found to be composed of short nanorod-like structure and quasi-spherical nanoparticles. It is apparent that the size of the nanorods decreases with an increase in the percentage of Cu.

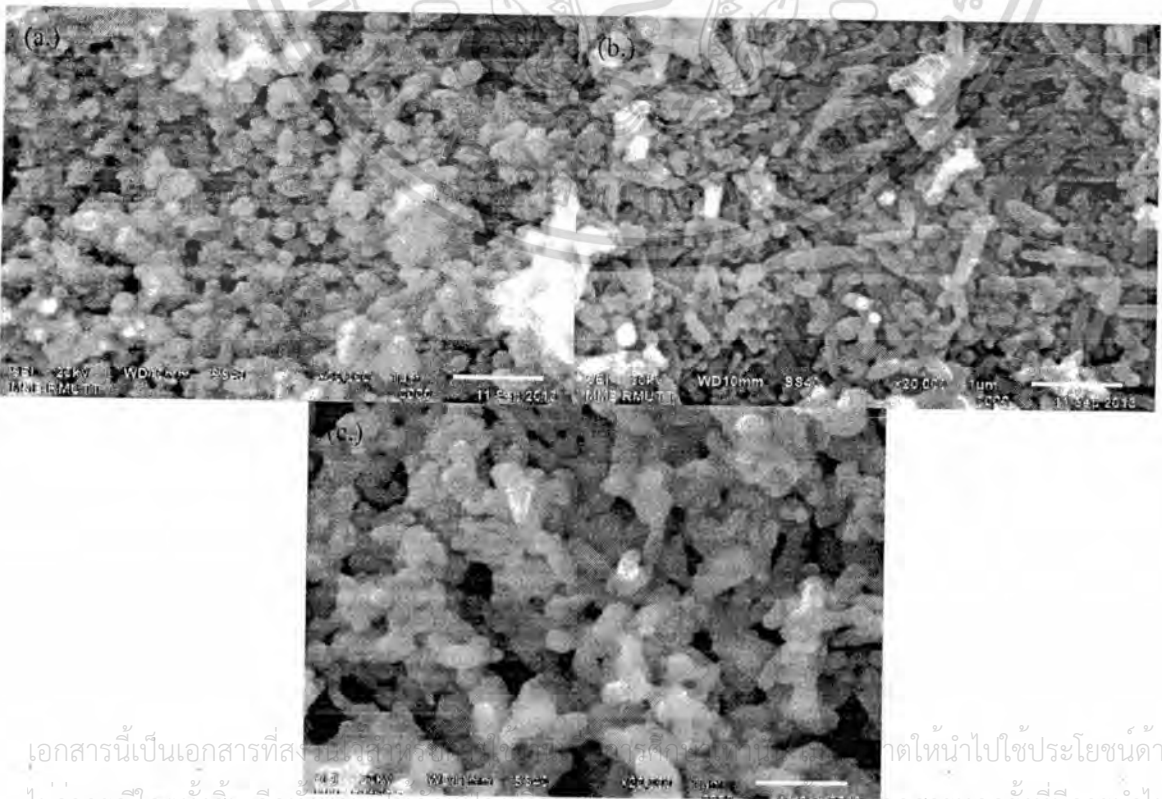


Fig.3. SEM images of (a) pure ZnO, (b) ZnO:Cu powder at 1% Cu, (c) ZnO:Cu powder at 10% Cu

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และเผยแพร่โดยไม่หวังผลตอบแทนใด ๆ ในโอกาสที่นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม กรุณาแจ้งให้ทราบก่อนการนำออก และต้องอ้างอิงถึงแหล่งเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

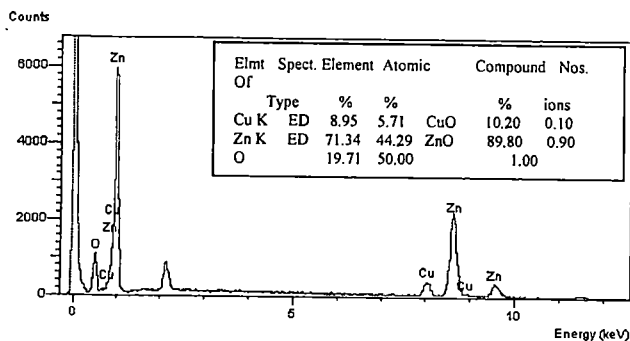


Fig.4. The EDS spectrum of the synthesized ZnO:Cu at 10% of Cu

Fig. 4 shows the EDS distribution of elements for ZnO:Cu powder with 10 % Cu. The presence of the compounds between ZnO and CuO in the ratio was found at 90 % and 10 %, respectively. The EDS spectrum shows a good accordance to XRD that indicates the formation of CuO phase at this condition.

