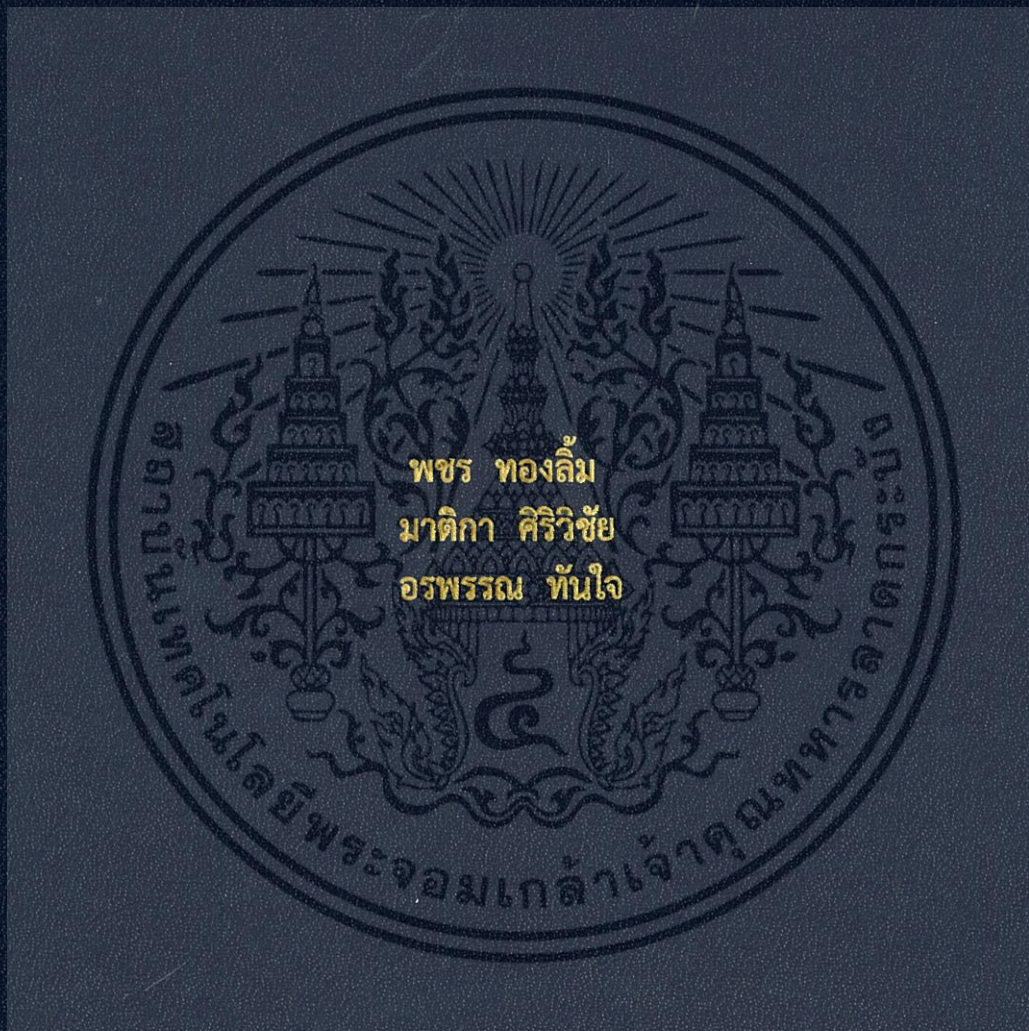


การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทองคำนาโน  
กับโลหะออกไซด์ในรูปฟิล์มเพื่อประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย

PREPARATION AND OPTICAL STUDIES OF GOLD  
NANOPARTICLES EMBEDDED METAL OXIDE FILM FOR  
EFFECTIVE WASTE WATER TREATMENT



โครงการพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2559

การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทองคำใน  
กับโลหะออกไซด์ในรูปฟิล์มเพื่อประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย

PREPARATION AND OPTICAL STUDIES OF GOLD  
NANOPARTICLES EMBEDDED METAL OXIDE FILM FOR  
EFFECTIVE WASTE WATER TREATMENT



T149468

เพชร ทองลิ่ม

มาติกา ศิริวิชัย

อรพรรณ ทันใจ

b. 12884716

i.

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน 149468

วันเดือนปี... ๒8 ส.ค. 2551

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานภายในห้องสมุดเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ปีการศึกษา 2559  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PREPARATION AND OPTICAL STUDIES OF GOLD  
NANOPARTICLES EMBEDDED METAL OXIDE FILM FOR  
EFFECTIVE WASTE WATER TREATMENT



PACHARA THONGLIM  
MATIKA SIRIVICHAI  
ORAPHAN THANJAI

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (APPLIED PHYSICS)  
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้ภายในสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่ควรเผยแพร่  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทองคำนาโนกับโลหะ  
ออกไซด์ในรูปฟิล์มเพื่อประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย  
Preparation and Optical Studies of Gold Nanoparticles  
Embedded Metal Oxide Film for Effective Waste Water  
Treatment

ชื่อนักศึกษา นายเพชร ทองลิ่ม รหัสนักศึกษา 56051169  
นางสาวมาติกา ศิริวิชัย รหัสนักศึกษา 56051194  
นางสาวอรพรรณ ทันใจ รหัสนักศึกษา 56051244



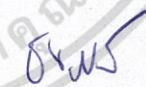
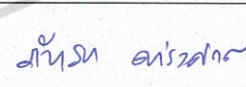
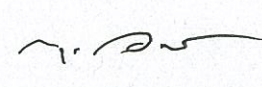
ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2559

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.กฤษกร โล้เจริญรัตน์

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติ  
ให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
(ฟิสิกส์ประยุกต์) ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.สาทราย เล็กชะอุม ประธานกรรมการ	
ดร.วรการ นียากร กรรมการ	
อ.ธนภรณ์ สีสาวพัฒนานนท์ กรรมการ	
ผศ.ดร.ภัทริยา ดำรงค์ศักดิ์ กรรมการ	
ผศ.ดร.กฤษกร โล้เจริญรัตน์ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมและการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทองคำนาโนกับโลหะออกไซด์ในรูปฟิล์มเพื่อประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย
ชื่อนักศึกษา	นายเพชร ทองลิม รหัสนักศึกษา 56051169 นางสาวมาติกา ศิริวิชัย รหัสนักศึกษา 56051194 นางสาวอรพรรณ ทันใจ รหัสนักศึกษา 56051244
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2559
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.กฤษกร โส้เจริญรัตน์

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการเตรียมและการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au เพื่อใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ในการทดลองนี้เป็นการเตรียมฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO: Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 ด้วยเทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) เพื่อนำฟิล์มที่เตรียมได้มาศึกษาผลของกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกภายใต้การฉายแสงในย่านที่ตามองเห็น แล้วนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย พบว่าหลังจากที่มีการจุ่มแผ่นฟิล์ม ZnO/Au ลงไปในสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่ใช้เป็นตัวแทนของโลหะหนักในน้ำเสีย เป็นเวลา 90 นาที ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของอนุภาคนาโนทองเพิ่มขึ้น และค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย  $Fe^{2+}$  จะลดลงเมื่อปริมาณของอนุภาคนาโนทองเพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO: Au เป็น 1:2 นั้นมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดสำหรับการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ซึ่งอธิบายได้ว่าการเตรียมฟิล์ม ZnO/Au จะทำให้เกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอนบนอนุภาคนาโนทอง (Surface Plasmon Resonance) บนอนุภาคนาโนทอง ซึ่งเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงย่านที่ตามองเห็นให้กับสารโฟโตแคตตาไลสต์ ZnO ในขณะที่บริเวณรอยต่อระหว่าง ZnO กับ Au จะเกิดปรากฏการณ์ชอตกี (Schottky effect) ซึ่งนำมาสู่การเพิ่มขึ้นของคู่อิเล็กตรอน-โฮล และการยับยั้งการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลอีกด้วย

**คำสำคัญ:** ชอตกี พลาสมอนิก โฟโตแคตตาไลสต์ สารกึ่งตัวนำ อนุภาคนาโน

<b>Title</b>	Preparation and Optical Studies of Gold Nanoparticles Embedded Metal Oxide Film for Effective Waste Water Treatment	
<b>Students</b>	Mr. Pachara Thonglim	Student ID 56051169
	Miss Matika Sirivichai	Student ID 56051194
	Miss Oraphan Thanjai	Student ID 56051244
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (Applied Physics)	
<b>Department</b>	Physics	
<b>Faculty</b>	Science	
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
<b>Academic</b>	2016	
<b>Advisor</b>	Asst.Prof.Dr.Kitsakorn Locharoenrat	

### Abstract

This special project is aimed to prepare and study optical properties ZnO/Au films for removal heavy metal in waste water. In this experiment, ZnO/Au films with ZnO:Au ratios at 1:0, 1:0.5, 1:1 and 1:2 were synthesized by spin-coating method. The obtained films were studied their photocatalytic activities under visible light irradiation and then compared them in terms of the removal of heavy metal in waste water. It was found that after ZnO/Au films were dipped into  $Fe^{2+}$  solution as a representative of a heavy metal in waste water for 90 min, optical absorbance of ZnO/Au films are likely to increase when the amount of Au nanoparticles are increase. Optical absorbance of  $Fe^{2+}$  solution seem to decrease when the amount of Au nanoparticles are increased. Thus, ZnO/Au films with ZnO:Au ratio at 1:2 is the highest ratio for removal heavy metal in waste water. These are explained that preparation of ZnO/Au films leads to Surface Plasmon Resonance effect on gold nanoparticles, which results in the enhancement absorbance efficiency in visible region of ZnO photocatalyst. On the other hand, The surface contact between ZnO and Au initiates Schottky effect to result in the enhancement and the inhibit recombination of electron - hole pairs.

**Keywords:** nanoparticles, photocatalyst, plasmonic, schottky, semiconductor

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้เป็นการเตรียมและการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ในรูปฟิล์มเพื่อใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ซึ่งเป็นการศึกษาที่มีหลายขั้นตอน ตั้งแต่เริ่มศึกษาหลักการของการเกิดกระบวนการเรโซแนนซ์พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance) และปรากฏการณ์ชอตกี (Schottky effect) ศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารทั้งสองชนิด ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และอนุภาคนาโนทอง (Gold nanoparticles) ไปจนถึงการเตรียมฟิล์ม ZnO/Au ที่มีอัตราส่วนของ ZnO:Au ที่แตกต่างกัน และศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au ดังนั้นคณะผู้จัดทำต้องขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กฤษกร โล่เจริญรัตน์ (อาจารย์ที่ปรึกษา) ที่ได้ให้ความรู้ คำแนะนำ การสนับสนุนที่เป็นประโยชน์ต่อการศึกษา และให้คำปรึกษาในการแก้ปัญหาต่างๆ อย่างถูกวิธี ทำให้โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทธรียา ดำรงค์ศักดิ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ห้องปฏิบัติการและเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (UV/Vis spectrometer) เพื่อใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางแสง ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์สาหร่าย เล็กชะอุ่ม ดร.วรการ นียากกร และอาจารย์ธนาภรณ์ ลีลาวัฒนานนท์ ที่ได้ให้คำแนะนำในการทำรูปเล่มรายงานโครงการพิเศษ ขอขอบพระคุณผู้ที่เขียนบทความเชิงวิชาการทุกท่านที่คณะผู้จัดทำได้นำมาอ้างอิงข้อมูลประกอบการทำโครงการพิเศษ และสุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนในการศึกษาและการทำงาน ตลอดมา รวมถึงรุ่นพี่และเพื่อนสาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ที่ช่วยเหลือเอื้อเฟื้อแบ่งปันข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อโครงการพิเศษเล่มนี้ ถ้าหากโครงการพิเศษเล่มนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ทางคณะผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

เพชร ทองลี้ม  
มาติกา ศิริวิชัย  
อรพรรณ ทันใจ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>4</b>
2.1 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process)	4
2.1.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	4
2.1.2 พลังงานแสง	5
2.1.3 ชนิดของโฟโตแคตตาไลซิส	7
2.1.4 ชนิดของตัวแคตตาไลสต์	7
2.1.5 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	9
2.2 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	11
2.3 ทองคำ (Au)	12
2.3.1 อนุภาคนาโนทอง	12
2.3.2 สมบัติของอนุภาคนาโนทอง	12
2.4 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำแบบชอตกี (Schottky contact)	13
2.4.1 การสัมผัสกันของบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น	15
2.4.2 การสัมผัสกันของบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี	16
2.5 เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance)	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 กระบวนการเฟนตัน (Fenton process)	19
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</b>	<b>25</b>
3.1 เครื่องมือและระบบการวัดที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	25
3.1.1 เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer)	25
3.1.2 แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน	25
3.1.3 สายใยแก้วนำแสง (Fiber Optics)	26
3.1.4 อุปกรณ์จับยึด	26
3.1.5 เครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง	28
3.2 การเตรียมฟิล์ม ZnO/Au	30
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	30
3.2.2 ขั้นตอนการทดลอง	30
3.3 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au	31
3.3.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	31
3.3.2 ขั้นตอนในการทดลอง	31
3.4 การเตรียมสารละลาย Fe <sup>2+</sup> (Ferrous solution)	31
3.4.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	31
3.4.2 ขั้นตอนในการทดลอง	32
3.4.3 การหากราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลาย Fe <sup>2+</sup>	32
3.5 การศึกษาคุณสมบัติของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	32
3.5.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	32
3.5.2 ขั้นตอนในการทดลอง	33
3.6 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความหนาของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au	34
3.6.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	34
3.6.2 ขั้นตอนในการทดลอง	35
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล</b>	<b>36</b>
4.1 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au	36
4.2 การหากราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard Curve) ของสารละลาย Fe <sup>2+</sup>	37
4.3 การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.1 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	38
4.3.2 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารละลาย Fe <sup>2+</sup> ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	39
4.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพของฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	40
4.3.4 กระบวนการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียโดยใช้ฟิล์ม ZnO/Au	41
4.4 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความหนาของฟิล์ม ZnO/Au	43
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	<b>45</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย	45
5.2 ข้อเสนอแนะ	46
เอกสารอ้างอิง	47
ภาคผนวก	50
ภาคผนวก ก	51
ภาคผนวก ข	60
ภาคผนวก ค	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แนวทางการดำเนินงานวิจัย	2
2.1 ค่าฟังก์ชันงาน ( $\phi_M$ ) ของโลหะบางชนิด	17
2.2 ค่าฟังก์ชันงาน ( $\phi_S$ ) ของสารกึ่งตัวนำบางชนิด	17
3.1 ส่วนผสมของฟิล์ม ZnO/Au	30



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์	4
2.2	สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	5
2.3	องค์ประกอบหลักของรังสีอัลตราไวโอเล็ต	6
2.4	กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาลิซิสบนสารกึ่งตัวนำ	8
2.5	โครงสร้างผลึกของ ZnO	11
2.6	แถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ของฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ	14
2.7	ระดับเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพี	15
2.8	แถบพลังงาน (Energy band) ของรอยต่อโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เมื่อ $\phi_s < \phi_M$	15
2.9	แสดงแถบพลังงาน (Energy band) ของรอยต่อโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เมื่อ $\phi_M < \phi_s$	16
2.10	กระบวนการสั่นของพลาสมอน (Plasmon Oscillation) สำหรับอนุภาคทรงกลม	18
3.1	เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer) รุ่น Avantes 0905032E1	25
3.2	แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน รุ่น SCHOTT MegaLight 100	26
3.3	สายใยแก้วนำแสง	26
3.4	อุปกรณ์จับยึดเส้นใยแก้วนำแสง	27
3.5	อุปกรณ์จับยึดแผ่นฟิล์ม	27
3.6	อุปกรณ์จับยึดภาชนะบรรจุสารละลาย	27
3.7	ระบบการวัดการดูดกลืนแสงของฟิล์ม	28
3.8	ระบบการวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย	28
3.9	ส่วนประกอบของระบบเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง	29
3.10	แสดงการจัดอุปกรณ์ในการศึกษากระบวนการโฟโตแคตตาลิติก	33
3.11	กล้องจุลทรรศน์ (Model: Nikon ECLIPSE E200)	34
4.1	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเริ่มต้นของฟิล์ม ZnO/Au ที่มีอัตราส่วนของ ZnO: Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2	36
4.2	กราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard Curve) ของสารละลาย Fe <sup>2+</sup>	37
4.3	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย Fe <sup>2+</sup> เป็นเวลา 90 นาที	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4	กราฟแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดของฟิล์ม ZnO/Au หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย $Fe^{2+}$	39
4.5	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย $Fe^{2+}$ หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย $Fe^{2+}$ เป็นเวลา 90 นาที	39
4.6	กราฟแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย $Fe^{2+}$ หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย $Fe^{2+}$	40
4.7	กราฟแสดงประสิทธิภาพของฟิล์ม ZnO/Au ในการกำจัดเหล็ก	41
4.8	กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสของฟิล์ม ZnO/Au	42
4.9	ปรากฏการณ์ชอตกี (Schottky effect) บริเวณรอยต่อระหว่างซิงค์ออกไซด์ (ZnO) กับอนุภาคนาโนทอง (Au) ของฟิล์ม ZnO/Au	43
4.10	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์มหลังการกำจัดโลหะหนัก และความหนาของแผ่นฟิล์ม	44



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

สารปนเปื้อนในน้ำเสียถือว่าเป็นปัญหาระดับสากล เนื่องจากไม่ว่าจะเป็นทั้งน้ำจืด น้ำเค็ม หรือแม้กระทั่งน้ำบาดาล สามารถที่จะได้รับสารปนเปื้อนในรูปแบบของโลหะหนักที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตเครื่องใช้ไฟฟ้า อุตสาหกรรมทอผ้า เป็นต้น การบำบัดมลพิษในน้ำเสียด้วยสารโฟโตแคตาลิสต์ภายใต้รังสีแสงอาทิตย์นั้นถือว่าเป็นวิธีการที่สะอาดและเป็นวิธีการที่ปลอดภัยวิธีหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อนในรูปแบบโลหะหนักในน้ำเสีย โดยพบว่าในปัจจุบันมีการนำเอาออกไซด์ของโลหะที่มีโครงสร้างระดับนาโนมาใช้ในการเป็นสารโฟโตแคตาลิสต์กันอย่างแพร่หลาย อีกทั้งยังมีความต้องการใช้วัสดุประเภทนี้เพิ่มกันมากขึ้นไปเรื่อยๆ พร้อมทั้งมีการปรับปรุงประสิทธิภาพต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่เพิ่มมากขึ้นไปด้วยเช่นกัน โดยออกไซด์ของโลหะ เช่น ซิงค์ออกไซด์นั้นจัดได้ว่าเป็นสารโฟโตแคตาลิสต์ที่น่าสนใจตัวหนึ่งที่มีช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตามองเห็น นอกจากนั้นซิงค์ออกไซด์ยังมีความสามารถในการเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกให้ดียิ่งขึ้นไปอีก

นอกจากการใช้โลหะออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลติกแล้ว การใช้โลหะนาโนที่ได้จากโลหะมีตระกูลนั้นสามารถที่จะช่วยส่งผลต่อพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอน-โฮลในแถบวาเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้าของโลหะออกไซด์ดังกล่าวข้างต้นนั้นให้เพิ่มสูงขึ้นได้ ดังนั้นการใช้โลหะออกไซด์ที่เป็นสารโฟโตแคตาลิสต์ที่ผนวกเข้ากับปรากฏการณ์พลาสมอนิกที่ได้จากโลหะมีตระกูลคาดว่าจะช่วยทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกนั้นเพิ่มสูงขึ้นด้วยเนื่องมาจากเหตุผลบางประการ เช่น ประการแรกคือ Surface Plasmon Resonance ที่จะช่วยเหนี่ยวนำการดูดกลืนแสงอันจะส่งผลต่อการถ่ายเทของอิเล็กตรอนจากผิวสัมผัสกันระหว่างโลหะมีตระกูลกับแถบการนำไฟฟ้าของโลหะออกไซด์ ประการต่อมาคือ การเพิ่มขึ้นของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสง ตลอดจนช่วยในการเพิ่มอัตราการเกิดและอัตราการแยกตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮลของโลหะออกไซด์ได้เป็นอย่างดี และประการสุดท้ายก็คือ การกระเจิงแสงจากเรโซแนนซ์โฟตอนจะช่วยทำให้ระยะทางเดินของโฟตอนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

ด้วยเหตุผลดังกล่าวมาทั้งหมดข้างต้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมวัสดุผสมจากอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ในรูปแบบของฟิล์ม เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ผลของ Surface Plasmon Resonance จากอนุภาคนาโนทองนั้นคาดว่าจะช่วยในการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลให้เพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้เพิ่มมากยิ่งขึ้นอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อเตรียมซิงค์ออกไซด์ในรูปแบบของฟิล์มบนกระจกสไลด์
- 2) เพื่อเตรียมอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ในรูปแบบของฟิล์มบนกระจกสไลด์
- 3) เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ต่อการกำจัดสารพิษอินทรีย์จากน้ำเสีย
- 4) เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ต่อการกำจัดสารพิษอินทรีย์จากน้ำเสีย
- 5) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจากโลหะหนักระหว่างการใช้และการไม่ใช้อนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

สำหรับงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะทำการเตรียมสารผสมจากอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ในรูปแบบของฟิล์มบนกระจกสไลด์ จากนั้นจะทำการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของสารผสมที่เตรียมได้ผ่านการใช้รังสีย่านสายตามองเห็นที่จะส่งผลต่อความว่องไวของการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียผ่านกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก โดยงานวิจัยนี้เป็นการทดลองภายในห้องปฏิบัติการเพื่อจะใช้เป็นข้อมูลสำหรับการเลือกใช้ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในระยะยาวต่อไป

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

งานวิจัยมีระยะเวลาในการจัดทำรวมทั้งสิ้น 11 เดือน โดยเริ่มตั้งแต่เดือนพฤษภาคม 2559 ถึงเดือนมีนาคม 2560 ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินงาน ดังนี้

ตารางที่ 1.1 แนวทางการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงาน	ระยะเวลา											
	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	
1. ศึกษากระบวนการเกิด surface plasmon resonance บนผิวของโลหะมีตระกูลกับโลหะออกไซด์	↔											

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.1(ต่อ) แนวทางการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงาน	ระยะเวลา											
	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	
2. เตรียมฟิล์มทดลองจากโลหะทองแบบที่ผสมและแบบที่ไม่ผสมโลหะออกไซด์, ตรวจสอบสภาพของฟิล์มตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน		↔										
3. ทดสอบผลของความเข้มข้นของโลหะผสมต่อค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสง				↔								
4. เก็บผลการทดลองและประมวลผลข้อมูล						↔						
5. สรุปงานวิจัยพร้อมเขียนรายงาน									↔			

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้ความรู้เกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มจากอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์
- 2) ได้ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance) และปรากฏการณ์ชอตтки (Schottky effect)
- 3) สามารถนำฟิล์มบางจากอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียได้
- 4) เกิดความรู้และมีข้อมูลสำหรับการเลือกใช้ผลิตภัณฑ์เพื่อที่จะให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในการบำบัดน้ำเสีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

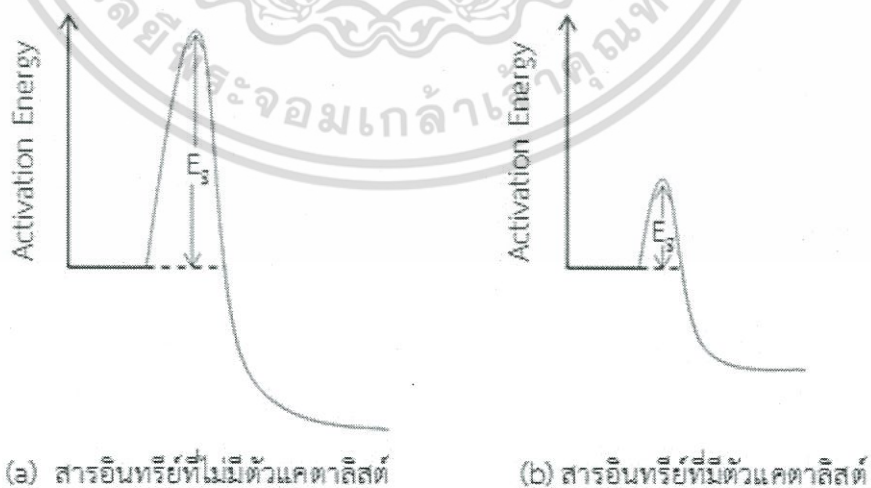
# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

น้ำเสียและน้ำที่ปนเปื้อนเป็นปัญหาระดับโลกต่อน้ำทะเลและแม่น้ำ นอกจากนั้นน้ำบาดาลก็ถูกทำให้เป็นมลพิษด้วยเช่นกัน โดยการปลดปล่อยโลหะหนักจากทั้งอุตสาหกรรมชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์และอุตสาหกรรมเกี่ยวกับโลหะ การฟื้นฟูมลพิษทางน้ำโดยการใช้วัสดุที่มีคุณสมบัติโฟโตแคตตาไลติกภายใต้แสงอาทิตย์นั้นเป็นวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมสำหรับการกำจัดสารปนเปื้อนของโลหะหนัก

### 2.1 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process)

#### 2.1.1 หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส [1]

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic Process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวแคตตาไลสต์ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการกระตุ้นด้วยแสง ตัวแคตตาไลสต์นี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวแคตตาไลสต์ รูปที่ 2.1 (a) แสดงพลังงานกระตุ้น (Activation Energy,  $E_a$ ) ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวแคตตาไลสต์ซึ่งพลังงานกระตุ้นจะมีค่ามากและพลังงานของผลิตภัณฑ์จะต่ำกว่าพลังงานของสารอินทรีย์ และผลิตภัณฑ์ยังคงเท่าเดิมดังรูปที่ 2.1 (b) ตัวแคตตาไลสต์นี้จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยการลดพลังงานกระตุ้นอีกทั้งตัวมันเองยังตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ จะเกิดการกระตุ้นได้โดยการถ่ายทอดพลังงานที่มีค่ามากกว่าพลังงานแบนด์แก๊ป (Energy band gap)



รูปที่ 2.1 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสต้องมียังค์ประกอบคือ

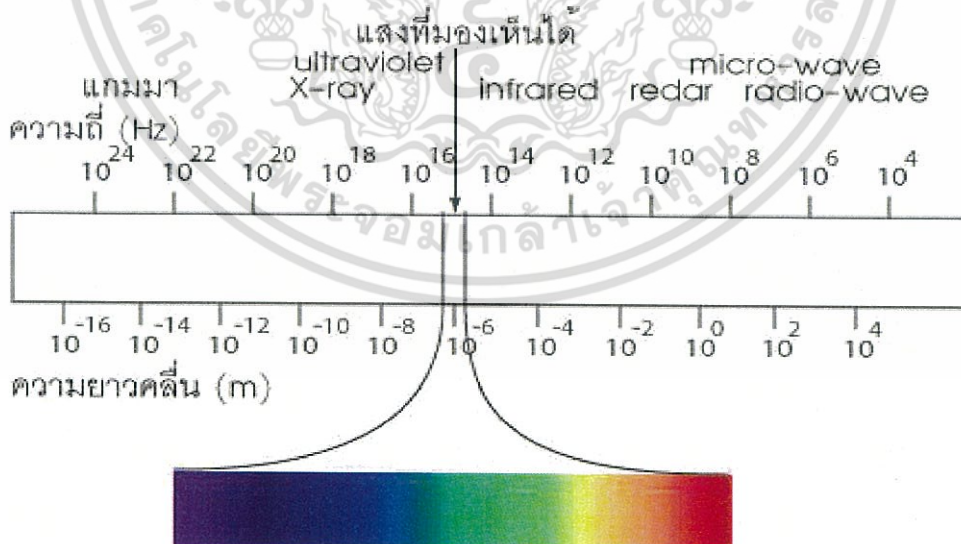
- 1) ตัวแคตาไลสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวแคตาไลสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่นๆ

### 2.1.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เป็นการให้พลังงานแก่ระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

- เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum energy), จูล  
 H คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) =  $6.625 \times 10^{-23}$ , จูล-วินาที  
 $\nu$  คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์ หรือ วินาที<sup>-1</sup>  
 $\lambda$  คือ ความยาวของคลื่นแสง, นาโนเมตร  
 C คือ ความเร็วของคลื่นแสง =  $2.998 \times 10^8$ , เมตร/วินาที



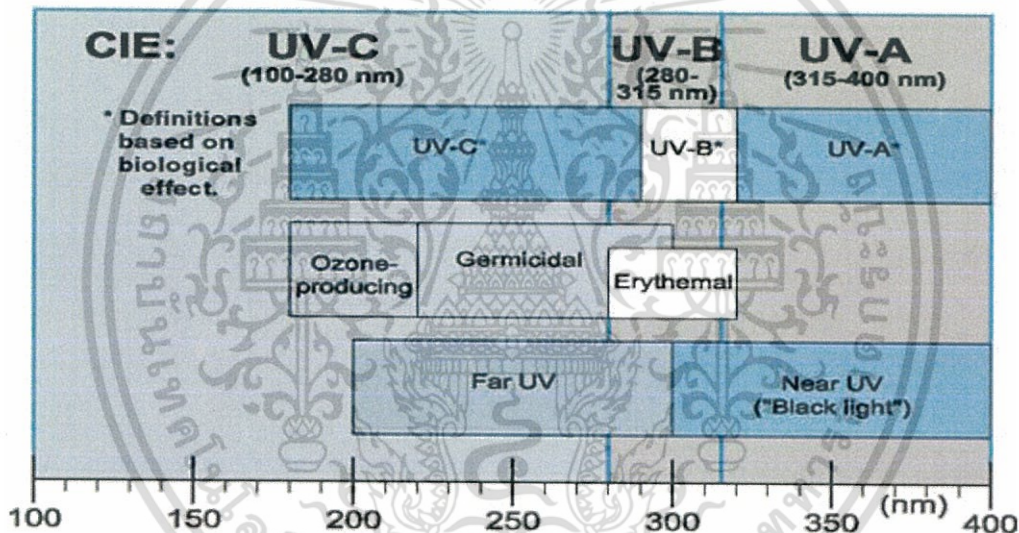
รูปที่ 2.2 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.2 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและพลังงาน โดยพลังงานของแสงจะเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลง รูปที่ 2.3 แสดงสเปกตรัมของรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ซึ่งเป็นที่น่าสนใจในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) อยู่ในช่วง 100–400 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (Visible หรือแสงขาว) อยู่ในช่วง 380–750 นาโนเมตร รังสีอัลตราไวโอเล็ตนี้แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่

- 1) คลื่นยาว (Long wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 400–320 นาโนเมตร
- 2) คลื่นกลาง (Middle wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 320–280 นาโนเมตร
- 3) คลื่นสั้น (Short wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 280–200 นาโนเมตร

ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกดูดกลืนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทาง



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบหลักของรังสีอัลตราไวโอเล็ต [3]

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงขาวที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการดูดกลืนและการกระเจิงของแสง ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากถูกดูดกลืนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10-35 ไมล์) และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร จะมีรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลกน้อย ดังนั้นแสง UV ที่ส่องมายังโลกจึงมีขีดจำกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3 ชนิดของโฟโตแคตตาไลซิส

เมื่อพิจารณาสถานะของตัวแคตตาไลสต์ สามารถแยกโฟโตแคตตาไลซิสได้ 2 ประเภท ดังนี้

#### 1. โฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะเดียว (Homogeneous photocatalysis)

เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตตาไลสต์ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2,4 Dinitrofluorene โดยใช้ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 2. โฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะต่าง (Heterogeneous photocatalysis)

เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตตาไลสต์ซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น ย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO<sub>2</sub>

สารกึ่งตัวนำมีมากมายหลายชนิด หนึ่งในจำนวนสารกึ่งตัวนำหลายๆ ชนิดที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ ความสามารถในการละลายน้ำต่ำ ความเสถียรสูง นอกจากนี้ได้มีการศึกษาเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำหลายๆ ชนิดที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส พบว่าการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแขวนลอย สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีพลังงานแบนด์แก๊ปประมาณ 3.2 โวลต์ ซึ่งมีมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ โดยส่วนใหญ่ ทำให้ต้องใช้พลังงานแสงในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต ( $\lambda \leq 400$  นาโนเมตร) ในแสงอาทิตย์ที่ส่องมาถึงพื้นโลกมีแสงอัลตราไวโอเล็ตน้อยกว่า 1% ทำให้ไม่สามารถใช้แสงธรรมชาติได้ จำเป็นต้องใช้แสงจากหลอดรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นแหล่งกำเนิดแสง (พลังงาน)

### 2.1.4 ชนิดของตัวแคตตาไลสต์

สารที่ใช้เป็นตัวแคตตาไลสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก ได้แก่

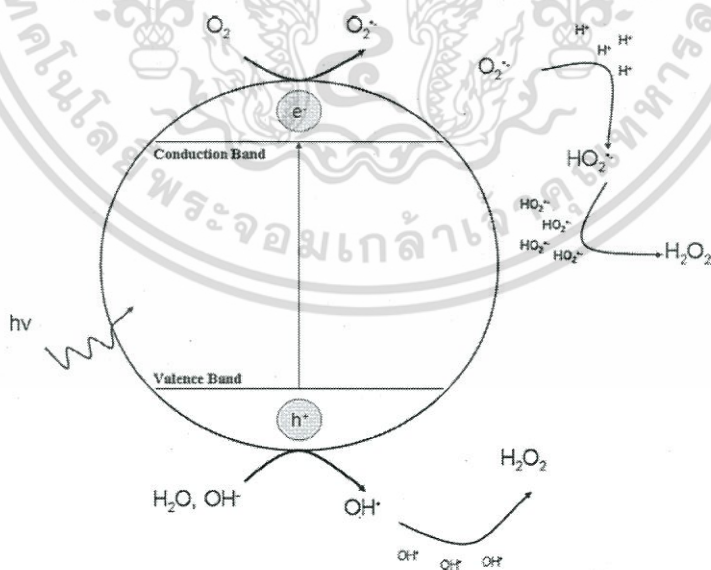
1. โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โคโรเนียม นิกเกิล
2. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ สังกะสีออกไซด์

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (Valence band) และคอนดักชันแบนด์ (Conduction band) ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกัน โดยจะเกิดช่องว่างซึ่งเรียกว่าแบนด์แก๊ป (Band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e<sup>-</sup>) ที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานจากโฟตอนจากแสง ( $h\nu$ ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล (Hole, h<sup>+</sup>) ซึ่งเป็นประจุบวกและสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนคอนดักชันแบนด์ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่มาจากวาเลนซ์แบนด์และเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในคอนดักชันแบนด์เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron - Hole Pairs, e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็วเพราะว่าไม่มีแบนด์แก๊ป เหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้อิเล็กตรอน-โฮลรวมตัวกันใหม่ได้ง่ายสำหรับในโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮลในสารกึ่งตัวนำนั้นเกิดขึ้นได้ยาก เพราะว่ามีแบนด์แก๊ป ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีแบนด์แก๊ปแคบอยู่ทำให้คู่อิเล็กตรอน-โฮลใช้เวลานานในการที่จะแยกจากกันได้ ข้อแตกต่างของพลังงานแบนด์แก๊ปของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวนนั้นแยกได้ยาก ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานแบนด์แก๊ป ระดับพลังงานคอนดักชันแบนด์ และระดับพลังงานวาเลนซ์แบนด์

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวแคตาไลสต์ซึ่งมีพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าพลังงานแบนด์แก๊ปของตัวแคตาไลสต์ ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากวาเลนซ์แบนด์ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ผลที่ได้คือ ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลวงกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำดังรูปที่ 2.4

ปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวคอนดักชันแบนด์และปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายจะเกิดขึ้นดังนี้ คือ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ในสารละลายและจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่ง คือ วาเลนซ์แบนด์ซึ่งมีโฮล จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพมากพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัดมีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ ( $O_2$ ) ออกซิเจนนี้จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็น Superoxide Radical ( $O_2^{\cdot-}$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนซ์ที่รุนแรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ แต่ในทางตรงข้าม โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ก็เป็นตัวออกซิแดนซ์ที่รุนแรงมากเช่นกัน



รูปที่ 2.4 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลสต์บนสารกึ่งตัวนำ [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.5 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (Mechanism of Photocatalysis Reaction)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสในการบำบัดสารอินทรีย์ แสดงดังสมการที่ (1) และสมการที่ (2) ซึ่งมีกลไกดังนี้ ส่วนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลและเรดิคัลตัวอื่นๆ ดังแสดงในสมการที่ (4) และสมการที่ (5) ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวของสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัลเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังสมการที่ (6) และสมการที่ (7) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) แสดงในสมการที่ (8) และสมการที่ (9) ในขณะที่สภาวะในการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำจะเข้ามาจับกับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen Redical,  $\text{H}^\bullet$ ) ตามสมการที่ (10) ไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งรองจาก  $\text{F}^-$  แต่สูงกว่า  $\text{Cl}^-$  และทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคัลต่างๆ แสดงไว้ดังต่อไปนี้

#### การบำบัดสารอินทรีย์



#### การกระตุ้น



#### การเกิดเรดิคัลจากคู่อิเล็กตรอน-โฮล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## การรวมตัว



โดยที่  $h^+$  คือ โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ (Valence Band Hole)

$e^-$  คือ อิเล็กตรอน (Electron)

$OH^\circ$  คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxy Radical)

$O_2^{\circ-}$  คือ ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (Superoxide Ion Radical)

$OH_2^\circ$  คือ เพอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl Radical)

$H^\circ$  คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen Radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและ  $h^+$  ที่ผิวของตัวแคตาลิสต์มีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของ  $h^+$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนจะได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกัน  $h^+$  เกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฟโตแคตาลิสต์จึงเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 ทางคือ

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $h^+$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ จะได้ไฮดรอกซิลเรดิคัลและปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออน จะได้ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัลเพอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล หรือไฮโดรเจนเรดิคัล
2. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนตัวแคตาลิสต์กับ  $h^+$  ซึ่งมีความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนไทเทเนียมออกไซด์หรือตัวแคตาลิสต์อื่น

Kwaguchi และ Matthews สรุปรว่า การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น ตัวปฏิกิริยาหลักที่เกิด คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัลกับสารอินทรีย์ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $h^+$  กับสารอินทรีย์โดยตรงเป็นปฏิกิริยารองซึ่งเกิดได้น้อยกว่า ดังนั้นในโฟโตแคตาลิสต์จะมีการเกิดปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคัล และสารอินทรีย์ที่ในตำแหน่งต่างๆ ดังต่อไปนี้

ไฮดรอกซิลเรดิคัล อยู่ที่ผิวและสารอินทรีย์อยู่ที่ตัวแคตาลิสต์

ไฮดรอกซิลเรดิคัล ไม่อยู่ที่ผิว แต่สารอินทรีย์อยู่ที่ผิวตัวแคตาลิสต์

ไฮดรอกซิลเรดิคัล อยู่ที่ผิว แต่สารอินทรีย์ไม่อยู่ที่ผิวตัวแคตาลิสต์

ไฮดรอกซิลเรดิคัล ไม่อยู่ที่ผิว และสารอินทรีย์ไม่อยู่ที่ผิวตัวแคตาลิสต์

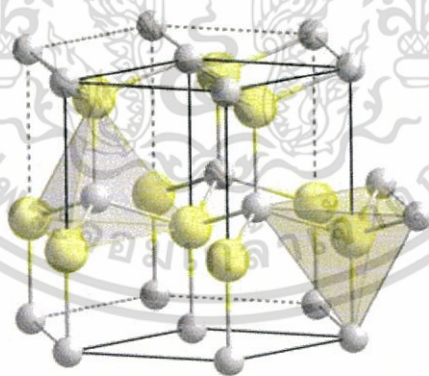
โฟโตแคตาลิสต์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำในระดับนาโน เช่น ZnO ถูกเสนอให้ปรับปรุงประสิทธิภาพของโฟโตแคตาลิสต์ให้ดีขึ้น เนื่องจากอนุภาคนาโนมีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูง ทำให้การดูดซับของโมเลกุลเป้าหมายสูงขึ้น ซึ่งหมายความว่าอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารอื่นๆ ที่อยู่โดยรอบมีผลต่อสเปกตรัมการเปล่งแสงอย่างสูง นอกจากนี้อนุภาคนาโนสามารถเป็นวิธีที่น่าสนใจในการบำบัดน้ำเสีย ขณะที่พวกมันมีความสามารถในการกำจัดสารเคมีรวมทั้งสารปนเปื้อนทางชีวภาพ อาทิเช่น  $\text{TiO}_2$  ถูกใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรีย ในทางตรงกันข้าม  $\text{WO}_3$  ถูกใช้อย่างมีประสิทธิภาพในการกำจัดมลพิษทางอินทรีย์

## 2.2 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

ซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา เนื่องจากมีสมบัติในช่วงกว้างคือสามารถใช้วิธีเติมสารเจือเพื่อปรับโครงสร้างระดับจุลภาค และโครงสร้างแถบพลังงานให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ (ตั้งแต่ตัวนำไปจนถึงฉนวนไฟฟ้า) วัสดุนี้มีค่าแบนด์แก๊ป (band gap) กว้าง มีความเป็นเพียงโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติก อีกทั้งมีความไวต่อการตรวจวัดสารเคมีต่างๆ ด้วย [5]

ซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่สำคัญชนิดหนึ่งอยู่ในกลุ่มสารกึ่งตัวนำ จะแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) [6] และมีค่าระดับพลังงาน 3.37 eV ซิงค์ออกไซด์ประกอบด้วยธาตุ Zn และ O มีลักษณะทั่วไปเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ดีในกรดและเบส ZnO เกิดจากการให้ความร้อนกับธาตุ Zn ที่อุณหภูมิ 600-900 °C สมบัติทั่วไปของ ZnO ได้แก่ Molar mass เท่ากับ 81.408 g/mol ความหนาแน่นเท่ากับ 5.606 g/cm<sup>3</sup> จุดเดือดมีค่า 2360 °C จุดหลอมเหลวมีค่า 1975 °C และมีดัชนีหักเหเท่ากับ 2.0041 โดยทั่วไปซิงค์ออกไซด์จะมีโครงสร้างผลึกแบบ Wurtzite (Hexagonal) ดังแสดงในรูป 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของ ZnO [7]

ในหลักการของโฟโตแคตตาไลติก คุณสมบัติโฟโตแคตตาลิสต์ที่ดีของสารกึ่งตัวนำควรจะต้องดูดกลืนแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงที่ตามองเห็นหรือใกล้ช่วงอัลตราไวโอเล็ตของสเปกตรัมแม่เหล็กไฟฟ้า ยิ่งไปกว่านั้น สภาวะช่องว่างของอิเล็กตรอนที่มากพอสามารถที่จะใช้ในการยับยั้งการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลภายใต้การฉายแสงอีกด้วย โฟโตแคตตาไลซิสพลาสมอนิกถูกส่งเสริมให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีความก้าวหน้าอย่างรวดเร็วในการเพิ่มประสิทธิภาพของโฟโตแคตตาไลติกภายใต้การฉายด้วยแสงในย่านที่ตามองเห็น ในการเพิ่มโอกาสของการใช้แสงอาทิตย์สำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงาน อย่างเช่น การบำบัดน้ำเสีย กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ และการลดลงของคาร์บอนไดออกไซด์ โฟโตแคตตาไลซิสพลาสมอนิกเตรียมโดยการใส่โลหะมีตระกูลกระจายเข้าสู่โฟโตแคตตาไลสต์ของสารกึ่งตัวนำ ยกตัวอย่างเช่น  $\text{Au/TiO}_2$  ได้ถูกนำมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจน 0.71% ภายใต้การฉายแสงอาทิตย์แบบจำลอง สามารถอธิบายได้ว่าประสิทธิภาพของพลาสมอนิกสามารถเพิ่มพลังงานการกระตุ้นของคู่อิเล็กตรอน-โฮลของสารกึ่งตัวนำ การกระเจิงแสงของเรโซแนนซ์โฟตอนก็สามารถเพิ่มความยาวของระยะทางโฟตอนเฉลี่ยในวัสดุไวแสงอีกด้วย

## 2.3 ทองคำ (Au)

ทองคำ เป็นธาตุโลหะชนิดหนึ่งทางเคมี มีเลขอะตอม 79 และมีสัญลักษณ์ทางเคมีว่า Au มีที่มาจากภาษาละติน คือ Aurum แปลว่าทอง มีจุดหลอมเหลวที่  $1064\text{ }^{\circ}\text{C}$  จุดเดือดที่  $2701\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีความถ่วงจำเพาะ 19.3 และน้ำหนักอะตอม 196.67 ในด้านการทำปฏิกิริยา ทองคำจะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ดังนั้น ทองคำจึงทนทานต่อการเกิดสนิมได้ดี อีกทั้งไม่ไวต่ออากาศ การเกิดปฏิกิริยา จึงไม่หมองและไม่ผุกร่อน ไม่ละลายในกรดชนิดใดๆ ยกเว้นสารเคมีบางชนิด เช่น คลอรีน ฟลูออรีน และน้ำประสานทอง [8]

### 2.3.1 อนุภาคนาโนทอง [9]

อนุภาคนาโนทอง เป็นอนุภาคทองที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาจากโลหะทองให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้อนุภาคนาโนทองมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างไปจากทองปกติ เช่น มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ช่วยในการเร่งปฏิกิริยาเคมี นำไฟฟ้าได้ดี และมีสีที่เปลี่ยนไปตามขนาดของอนุภาค จากข้อดีต่างๆ ของอนุภาคนาโนทอง ทำให้สามารถประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งนำมาประยุกต์ใช้ทางด้านการวิเคราะห์ทางเคมีเพื่อวิเคราะห์หาสารที่สนใจ

### 2.3.2 สมบัติของอนุภาคนาโนทอง [10]

สมบัติทางแสงซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวของโลหะ เช่น ทองคำจะแสดงสมบัติทางแสงอย่างเด่นชัด อธิบายด้วยปรากฏการณ์เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (surface plasmon resonance, SPR) ซึ่งเป็นคลื่นความหนาแน่นของประจุที่เกิดจากการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระ ที่มีลักษณะการสั่นพร้อมเพรียงกัน เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยผิวต่อของโลหะกับสารไดอิเล็กทริก เช่น ระหว่างทองคำกับอากาศหรือสารละลาย โดยที่ขนาดยอดคลื่นและความกว้างของสเปกตรัมพลาสมอน เรโซแนนซ์ของวัสดุต่างๆ จะขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่าง ประเภทของวัสดุ และสภาพแวดล้อมของวัสดุนั้นๆ อนุภาคนาโนของทองคำจะมีสีแดงแทนที่จะเป็นสีเหลืองวาวอย่างที่พบได้ทั่วไป โลหะชนิดอื่นที่นอกเหนือไปจากทองคำก็สามารถแสดงปรากฏการณ์เชิงแสงในลักษณะเดียวกันนี้ได้เช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น อนุภาคนาโนของเงิน จะมีสีเหลืองเข้มแทนที่จะเป็นสีเงินวาวที่เราคุ้นเคย อย่างไรก็ตามโลหะส่วนใหญ่จะมีความถี่เรโซแนนซ์อยู่ในช่วงใกล้รังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ซึ่งอยู่นอกสเปกตรัมของช่วงแสงที่มองเห็น นอกจากนี้อนุภาคนาโนของโลหะเกือบทุกชนิดไม่สามารถคงตัวอยู่ในรูปอนุภาคนาโนได้นานในสภาวะแวดล้อมตามปกติ ทำให้เราไม่ค่อยพบปรากฏการณ์นี้ในโลหะชนิดอื่นๆ

จากที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจาก ZnO มีแถบพลังงานแสงโฟโตแคตาไลติกอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงที่ตามองเห็น ประสิทธิภาพของแสงในการที่จะเพิ่มพลาสมอนภายใต้ระบบนี้จึงมีความเป็นไปได้ ในงานวิจัยนี้ เราจะศึกษาฟิล์มของสารกึ่งตัวนำที่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพด้วยพลาสมอนิกคริสตัลที่ให้ประสิทธิภาพโฟโตแคตาไลติกที่สูงเพื่อที่จะใช้ในการกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย ฟิล์ม ZnO/Au ถูกเตรียมบนกระจกสไลด์ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) ต่อมาเราจะศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของพลาสมอนิกคริสตัลต่อการย่อยสลายด้วยแสงของโลหะหนัก ( $Fe^{2+}$ ) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น ซึ่งการเพิ่มประสิทธิภาพของการสังเคราะห์โฟโตแคตาไลสต์ที่ไวต่อแสงอย่างมากนั้น อาจอธิบายได้ด้วยลักษณะที่โดดเด่นสองประการ ได้แก่ รอยต่อชอตกี (Schottky junction) และ localized surface plasmonic resonance ที่ในอดีตถูกใช้ประโยชน์ในการอธิบายการแยกและการเคลื่อนย้ายประจุ แต่ทว่าในภายหลังนั้นถูกสนับสนุนในการใช้อธิบายการดูดกลืนที่ตีแย้มของแสงที่ตามองเห็นและการกระตุ้นพาหะของประจุไฟฟ้า