The photocurrent–voltage curves of DSSC based on modified ZnO working electrode by varying Cu loading are illustrated in Fig. 5 while the photovoltaic values of these DSSCs are summarized in Table 1. The cell performance of the device using ZnO:Cu with certain Cu loading content is found to be higher than that of pure ZnO. It is observed the increase of photocurrent was occurred by the incorporation of Cu in ZnO due to the decreasing recombination rate of photo-generated carriers. The optimization of DSSC efficiency with short circuit current density of $J_{sc} = 1.96 \text{ mA/cm}^2$, an open circuit voltage of $V_{oc} = 0.57 \text{ V}$, a fill factor (FF) = 0.37 and power conversion efficiency (η) = 0.42% is obtained from the device using ZnO:Cu at 1% Cu. The improvement of DSSC efficiency was obtained owing to the effect of light scattering, electron pathway concept [23-24]. Meanwhile, unification of 1D nanostructure and nanoparticle is also one of key parameter for increasing the performance of DSSC [25]. Moreover, the cell performance tends to decrease with increasing Cu doping content. This inferiority may be related to the mixture of CuO and ZnO phases of the samples that can hinder or resist the charge transfer of the device.

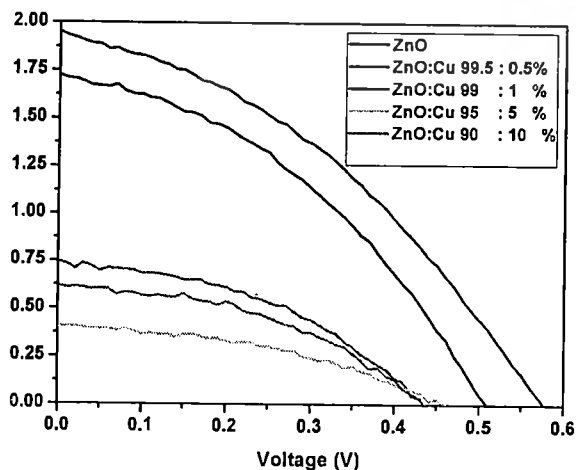


Fig.5. Photocurrent density–voltage characteristics of DSSC.

Table.1. Device characteristics of DSSCs based on ZnO by varying the doping content of the Cu.

Sample ZnO:Cu (%)	Open circuit voltage, V_{oc} (V)	Short circuit current, J_{sc} (mA/cm^2)	Fill factor (FF)	Energy conversion efficiency (η)
Pure ZnO	0.51	1.73	0.39	0.34
99.5 : 0.5%	0.43	0.74	0.43	0.14
99 : 1 %	0.57	1.96	0.37	0.42
95 : 5 %	0.50	0.41	0.46	0.09
90 : 10 %	0.37	0.62	0.50	0.12

4. CONCLUSION

In summary, pure ZnO and ZnO:Cu nanoparticles have been successfully synthesized via co-precipitation methods with varying the loading content of Copper. The prepared samples were utilized to modify a working electrode of DSSC. The obtained results exhibited that the device with modified electrode provided significant improvement in the current density and efficiency. The morphologies of pure ZnO nanoparticle can be drastically changed to be nanorod-like by the specific incorporation of Cu. The experimental results indicate that one-dimensional nanostructure for DSSC is beneficial to solar cell performance due to a reduction in electron transport resistance. The DSSC based on ZnO with 1.0% Cu loading exhibits the highest observed efficiency of 0.42 % and short circuit current (J_{sc}) of 0.57 mA/cm^2 respectively.

ACKNOWLEDGMENT

This work has been financially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This work has been also partially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT). Authors would like to express a deep thank to Faculty of Engineering Rajamangala University of Technology Thanyaburi for XRD and SEM measurement.

REFERENCES

- [1] Dairong Chen, Xiuling Jiao, Gang Cheng. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Commun.* 2000;113:363-366.
- [2] Peaton SJ, Norton DP, Ip K, Hero YW and Steiner T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattice Microst.* 2003;34: 3-32.
- [3] J.Q. Hu, X.L. Ma, Z.Y. Xie, N.B. Wong, C.S. Lee and S.T. Lee. Characterization of zinc oxide crystal whiskers grown by thermal evaporation. *Chem. Phys. Lett.* 2001;344:97-100.
- [4] O. Yamamoto, J. Sawai, T. Sasamoto. Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO–ZnO solid solution. *Inorg. Mater.* 2000;2:451–454.

- [5] Phathaitep Raksa, Sanpet Nilphai, Atcharawon Gardchareon, Supab Choopun. Copper oxide thinfilm and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*. 2009;517:4741-4744.
- [6] Dang Hyok Yoon, Ji Haeng Yu, Gyeong Man Choi. CO gas sensing properties of ZnO-CuO composite. *Sensors and Actuators B*. 1998;46:15-23.
- [7] B.G. Wang, E.W. Shi. and W.Z. Zhong. Twinning morphologies and mechanisms of ZnO crystallites under hydrothermal conditions. *Cryst. Res. Technol*. 1998;33:937-941.
- [8] J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao and C. Yan. Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chem. Mater*. 2002;14:4172-4177.
- [9] J. Zhang, L. Sun, H. Pan, C. Liao and C. Yan. ZnO nanowires fabricated by a convenient route. *New J. Chem*. 2002;26:33-34.
- [10] C. Xu, G. Xu, Y. Liu. and G. Wang. A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods. *Solid State Commun*. 2002;122:175-179.
- [11] Rohit Kumar Gupta, N. Shridhar, Monica Katiyar. Structure of ZnO films prepared by oxidation of metallic Zinc. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2002;5:11-15.
- [12] Priya Mishra, Raghvendra S. Yadav, Avinash C. Pandey. Growth mechanism and photoluminescence property of flower-like ZnO nanostructures synthesized by starch-assisted sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010;17:560-565.
- [13] Cheng-Shiung Lin, Chyi-Ching Hwang, Wei-Hua Lee, Wei-Yin Tong. Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering B*. 2007;140:31-37.
- [14] Sonal Singhal, Japinder Kaur, Tsering Namgyal, Rimi Sharma. Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. *Physica B*. 2012;407:1223-1226.
- [15] Chuen-Shii Chou, Ru-Yuan Yang, Min-Hang Weng, Chun-Hung Yeh. Preparation of TiO₂/dye composite particles and their applications in dye-sensitized solar cell. *Powder Technology*. 2008;187:181-189.
- [16] Lanlan Lu, Renjie Li, Tianyou Peng, KeFan, Ke Dai. Effects of rare earth ion modifications on the photoelectrochemical properties of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy*. 2011;36:3386-3393.
- [17] Jiangbin Xia, Naruhiko Masaki, Kejian Jiang, Shozo Yanagida. Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007;188:120-127.
- [18] Haohao Wang, Ripon Bhattacharjee, I-Ming Hungb, Langkai Li, Renjie Zeng. Material characteristics and electrochemical performance of Sn-doped ZnO spherical-particle photoanode for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2013;111:797-801.
- [19] Runbang Tao, Takahiro Tomita, Raymond Albert Wong, Keiko Waki. Electrochemical and structural analysis of Al-doped ZnO nanorod arrays in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*. 2012;214:159-165.
- [20] Mohammad Hossein Habibia, Bahareh Karimi, Mahmoud Zendeהל, Mehdi Habibi. Fabrication, characterization of two nano-composite CuO-ZnO working electrodes for dye-sensitized solar cell. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013;116:374-380.
- [21] R. Sahay, J. Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, V. Thavasi, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna. Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation. *Journal of Solid State Chemistry* 186 (2012) 261-267
- [22] M. H. Lai, M. W. Lee, Gou-Jen Wang and M. F. Tai. Photovoltaic Performance of New-Structure ZnO-nanorod Dye Sensitized Solar Cells. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2011;6:2122 - 2130.
- [23] Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, R. Yoshida and S. Yoshikawa. Partially Nanowire-Structured TiO₂ Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Central European Journal of Chemistry*. 2006;4: 476-488.
- [24] S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki and M. Shirai. Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell. *Electrochemistry*. 2002;70:418-420.
- [25] J.H. Yoon, S.R. Jang, R. Vittal, J. Lee and K.J. Kim. TiO₂ nanorods as additive to TiO₂ film for improvement in the performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006;180:184-189.



ZnO nanopowders prepared by precipitation method using deferent precursors

Napaporn Thaweesaeng¹, Sineenart Suphankij², Pattanapong Jumrusprasert³,

Wisanu Pecharapa^{2,4}, Wicharn Techitdheera¹

¹Department of Applied Physics, Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520
Thailand

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³Department of Physics and General science, Faculty of Science and Technology, Nakhon
Ratchasima Rajabhat University, Nakhonratchasima 30000, Thailand

⁴TheP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

*e-mail: n_thaweesaeng@hotmail.com

Abstract: ZnO nanopowders were prepared by precipitation method using three different precursors and Sodium Hydroxide (NaOH) in deionized water. The different precursors are zinc chloride ($ZnCl_2$), zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) and zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). The as-synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-VIS absorption spectroscopy and Raman spectroscopy. The XRD results indicated that high purity ZnO nanopowders with hexagonal wurtzite can be synthesized by one-step process without further post-annealing. SEM images indicate that the shape and size of ZnO nanostructure are highly dependent on the starting precursor. Absorption spectra of as-obtained powders indicate the typical absorption characteristic of ZnO and the variation in their intensity with different precursors. Raman spectra of all samples strongly assure the existence of the corresponded space group of ZnO.