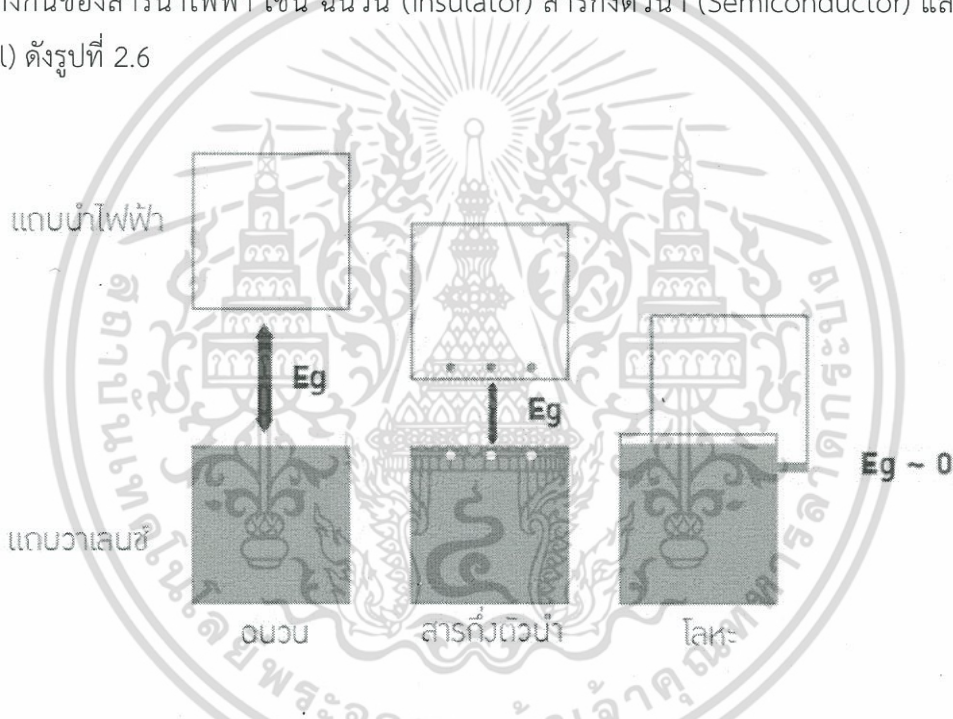
## 2.4 รอยต่อชอตกี (Schottky contact)

บริเวณรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำจะก่อให้เกิดปรากฏการณ์ชอตกีขึ้น สภาพของพื้นที่ผิวของโลหะและสารกึ่งตัวนำมีความสำคัญอย่างมากต่อสมบัติของรอยต่อ รวมทั้งชนิดของโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ ตามธรรมชาติโลหะนั้นเป็นตัวนำที่ดี มีความเข้มข้นของประจุพาหะสูงกว่าสารกึ่งตัวนำ แม้ว่าสารกึ่งตัวนำจะถูกเจือปนสูง โลหะก็สามารถรับหรือให้อิเล็กตรอนได้จำนวนมาก เมื่อนำไปทำเป็นรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำ (Metal-Semiconductor contact) ประจุหรืออิเล็กตรอนจะแพร่ข้ามรอยต่อหลังการสัมผัสกันโดยอิเล็กตรอนอาจจะเคลื่อนที่จากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำหรือเคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับฟังก์ชันงาน (work function) ของโลหะและสารกึ่งตัวนำ ลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดังกล่าวจะแตกต่างจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบริเวณรอยต่อพีเอ็น (p-n junction) ในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งอิเล็กตรอนจะแพร่จากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นไปยังสารกึ่งตัวนำชนิดพีเท่านั้น จากการแพร่อิเล็กตรอนข้ามรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำทำให้เกิดการดึงดูดกันของอิเล็กตรอนและโฮล แต่ไม่มีการเคลื่อนที่ของประจุพาหะแต่อย่างใด เรียกบริเวณนี้ว่าบริเวณรอยต่อของเขตปลอดพาหะ (depletion region หรือ depletion layer) สนามไฟฟ้าภายในและกำแพงศักย์ (potential barrier) จะคล้ายรอยต่อพีเอ็น แต่รอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำ (Metal Semiconductor contact) มีบริเวณผิวหน้าสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำมากกว่ารอยต่อพีเอ็น เมื่อถูกพลังงานกระตุ้นการตอบสนองบริเวณรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวจะทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมาก ลักษณะรอยต่อนี้เรียกว่ารอยต่อชอตกี (Schottky barrier) [11]

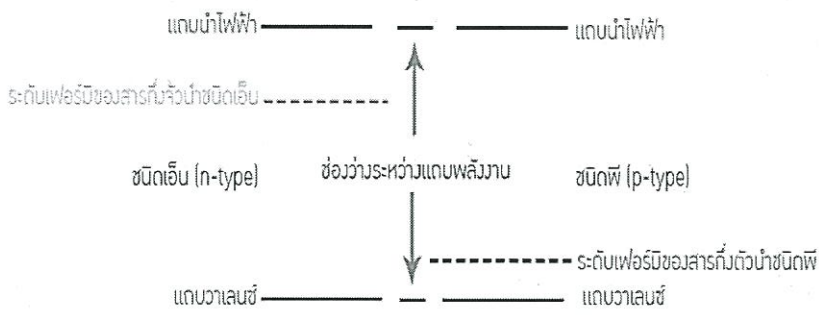
แถบพลังงาน (Energy band) จะเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของธาตุรวมตัวกันเป็นโมเลกุลในโครงสร้างของวัสดุแข็ง โดยระดับพลังงานย่อยของอิเล็กตรอนในกลุ่มอะตอมจะรวมตัวกันเกิดเป็นแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนและช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy gap,  $E_g$ ) ที่ไม่มีอิเล็กตรอน แถบพลังงานชั้นในบริเวณที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสของกลุ่มอะตอมจะมีพลังงานต่ำ อะตอมสร้างพันธะระหว่างกันเกิดเป็นโครงสร้างทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ เรียกว่า แถบวาเลนซ์ (valence band) ส่วนแถบพลังงานชั้นนอกจะมีพลังงานสูงกว่าและอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเรียกว่า แถบนำไฟฟ้า (conduction band) แบบจำลองแถบพลังงานสามารถนำมาใช้อธิบายสมบัติการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของสารนำไฟฟ้า เช่น ฉนวน (insulator) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) และโลหะ (metal) ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ของฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ [12]

อีกทั้งระดับเฟอร์มิ (Fermi level) คือ ระดับพลังงานที่มีค่าสูงพอที่จะมีโอกาสพบอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ที่สภาวะสมดุล ณ เวลาใดๆ ในแบบจำลองแถบพลังงานที่มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานต่างๆ เป็นไปตามฟังก์ชันของเฟอร์มิ-ดิแรก (Fermi-Dirac distribution function) สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) จะมีระดับพลังงานเฟอร์มิอยู่ที่กึ่งกลางของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ส่วนสารกึ่งตัวนำที่เติมธาตุเจือปนชนิดพี (p-type) จะมีระดับพลังงานเฟอร์มิอยู่ใกล้แถบวาเลนซ์ และสารกึ่งตัวนำที่เติมธาตุเจือปนชนิดเอ็น (n-type) จะมีระดับพลังงานเฟอร์มิอยู่ใกล้แถบนำไฟฟ้า ซึ่งสามารถนำมาใช้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อพีเอ็นได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

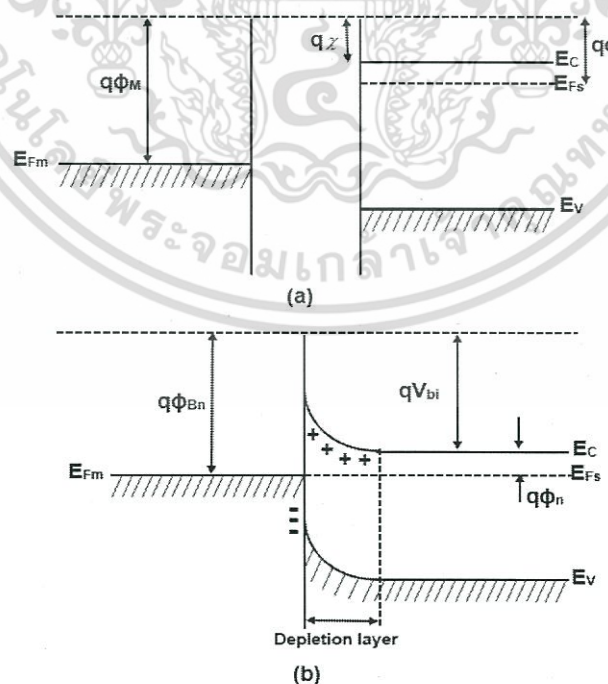


รูปที่ 2.7 แสดงระดับเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็็นและชนิดพี [13]

ดังนั้นสมบัติทางฟิสิกส์ของรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำพิจารณาจากแบบจำลองแถบพลังงาน (Energy band model) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) จะมีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity) ซึ่งแทนสัญลักษณ์เป็น  $\chi$  และมีค่าฟังก์ชันงานเป็น  $\phi_s$  ส่วนโลหะ (Metal) จะมีค่าฟังก์ชันงานเป็น  $\phi_M$  การสัมผัสกันของบริเวณผิวสัมผัสระหว่างรอยต่อสารกึ่งตัวนำกับโลหะแบบขอตก็ จะมี 2 กรณี ดังต่อไปนี้

2.4.1 การสัมผัสกันของบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็็น

จากรูปที่ 2.8 แสดงรอยต่อขอตก็ในกรณีรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็็น



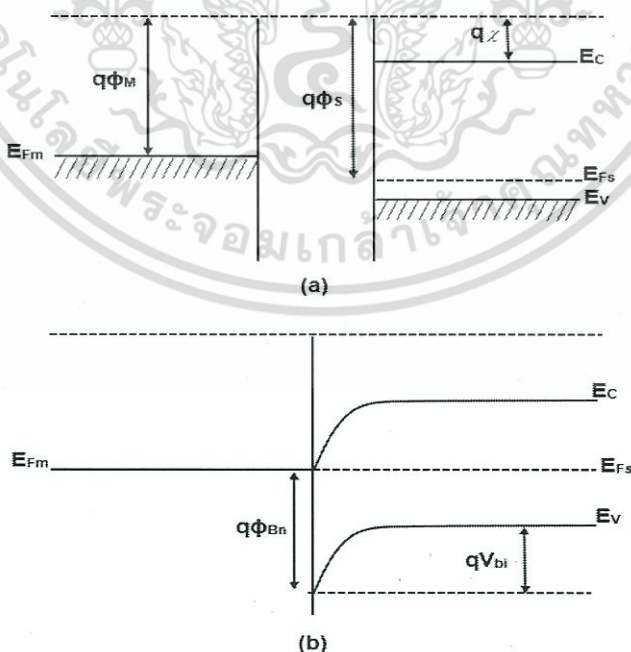
รูปที่ 2.8 แสดงแถบพลังงาน (Energy band) ของรอยต่อโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็็น (a) ก่อนการสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ เมื่อ  $\phi_s < \phi_M$  (b) บริเวณรอยต่อหลังการสัมผัสกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต การคัดลอกหรือการนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ในรูปที่ 2.8 (a) แสดงระดับพลังงานเฟอร์มิก่อนผิวสัมผัสของโลหะเชื่อมต่อกับบริเวณผิวสัมผัสของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งระดับพลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำอยู่สูงกว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของโลหะ จะได้ว่า  $\phi_s < \phi_M$  และรูปที่ 2.8 (b) แสดงรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำ หลังจากผิวสัมผัสของโลหะและสารกึ่งตัวนำสัมผัสกัน ระดับพลังงานเฟอร์มิจะมีสถานะสมดุลทางความร้อนของโลหะและสารกึ่งตัวนำมีค่าคงที่เท่ากัน ประจุอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำจะแพร่เข้ามาไปยังระดับชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าในโลหะที่บริเวณผิวสัมผัส ทำให้เกิดประจุชนิดบวกทางด้านสารกึ่งตัวนำ ส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าของรอยต่อ สำหรับศักย์ไฟฟ้าด้านสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับทางด้านโลหะซึ่งยังคงมีศักย์ไฟฟ้าสม่ำเสมอเกิดเป็นกำแพงศักย์ (Potential barrier) ของรอยต่อโดยมีขนาดกำแพงศักย์ชอตตี (Schottky Barrier Height) เป็น  $\phi_{Bn}$  ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำยังคงเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของโลหะจนอยู่ในสถานะสมดุล ซึ่งในสถานะสมดุลอิเล็กตรอนจะไม่สามารถกระโดดข้ามไปยังโลหะได้อีก ทำให้ค่าขนาดกำแพงศักย์ชอตตี (Schottky Barrier Height,  $\phi_{Bn}$ ) คงที่สำหรับบริเวณที่เกิดการดึงดูดกันของอิเล็กตรอนและโฮล แต่จะไม่มี การเคลื่อนที่ของพาหะในบริเวณที่มีความกว้างจากรอยต่อเข้าไปทางด้านสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเรียกบริเวณนี้ว่าบริเวณเขตปลอดพาหะ (depletion region)

#### 2.4.2 การสัมผัสกันของบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี

จากรูปที่ 2.8 แสดงรอยต่อชอตตีในกรณีรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี



รูปที่ 2.9 แสดงแถบพลังงาน (Energy band) ของรอยต่อโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (a) ก่อนการสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ เมื่อ  $\phi_M < \phi_s$  (b) บริเวณรอยต่อหลังการสัมผัสกัน

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มิของโลหะอยู่สูงกว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำ จะได้  $\phi_M < \phi_S$  ดังรูปที่ 2.9 (a) และโดยธรรมชาติสารกึ่งตัวนำชนิดพีเป็นการเจือแบบผู้รับ (acceptor) ดังนั้นหลังการสัมผัสที่บริเวณรอยต่อ อิเล็กตรอนจากโลหะจะเคลื่อนที่เข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ในสภาวะสมดุลระดับพลังงานเฟอร์มิจะมีค่าเท่ากัน ส่วนระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และแถบการนำบริเวณรอยต่อจะมีลักษณะตรงกันข้ามกับกรณีในรอยต่อของโลหะสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำชนิดพีจะเกิดการดึงดูดกันของอิเล็กตรอนและโฮล ส่วน Schottky Barrier Height ณ รอยต่อจะมีค่าเป็น  $\phi_{bn} = \phi_M - \chi$  จากรอยต่อโลหะสารกึ่งตัวนำทั้งสองกรณีจะเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน depletion layer และ Schottky Barrier เมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากกระตุ้นภายนอก [14]

ค่าฟังก์ชันงาน (work function) ของโลหะบางชนิดและสารกึ่งตัวนำ เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [15] เป็นต้น ในหน่วยโวลต์แสดงในตารางที่ 2.1 และตารางที่ 2.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 ค่าฟังก์ชันงาน ( $\phi_M$ ) ของโลหะบางชนิด [16]

โลหะ	ฟังก์ชันงาน (eV)
ทองคำขาว (Pt)	5.65
นิกเกิล (Ni)	5.15
พาลาเดียม (Pd)	5.12
ทองคำ (Au)	5.10
โมลิบดีนัม (Mo)	4.60
ทังสแตน (W)	4.55
โครเมียม (Cr)	4.50
ไทเทเนียม (Ti)	4.33
อลูมิเนียม (Al)	4.28
เงิน (Ag)	4.26

ตารางที่ 2.2 ค่าฟังก์ชันงาน ( $\phi_S$ ) ของสารกึ่งตัวนำบางชนิด [17]

สารกึ่งตัวนำ	ฟังก์ชันงาน (eV)
แกลเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs)	4.07
ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> )	4.00
อลูมิเนียมอาร์เซไนด์ (AlAs)	3.50
ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	4.35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากลักษณะรอยต่อในรูปที่ 2.8 จะได้ขนาดกำแพงศักย์ (Schottky Barrier Height) มีค่าเป็น

$$\phi_{bn} = \phi_M - \chi \quad (12)$$

เมื่อ  $\chi$  คือ ค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinity)

ศักย์แสดงสภาพซ่อนสถานะ ( $\phi_n$ ) มีค่าเป็น

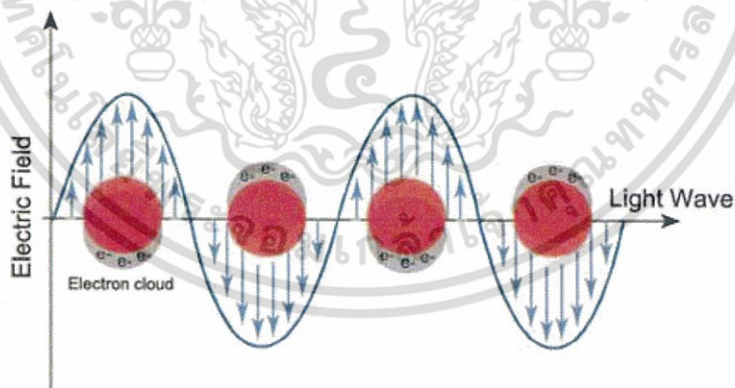
$$\phi_n = \phi_s - \chi \quad (13)$$

และศักย์ไฟฟ้า ( $V_{bi}$ ) ที่สร้างขึ้นภายในรอยต่อมีค่า

$$\phi_{bi} = \phi_{bn} - \phi_n \quad (14)$$

## 2.5 เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance)

เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ หรือสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนของโลหะชนิดอื่นๆ สามารถเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของแสงซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น แสงกับอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวของอนุภาคนาโนของโลหะ ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กระบวนการสั่นของพลาสมอน (Plasmon Oscillation) สำหรับอนุภาคทรงกลม

รูปที่ 2.10 แสดงกระบวนการสั่นของพลาสมอน แสดงให้เห็นการกระจัดของกลุ่มประจุอิเล็กตรอน (Conduction electron charge cloud) สัมพันธ์กับนิวเคลียสเมื่อได้รับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการสั่นพ้อง โดยความถี่ของการสั่นนี้ขึ้นอยู่กับ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) มวลสัมพัทธ์อิเล็กตรอน (Effective

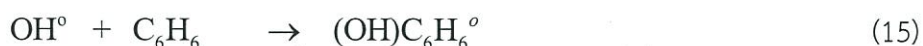
electron mass) ขนาด และรูปร่างของการกระจายของประจุ (Charge distribution) สำหรับการสั่นของอิเล็กตรอนสำหรับอนุภาคขนาดเล็ก เรียกว่า ไดโพล พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Dipole plasmon resonance) ซึ่งจะแตกต่างจาก พลาสมอน เอกซ์ไซเตชัน (Plasmon excitation) ของโลหะแบบก้อน (bulk metal)

## 2.6 กระบวนการเฟนตัน (Fenton process)

กระบวนการเฟนตันเป็นอีกหนึ่งวิธีในกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางเคมีโดยการเติมสารอินทรีย์ลงไปให้เกิดปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical, OH<sup>°</sup>) กระบวนการนี้ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากโรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้มักปล่อยน้ำทิ้งหรือสารพิษของสารเคมีที่มีส่วนประกอบของสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ปะปนลงใต้น้ำก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำ สารอนินทรีย์ที่เป็นมลพิษทางน้ำได้แก่ โลหะหนัก และสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษทางน้ำ เช่น ฟีนอล สารประกอบอะโรมาติก หรือสารเคมีที่มาจากวัสดุสีย้อม ยาฆ่าแมลง สารกันบูด พลาสติก ยาง เป็นต้น ซึ่งมันได้ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1876 โดย H.J.H. Fenton จนกระทั่งในปี ค.ศ.1930 ได้มีการศึกษากลไกของปฏิกิริยานี้อย่างสมบูรณ์ โดยพบว่าการใช้ปฏิกิริยาเฟนตันมีมากในระดับที่สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสียให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และน้ำได้อย่างสมบูรณ์ [18]

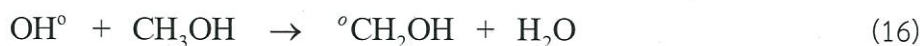
ปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton reaction) คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วของสารประกอบอินทรีย์ โดยสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับเฟอร์รัสไอออน (Fe<sup>2+</sup>) ที่มีลักษณะเฉพาะและสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโมเลกุลของสารเคมีที่เป็นพิษได้โดยมีตัวออกซิไดซ์ระหว่างเฟอร์รัสไอออน (Fe<sup>2+</sup>) กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) การเกิดปฏิกิริยาของ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> กับ Fe<sup>2+</sup> จะทำให้เกิดอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical, OH<sup>°</sup>) ขึ้นโดยอนุมูลอิสระไฮดรอก (OH<sup>°</sup>) เป็นที่รู้จักกันดี เนื่องจากเป็นตัวออกซิไดซ์รุนแรงที่รองจากฟลูออรีนโดยปฏิกิริยาทางเคมีของอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแบ่งเป็น 4 ชนิดดังนี้

### 1. การรวมตัว (Addition)



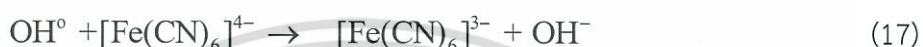
อนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบไม่อิ่มตัว อะลิฟาติกหรืออะโรมาติก แล้วให้อนุมูลของผลิตภัณฑ์ เช่น Cyclohexadienyl ดังสมการ (15)

## 2. การสกัดไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction)



อนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและอนุมูลอิสระของสารอินทรีย์ (Organic free radical) ดังสมการ (16)

## 3. การถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer)



จากสมการ (17) ข้างต้น อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนให้กับอนุมูลไฮดรอกซิลเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไอออนของไฮดรอกไซด์

## 4. การทำปฏิกิริยาซ้ำกันของอนุมูล (Radical interaction)



อนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลไฮดรอกซิลอีกตัวหนึ่งเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังสมการ (18)

ปฏิกิริยาเพนตันสำหรับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมจะมีภาวะของปฏิกิริยาที่ถูกปรับเปลี่ยนอยู่ 2 กระบวนการคือ การสกัดไฮโดรเจนและการรวมตัว ซึ่งมีผลมากกว่าปฏิกิริยาอื่นๆ แต่ในการเกิดปฏิกิริยาของ  $\text{H}_2\text{O}_2$  กับ  $\text{Fe}^{2+}$  จะเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้



ปฏิกิริยาดังสมการ (19) จะเกิดในน้ำเสียที่มีส่วนประกอบของสารประกอบของสารอินทรีย์ พลังงานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer) เริ่มแรกของอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^\circ$ ) ส่งผลให้เกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้มีการย่อยสลายของสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ ปฏิกิริยาการเกิด  $\text{OH}^\circ$  ในสารละลายสามารถกระตุ้นให้เกิดได้มากขึ้นด้วยพลังงานจากแสงอาทิตย์หรือเมื่อมีแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) หรือ ก๊าซโอโซน ( $\text{O}_3$ ) เป็นตัวแคตาลิสต์

ปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์รัสไอออน ( $\text{Fe}^{2+}$ ) กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ทำให้สารอินทรีย์มีขนาดเล็กลงและมีความเป็นพิษในน้ำเสียลดลงและให้ไอออนของเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ขณะที่ปฏิกิริยาเอกสเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง เฟอร์ริกไอออน ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ในน้ำเสียได้เพิ่มมากขึ้น และเฟอร์รัสไอออน ( $\text{Fe}^{2+}$ ) จะระคายเคืองต่อผิวหนัง อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลดลงจนหมดส่งผลให้ปฏิกิริยาหยุดลง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและเป็นไปอย่างต่อเนื่องนั้นจำเป็นต้องได้รับการกระตุ้นจากพลังงานแสงอาทิตย์หรือแสงอัลตราไวโอเล็ต เนื่องจากแสงอาทิตย์หรือแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยาเฟ้นตันถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้ว ปฏิกิริยาจะเริ่มต้นกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) และเฟอร์รัสไอออน ( $Fe^{2+}$ ) และในปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาเฟ้นตันคือความเข้มข้นของเฟอร์รัสไอออนที่จุดเริ่มต้น 3-15 mg/L เป็นความเข้มข้นต่ำสุดที่จะกระตุ้นให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าภายในระยะเวลาที่เหมาะสมโดยไม่คำนึงถึงความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์ สารประกอบอินทรีย์ที่อิมตัวเป็นสมบัติของคิเลตซึ่งอยู่ในน้ำเสีย ดังนั้นจึงไม่ควรจะแยกไอออนเหล็กออกไป เพื่อใช้ไอออนเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล

และอีกประการไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ยังช่วยลดค่า BOD และ COD ในอุตสาหกรรมน้ำเสีย เนื่องจากมันช่วยย่อยสลายสารประกอบที่เป็นพิษในน้ำเสียเบื้องต้นก่อนไปสู่กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ เพิ่มประสิทธิภาพในการแยกสารอินทรีย์และสุดท้ายช่วยทำให้การละลายของออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อมีการใช้ระบบบำบัดน้ำเสียในสถานะที่ออกซิเจนไม่เพียงพอหรือเกิดภาวะที่ปริมาณของน้ำเสียที่เข้ามาในระบบมากเกินความสามารถของระบบจะรับได้ (Overload) ปฏิกิริยา  $H_2O_2$  ในการลดค่า BOD และ COD แบ่งเป็น 3 ชนิดดังนี้

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้โดยตรง (Direct Chemical Oxidation)  $H_2O_2$  สามารถที่จะใช้เพียงลำพังหรือใช้ร่วมกับแคตตาลิสต์ ซึ่งแคตตาลิสต์ที่ใช้ได้แก่ ไอออนของเหล็ก ( $Fe^{2+}$  หรือ  $Fe^{3+}$ ) แสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งสารเหล่านี้จะช่วยออกซิไดซ์สารประกอบในน้ำเสียทำให้ค่า BOD หรือ COD ในน้ำเสียลดลง