Introduction: Zinc oxide (ZnO) is one of important and versatile semiconductor because of its exceptional optical, chemical, physical, and electrical properties. Based on literatures, ZnO can be synthesized in form of various types of fascinating nanostructures such as nanoparticle, nanorod, nanoneedle, nanosphere and so on. ZnO is an n-type semiconductor with wide energy band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60 meV. Owing to these properties, ZnO is proven as great potential candidate in electronic and optoelectronic applications such as blend solar cell [1], gas sensor [2-3], photodetectors [4-5], etc. Up to now, there are several methods to synthesize ZnO nanopowders such as

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในงานวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



combustion [6], precipitation[7], solvothermal method [8], microwave-assisted method [9]. Among them, the precipitation method is one of versatile process to prepare various types of nanomaterials due to considerable advantages including simplicity, cost-effectiveness and high yield. In this work, the syntheses of ZnO nanopowders via precipitation method from different precursors are zinc chloride (ZnCl_2), zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) are reported. The relevant properties of as-synthesized ZnO nanopowders are investigated by XRD, SEM, UV-VIS absorption spectroscopy and Raman spectroscopy.

Methodology: Nanopowders of ZnO were synthesized via precipitation method using zinc chloride (ZnCl_2), zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). For each synthesis, 0.5 M of starting precursor was prepared by dissolving certain amount of starting material in 100 ml deionized water NaOH solution was slowly added into solution under vigorous stirring until pH of the solution reached to 14 resulting to the intermediate precipitated product. As-precipitated samples were washed using deionized water and ethanol in the last step until their pH became 7. Finally, the products were dried in oven at 80°C for 6 hour.

Results, Discussion and Conclusion:

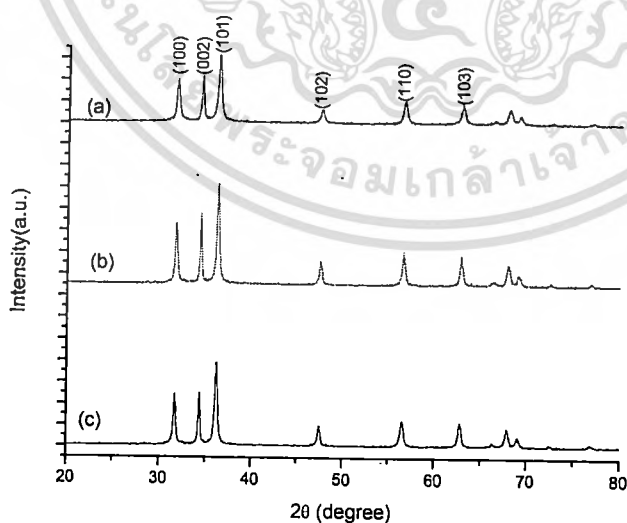


Figure 1. XRD patterns of as-synthesized ZnO nanopowders prepared from (a) zinc chloride , (b) zinc nitrate and (c) zinc acetate.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 1. (a), (b) and (c) exhibit XRD patterns of as-synthesized ZnO nanopowders prepared from zinc chloride, zinc nitrate and zinc acetate, respectively . All diffraction peaks positioned at $2\theta = 31.73^\circ, 34.40^\circ, 36.21^\circ, 47.49^\circ, 56.52^\circ$ attributing to (100), (002), (101), (102) and(110) planes, respectively, are nicely indexed to the typical hexagonal wurtzite structure of ZnO. Moreover, prominent and intense characteristics of all XRD patterns implies that ZnO powders with highly crystallinity can be synthesized by facile one-step precipitation process without further post-annealing treatment. The average crystallite size of as-synthesized ZnO can be calculated from well-known Debye-Scherer equation;

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

where d is the average crystallite size, κ is the shape factor, λ is the wavelength of incident x-ray beam, β is the full - width at the half maximum (FWHM) in radius on 2θ scale and θ is the Bragg's diffraction angle. The average crystallite sizes was found to be about 28-32 nm.