2. การเพิ่มประสิทธิภาพการแยกทางกายภาพ (Enhanced Physical Separation) แบ่งเป็น 2 กรณี กรณีแรก การใช้  $H_2O_2$  จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นผลให้สารมีความเป็นขี้เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนแล้วตกตะกอนลง กรณีที่ 2 เมื่อ  $H_2O_2$  ละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวไปเป็นก๊าซออกซิเจนและน้ำเป็นผลให้พวกไขมัน น้ำมัน และจาระบิลอยน้ำขึ้นมา ซึ่งจะแยกขึ้นอย่างชัดเจน

3. การเพิ่มแหล่งผลิตออกซิเจน (Supplemental Oxygen Source) นั่นคือการช่วยเพิ่มการละลายของออกซิเจนในน้ำซึ่งทำให้ค่า BOD ในน้ำลดลง แต่เราไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ 100% เนื่องจากการไหลของน้ำและอุณหภูมิกว่าคือถ้าอากาศร้อน ออกซิเจนก็จะละลายลดลง

ดังนั้น กระบวนการบำบัดน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาเฟ้นตันจะช่วยลดค่าต่างๆ ที่แสดงถึงความเป็นพิษสูงในน้ำเสีย รวมทั้งช่วยในกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ และทำลายสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ

[19]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2012 S. Baruah และคณะ ได้มีการสังเคราะห์ ZnO เพื่อใช้บำบัดน้ำเสียที่มีสารปนเปื้อนทางเคมี โดยพบว่า ZnO มีประสิทธิภาพสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ เช่น เมทิลบลูและเมทิลออเรนจ์ (เป็นตัวแทนสำหรับโมเลกุลสีย้อมที่มีห่วงโซ่ยาว) ซึ่งทำการเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของอนุภาคนาโน ZnO และแท่งนาโน ZnO จะได้ว่าพื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพสูงของแท่งนาโน ส่งผลให้มีอัตราการย่อยสลายสีย้อมที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน [20]

ในปี ค.ศ. 2012 Y. Lu และคณะ ได้ทำการศึกษาการเคลือบโฟโตแคตาไลสต์ด้วย  $\text{TiO}_2$  ด้วยเทคนิคการเคลือบผิววิศวกรรม นั่นคือ เทคนิคการเคลือบกล (MCT) เมื่อเทียบเทคนิค MCT กับเทคนิคการเคลือบแบบดั้งเดิม พบว่า MCT เป็นวิธีที่ง่าย และต้นทุนต่ำ ในการศึกษาแล้วยังกล่าวถึงผลกระทบต่อการผลิตในการเคลือบโฟโตแคตาไลสต์ นั่นคือ หลังจากผ่านเทคนิค MCT และการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก จะได้ว่าผงโลหะคอมโพสิตส่งผลกระทบต่อโครงสร้างของพื้นผิวและปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก โดยจะเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตแคตตาไลติกมากขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้แสงที่ตามองเห็น [21]

ในปี ค.ศ. 2013 K. Gupta และคณะ ได้ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกของ  $\text{TiO}_2$  และ Ag-doped  $\text{TiO}_2$  ซึ่งเตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล พบว่าการมีชีวิตอยู่ของเชื้อ *P. Aeruginosa* ถูกทำให้เป็นศูนย์ที่ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนที่ความเข้มข้น 40 mg/30 mL ในขณะที่การมีชีวิตอยู่ของ *S. aureus* และ *E. coli* ของ Ag-doped  $\text{TiO}_2$  (7%) เป็นศูนย์ที่ความเข้มข้น 60 mg/30 mL ในกรณีที่ Ag-doped  $\text{TiO}_2$  (3%) แบบที่เรียกทั้งหมดถูกฆ่าที่ความเข้มข้น 80 mg/30 mL จะได้ว่าอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  บริสุทธิ์แสดงการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกที่ต่ำ ในขณะที่การได้ปเงินเข้าไปจะเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกให้ดีขึ้นภายใต้การฉายรังสีที่มองเห็นที่อุณหภูมิห้อง [22]

ในปี ค.ศ. 2014 T. Verdier และคณะ ได้ทำการศึกษาฤทธิ์ในการต้านแบคทีเรียของ  $\text{TiO}_2$  ที่เป็นโฟโตแคตาไลสต์อย่างเดียวหรือที่เคลือบบน *E. Coli* พบว่าในสภาพแวดล้อมที่ชื้น วัสดุก่อสร้างในอาคารในพื้นที่ผิวของวัสดุจะมีการขยายของเชื้อจุลินทรีย์ การเคลือบด้วยอนุภาคนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงเป็นวิธีที่จะป้องกันการแพร่กระจายของเชื้อจุลินทรีย์หรืออย่างน้อยเพื่อลดปริมาณของเชื้อจุลินทรีย์ที่เจริญเติบโตในวัสดุก่อสร้างในอาคาร การทดลองนี้จะศึกษาปฏิกิริยาการต้านเชื้อแบคทีเรียของ  $\text{TiO}_2$  ที่ทดลองภายใต้การฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต ผลการศึกษาพบว่าในการต้านเชื้อแบคทีเรียด้วย  $\text{TiO}_2$  จะเห็นผลโดยสามารถต้านและกำจัดแบคทีเรียได้หลังจาก 2 ชั่วโมงและ 4 ชั่วโมง และชี้ให้เห็นว่าประสิทธิภาพนั้นมีการเพิ่มขึ้น [23]

ในปี ค.ศ. 2015 W.S. Lee และคณะ ได้ทำการทดลองในหัวข้อการเพิ่มขึ้นของฤทธิ์ในการต่อต้านแบคทีเรียของเส้นใยนาโน  $\text{TiO}_2$  กับโครงสร้างนาโนที่เป็นลำดับชั้นและผลึกที่ถูกควบคุม ในบทความนี้แสดงให้เห็นถึงฤทธิ์ต้านแบคทีเรียที่เพิ่มขึ้นของลำดับชั้น NFS แอนนาเทส  $\text{TiO}_2$  กับ *Staphylococcus aureus* ในที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต นอกจากนี้มีการเกาะตัวอย่างสม่ำเสมอเป็น

จำนวนมากของอนุภาคนาโนของ Ag บนพื้นผิวของ  $\text{TiO}_2$  NFS ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรีย แม้ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง สิ่งเหล่านี้เป็นผลที่ได้จากการใช้ประโยชน์จากโฟโตแคตตาไลติกที่เพิ่มขึ้นรวมทั้งคุณสมบัติของวัสดุที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร [24]

ในปี ค.ศ. 2010 S. Jeona และ K. Yongw ได้ทำการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนทังสเตนออกไซด์เพื่อนำไปใช้ในการบำบัดน้ำ พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโนออกไซด์ทังสเตนสามารถปรับขนาดควบคุมเพื่อให้ได้มาซึ่งเส้นลวดนาโนโดยการปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นของทังสเตน โครงสร้างนาโนทังสเตนออกไซด์ถูกตรวจสอบโดยการเลี้ยวเบนของ X-ray (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) และการวัดการดูดกลืนและการคายด้วยไนโตรเจน จากการเตรียมโครงสร้างนาโนทังสเตนออกไซด์ที่มีโครงสร้างกลวงเป็นลำดับชั้นแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงมากจะให้ความสามารถที่สูงในการที่จะกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มสำหรับการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมอีกด้วย [25]

ในปี ค.ศ. 2014 U. Joshi และคณะ ได้สังเคราะห์ผลึกนาโน  $\text{WO}_3$  ที่มีคุณสมบัติโฟโตแคตตาไลติกด้วยเทคนิคโซล-เจล สำหรับใช้ในปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสงที่ตามองเห็น เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ  $\text{WO}_3$  ขนาดใหญ่กับ Platinised nanocrystalline  $\text{WO}_3$  ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกพบว่า Platinised nanocrystalline  $\text{WO}_3$  เป็นตัวแคตาลีสต์ที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับ  $\text{WO}_3$  ขนาดใหญ่ และเมทิลออเรนจ์ถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ใน 4 ชั่วโมง [26]

ในปี ค.ศ. 2016 S. Singh และคณะได้ทำการวิจัยการแปรสภาพพื้นผิวหรือการเติมของทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) สำหรับเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกของน้ำเสียที่ประกอบด้วยสารมลพิษอินทรีย์ น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ปล่อยออกมาโดยไม่มี การบำบัดน้ำซึ่งก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ น้ำทิ้งที่มีสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้เอง การกำจัดสารมลพิษอินทรีย์จากน้ำเสียจึงเป็นเรื่องที่จำเป็น กระบวนการแอดวานซ์ออกซิเดชัน (Advanced Oxidation Process, AOP) จะช่วยในการบำบัดน้ำเสีย AOP เกี่ยวข้องกับรูปแบบการออกซิไดซ์ โดยส่วนมากจะเกี่ยวข้องกับการฉายแสงอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาเฟนตันและโฟโตแคตตาไลติกออกซิเดชัน สำหรับการรักษาสีแวดล้อม (การย่อยสลายมลพิษ) งานวิจัยนี้จึงเป็นงานวิจัยในการปรับปรุงประสิทธิภาพการบำบัดให้ดีขึ้นโดยใช้เรื่องโฟโตแคตาลีสต์ เนื่องจากพวกมันใช้พลังงานน้อย ง่ายต่อการผลิต และใช้ประโยชน์ได้สูงจากแสงอาทิตย์ การพัฒนาโฟโตแคตาลีสต์มุ่งเน้นไปที่การควบคุมด้านสัณฐานวิทยา ความไวแสงของพื้นผิวควอนตัมดอทและองค์ประกอบ วัสดุเฉพาะทางแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและการต้านทานการกัดกร่อนด้วยแสงในสารละลายในน้ำได้รับการพิสูจน์ให้เป็นวัสดุที่ดีในอนาคตในโครงสร้างระดับนาโน โครงสร้างระดับนาโนของวัสดุเฉพาะทางแบบสารกึ่งตัวถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมี ซึ่ง  $\text{WO}_3$  มี band gap แคบ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงและการรีดักชันอิเล็กตรอนจะน้อย เนื่องจากดูดกลืนแสงได้เป็นอย่างดี ตัวแคตาลีสต์ที่ร่วมกับออกซิเจนไม่เพียงหยุดการสร้างรูปแบบเปอร์ออกไซด์บนพื้นผิว แต่รีดิวซ์แบบ over-potential เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการออกซิเดชันน้ำ จากผล hydrate-WO<sub>3</sub> และการได้ปบนตัวแคตะลิสต์จึงถูกนำไปใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสีย [27]

การคับปลิงเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนทองด้วยปรากฏการณ์ slow photon ของโฟโตนิกส์คริสตัล TiO<sub>2</sub> สำหรับเพิ่มการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical) ได้ถูกวิจัยขึ้นในปี ค.ศ. 2014 โดย X. Zhang และคณะ Slow photon effect จะส่งเสริมคุณสมบัติสำหรับการปรับอันตรกิริยา light matter ผ่านการออกแบบโครงสร้างวัสดุโฟโตนิกโครงสร้างแบบ bi-layer ของ TiO<sub>2</sub> ถูกสร้างด้วยกระบวนการโซล-เจล อนุภาคนาโนทองได้ถูกวางบนโครงสร้างแบบ bi-layer ของ TiO<sub>2</sub> บนชั้นอาเรย์ (NR) ลวดนาโนของ TiO<sub>2</sub> ความสามารถในการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (PEC) ของมันถูกกำหนดด้วยพลังงาน hot electron และ hole. กล่าวได้ว่ามันได้ถูกสร้างใน Au NPs ผ่านการกระตุ้นและการสลายของเซอร์เฟสพลาสมอน โดยการสลักลักษณะขนาดรู (Pore) ของชั้นโฟโตนิกส์คริสตัล TiO<sub>2</sub> ให้ทับซ้อนกับช่วง localized surface plasmon resonance (SPR) ที่มีเข้มชันมากของ Au NPshot electron จำนวนมากได้ถูกสร้างใน Au NPs และถูกฉีดเข้าไปใน conduction band ของ TiO<sub>2</sub> ส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกน้ำด้วย PEC ให้ดีขึ้นในช่วงแสงที่ตามองเห็น ภายใต้การจำลองการฉายแสงของแสงอาทิตย์ ประสิทธิภาพ Photoconversion ของโฟโตนิกที่จับคู่ระหว่าง Au กับ TiO<sub>2</sub> มีค่าเป็น 0.71% ซึ่งเป็นค่าสูงสุดที่เคยวิจัยมาในระบบ PEC ของ Au/TiO<sub>2</sub> งานวิจัยนี้สนับสนุนการออกแบบโครงสร้างระดับนาโนของพลาสมอนิกด้วยวัสดุ PC-based เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแยกน้ำด้วย PEC [28]

ในปี ค.ศ. 2010 S. Ramanathan ได้ทำการศึกษาฟิล์มบางออกไซด์โลหะ วิเคราะห์เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางสำหรับออกไซด์ที่เน้นการสร้างออกไซด์คุณภาพสูงเป็นพิเศษ เช่น รอยต่อแบบขดตีกออกไซด์เชิงซ้อน รวบรวมงานวิจัยการทำงานและประสิทธิภาพของโครงสร้างระดับนาโนในคุณสมบัติแบบฟิล์มบาง พิจารณาปัญหาของวัสดุในฟิล์มบางออกไซด์ก่อนนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ต่อไปและอธิบายการสร้างฟิล์มบางออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ฟิล์มบางออกไซด์โลหะเป็นตัวอย่างในการอธิบายคุณสมบัติโครงสร้างพื้นฐานในฟิล์มบางออกไซด์ คุณสมบัติการทำงานของฟิล์มบางออกไซด์ได้พิจารณาจากบริบทการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นที่รู้จัก เทคโนโลยีพลังงานทดแทน การบำบัดทางทฤษฎีตามคุณสมบัติที่เลือกประสิทธิภาพการทำงานในด้านอุปกรณ์โซลิดสเตท และการนำไปใช้ของฟิล์มบางออกไซด์ในตัวแคตะลิสต์ [29]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งหมดนี้ทำให้เราได้แนวคิดที่จะทำการศึกษาค่าเตรียมฟิล์มจากอนุภาคนาโนทองร่วมกับซิงค์ออกไซด์ เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นวัสดุในการกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น

## บทที่ 3

# วิธีการดำเนินงานวิจัย

เนื้อหาในบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับเครื่องมือและระบบการวัดที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย กระบวนการในการจัดเตรียมฟิล์ม ZnO/Au การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม และการศึกษาประสิทธิภาพของฟิล์มเมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย

### 3.1 เครื่องมือและระบบการวัดที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

#### 3.1.1 เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer)

เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (UV/Vis spectrometer) เป็นเครื่องมือวัดเชิงแสงที่ใช้ตรวจวัดคุณสมบัติเฉพาะของแสง ได้แก่ สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยนำไปใช้ในการวิเคราะห์สเปกตรัมใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (Vis) ความยาวคลื่นที่วัดได้ประมาณ 400-800 นาโนเมตร เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีชื่อรุ่นว่า Avantes 0905032E1 มีลักษณะดังรูปที่ 3.1

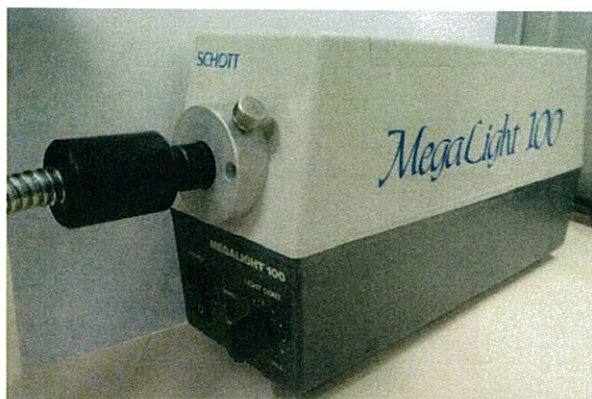


รูปที่ 3.1 เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer) รุ่น Avantes 0905032E1

#### 3.1.2 แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน

แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน ใช้แรงดันไฟฟ้าขนาด 12 โวลต์ และใช้กระแสไฟฟ้าขนาด 0.19 แอมแปร์ ซึ่งจะให้แสงในย่านความยาวคลื่น 400–800 นาโนเมตร ซึ่งจะมีสายใยแก้วนำแสงที่ใช้สำหรับนำส่งแสงจากแหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตนไปยังฟิล์มหรือสารละลาย แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตนมีลักษณะดังรูปที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตนด์รูน SCHOTT MegaLight 100

### 3.1.3 สายใยแก้วนำแสง (Fiber Optics)

สายใยแก้วนำแสง (Avantae FC-UV200-2) มีลักษณะดังรูปที่ 3.3 จะทำหน้าที่ในการนำส่งแสงที่ผ่านฟิล์มหรือสารละลายเข้าสู่เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ สายใยแก้วนำแสงมีขนาดความยาว 2 เมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 ไมโครเมตร โดยใช้ในการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการวัดสมบัติเชิงแสง



รูปที่ 3.3 สายใยแก้วนำแสง

### 3.1.4 อุปกรณ์จับยึด

อุปกรณ์จับยึด ทำหน้าที่จับยึดสายใยแก้วนำแสง แผ่นฟิล์ม หรือภาชนะบรรจุสารละลาย ในงานวิจัยนี้ใช้อุปกรณ์จับยึด 3 ลักษณะ ได้แก่ อุปกรณ์จับยึดสายใยแก้วนำแสง อุปกรณ์จับยึดแผ่นฟิล์ม และอุปกรณ์จับยึดภาชนะบรรจุสารละลาย ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 3.4-3.6 ตามลำดับ

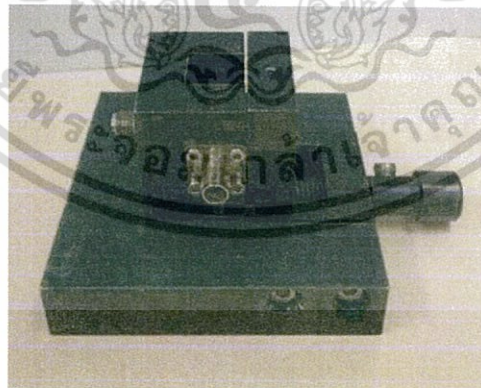
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 อุปกรณ์จับยึดเส้นใยแก้วนำแสง



รูปที่ 3.5 อุปกรณ์จับยึดแผ่นฟิล์ม

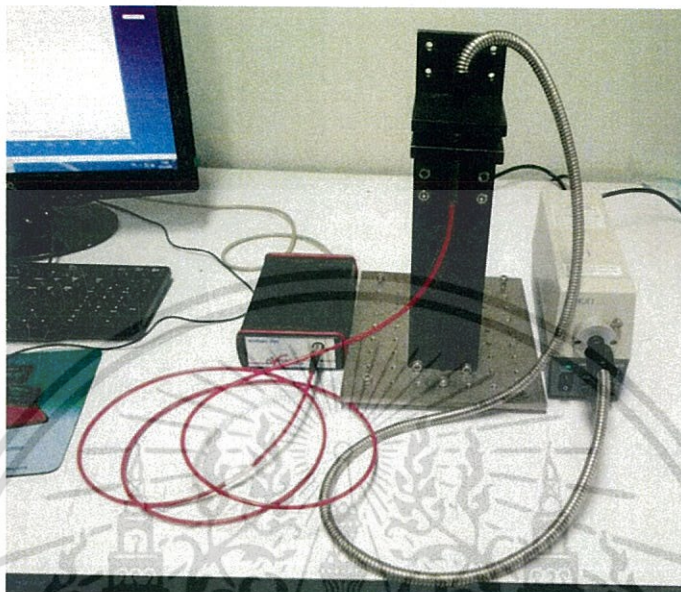


รูปที่ 3.6 อุปกรณ์จับยึดภาชนะบรรจุสารละลาย

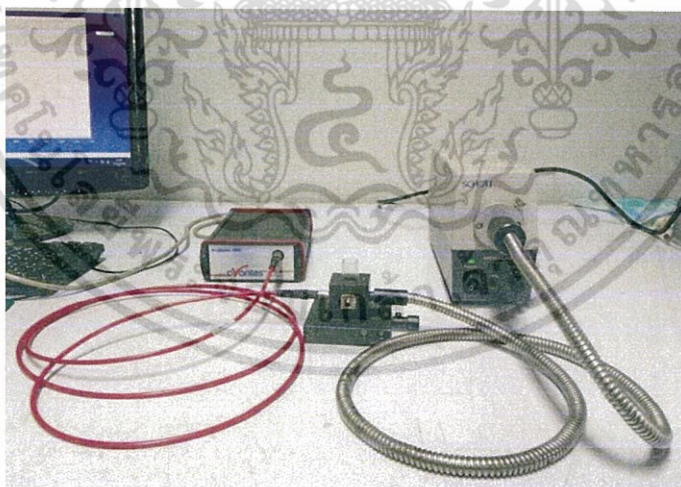
ส่วนประกอบทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น จะถูกนำมาจัดเป็นระบบวัดสมบัติการดุดกลืนทางแสงซึ่งแสงจากแหล่งกำเนิดแสงจะเดินทางผ่านสายใยแก้วนำแสงมาตกกระทบกับฟิล์มหรือสารละลาย จากนั้นแสงที่สามารถส่องผ่านฟิล์มหรือสารละลายออกมาได้จะเดินทางเข้าสู่สายใยแก้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำแสงอีกเส้นหนึ่งเพื่อนำแสงไปยังเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ แสงที่ถูกนำส่งเข้าสู่เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ จะถูกวิเคราะห์และส่งผ่านเข้าสู่เครื่องคอมพิวเตอร์ผ่านสาย USB และทำการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงโดยโปรแกรม Avasoft รุ่น 4.7



รูปที่ 3.7 ระบบการวัดการดูดกลืนแสงของฟิล์ม



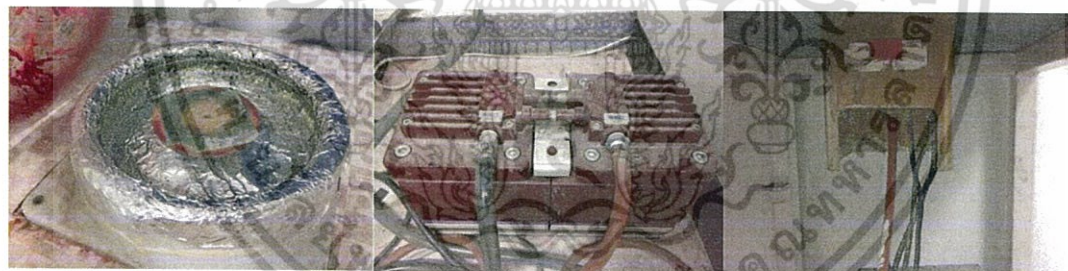
รูปที่ 3.8 ระบบการวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย

### 3.1.5 เครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง

การเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถนำไปใช้ในการเตรียมแผ่นฟิล์มได้ โดยมีส่วนประกอบต่างๆ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

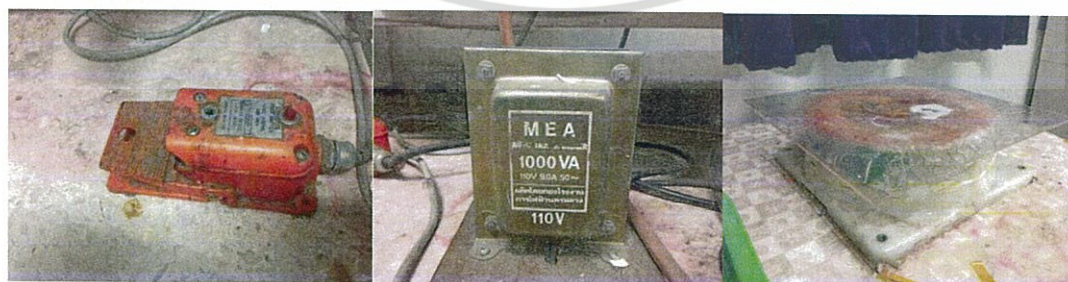
- 1) แท่นวาง ใช้สำหรับวางแผ่นซิลิโคนและจับยึดกระจกสไลด์ จะมีรูกลวงขนาดเล็ก บริเวณจุดกึ่งกลางของแท่น ใช้สำหรับจับยึดเป็นฐานขณะทำการเคลือบฟิล์ม
- 2) แผ่นซิลิโคน ใช้สำหรับจับยึดกระจกสไลด์จะมีรูกลวงขนาดเล็ก
- 3) บีมสูญญากาศ (ULVAC DAH-60) ใช้ในการดูดกระจกสไลด์ให้ติดกับแท่นวาง โดย บีมสูญญากาศมีอัตราการปั๊ม 60 ลิตร/นาที ซึ่งใช้แรงดันไฟฟ้า 100 โวลต์และกระแสไฟฟ้า 4 แอมแปร์
- 4) มอเตอร์ควบคุมความเร็วใช้สำหรับการปรับความเร็วรอบในการหมุนรอบ 3500 ต่อนาที
- 5) แท่นเหยียบ (Linemaster switch Co., Hercules foot switch) เปรียบเสมือน สวิตซ์ที่ใช้ในการสั่งการทำงานของมอเตอร์ซึ่งใช้แรงดันไฟฟ้า 125-250 โวลต์ และกระแสไฟฟ้า 20 แอมแปร์
- 6) หม้อแปลง ทำหน้าที่ในการแปลงแรงดันไฟฟ้าจาก 220 โวลต์เป็นแรงดันไฟฟ้า 110 โวลต์เพื่อเป็นการแปลงแรงดันไฟฟ้าให้กับบีมสูญญากาศ
- 7) แผ่นอะคริลิก ใช้ในการป้องกันอันตรายจากชิ้นงาน ในกรณีที่ชิ้นงานหลุดออกมา ขณะทำการหมุนเคลือบฟิล์ม เนื่องจากแท่นวางจับยึดกับกระจกอาจจะไม่แน่นพอ



แท่นวาง + แผ่นซิลิโคน

บีมสูญญากาศ

มอเตอร์ควบคุมความเร็ว



แท่นเหยียบ

หม้อแปลง

แผ่นอะคริลิก

รูปที่ 3.9 ส่วนประกอบของระบบเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2 การเตรียมฟิล์ม ZnO/Au

### 3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- Polymethyl Methacrylate (PMMA)
- Dichloromethane (DCM)
- ผงซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide powder) มีขนาดอนุภาค  $50 \pm 5$  nm
- ผงอนุภาคนาโนทอง (Gold powder, Au) มีขนาดอนุภาค  $100 \pm 10$  nm
- ขวดยาแดง
- จุกปิดขวด
- ซ้อนตักสาร
- กระดาษชั่งสาร
- เครื่องชั่งสารแบบดิจิทัล
- กระดาษสไลด์ (ขนาด  $35 \times 20 \times 1$  mm)
- เครื่องอัลตราโซนิก
- เครื่อง Vortex mixer
- เครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง
- แผ่นซิลิโคน

### 3.2.2 ขั้นตอนการทดลอง

1) แผ่นฟิล์ม ZnO/Au ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) โดยการนำผงซิงค์ออกไซด์ 100 mg ผง PMMA 0.2 gm และผง Au ที่ปริมาณต่างๆ ลงในตัวทำละลาย DCM 1 mL ดังในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมของฟิล์ม ZnO/Au

PMMA	ZnO	Au	DCM	Molar ratio (ZnO: Au)
0.2 gm	100 mg	0 mg	1 mL	1:0
0.2 gm	100 mg	100 mg	1 mL	1:0.5
0.2 gm	100 mg	200 mg	1 mL	1:1
0.2 gm	100 mg	400 mg	1 mL	1:2

2) ของผสมทั้งหมดจะถูกเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกจนเข้ากันประมาณ 30 นาที เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) หลังจากนั้นเขย่าของผสมด้วยเครื่อง Vortex mixer เป็นเวลา 1 นาที
- 4) วางกระจกสไลด์บนแผ่นซิลิโคนที่อยู่บนแท่นวางของเครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง
- 5) เทของผสมที่ได้ลงบนกระจกสไลด์ (ขนาด 35 x 20 x 1 mm)
- 6) นำแผ่นอะคริลิกปิดไว้บนแท่นวาง
- 7) เปิดเครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยงโดยการเหยียบสวิตช์ ใช้ความเร็วในการหมุน 3500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 วินาที จะได้แผ่นฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO: Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2

### 3.3 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au

#### 3.3.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องสเปกโตรมิเตอร์
- สายใยแก้วนำแสง
- แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน
- อุปกรณ์จับยึดสายใยแก้วนำแสง
- อุปกรณ์จับยึดแผ่นฟิล์ม

#### 3.3.2 ขั้นตอนในการทดลอง

- 1) จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.7
- 2) ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนต่างๆ
- 3) นำผลที่ได้มาวิเคราะห์และเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนกับความยาวคลื่น

### 3.4 การเตรียมสารละลาย $Fe^{2+}$ (Ferrous solution)

#### 3.4.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- สาร  $FeCl_2$
- สาร Ferrozine
- น้ำ DI
- ขวดรูปชมพู่
- ข้อนตักสาร

- เครื่องชั่งสารแบบดิจิตอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของบริษัทฯ ใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เครื่อง Vortex Mixer

### 3.4.2 ขั้นตอนในการทดลอง

- 1) นำสาร  $\text{FeCl}_2$  0.080 gm ผสมกับน้ำ DI 100 mL
- 2) นำสารละลาย  $\text{FeCl}_2$  ที่ได้ไปทำการเขย่าด้วยเครื่อง Vortex mixer เป็นเวลา 2 นาที
- 3) นำสาร Ferrozine 0.0492 gm ผสมกับน้ำ DI 100 mL
- 4) นำสารละลาย Ferrozine ที่ได้ไปเขย่าด้วยเครื่อง Vortex mixer เป็นเวลา 2 นาที
- 5) นำสารละลาย  $\text{FeCl}_2$  ผสมกับสารละลาย Ferrozine จะได้สารละลายสีม่วงเข้มของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 0.2 mM

### 3.4.3 การหากราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard Curve) ของสารละลาย $\text{Fe}^{2+}$

- 1) เตรียมสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 0.125, 0.2, 0.375, 1.0 และ 2.0 mM
- 2) ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูป 3.8
- 3) ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายที่แต่ละความเข้มข้น
- 4) นำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์เพื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับค่าความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ความยาวคลื่นเป็น 560 นาโนเมตร
- 5) จะได้กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  ในรูปของสมการ  $y=ax^2+bx+c$

## 3.5 การศึกษาคุณสมบัติของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก

### 3.5.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

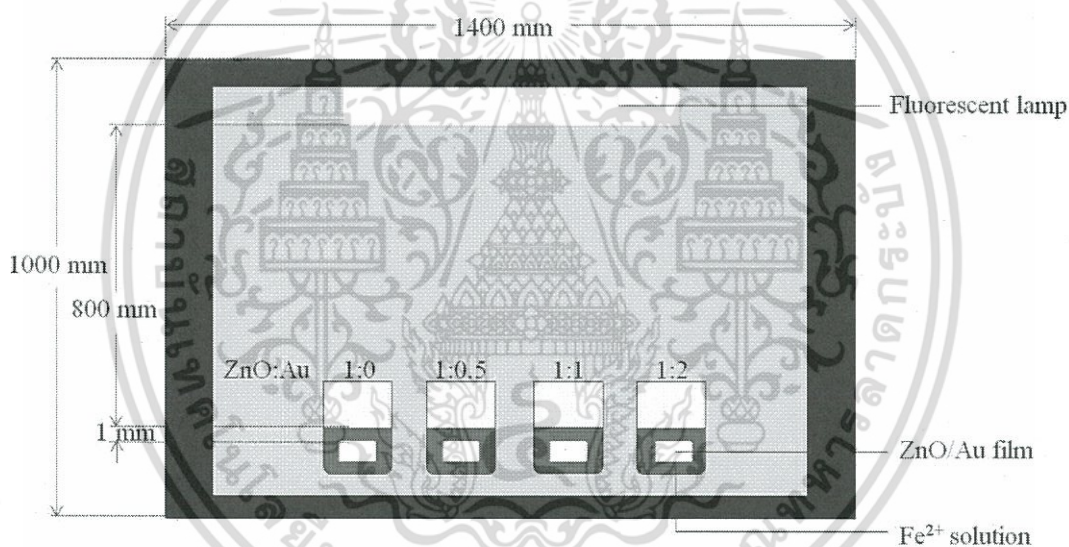
- บีกเกอร์ขนาด 100 mL
- ตู้ทดลองขนาด  $1000 \times 1400 \times 5400 \text{ mm}^3$  ซึ่งภายในตู้มีหลอดฟลูออเรสเซนต์
- แผ่นฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วน 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2
- สารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 0.2 mM
- ลักซ์มิเตอร์
- เทอร์โมมิเตอร์
- คิวเวทพลาสติก
- ไมโครปิเปตขนาด 100-1000  $\mu\text{L}$
- เครื่องสเปกโตรมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน
- อุปกรณ์จับยึดสายใยแก้วนำแสง
- อุปกรณ์จับยึดแผ่นฟิล์ม
- อุปกรณ์จับยึดภาชนะบรรจุสารละลาย

### 3.5.2 ขั้นตอนในการทดลอง

- 1) เติมสารละลาย  $Fe^{2+}$  ปริมาณ 16 mL ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 mL จำนวน 4 ใบ
- 2) นำบีกเกอร์ที่มีสารละลาย  $Fe^{2+}$  ทั้ง 4 ใบ ใส่ไว้ในตู้สี่เหลี่ยมที่ภายในมีหลอดฟลูออเรสเซนต์
- 3) นำแผ่นฟิล์ม ZnO/Au ที่มีอัตราส่วนของ ZnO:Au ต่างๆ กันจุ่มลงในบีกเกอร์แต่ละใบดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 แสดงการจัดอุปกรณ์ในการศึกษากระบวนการโฟโตแคตาไลติก

- 4) จุ่มแผ่นฟิล์มในสารละลาย  $Fe^{2+}$  เป็นเวลา 90 นาที ภายในตู้ทดลองที่ให้แสงสว่างจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ และควบคุมไม่ให้แสงจากภายนอกรบกวน วัดอุณหภูมิและความเข้มแสงขณะที่ทำการทดลอง
- 5) เมื่อเวลาผ่านไปครบ 90 นาที นำแผ่นฟิล์มแต่ละอันออกจากสารละลาย  $Fe^{2+}$
- 6) ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูป 3.7 แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนของแผ่นฟิล์ม
- 7) นำไมโครปิเปตดูดสารละลาย  $Fe^{2+}$  ในบีกเกอร์แต่ละใบจำนวน 1 mL มาใส่ไว้ในควิเวทท์แต่ละอัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูป 3.8 แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนของสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่เหลือการคำนวณว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9) นำผลที่ได้จากการวัดค่าการดูดกลืนของแผ่นฟิล์มมาวิเคราะห์ด้วยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนของแผ่นฟิล์มกับอัตราส่วนต่างๆ ของ ZnO/Au

10) นำผลที่ได้จากการวัดค่าการดูดกลืนของสารละลาย  $Fe^{2+}$  มาวิเคราะห์ด้วยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนของสารละลาย  $Fe^{2+}$  กับอัตราส่วนต่างๆ ของ ZnO/Au

11) นำค่าการดูดกลืนที่ได้ก่อนจุ่มและหลังจุ่มแผ่นฟิล์มลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$  มาหาค่าความเข้มข้นก่อนจุ่มและหลังจุ่มเป็น  $C_0$  และ  $C$  ตามลำดับ โดยใช้สมการ  $y=ax^2+bx+c$  จากกราฟ standard curve

เมื่อ  $y$  แทน ค่าการดูดกลืนของสารละลาย  $Fe^{2+}$

$x$  แทน ค่าความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$  (หน่วยเป็น mM)

12) เขียนกราฟการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่อัตราส่วนต่างๆ ของแผ่นฟิล์ม

### 3.6 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความหนาของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au

#### 3.6.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- แผ่นฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วน 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2
- กล้องจุลทรรศน์ (Model: Nikon ECLIPSE E200)



รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์ (Model: Nikon ECLIPSE E200) ใช้ประโยชน์ด้านการค้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในเชิงพาณิชย์เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6.2 ขั้นตอนในการทดลอง

นำแผ่นฟิล์มของ ZnO/Au ที่อัตราส่วนต่างๆ มาทำการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ (รูปที่ 3.11) เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างหลังจากที่ได้ทำการจุ่มลงไปในสารละลาย  $Fe^{2+}$  พร้อมทั้งวัดความหนาของแผ่นฟิล์มด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

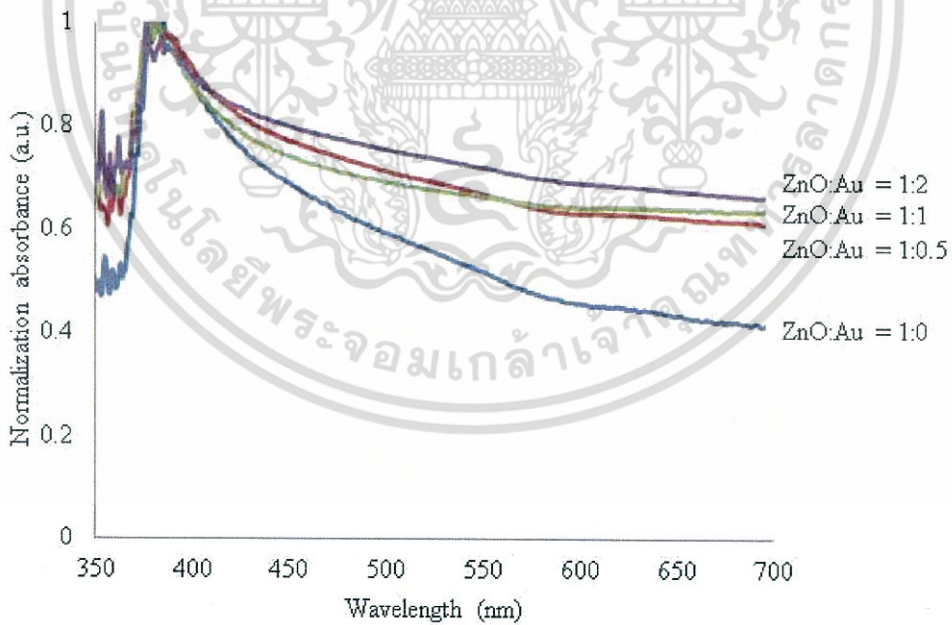
## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

จากการทดลองการเตรียมฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 ด้วยเทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) เพื่อใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียภายใต้การฉายแสงในย่านที่ตามองเห็น โดยใช้สารละลาย  $Fe^{2+}$  เป็นตัวแทนของโลหะหนัก เมื่อนำแผ่นฟิล์มทั้งก่อนและหลังการจุ่มลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$  มาตรวจสอบคุณสมบัติทางแสงจะทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$  ภายหลังจากที่มีการบำบัดน้ำเสียจากโลหะหนัก ซึ่งจะอธิบายตามหัวข้อดังต่อไปนี้

#### 4.1 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au

จากรูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 เมื่อทำการเตรียมฟิล์ม ZnO/Au ในอัตราส่วนต่างๆ แล้วนำไปศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยเครื่อง UV-Visible spectroscopy ภายใต้อุปกรณ์สำเร็จรูป Avasoft 7.4.1 พบว่าเมื่อนำกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้มาทำการ normalization เพื่อให้ค่าสูงสุดของกราฟของแต่ละอัตราส่วนของ ZnO:Au มีค่าสูงสุดที่ค่าเดียวกันคือ 1 ซึ่งค่าสูงสุดนั้นเป็นตัวแทนของ ZnO อยู่ที่ค่าความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร

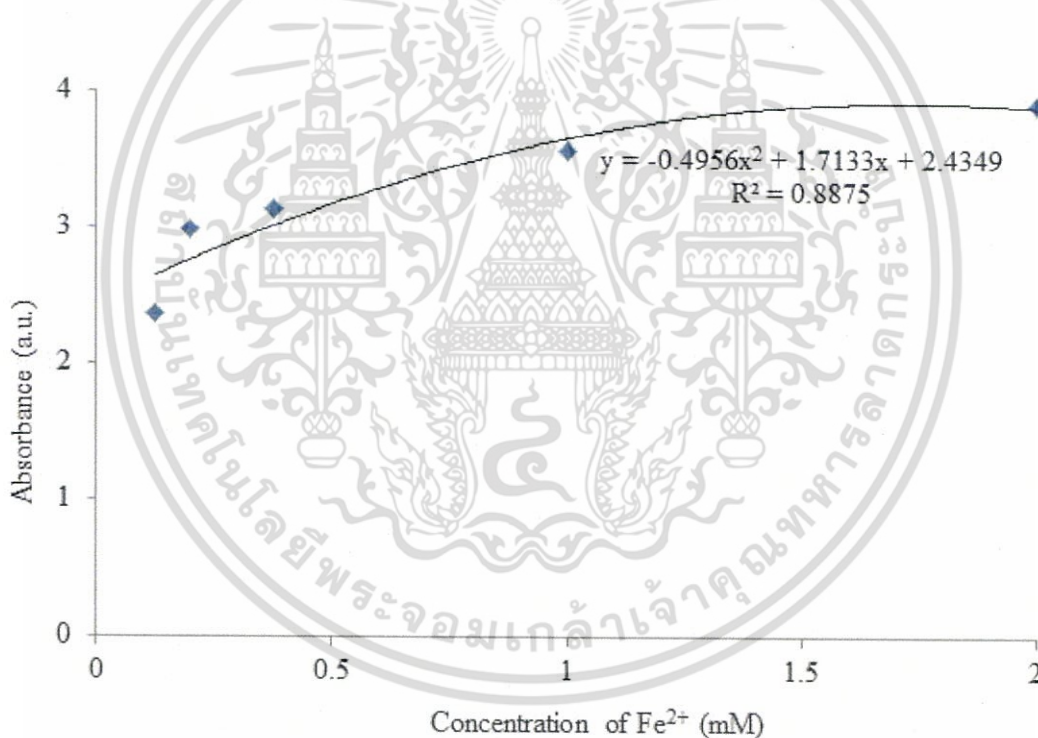


รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเริ่มต้นของฟิล์ม ZnO/Au ที่มีอัตราส่วนของ ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2

และจะชี้ให้เห็นถึงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Au อยู่ที่ค่าความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร สเปกตรัมแสดงให้เห็นถึงการขยายออก (broadening) จากย่านอัลตราไวโอเล็ตไปยังย่านที่ตามองเห็น เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของ ZnO:Au การขยายออกเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงการที่ Au เข้าไปเกาะอยู่กับ ZnO ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของปริมาณ Au นั้นส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล รวมถึงมีการเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของฟิล์ม ZnO/Au อีกด้วย

#### 4.2 การหากราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard Curve) ของสารละลาย $Fe^{2+}$

จากรูปที่ 4.2 แสดงกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard Curve) ของสารละลาย  $Fe^{2+}$  เพื่อที่จะใช้คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$  ก่อนจุ่ม ( $C_0$ ) และหลังจุ่ม ( $C$ ) แผ่นฟิล์มลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$  จากกราฟจะเป็นการเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นต่างๆ ของสารละลาย  $Fe^{2+}$  โดยวัดค่าการดูดกลืนที่ 560 นาโนเมตร พบว่าจะได้กราฟโพลีโนเมียลที่มีสมการเป็น  $y = -0.4956x^2 + 1.7133x + 2.4349$  ซึ่งปริมาณของ  $Fe^{2+}$  ที่ไม่ได้เกาะอยู่บนผิวหน้าของแผ่นฟิล์ม ( $x$ ) จะถูกคำนวณจากการแทนค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้เข้าไปในสมการโพลีโนเมียล

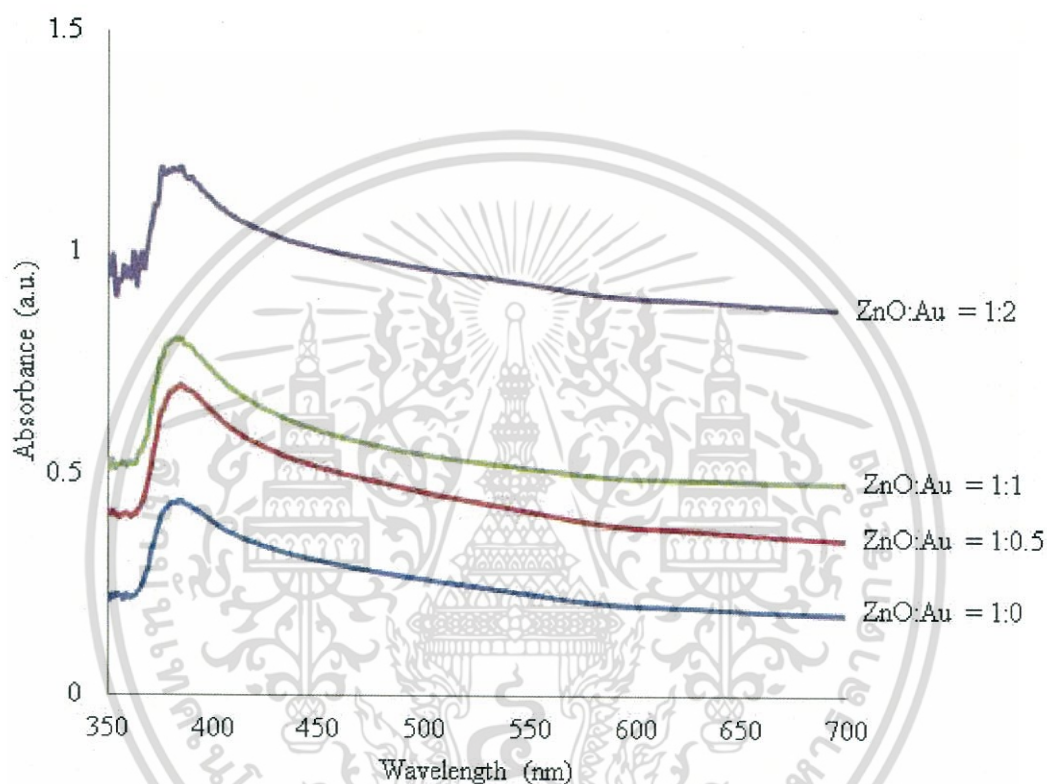


รูปที่ 4.2 กราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard Curve) ของสารละลาย  $Fe^{2+}$

### 4.3 การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

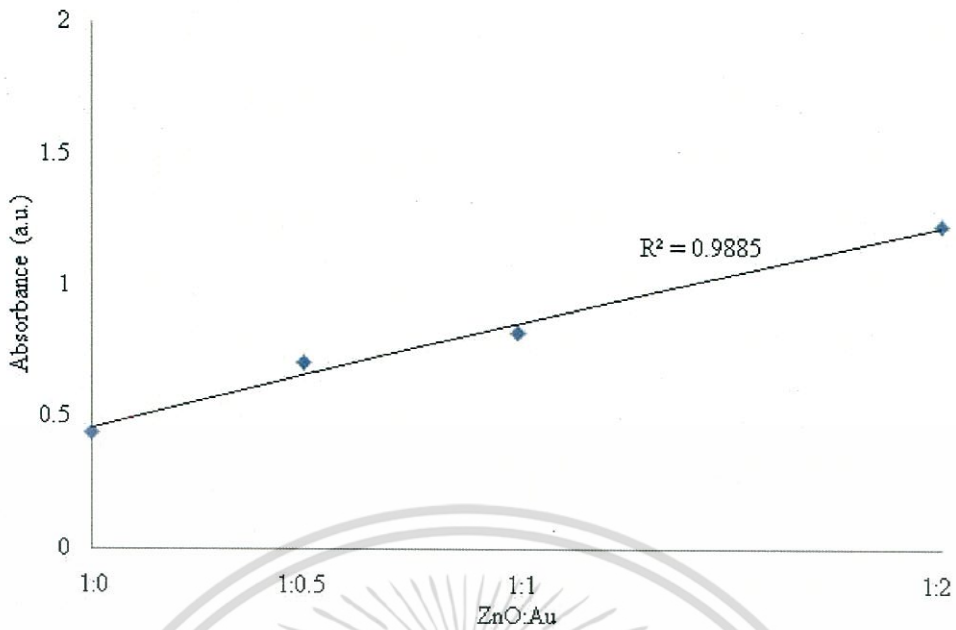
#### 4.3.1 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

จากรูปที่ 4.3 แสดงกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 ภายหลังจากที่มีการจุ่มแผ่นฟิล์มลงในสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  เป็นเวลา 90 นาที โดยสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  มีค่าความเข้มข้นคงที่เท่ากับ 0.3 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นที่ยอมรับได้ของโลหะหนักในน้ำเสีย [30]



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  เป็นเวลา 90 นาที

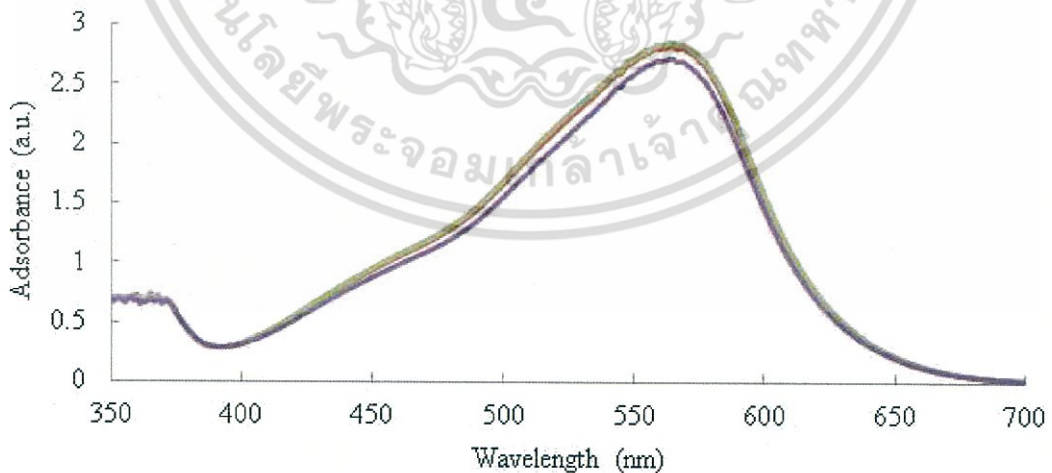
จากรูปพบว่าอัตราส่วนของ ZnO:Au ที่ 1:2 มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด และค่าการดูดกลืนแสงจะลดลงเมื่ออัตราส่วนของ ZnO:Au ลดลง นั่นคือปริมาณของ Au ลดลง จากรูปที่ 4.3 จะนำค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร) มาเขียนกราฟความสัมพันธ์กับอัตราส่วนของ ZnO:Au ซึ่งจะแสดงในรูปที่ 4.4 ทำให้ได้ค่าความสัมพันธ์แบบเอ็กซ์โพเนนเชียล จะเห็นได้ว่าถ้าอัตราส่วนของ ZnO:Au นั้นเพิ่มขึ้นจาก 1:0 ไป 1:2 การก่อดวงของ  $\text{Fe}^{2+}$  บนฟิล์ม ZnO/Au ก็จะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นด้วย ผลลัพธ์เหล่านี้จะชี้ให้เห็นว่าปริมาณของ  $\text{Fe}^{2+}$  มีบทบาทสำคัญต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดของฟิล์ม ZnO/Au หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$