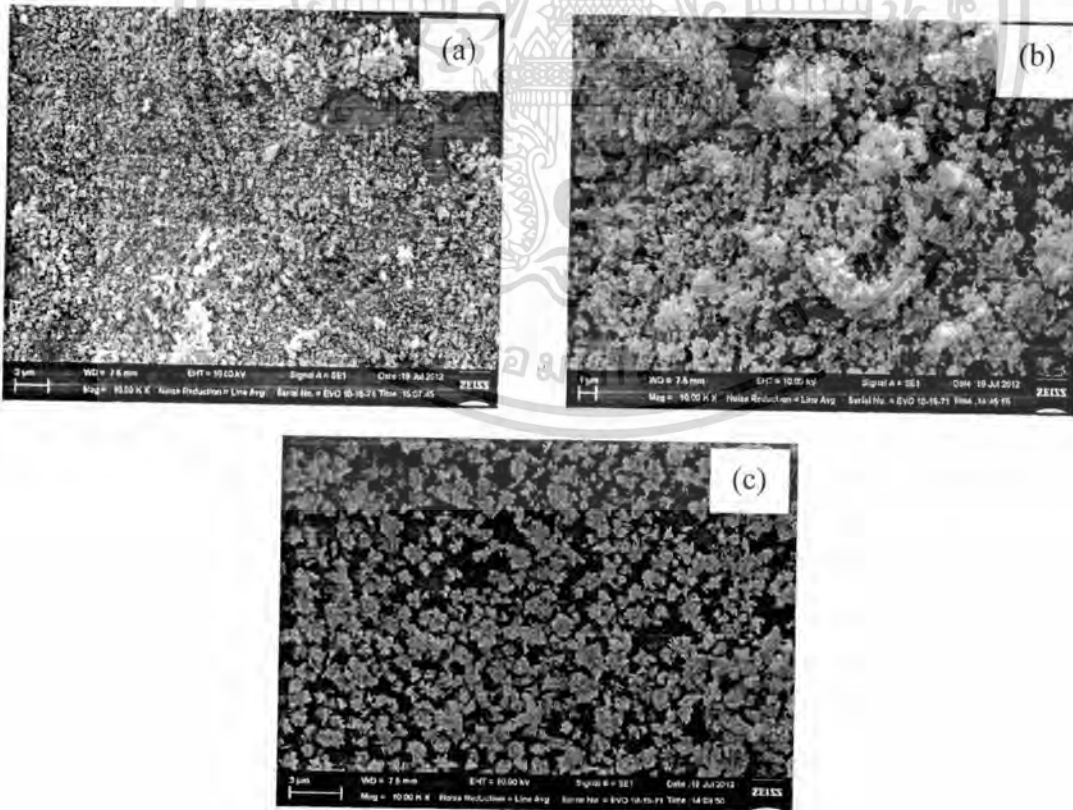


Figure 2. SEM images of as-synthesized ZnO nanopowders prepared from (a) zinc acetate (b) zinc chloride (c) zinc nitrate.

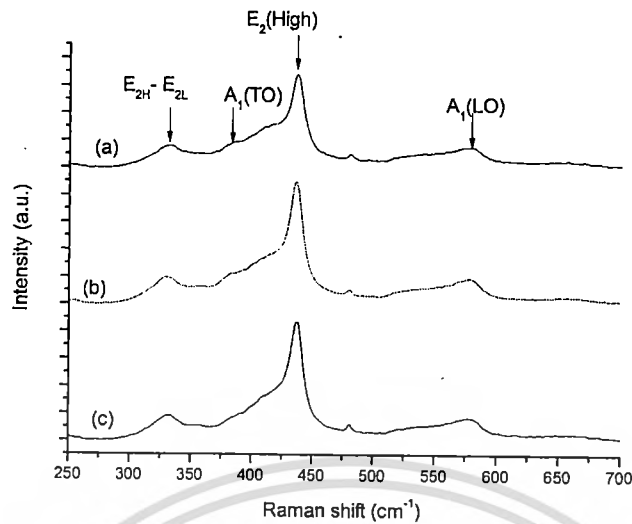


Figure 3. Raman spectra of as-synthesized ZnO nanopowder prepared from (a) zinc chloride (b) zinc nitrate (c) zinc acetate.

The morphologies of the as-synthesized powders using zinc acetate, zinc chloride and zinc nitrate as starting precursor via precipitation route were examined with SEM, and their corresponding images are shown in Figure. 2(a), (b) and (c), respectively. The surface morphology of sample prepared from zinc acetate is in form of fine nanoparticles without distinct shape. The average size of the particles monitored by SEM is less than 100 nm, that is in good accordance with XRD result. Meanwhile, the typical morphologies of the samples prepared from zinc chloride and zinc nitrate as seen in Figure 2. (b) and (c) are found to be in cluster forms of hierarchical structure with sharp tip or needle-like structure. After careful observation, it is notified that distinguished formation of the clusters with uniform needle structure is obviously noticed in the sample prepared from zinc nitrate. All SEM results suggest that shape and size of ZnO nanostructures prepared by precipitation method are highly influenced by starting precursor. The possible mechanisms responsible for the formation and crystallization of ZnO with different shape and structure during precipitation process using different starting precursors are in further study.

Figure 3.(a), (b) and (c) display the Raman spectra of as-synthesized ZnO nanopowders using zinc chloride, zinc nitrate and zinc acetate as starting precursor, respectively. It is seen that all noticeable Raman spectra correspond to ZnO. The main peak of the $E_2(\text{High})$ mode at 437 cm^{-1} represents Wurtzite hexagonal structure of ZnO. [10] Another observable spectra positioned at 335, 380, 580 cm^{-1} are attributable to $E_{2H}-E_{2L}$, $A_1(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO})$ modes are, respectively. Note that, TO is transverse optical phonon and

LO is longitudinal optical phonon. A_1 and E_1 modes are polar phonon and split into TO and LO and both A_1 and E_1 modes are Raman and IR active modes [11]. E_2 mode is non-polar phonon active with Raman only meanwhile B_1 mode is Raman and IR inactive mode.

Figure 4. shows UV-visible absorption spectra of ZnO nanopowders synthesized via difference precursors carried out using UV-visible spectrometer in range of 300-600 nm. The absorption peak positions of ZnO samples prepared from zinc nitrate, zinc chloride and zinc acetate were found to be at 367 , 364 and 365 nm, respectively. These absorption spectra in this UV range are a typical absorption of ZnO. ZnO is generally an n-type semiconductor with wide band gap of 3.3 eV corresponding to wavelength of about 370 nm. Impinged light with wavelength shorter than 370 nm has enough photon energy to excite an electron of ZnO from valence to conduction band reflecting the strong absorption in this region. The optical absorption spectra of the samples can lead to the corresponding optical band gaps as listed in Table 1, accompanying their average grain sized calculated from XRD results.

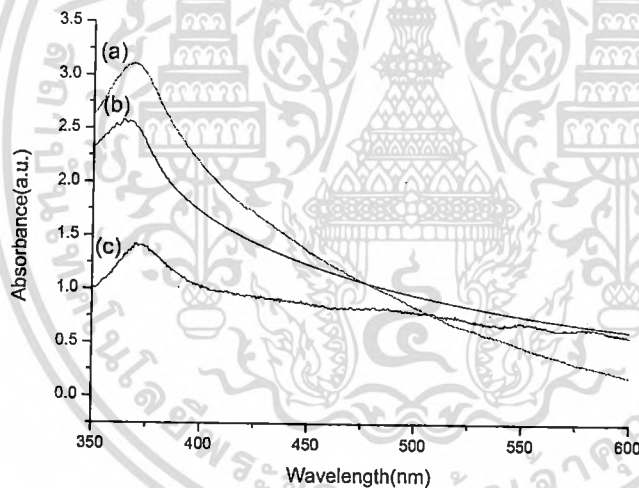


Figure 4. Optical Absorption of as-synthesized ZnO nanopowder prepared from (a) zinc chloride (b) zinc acetate (c) zinc nitrate

Table 1. Average grain size and optical band gap of as-synthesized ZnO nanopowders prepared by different precursors.

Precursor	Grain size (nm)	E_g (eV)
Zinc Acetate	30.76	3.39
Zinc Nitrate	32.17	3.37
Zinc Chloride	28.03	3.40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



In summary, ZnO nanopowders were successfully synthesized by one-step precipitation method from three different precursors. XRD analyses confirmed that the crystal structure of all as-synthesized samples is hexagonal wurtzite with average grain size of 30 nm. The surface morphologies of the samples monitored by SEM indicate that the starting precursor has significant influence on its morphology, size and shape. In addition, Raman spectra and absorption spectra of as-prepared samples strongly affirm the high purity ZnO with good optical property.

References:

1. Summer R. F, Robert.J. D, Yun-ju L , Ping L, Julia W.P. H. *Org Electron* : 2011; 12 : 1258–1263.
2. Ning H, Xiaofeng W, Lin C , Haidi L , Yunfa C. *Sensors Actuat B-Chem* : 2010 ; 150 : 230–238.
3. Jin H. J, Junggwon Y, Kyoungah C, In-Sung H, Jong-Heun L, Sangsig K. *Sensors Actuat B-Chem*: 2009 ; 140 : 412–417.
4. Jin H. J, Hojun S, Kyoungah C, Byung-Moo M, Sangsig K. *Ceram Int* : 2009; 35 : 2797–2801.
5. Yingying L, Xiang D, Chuanwei C, Xuechao Z , Peigen Z, Junshan G, Haiqian Z. *Physica B* : 2009; 404 : 4282–428.
6. Reddy A, Kokilab M.K, Nagabhushanac H, Raod J.L, Shaivakumarae C, Nagabhushanaf B.M, Chakradharg R.P. *Spectrochim Acta A*: 2011; 81: 53-58.
7. Cai K.F, He X.R , Zhang L.C. *Mater Lett* : 2008; 62 : 1223–1225.
8. Kezban A , Murat G , Müşerref Ö , Yüksel S. *Powder Technol* : 2008; 181: 285–291.
9. Lee Y.C , Yang C.S , Huang H.J , Huc S.Y, Lee J.W , Cheng C.F , Huang C.C , Tsai M.K, Kuang H.C. *J Lumin* : 2010; 130 : 1756-1759.
10. Marquina J, Power Ch, Gonzalez J. *Rev Max Fis S* :2007;53(7) : 170-173.
11. Jinghai Y, Xiaoyan L, Lili Y, Yaxin W, Yongjun Z, Jihui L , M. Gao, Maobin W. *J Alloy Compd* : 2009 ; 485 : 743–746.

Acknowledgement:

Corresponding author (N. Thaweesaeng) would like to thank Nakhon Ratchasima Rajabhat University for scholarship funding support. This work has partially been supported

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

Keywords : ZnO nanopowder , precipitation method, Precursor



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Characterization of Cu-Zn Oxide Compounds Synthesized by Co-precipitation Process

K. Phiwang^{1*}, N. Thaweesang², W. Techitdheera², and W. Pecharapa^{1,3}

¹ College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

² Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

³ ThEP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

*Corresponding author. E-mail: pd.kankanit@gmail.com

Abstract

A series of Cu-Zn oxide compounds were prepared via co-precipitation process using copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and zinc chloride ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as starting precursors. The compounds were synthesized with various molar ratio of copper-zinc (1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1) combination with annealing at 600 °C for 2 h. As-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. For XRD results, diffraction peaks of the compounds are well-defined and reveal the well-crystalline characteristic of the samples. TEM and SEM results show different morphologies of CuO, ZnO and Cu-Zn oxide compounds appearing in rod, flower and quasi spherical shapes, respectively. The presence of functional groups and chemical bonding of the compounds is affirmed by FTIR results. FTIR results additionally indicate the existence of mixture phases of ZnO and CuO in the compounds which were obtained by facile precipitation process.