#### 4.3.2 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารละลาย $Fe^{2+}$ ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

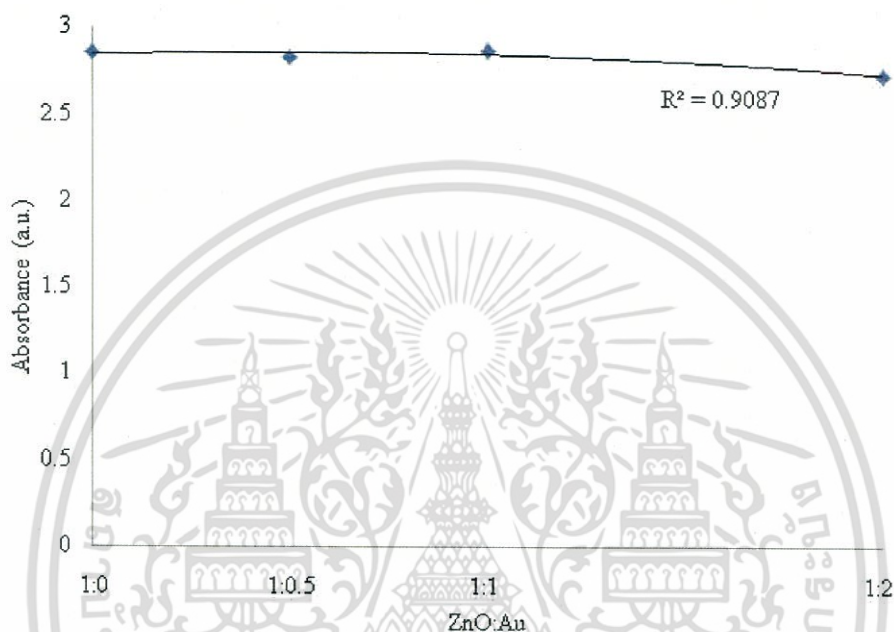
จากรูปที่ 4.5 แสดงกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย  $Fe^{2+}$  ภายหลังจากที่มีการจุ่มแผ่นฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนของ ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 ลงไปในสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่เวลาคงที่ พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้นั้นแสดงถึงสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่เหลืออยู่ภายหลังจากที่จุ่มแผ่นฟิล์มไป 90 นาที



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย  $Fe^{2+}$  หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$  เป็นเวลา 90 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

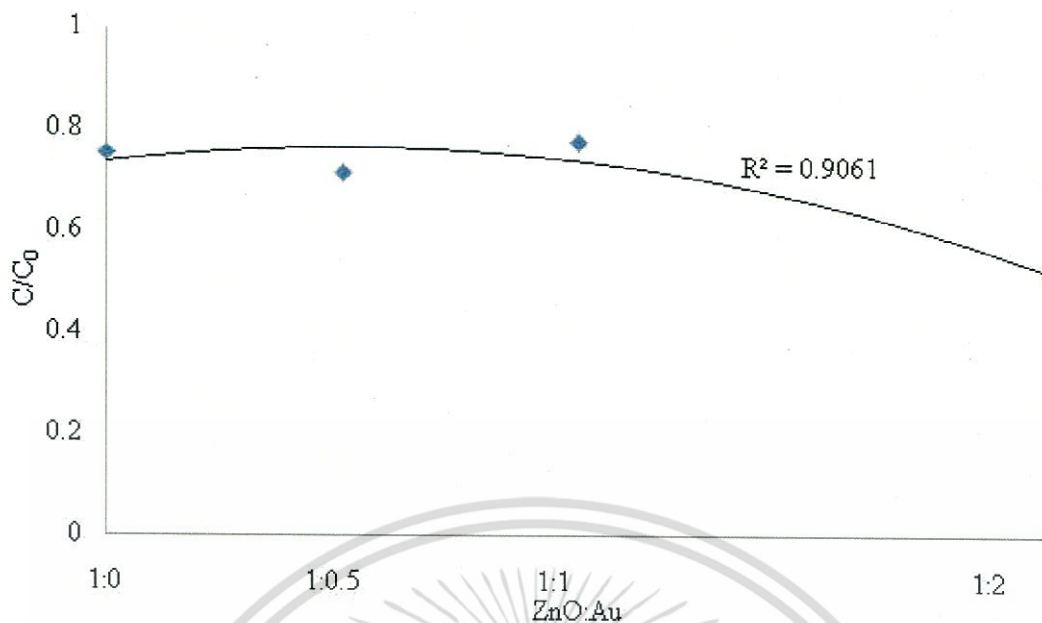
จากรูปที่ 4.5 จะนำค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (ที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร) มาเขียนกราฟความสัมพันธ์กับอัตราส่วนของ ZnO: Au ซึ่งจะแสดงในรูปที่ 4.6 ทำให้ได้ค่าความสัมพันธ์แบบเอ็กซ์โพเนนเชียล จะเห็นได้ว่าถ้าอัตราส่วนของ ZnO: Au นั้นเพิ่มขึ้นจาก 1:0 ไป 1:2 ปริมาณที่เหลืออยู่ของ  $Fe^{2+}$  ในสารละลายจะมีแนวโน้มที่ลดลง ข้อมูลเหล่านี้จะสอดคล้องกับรูปที่ 4.4 ที่ชี้ให้เห็นว่าปริมาณของ Au เป็นตัวแปรหลักที่มีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO/Au และจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ ZnO: Au ที่ 1:2 เป็นฟิล์มที่ดีที่สุดในการบำบัดน้ำเสีย



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย  $Fe^{2+}$  หลังการจุ่มฟิล์ม ZnO/Au ลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$

#### 4.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพของฟิล์ม ZnO/Au ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก

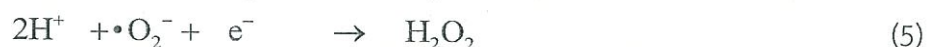
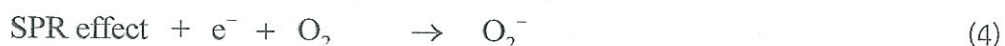
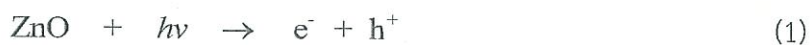
จากรูปที่ 4.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$  ( $C/C_0$ ) ที่อัตราส่วนต่างๆ ของฟิล์ม ZnO/Au โดยการใช้ค่าการดูดกลืนสูงสุดจากรูปที่ 4.6 มาแทนเข้าไปในสมการโพลีโนเมียล  $y = -0.4956x^2 + 1.7133x + 2.4349$  เพื่อหาความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลาย  $Fe^{2+}$  เมื่อกำหนดให้  $x$  คือปริมาณที่เหลืออยู่ของ  $Fe^{2+}$  ที่ไม่ได้เกาะบนผิวหน้าของฟิล์ม ZnO/Au ในขณะที่  $y$  คือค่าการดูดกลืนของ  $Fe^{2+}$  พบว่าอัตราส่วน ZnO: Au ที่ 1:2 เป็นตัวดูดกลืนที่ดีที่สุดสำหรับ  $Fe^{2+}$  เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  มากกว่าที่อัตราส่วน ZnO: Au อื่นๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ที่สูงที่อัตราส่วนนี้ชี้ให้เห็นว่า  $Fe^{2+}$  ได้มีการเคลื่อนย้ายจากสารละลายไปยังฟิล์ม ZnO/Au ผลลัพธ์เหล่านี้ถูกยืนยันด้วยลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงประสิทธิภาพของฟิล์ม ZnO/Au ในการกำจัดเหล็ก

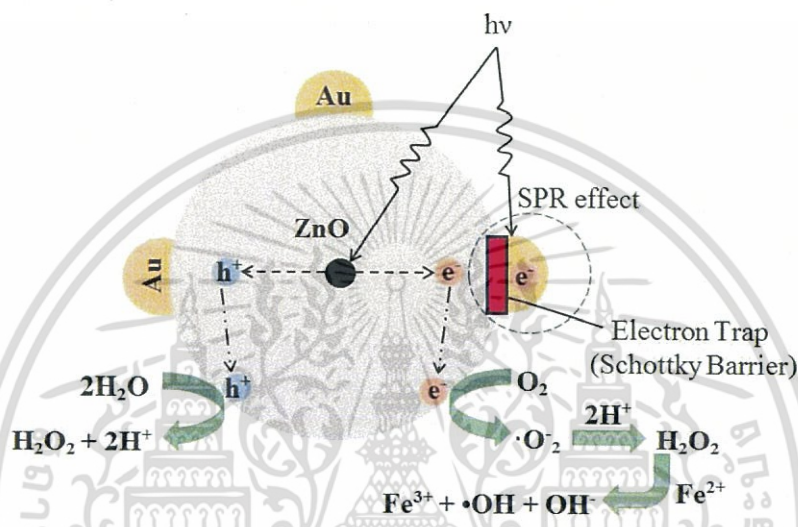
#### 4.3.4 กระบวนการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียโดยใช้ฟิล์ม ZnO/Au

ในงานวิจัยนี้ การกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียด้วยฟิล์ม ZnO/Au ด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกซึ่งมีซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารโฟโตแคตตาไลสต์ ในกลไกการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalysis mechanism) ZnO จะเกิดปฏิกิริยาได้ก็ต่อเมื่อถูกฉายด้วยแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ต (UV) เนื่องจาก ZnO มีแถบพลังงานที่กว้าง มันจึงดูดกลืนแสงในย่านนี้ได้ แต่การเตรียมฟิล์มอนุภาคนาโนทอง (Au) ร่วมกับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จะเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นสารโฟโตแคตตาไลสต์ของ ZnO ด้วยปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance) จึงทำให้แถบพลังงานของ ZnO แคบลง ส่งผลให้ฟิล์ม ZnO/Au สามารถดูดกลืนแสงไปจนถึงย่านตามองเห็น (Visible light) และเริ่มการทำงานของกลไกโฟโตแคตตาไลซิสได้จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นถึงกลไกโฟโตแคตตาไลซิสของฟิล์ม ZnO/Au เมื่อ ZnO ถูกฉายด้วยแสง คู่อิเล็กตรอน-โฮลจะแยกออกจากกัน (Electron-hole separation) และในขณะเดียวกันจะเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์บนอนุภาคนาโนทอง (Au) ตามสมการ (1) และ (2)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

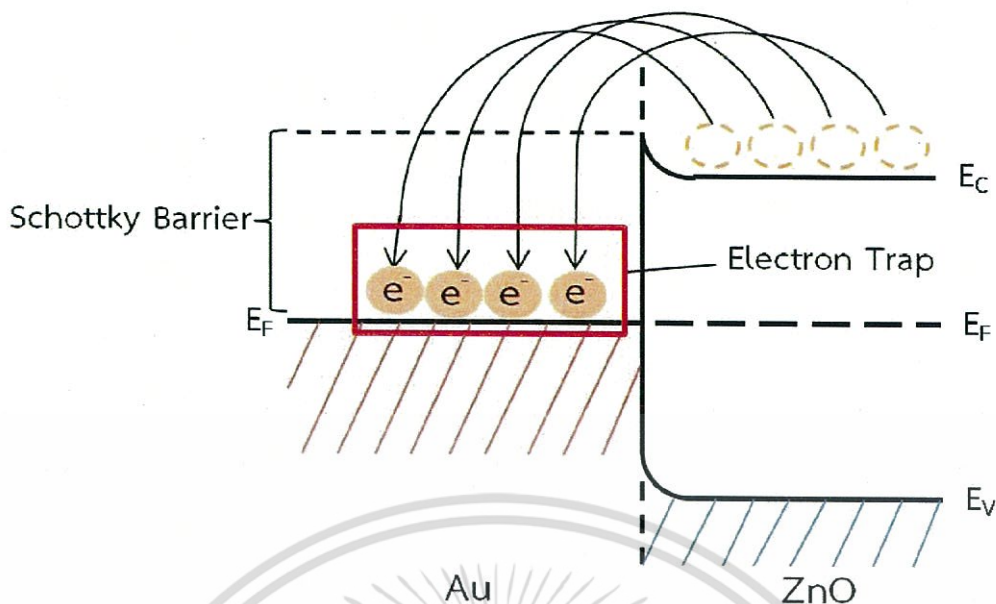
จากการแยกตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลบนพื้นผิวของ ZnO โสลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) เกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) กับไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวหลักสำคัญในการบำบัดน้ำเสีย และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ของ ZnO จะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) ในสารละลายกลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์ ( $\cdot\text{O}_2$ ) ดังสมการ (3) และ (4) อีกทั้ง  $e^-$  ยังทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}^+$  และ  $\cdot\text{O}_2$  ทำให้ได้  $\text{H}_2\text{O}_2$  ดังสมการ (5) หลังจากนั้น  $\text{H}_2\text{O}_2$  จะทำปฏิกิริยากับเหล็ก ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ตามสมการ (6) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเหล็กในน้ำเสียกลายเป็นเฟอร์ริก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ซึ่งเป็นไปตามปฏิกิริยาเพนตัน



รูปที่ 4.8 กระบวนการโฟโตแคตาไลซิสของฟิล์ม ZnO/Au

จากรูปที่ 4.9 แสดงผลกระทบจากการศึกษาปรากฏการณ์บริเวณผิวรอยต่อหลังการสัมผัสกันของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) กับอนุภาคนาโนทอง (Au) ของฟิล์ม ZnO/Au เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มีเกิดสถานะสมดุล พบว่าจะเกิดปรากฏการณ์ชอตกี (Schottky effect) ขึ้นในรอยต่อ เรียกว่า รอยต่อแบบชอตกี (Schottky junction) และการศึกษาค่าคงที่ของฟังก์ชันงาน (Work Function,  $\phi$ ) ยังสามารถบ่งบอกได้ถึงชนิดของรอยต่อแบบชอตกีและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะขึ้นอยู่กับฟังก์ชันงาน พบว่า  $\phi_{\text{Au}} = 5.10 \text{ eV}$  และ  $\phi_{\text{ZnO}} = 4.35 \text{ eV}$  เมื่อ  $\phi_{\text{ZnO}} < \phi_{\text{Au}}$  ซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไขการเกิดรอยต่อแบบชอตกีชนิดเอ็น (n-type) และรอยต่อนี้ยังอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ว่า อิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ของ ZnO จะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของ Au ซึ่งในธรรมชาตินั้น Au เป็นตัวนำที่ดี มีความเข้มข้นของประจุพาหะสูงกว่า ZnO แม้ว่า ZnO จะถูกเจือปนสูง Au ก็สามารถรับอิเล็กตรอนได้เป็นจำนวนมาก เพราะฉะนั้นประจุพาหะของ Au จึงดึงดูดอิเล็กตรอนจากคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ ZnO ส่งผลให้คู่อิเล็กตรอน-โฮลเกิดกระบวนการแยกออกจากกันได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้อิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทไปยังอนุภาคนาโนทองจะไม่สามารถเคลื่อนที่กลับมายัง ZnO ได้ เนื่องจากมีกำแพงศักย์ชอตกี (Schottky Barrier) ซึ่งมีศักย์สูงกว่ามัน เรียกได้ว่าเป็นกลไกของการกักเก็บอิเล็กตรอน (Electron Trap) เพื่อป้องกันการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole recombination)

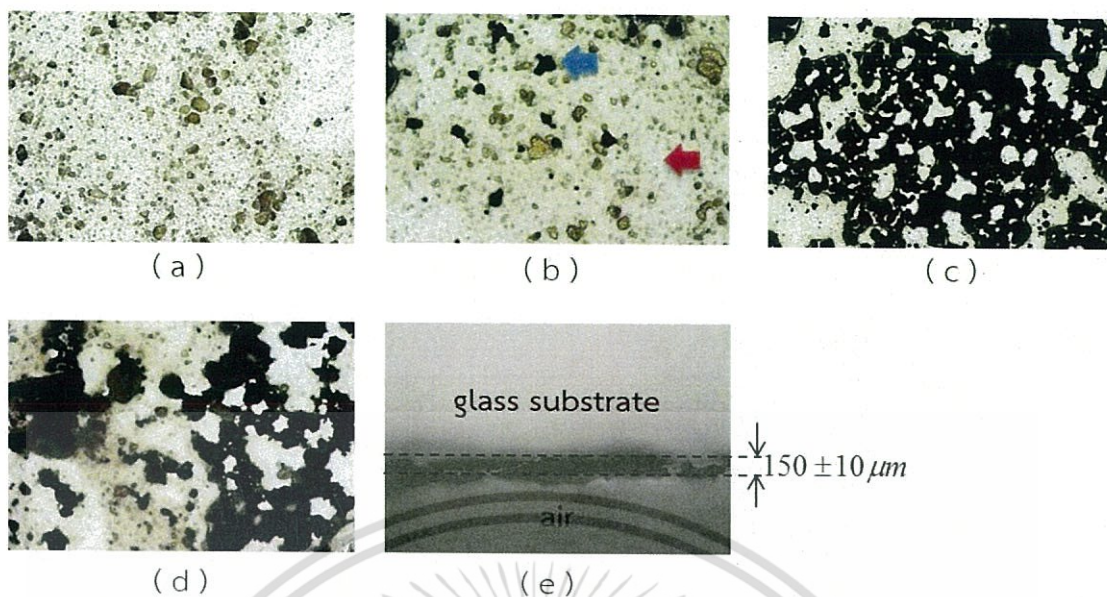
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 ปรากฏการณ์ชอตตี (Schottky effect) บริเวณรอยต่อระหว่างซิงค์ออกไซด์ (ZnO) กับอนุภาคนาโนทอง (Au) ของฟิล์ม ZnO/Au

#### 4.4 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความหนาของฟิล์ม ZnO/Au

เมื่อทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจากโลหะหนักด้วยฟิล์ม ZnO/Au ที่อัตราส่วนต่างๆ คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 (แผ่นฟิล์มมีขนาด  $150 \pm 10$  ไมโครเมตร) หลังจากทำการจุ่มแผ่นฟิล์มลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$  ภาพที่ 4.10 แสดงให้เห็นถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์ม ZnO/Au ที่มีอัตราส่วนที่ต่างกัน ภายหลังจากทำการกำจัดโลหะหนักเป็นเวลา 90 นาที พบว่าอนุภาคนาโน ZnO (ขนาดอนุภาค  $50 \pm 5$  นาโนเมตร) แสดงรูปร่างอยู่บนฐานรองที่เป็นแก้ว (ใช้ถ้วยลูกศรสีแดง) และเมื่อมีการเติม Au (ขนาดอนุภาค  $100 \pm 10$  นาโนเมตร) ลงในอนุภาคนาโน ZnO จะแสดงรูปร่างอยู่บนฐานรองที่เป็นแก้ว (ใช้ถ้วยลูกศรสีน้ำเงิน) กลุ่มก้อนของ Au เป็นที่น่าสังเกตเมื่อมีการเทียบกับอนุภาคนาโน ZnO เนื่องจากขนาดมีผลต่อการก่ตัวของฟิล์ม ซึ่งก็คือเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Au ตามอัตราส่วนของ ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 ดูเหมือนจะเป็นการเพิ่มการรวมกลุ่มกันเป็นก้อนจากขนาดเล็กเป็นขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 1(a), 1(b), 1(c) และ 1(d) ตามลำดับ นอกจากนี้การกระจายตัวของสีดำที่เข้าไปในฟิล์มเหล่านี้ยังเป็นการสนับสนุนว่ามีการก่ตัวของ  $Fe^{2+}$  เกิดขึ้น นั่นคือเมื่อเราเติมอัตราส่วนของ ZnO:Au มากขึ้น จะทำให้มีการก่ตัวของ  $Fe^{2+}$  บนตัวอย่างของเราเพิ่มขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 4.10 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์มที่อัตราส่วน (a) 1:0, (b) 1:0.5, (c) 1:1, (d) 1:2 หลังการกำจัดโลหะหนัก และ (e) ความหนาของแผ่นฟิล์มเป็น  $150 \pm 10 \mu\text{m}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับอนุภาคนาโนทองในรูปแบบฟิล์มด้วยเทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) เพื่อใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย เนื่องด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และอนุภาคนาโนทองมีคุณสมบัติด้านเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance) เมื่อทำการเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับอนุภาคนาโนทองในรูปแบบฟิล์มจะสามารถดึงให้ค่าการดูดกลืนของแสงนั้นอยู่ในย่านที่ตามองเห็นได้ ส่งผลให้เกิดกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกในย่านแสงที่ตามองเห็น ดังนั้นจึงเป็นการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียด้วยวิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ถูกเตรียมร่วมกับอนุภาคนาโนทองในรูปแบบฟิล์มซึ่งมีอัตราส่วนระหว่าง ZnO:Au คือ 1:0, 1:0.5, 1:1 และ 1:2 สามารถสรุปงานวิจัยได้ว่าค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มมีการขยายออกสู่ย่านแสงที่ตามองเห็นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอนุภาคนาโนทองซึ่งเป็นการยืนยันว่าปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance) สามารถช่วยในการดึงค่าการดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์จากเดิมที่อยู่ในย่านอัลตราไวโอเล็ตให้แผ่ขยายไปยังย่านที่ตามองเห็นได้ แล้วเมื่อนำแผ่นฟิล์มที่อัตราส่วนต่างๆ ไปจุ่มลงในสารละลาย  $Fe^{2+}$  ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของโลหะหนักในน้ำเสียเป็นเวลา 90 นาที ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น หลังจากนั้นนำแผ่นฟิล์ม ZnO/Au และสารละลาย  $Fe^{2+}$  มาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-vis spectroscopy พบว่ามีพีคการดูดกลืนแสงของเหล็กปรากฏขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร โดยแผ่นฟิล์มที่มีอัตราส่วนของ ZnO:Au เป็น 1:2 จะมีพีคการดูดกลืนแสงสูงสุดในทางตรงข้ามสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่ถูกจุ่มด้วยแผ่นฟิล์มที่มีอัตราส่วนของ ZnO:Au เป็น 1:2 นั้นมีพีคการดูดกลืนที่ต่ำสุด ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณของเหล็กที่เหลืออยู่ในสารละลายนั้นลดลง นั่นคือปริมาณของอนุภาคนาโนทองมีผลต่อค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au และจึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของ ZnO:Au ที่ 1:2 เป็นแผ่นฟิล์มที่ดีที่สุดในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ผลการทดลองนี้สามารถยืนยันได้จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์มที่มีอนุภาคของเหล็กมาเกาะบริเวณผิวหน้าของแผ่นฟิล์ม ZnO/Au และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$  (C/C<sub>0</sub>) ได้อีกด้วย

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ในการเตรียมสารผสมหรือสารละลาย  $Fe^{2+}$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน อาจทำให้ได้ความเข้มข้นที่มีความคลาดเคลื่อนจากการชั่งสารและจากการใช้อุปกรณ์ในการตวงสาร
- 2) ในการเตรียมแผ่นฟิล์ม เนื่องจากอนุภาคนาโนทองนั้นไม่สามารถละลายหรือเป็นเนื้อเดียวกับสารผสมอื่นๆ ได้ ดังนั้นในการทดสอบเพื่อทำการเตรียมแผ่นฟิล์มอาจทำให้มีปริมาณของทองบางส่วนเกาะติดอยู่ภายในขวด ส่งผลให้ได้ปริมาณทองคำไม่เป็นไปตามที่คำนวณไว้
- 3) เนื่องจากอนุภาคนาโนทองนั้นมีปริมาณที่จำกัด และมีราคาที่ค่อนข้างสูง จึงไม่สามารถที่จะทดลองได้บ่อยๆ ครั้ง
- 4) ในการเตรียมแผ่นฟิล์ม บางทีควรจะใช้วิธีการอื่นๆ เพื่อให้ได้แผ่นฟิล์มที่บางและเรียบ
- 5) เนื่องจากอนุภาคนาโนทองไม่สามารถเป็นเนื้อเดียวกับสารผสมได้ เมื่อทำการเตรียมฟิล์มด้วยเครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) ทำให้ใช้จำนวนรอบที่มากไม่ได้ เพราะจะส่งผลให้อนุภาคนาโนทองกระจายออกจากแผ่นฟิล์มจนเหลือปริมาณที่น้อยกว่าที่ต้องการ จึงทำให้ได้แผ่นฟิล์มที่ไม่บาง