Keywords: copper oxide, zinc oxide, precipitation process, compounds

Introduction

Metal oxide semiconductors are materials that attract great attention because of their excellent physical properties for example, electricity and magnetism and optics. In this regard, copper oxide (CuO) material, in particular in form of low dimensional nanostructure has been extensively studied because of its narrow band gap 1.2 eV and feasibility in various applications such as catalysis [1], antimicrobial activity [2], solar energy conversion [3] and gas sensor [4]. Meanwhile, zinc oxide (ZnO) is in great interest for practical applications owing to its fascinating properties including wide direct band gap of 3.37 eV with high exciton binding energy of 60 meV and strong chemical-thermal stability [5]. Because of prominent properties, ZnO can be used in various fields of applications such as sensor [6], varistor [7] and electrical device [8]. Moreover, both semiconductor materials are rather cheap, environmental friendly and similar physical-chemical properties comparing to other metal oxide materials. Up-to now, various structures with exceptional morphologies of these compounds can be obtained by different preparation methods, for example, solid state reaction method,

wet impregnation method, sol-gel based method and precipitation method. For large

scale production, the precipitation process is highly considered because of simple and low-cost process, safe system, environmental friendly, low temperature process and decreased time of production [9-12]. Nevertheless, few researches have been found regarding to the synthesis of the Cu-Zn oxide low-dimension nanostructure compounds.

The main objective of this work is to synthesize copper-zinc oxide compound via precipitation process and investigate the effect of the Cu:Zn ratio on structural properties of the compounds. The as-synthesized samples were extensively characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy.

Materials and Methods

In typical procedure to synthesize a series of material, copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and zinc chloride ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were used as precursors of Cu and Zn sources, respectively. Cu-Zn oxide were prepared with various molar ratio of Cu:Zn as

followed; 3:7, 5:5 and 7:3. First, mixed precursors were dissolved in 100 ml deionized water by magnetic stirring. NaOH solution (1.0 M) was slowly dropped under vigorous stirring until pH reached to 12 and kept at room temperature for 2 h. The precipitated products were filtered and washed several times by water until pH reached to 7 and washed twice by absolute ethanol, then dried in an oven at 80 °C for 24 h. After that, the as-prepared precipitations were calcined at 600 °C for 2 h. Finally, after-calcined powders of Cu-Zn oxide compounds were obtained.

Morphologies and crystallite structure of the samples were investigated transmission electron microscopy (TEM, operated at 200 kV) and scanning electron microscope (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD) technique, respectively. Chemical bonding information was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy in range of 400-4000 cm^{-1} .

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of the pure CuO, ZnO and Cu-Zn oxide compounds with various molar ratio of copper-zinc (3:7, 5:5, 7:3). XRD pattern of all samples were nicely indexed to the characteristic peaks of CuO and ZnO without unknown phase. The asterisk (*) marked in Figure 1 is attributed to CuO phase. The peaks in Figure 1(a) are indexed to the monoclinic phase of copper oxide. The characteristic peaks located at $2\theta = 35.47^\circ$, 38.97° and 48.74° are assigned to (002), (200) and ($\bar{2}02$) plane of CuO phase [13]. The presence of hexagonal wurtzite of zinc oxide phases are shown in Figure 1(b)[5]. For Cu-Zn oxide compounds in figure(c)-(e), their XRD peaks exhibit the mixed phase of copper oxide and zinc oxide for all samples. The intensity of peaks indicated the crystallinity of particles, are varied with variation in Cu:Zn ratio owing to effect of different molar ratio of copper and zinc oxide from precursor. The peaks intensity of CuO is sharp and intense with increasing of Cu content but conversely decreasing peak intensity of ZnO.

Figure 1. X-Ray diffraction patterns of (a) pure CuO, (b) pure ZnO, Cu-Zn oxide compounds with Cu:Zn ratio of (c) 3:7, (d) 5:5 and (e) 7:3.

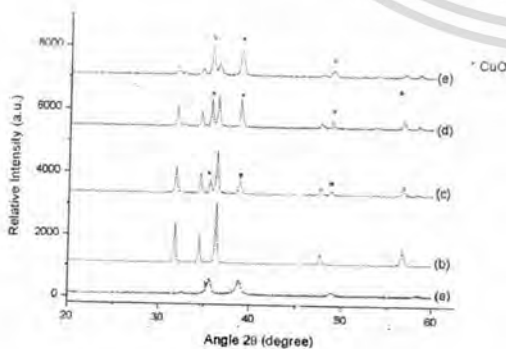
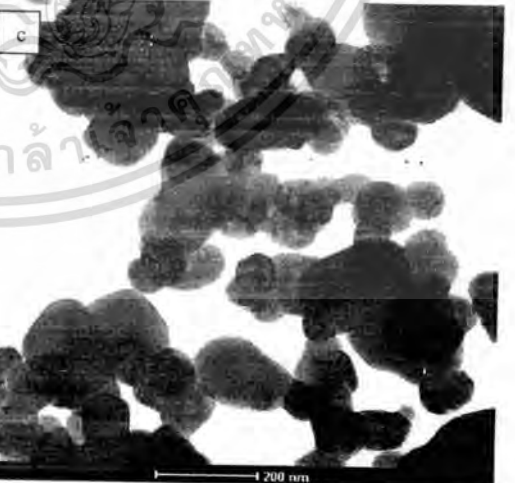


Figure 2. TEM images of (a) pure CuO, (b) pure ZnO, (c) Cu-Zn oxide compounds with Cu:Zn ratio of 5:5.

dehydration at high temperature. Thus, FTIR result suggests that the good formation of this Cu-Zn oxide compound can be obtained by this precipitation process and post thermal treatment at moderate temperature [14-15].

Conclusions

A series of Cu-Zn oxide compounds with various molar ratios of copper and zinc have been successfully prepared via co-precipitation process. Diffraction peaks of the compounds samples are distinct resulting to well-crystalline forming between CuO and ZnO in the compound. SEM and TEM results revealed that spherical structure of Cu-Zn oxide compounds is obtained that different from the morphology of rod-like CuO and flower-like ZnO due to the agglomeration during the process and optimized annealing temperature. Chemical bonding results additionally indicate the existence of mixture phases of ZnO and CuO.

Acknowledgments

This work has been financially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This work has been also partially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT). Authors would like to express deep thank to Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

References

1. J. Cao, Y. Wang, T. Ma, Y. Liu and Z. Yuan, "Synthesis of porous hematite nanorods loaded with CuO nanocrystals as catalysts for CO oxidation" *Journal of Natural Gas Chemistry*, **20** (2011) 669-676.
2. M. S. Hassan, T. Amna, O. Yang, M. H. El-Newehy, S. S. Al-Deyab and M.S. Khil, "Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **97** (2012) 201-206.
3. J. Kaneshiro, N. Gaillard, R. Rocheleau and E. Miller, "Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94** (2009) 12-16.
4. D. H. Yoon, J. H. Yu and G. M. Choi, "CO gas sensing properties of ZnO-CuO composite" *Sensors and Actuators B*, **46** (1998) 15-23.
5. S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal and R. Sharma, "Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties" *Physica B*, **407** (2012) 1223-1226.
6. C.M. Changa, M.H. Hona and I.C. Leu, "Preparation of ZnO nanorod arrays with tailored defect-related characteristics and their effect on the ethanol gas sensing performance" *Sensors and Actuators B*, **151** (2010) 15-20.
7. J. Li, G. Chenn and Ch. Yuan, "Microstructure and electrical properties of rare-earth doped ZnO-based" *Ceramics International*, **39** (2013) 2231-2237.
8. L. Cheng, L.Y. Zheng, L. Meng, G.R. Li, Y. Gu, F.P. Zhang, R.Q. Chu and Zh.J. Xu, "Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol-gel process for device miniaturization" *Ceramics International*, **38S** (2012) S457-S461.
9. C.C. Vidyasagar, Y. A. Naik, T.G. Venkatesh and R. Viswanatha, "Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu-ZnO, Cu-CdO and CuO nanoparticles" *Powder Technology*, **214** (2011) 337-343.
10. P. Sathishkumara, R. Sweenaa, J.J. Wub and S. Anandan, "Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution" *Chemical Engineering Journal*, **171** (2011) 136-140.
11. A. Nalbant, Ö. Ertek and I. Okur, "Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses" *Materials Science and Engineering B*, **178** (2013) 368-374.
12. L. He, H. Cheng, G. Liang, Y. Yu and F. Zhao, "Effect of structure of CuO/ZnO/Al₂O₃ composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester" *Applied Catalysis A: General*, **452** (2013) 88-93.
13. R. Wua, Z. Maa, Z. Gua and Y. Yanga, "Preparation and characterization of CuO nanoparticles with different morphology through a simple quick-precipitation method in DMAC-water mixed solvent" *Journal of Alloys and Compounds*, **504** (2010) 45-49.
14. M. Y. Ghotbi, N. Bagheri and S.K. Sadrnezhad, "Nanocrystalline copper doped zinc oxide produced from copper doped zinc hydroxide nitrate as a layered precursor" *Advanced Powder Technology*, **23** (2012) 279-283.
15. D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, V.S. Jamdade and C.D. Lokhande, "Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application" *Journal of Alloys and Compounds*, **492** (2010), 26-30.