## เอกสารอ้างอิง

- [1] ฉลาด บรรเทา และชูสิทธิ์ ศรีสุทธิกมล. 2548. การบำบัดน้ำเสียโรงงานกระดาษด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์. ขอนแก่น. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม. คณะวิศวกรรมศาสตร์. มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [2] ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล. คลื่นและสมบัติของแสง. [Online]. Available : [http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/228/index 228.html](http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/228/index%20228.html).
- [3] แสง เกิดประทุม. 2557. รังสีอัลตราไวโอเล็ต. [Online]. Available : <http://www.tistr.or.th/ed/?p=537>.
- [4] BENNETT, S., KELLER, A. 2011. Comparative photoactivity of CeO<sub>2</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO in various aqueous systems. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310005837>.
- [5] ศุภมาส ด่านวิทยากุล. 2556. “ซิงค์ออกไซด์วัสดุอเนกประสงค์.” MTEC (ฉบับที่ 69) : 13-22.
- [6] เมธภา วิชา, ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ และเสมอแห จงธรรมานูรักษ์. ม.ป.ป. “การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและความเข้มข้นของการเจืออลูมิเนียมที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [7] กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์. ม.ป.ป. วัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ (nano-ZnO) และการประยุกต์ใช้. [สไลด์]. วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง : กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์.
- [8] จุมพล เหมะศรีรินทร์. ม.ป.ป. ทองคำ...โลหะทรงคุณค่า. [Online]. Available : <http://nstda.or.th/rural/public/100%20articles-stkc/35.pdf>.
- [9] ศิริวรรณ ตัญญา. 2555. “อนุภาคนาโนทอง: การสังเคราะห์และการประยุกต์สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมี.” วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. (32) : 237-245.
- [10] ชไมพร แน่นนันท, ฌภัทร คติมนิธร และณัฐพร คำแสน. 2557. “สมบัติทางแสงของสารเรืองแสงที่ผสมกับอนุภาคโลหะที่มีขนาดเล็กระดับนาโน.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [11] นรินทร์ สิริกุลรัตน์. 2554. ฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำและรอยต่อ. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [12] ienergyguru. 2558. สารกึ่งตัวนำ (Semicinductor). [Online]. Available : <https://i2.wp.com/ienergyguru.com/wp-content/uploads/2015/06/14.jpg?w=96>.
- [13] ienergyguru. 2558. สารกึ่งตัวนำ (Semicinductor). [Online]. Available : <https://i2.wp.com/ienergyguru.com/wp-content/uploads/2015/06/17-e1434439079183.jpg?w=878>.
- [14] NPTEL. 2009. SCHOTTKY BARRIER HEIGHT. [Online]. Available : <http://nptel.ac.in/courses/117102061/18>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [15] K. B. Sundaram and Ashamin Khan. 1997. "Work Function Determination of Zinc Oxide Films." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 15(428) : 674-676.
- [16] Herbert B. Michaelson. 1977. "The work function of the elements and its Periodicity." *J. Appl. Phys.* 48(4729) : 4729-4733.
- [17] Oti Lumionics Inc.v. **Functionalization of a substrate**. U.S patent no. EP20130775065. 18 April 2015.
- [18] พัชรินทร์ นาคหล่อ. 2557. รู้จักเทคโนโลยีเพนตัน (Fenton Technology) ในระบบบำบัดน้ำเสีย. กรุงเทพฯ : สำนักจัดการคุณภาพน้ำ กรมควบคุมมลพิษ.
- [19] สุขนัม แก้วมาตย์ และบุญสร้าง ดิเรกสถาพร. 2555. การบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมผ้าด้วยกระบวนการเพนตันแบบฉายแสงโดยใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์. [Online]. Available : <http://kucon.lib.ku.ac.th/Fulltext/KC5011024.pdf>.
- [20] Baruah, S., Pal, S.K., Dutta, J. 2012. "Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment." *NanoScience & Nanotechnology-Asia*. (2) : 90-102.
- [21] Lu, Y., Hao, L., Hirakawa, Y., Sato, H. 2015. "Formation Process of Ti Coatings in Mechanical Coating with Different Rotation Speed." *Materials Science Forum*. (833) : 161-164.
- [22] Gupta, K., Singh, R.P., Pandey, A. 2013. "Photocatalytic antibacterial performance of TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> against S. aureus, P. aeruginosa and E.coli." *Beilstein J. Nanotechnol.* (4) : 345-351.
- [23] Verdier, T., Coutand, M., Berton, A., Roques, C. 2014. "Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Alone or in Coatings on E. coli: The Influence of Methodological Aspects." *Coating*. 4(3) : 670-686.
- [24] Lee, W.S., Park, Y.S., Cho, Y.K. 2015. "Significantly enhanced antibacterial activity of TiO<sub>2</sub> nanofibers with hierarchical nanostructures and controlled crystallinity." *Analyst*. 140(2) : 616.
- [25] Jeon, S., Yong, K. 2010. "Morphology-controlled synthesis of highly adsorptive tungsten oxide nanostructures and their application to water treatment." *J. Mater. Chem.* (20) : 10146-10151.
- [26] Joshi, U.A., Darwent, J.R., Yiu, H.H.P., Rosseinsky, M.J. 2011. "The effect of platinum on the performance of WO<sub>3</sub> nanocrystal photocatalysts for the oxidation of Methyl Orange and isopropanol." *J Chem. Technol. Biotechnol.* (86) : 1018-1023.
- [27] Singh, S., Srivastava, V.C., Lo, S.H. 2013. "Mechanism of dye degradation during electrochemical treatment." *J. Phys. Chem. C*. 117(29) : 15229-15240.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [28] Zhang, X., Liu, Y., Lee, S.T., Yang, S., Kang, Z. 2014. “Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of  $\text{TiO}_2$  photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting.” *Energy Environ. Sci.* (7) : 1409-1419.
- [29] RAMANATHAN, S. 2010. **Thin Film Metal-Oxides**. Netherlands : Springer.
- [30] Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B. 1996. “Iron in Drinking-water.” WHO. (2) : 1-4.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

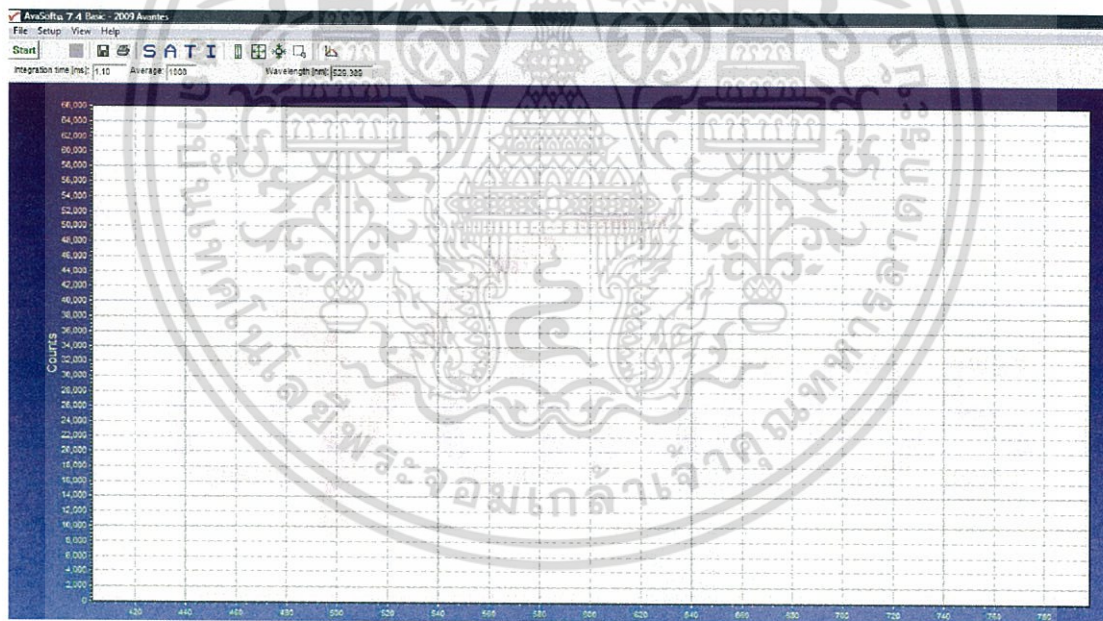
## ภาคผนวก ก

### วิธีการใช้โปรแกรม Avasoft 7.4

1. ต่อดสายไฟจากแหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตนเข้ากับอุปกรณ์จับยึดตัวอย่าง
2. ต่อดสาย Fiber optic เข้ากับอุปกรณ์จับยึดตัวอย่างกับเครื่องสเปกโตรมิเตอร์
3. ต่อดสาย USB จากเครื่องสเปกโตรมิเตอร์เข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์
4. เปิดสวิตซ์แหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตน แล้วรอ 15-30 นาทีเพื่อทำการ Warm up
5. เปิดโปรแกรม Avasoft 7.4 ตาม icon ที่ปรากฏบนหน้า desktop ดังรูป

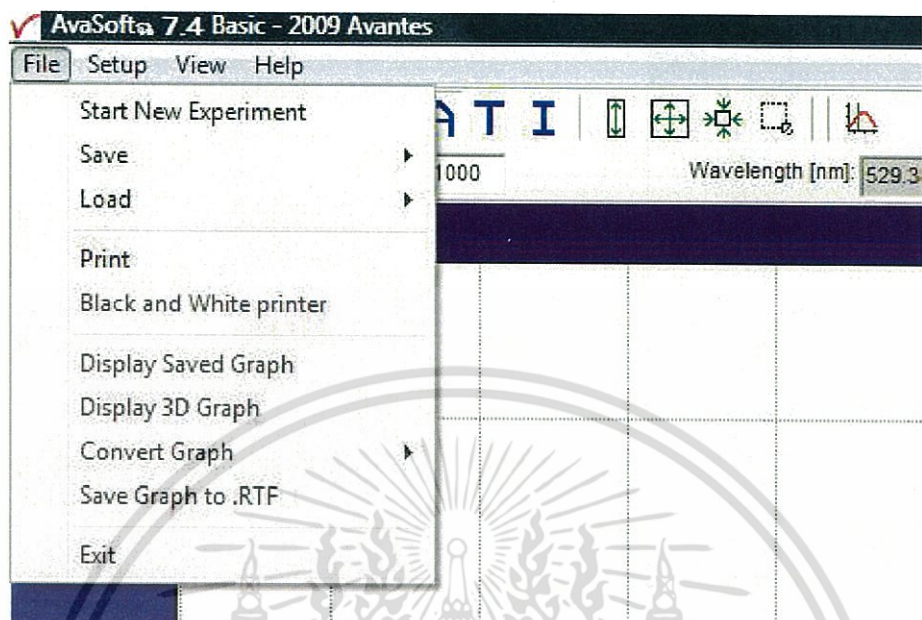


6. รออนปรากฏหน้าต่างดังรูป

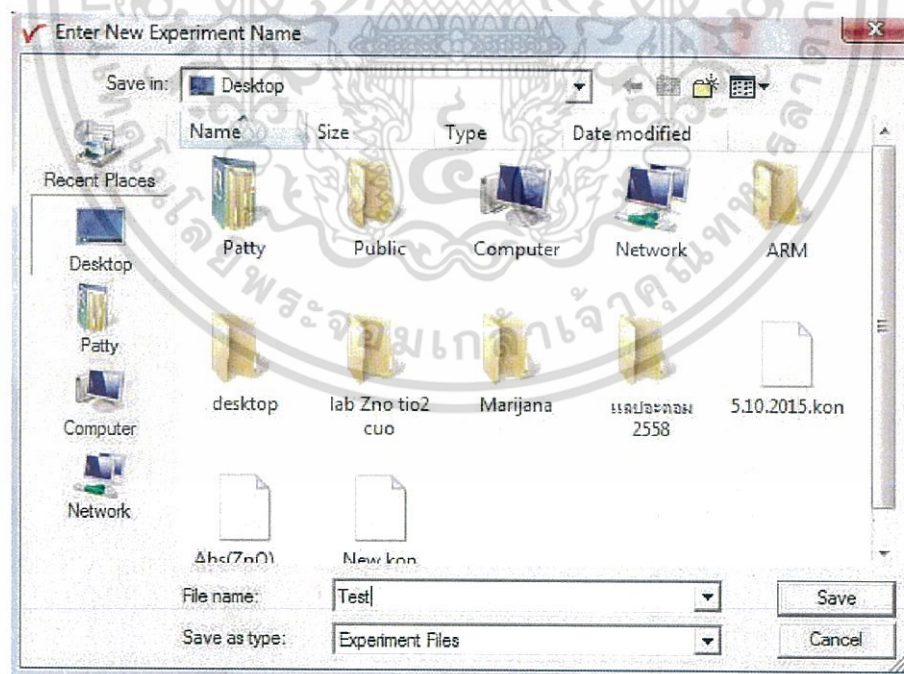


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. คลิกที่ file เลือก Start New Experiment เพื่อทำการตั้งชื่อไฟล์งาน



8. ให้สร้าง Folder ใหม่เพื่อเก็บไฟล์งานของเรา และตั้งชื่อไฟล์ที่ต้องการให้โปรแกรมบันทึกผล ตัวอย่างหน้าจอที่แสดง คือการตั้งชื่อไฟล์ว่า Test

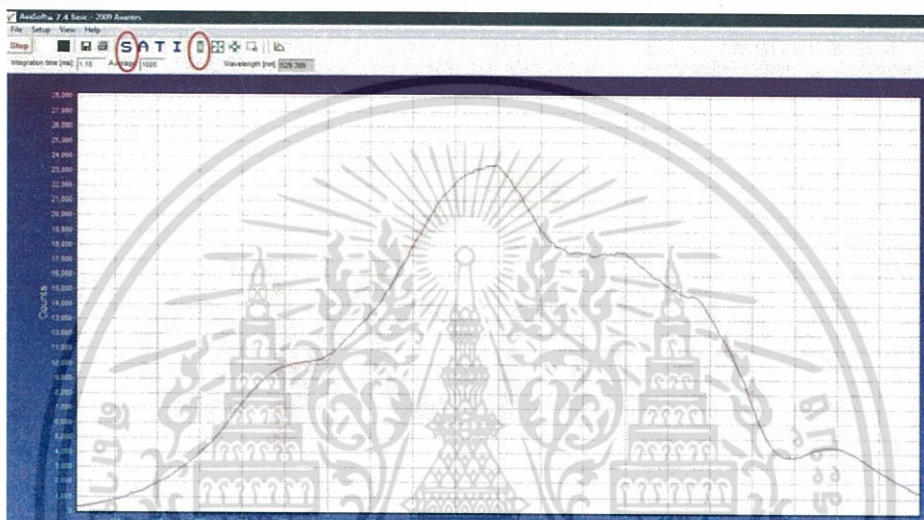


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

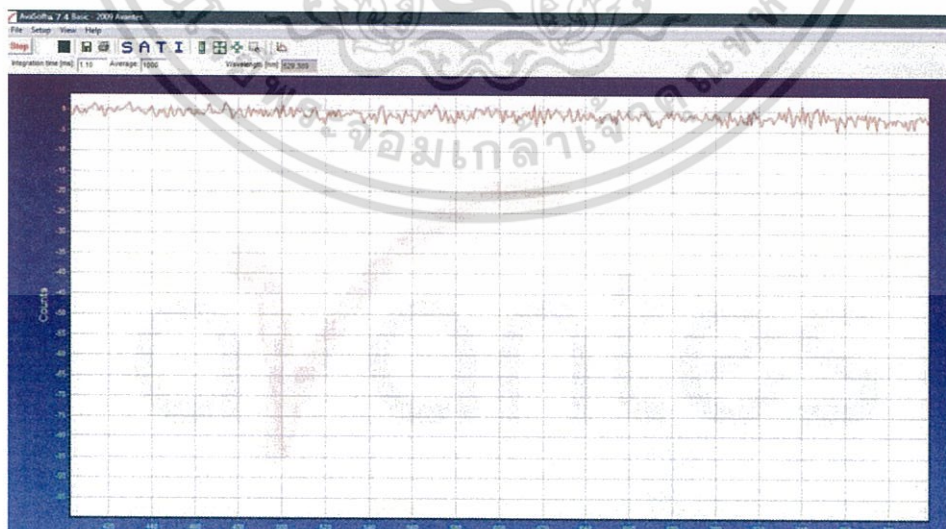
9. คลิก Start ที่โปรแกรม Avasoft 7.4



10. คลิก S (scope mode) และ Auto scale เพื่อปรับความเข้มแสงของแหล่งกำเนิดแสง ทั้งสแตนด์บายได้ความเข้มขึ้น 50,000 counts



11. ปิดทางเดินของแสงที่เข้าเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (ถอดสาย Fiber optic ออกแล้วปิดฝาจุดแดง) พร้อมกับเช็คว่ามีแสงเข้าไปในตัวเครื่อง โดยคลิก S (scope mode) และ Auto scale

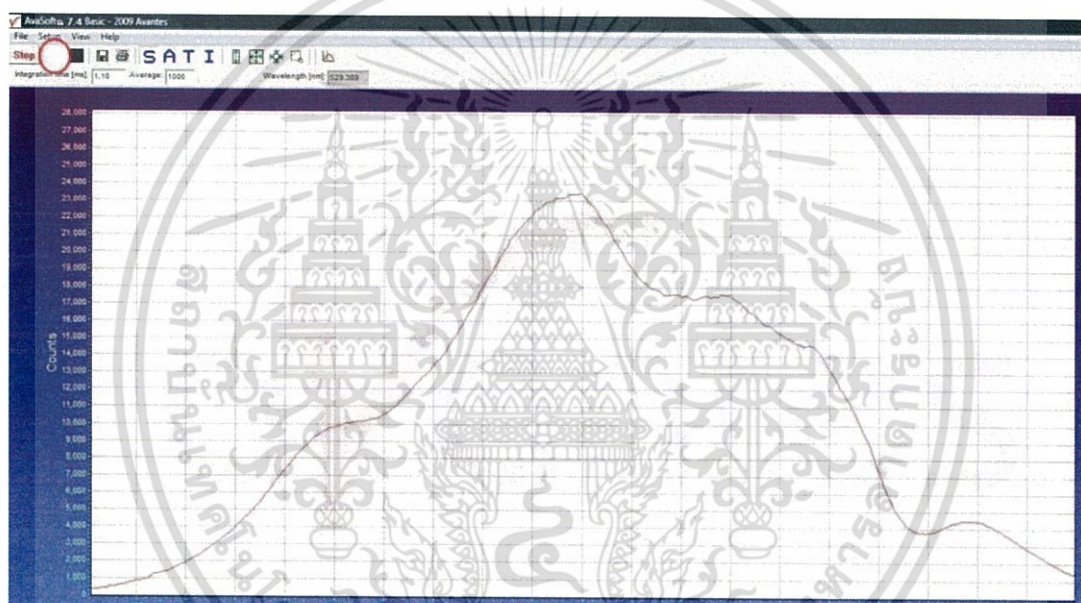


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. วัด Dark mode โดยคลิกที่ปุ่มสี่เหลี่ยมสีดำและทำการ save สัญญาณ จากนั้นต่อสาย Fiber optic เข้าที่เดิม



13. ในการวัด Absorbance spectrum ให้ทำการใส่ reference sample ในตำแหน่ง sample วัด White mode โดยคลิกที่ปุ่มสี่เหลี่ยมสีขาวและทำการ save สัญญาณ หน้าจอแสดงผลควรจะปรากฏสเปกตรัมแสงของแหล่งกำเนิดที่ผ่าน reference sample ออกมา

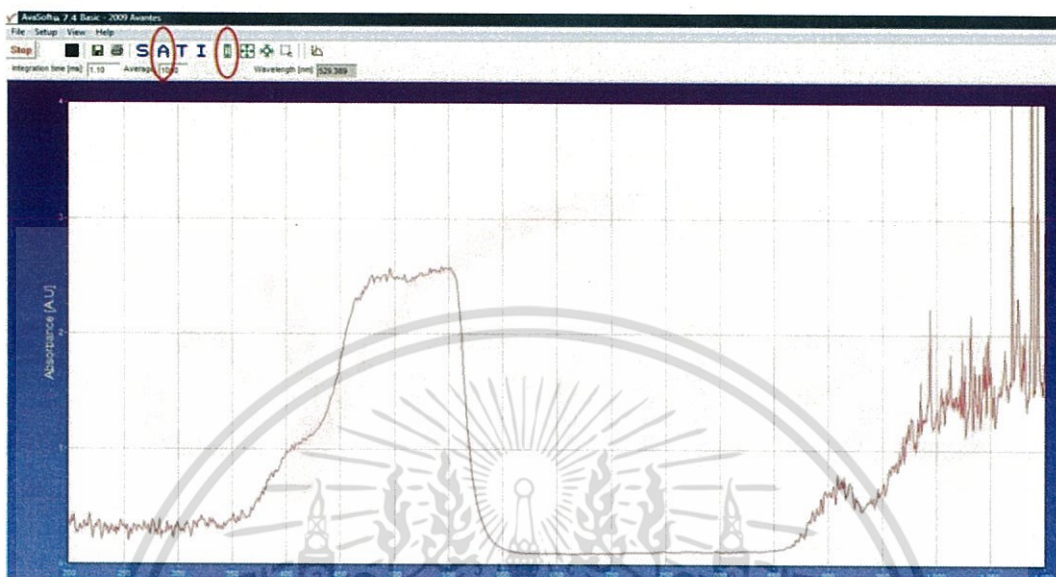


14. วัด White mode โดยคลิกที่ปุ่มสี่เหลี่ยมสีขาวและทำการ save สัญญาณ

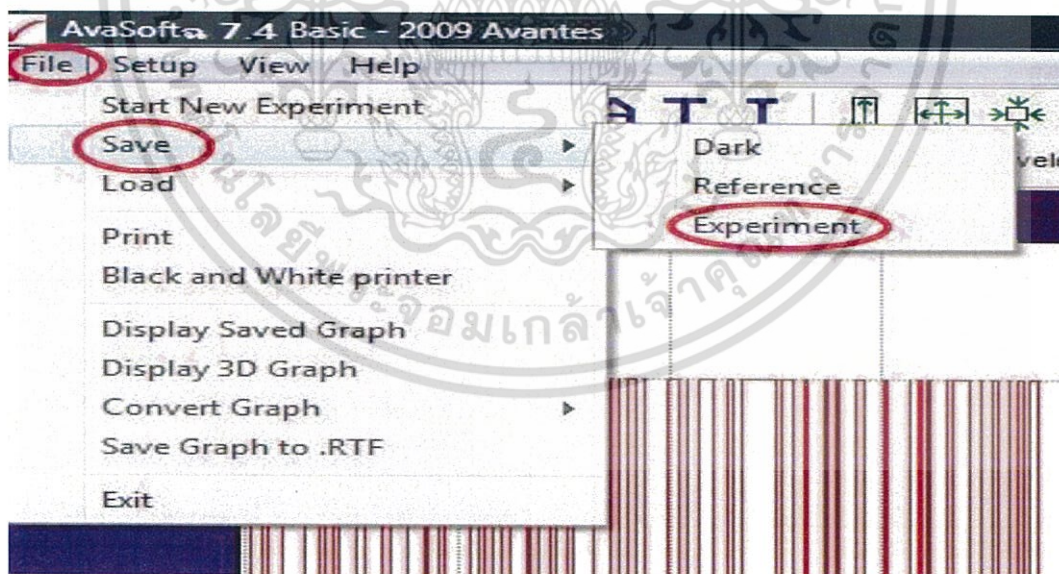


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15. นำ sample ที่ต้องการทดสอบใส่แทนที่ reference sample เพื่อทำการวัดค่า Absorbance โดยคลิกปุ่ม A และคลิก Auto scale หน้าจอแสดงผลจะปรากฏสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุที่ถูกทดสอบ



16. จากนั้นคลิก File>Save> Experiment เพื่อทำการบันทึกข้อมูลการวัดค่าการดูดกลืนแสง แล้วตั้งชื่อให้สอดคล้องกับสารละลาย ซึ่งไฟล์ที่ได้จะเป็น .ABS

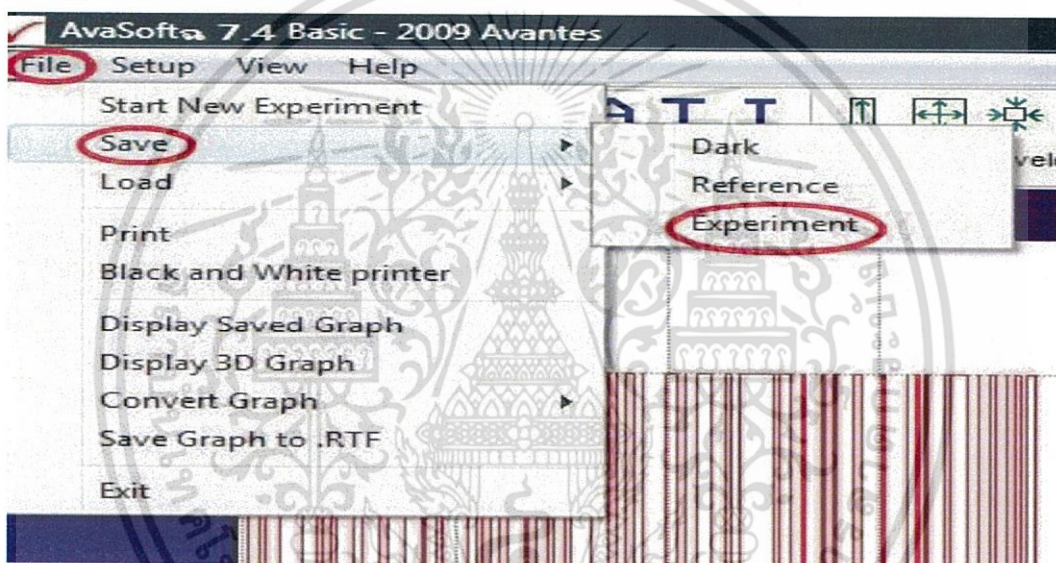


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

17. ในกรณีที่ต้องการวัดสัญญาณ Fluorescence ของ sample ให้จัดสายใยแก้วที่ตรวจวัดสัญญาณ ทำมุม 90 องศา กับแสงตกกระทบ แล้วนำ Sample ที่ต้องการทดสอบมาวัดค่าสัญญาณ set โปรแกรมการวัดใน Scope mode โดยคลิก S (scope mode) และ Auto scale

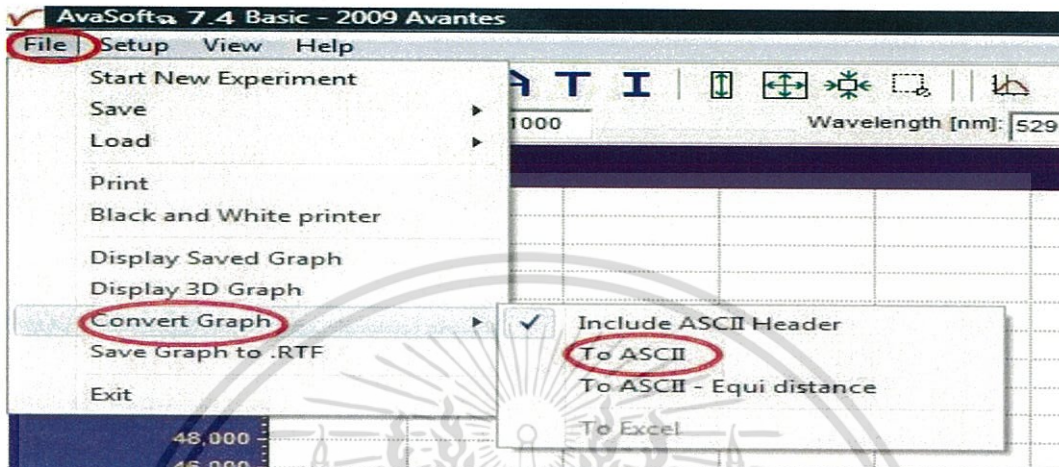


18. จากนั้นคลิก File>Save> Experiment เพื่อทำการบันทึกข้อมูลการวัดค่าการปลดปล่อยแสง แล้วตั้งชื่อให้สอดคล้องกับสารละลาย ซึ่งไฟล์ที่ได้จะเป็น .ROH

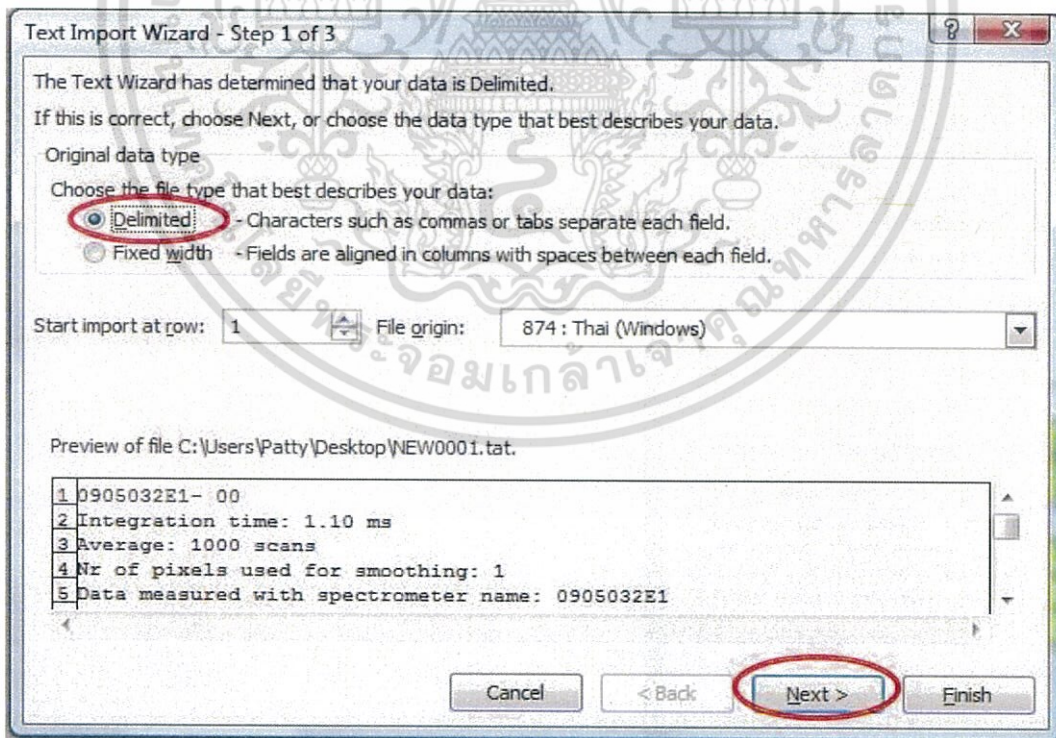


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

19. ทำการ Convert file ที่ save แล้วให้อยู่ ใน ASCII format เพื่อจะนำไปเปิดด้วยโปรแกรม Excel โดยเลือก File => ASCII เลือกไฟล์ที่ต้องการ convert ในที่นี้คือไฟล์ที่มีนามสกุล .ABS หรือนามสกุล .ROH ขึ้นกับว่าไฟล์ถูก save มาในโหมด A หรือ โหมด S เมื่อ convert แล้วจะได้ไฟล์ชื่อ Test0001.tat (ถ้า convert .ABS) หรือ Test0001.trt (ถ้า convert .ROH) เพิ่มขึ้นมาใน folder

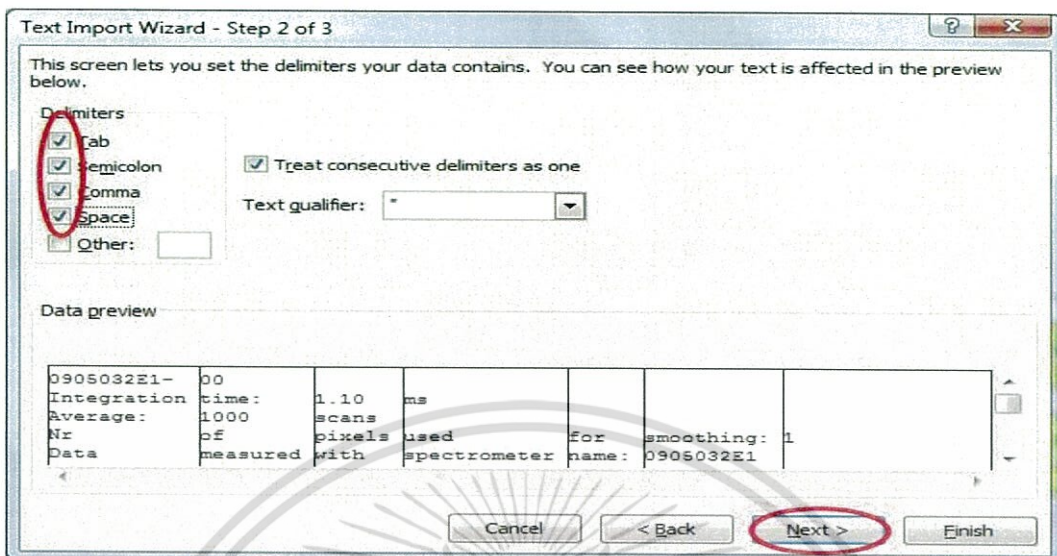


20. เปิดโปรแกรม Excel และเลือกไฟล์ที่มีนามสกุล .tat หรือ .trt ที่โปรแกรมสร้างขึ้นมาใหม่ จะปรากฏหน้าต่างดังรูป ให้เลือก Delimited และ กด Next

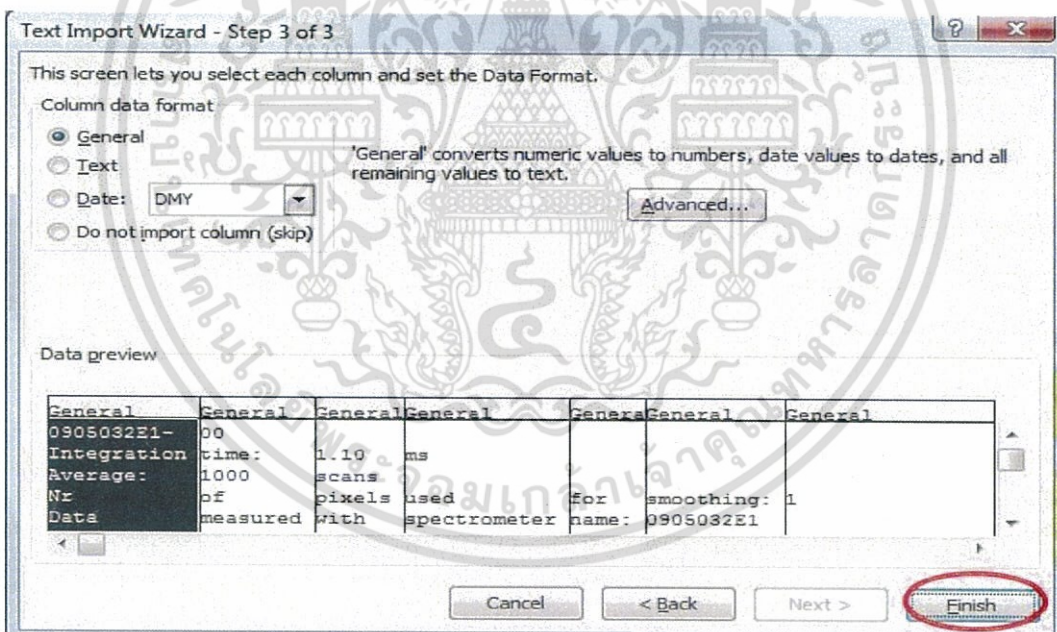


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น. ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

21. ในหน้าต่างที่ปรากฏถัดมา ให้ทำการกาเครื่องหมายถูกตามภาพ และกดปุ่ม Next



22. เมื่อปรากฏหน้าต่างใหม่ ให้กดปุ่ม Finish



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

23. นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Wavelength กับ Absorbance

	A	B	C	D	E
1	-9.05E+06	0			
2	Integration	time:	1.1 ms		
3	Average:	1000	scans		
4	Nr	of	pixels	used	for
5	Data	measured	with	spectrom	name:
6	Wavelength	Dark	Ref	Sample	Absorbance
7	[nm]	[counts]	[counts]	[counts]	[A.U.]
8	198.42	-1.276	13.888	5.086	0.3772
9	199.02	0.8522	17.601	7.3175	0.4134
10	199.62	2.3212	20.036	9.334	0.4025
11	200.21	3.2048	19.092	10.124	0.361
12	200.81	3.696	17.75	9.802	0.362
13	201.41	2.7965	18.081	8.4315	0.4334
14	202.01	0.7605	17.563	6.339	0.4788
15	202.6	0.4498	16.541	6.3007	0.4394
16	203.2	0.939	15.513	7.4973	0.3468
17	203.8	0.6745	14.852	7.63	0.3093
18	204.4	0.8652	15.936	7.8352	0.3349
19	204.99	1.5365	16.455	8.4233	0.3357
20	205.59	1.6478	15.629	8.5308	0.3078
21	206.19	1.3542	15.568	8.249	0.3142
22	206.79	1.7062	16.181	8.223	0.3466
23	207.38	1.6263	16.035	8.4895	0.3221
24	207.98	0.5642	16.157	8.3695	0.3005
25	208.58	0.509	17.666	7.63	0.3819
26	209.18	0.7255	18.527	7.3932	0.4265
27	209.77	1.013	18.062	7.8	0.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

**SIGMA-ALDRICH**

sigmaaldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

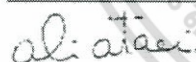
Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

**Certificate of Analysis**Product Name:  
Zinc oxide nanopowder, 97%Product Number: 677450  
Batch Number: MKBT7475V  
Brand: ALDRICH  
CAS Number: 1314-13-2  
MDL Number: MFCD00911300  
Formula: OZn  
Formula Weight: 81.39 g/mol  
Quality Release Date: 21 JAN 2015**ZnO**

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White to Yellow and Faint Green to Green and Yellow-Green	Off-White
Appearance (Form)	Powder	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms	Conforms
Particle Size	< 50 nm	< 50 nm
BET		
Miscellaneous Assay	Conforms	Conforms
XRF Analysis		
>97 wt% Zinc and Aluminum (Metals Basis)		
6% Aluminum doped		


Ali Ataei, Manager  
Quality Control  
Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Version Number: 1

Page 1 of 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SIGMA-ALDRICH****Certificate of Analysis**

Product Name:  
Gold - nanopowder, <100 nm particle size, 99.9% trace metals basis

Product Number: 636347  
 Batch Number: MKBT9363V  
 Brand: ALDRICH  
 CAS Number: 7440-57-5  
 MDL Number: MFCD0003436  
 Formula: Au  
 Formula Weight: 196.97 g/mol  
 Quality Release Date: 27 FEB 2015

**Au**

Test	Specification	Result
Appearance (Color) Gold-Brown to Brown	Conforms to Requirements	Brown
Appearance (Form) Size <100 nm	Powder Conforms	Powder Conforms
ICP Major Analysis Confirms Gold Component	Confirmed	Conforms
Purity 99.9% Based on Trace Metals Analysis	Conforms	Conforms
Trace Metal Analysis	< 2000.0 ppm	115.5 ppm
Calcium (Ca)		89.2 ppm
Iron (Fe)		7.7 ppm
Magnesium (Mg)		2.1 ppm
Manganese (Mn)		0.5 ppm
Sodium (Na)		9.7 ppm
Palladium (Pd)		5.7 ppm
Strontium (Sr)		0.6 ppm

*Ali Ataei*

Ali Ataei, Manager  
 Quality Control  
 Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Version Number: 1

Page 1 of 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment

Sunandan Baruah<sup>1</sup> Samir K. Pal<sup>2</sup> and Joydeep Dutta<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Assam Don Bosco University, Airport Road, Azara, Guwahati 781017, India; <sup>2</sup>Department of Chemical, Biological and Macromolecular Sciences, S. N. Bose National Centre for Basic Sciences, Block JD, Sector III, Salt Lake, Kolkata 700 098, India; <sup>3</sup>Chair in Nanotechnology for Water Desalination and other applications, Water Research Center, Sultan Qaboos University, P. O. Box 17, Al-Khouth123, Sultanate of Oman

**Abstract:** Environmental pollution and industrialization on a global scale have drawn attention to the vital need for developing new hygienically friendly purification technologies. Existing wastewater treatment technologies demand high capital investment and operation & maintenance cost, and large area. Cost-effective treatment of pollutants requires the transformation of hazardous substances into benign forms and the subsequent development of effective risk management strategies from harmful effects of pollutants that are highly toxic, persistent, and difficult to treat. Application of nanotechnology that results in improved water treatment options might include removal of the finest contaminants from water (< 300 nm) and “smart materials” or “reactive surface coatings” with engineered specificity to a certain pollutant that destroy, transform or immobilize toxic compounds. Nanomaterials have been gaining increasing interest in the area of environmental remediation mainly due to their enhanced surface and also other specific changes in their physical, chemical and biological properties that develop due to size effects. Heterogeneous photocatalytic systems *via* metal oxide semiconductors like TiO<sub>2</sub> and ZnO, are capable of operating effectively and efficiently for waste water treatment which has been discussed along with other nanotechnology routes that can be useful for water treatments. Multifunctional photocatalytic membranes using ZnO nanostructures are considered advantageous over freely suspended nanoparticles due to the ease of its removal from the purified water. A short discussion on the study of charge transfer mechanisms during photocatalytic reactions has also been included.

**Keywords:** Contamination, photocatalysis, metal oxide, purification.

### INTRODUCTION

Many of the current world problems like high chemical contamination in air, water and soil including high carbon compounds, are related to this fast pace of population growth. Current world population is about 6.5 billion and increasing at an alarming rate and is projected to be 9 billion by 2050 [1]. Efforts to tackle the population related issues has resulted in severe damage to the ecosystem thereby creating health hazards through environmental pollution. Increased demand for more habitation led to large-scale deforestation and decreased agricultural land, lowering the yield. The production level of food grains is of concern as it has been showing a downward trend over the last decade. Further, extensive use of persistent chemical pesticides to boost agriculture production has also adversely affected our ecosystem and is known to have contaminated ground water [2, 3]. Similarly, industrialization is leading to increase in per capita consumption of available natural resources. Out of 1,386 million cubic kilometers (km<sup>3</sup>) of water on Earth, 97% is saline and 99.7% of the freshwater is trapped in ice caps and glaciers, or found in groundwater (one third). Only about 0.1 million km<sup>3</sup> of water is above ground in lakes, swamps and rivers, and about 13,000 km<sup>3</sup> in the atmosphere [4].

Surface water has not increased for the past 20 years, and simultaneously, groundwater tables have been dropping [5].

Water is a fundamental requirement for life. The availability of fresh water is crucial for life sustaining activities like drinking, cooking, cleaning, agriculture, etc. Nature has its own mechanism for water recycling to provide us with adequate quantity of fresh water with consumable purity level. Modern human activities have however disrupted the balance between the usage and natural purification processes leading to a shortage of potable water. Most of the natural resources of drinking water are found to be contaminated with diverse toxic materials and pathogenic microorganisms [2]. 700 million people across the globe face water scarcity, and it is estimated that this problem will touch 1.8 billion people by 2025 [6]. According to a World Health Organization (WHO) report, water borne diseases kill nearly 12 million people every year [7]. About 90% of all diseases occurring in developing countries are related to the consumption of impure water leading to nearly 4 billion reported cases of diseases contracted from water in the world [8]. Worldwide, there are nearly 4 billion reported cases of diseases contracted from water. ‘Low carbon water’ through artificial methods has therefore become a necessity for the survival of the human race.

Disinfection of drinking water is currently being carried out through physical and chemical techniques like chlorination, ozonation, UV treatment, etc. Each of the conventional water disinfection processes has limitations

\*Address correspondence to this author at the Chair in Nanotechnology for Water Desalination and other applications, Water Research Center, Sultan Qaboos University, P. O. Box 17, Al-Khouth123, Sultanate of Oman; Tel: +968-24143266; Fax: +968-24413532; E-mail: [dutta@squ.edu.om](mailto:dutta@squ.edu.om)

generating concerns about their mass scale application [2, 3, 9, 10]. Advanced nanotechnology offers unprecedented opportunities for progress—defeating poverty, starvation and disease and expanding human capacities. Nanotechnology is defined as the ability to understand, control, and manipulate matter at the level of individual atoms and molecules, as well as at the “supramolecular” level involving clusters of molecules (in the range of about 0.1 to 100 nm), in order to create materials, devices, and systems with fundamentally new properties and functions because of their small structure [11]. Application of nanotechnology that results in improved waste treatment options might include removal of the finest contaminants from water (< 300 nm) and “smart” materials or reactive surface coatings with induced specificity to a certain pollutant that destroy or immobilize toxic compounds and pathogens.

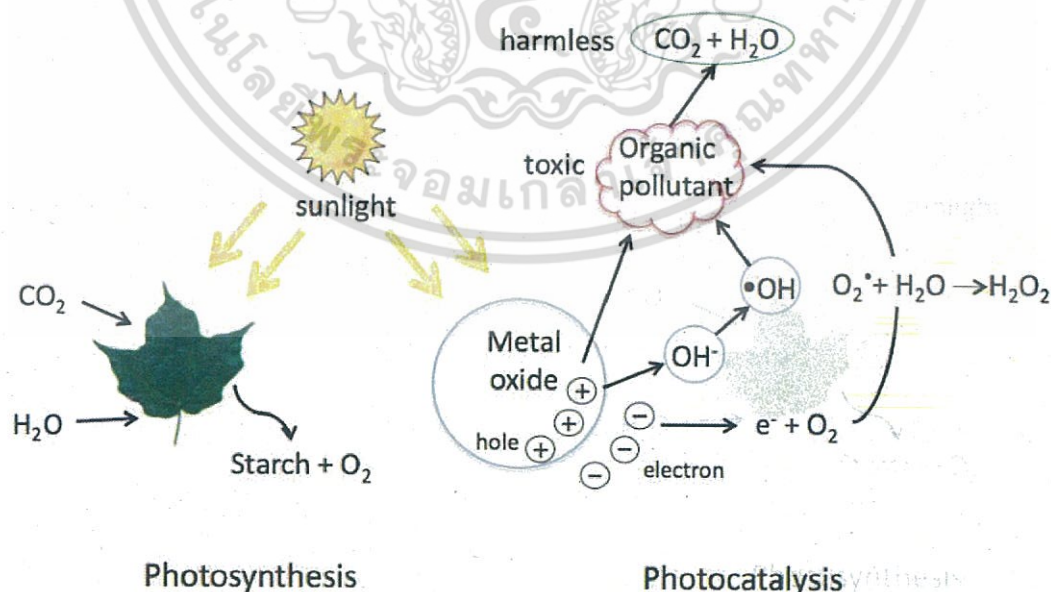
Heterogeneous photocatalysis is currently being considered as a promising technique for water purification in comparison to other conventional methods [2, 3] as it can break up complex long chained organic molecules (normally toxic) into simpler fragments as well as distort cell walls of microbes thereby immobilizing them. Nanotechnology offers lot of promise in the area of water purification owing to large surface to volume ratios offered by nanostructures [12] and the possibility of preparing photocatalytic membranes by growing semiconducting nanostructures on conventional membranes [13, 14]. The use of renewable energy like solar energy in place of fossil fuels can offer an efficient and clean way of water purification in remote locations. A major advantage of the use of antimicrobial nanomaterial like silver (Ag), zinc oxide (ZnO), etc. in water purification is the prospect of developing point-of-use systems [15]. The concept of decentralized water treatment systems is being considered due to deterioration of water quality in old distribution networks and the ever-increasing transportation costs. The importance of membranes in drinking water and waste water treatment systems is gaining importance [16].

Integration of antimicrobial or photocatalytic nanomaterials makes the membranes functional, achieving multiple treatment goals in a single process while minimizing fouling [15]. Attachment of nanomaterials to supports is crucial to minimize loss of nanomaterials, and also to avoid potential impacts of nanomaterials on human health and ecosystems [17, 18].

## PHOTOCATALYSIS FOR WATER DECONTAMINATION

Photocatalysis, using nanostructures of metal oxide semiconductors like zinc oxide (ZnO), titania (TiO<sub>2</sub>), tungsten oxide (WO<sub>3</sub>), zinc stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>), etc. can be an attractive way of water purification as it is capable of removing chemical as well as biological contaminants [19-23]. A good photocatalyst should absorb light efficiently preferably in the visible or near UV part of the electromagnetic spectrum. Sufficient electron vacant states need to be present to inhibit recombination of electron hole pairs upon light exposure. Photocatalysis applications in the agriculture and microbiology are gaining wide spread acceptance and it is important that the photocatalysts should be biologically inert and non-toxic. Nanostructured photocatalysts offer large surface to volume ratios allowing higher adsorption of the target molecules. Intensive research over the past decade for its implementation in the purification of drinking water can be found in the literature [2, 24-41]. Efficacy of photocatalysis, in the detoxification of a wide range of industrial and agricultural effluents is also well documented [42]. Another interesting aspect of photocatalysis is the potential utilization of sunlight, which could allow energy efficient treatment in remote locations.

The underlying mechanism of heterogeneous photocatalysis is schematically represented in Fig. (1). It involves a wide band gap semiconductor photocatalyst, which upon irradiation with light of energy higher than the band gap energy of the material, electron-hole pairs (excitons) are

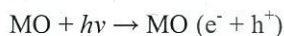


**Fig. (1).** Comparison of photosynthesis process in leaves and photocatalysis using metal oxide nanoparticles. In photocatalytic process energy more than the optical bandgap of the semiconductors are generally required (compared to 2.5 eV for photosynthesis process).

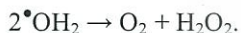
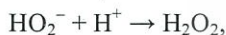
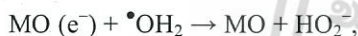
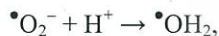
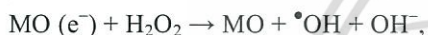
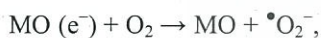
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

created. The photogenerated electron moves up to the conduction band while the hole drifts to the bottom of the valence band. Majority of these photogenerated charge carriers undergo wasteful recombination, while escape recombination and initiate redox reactions in molecules adsorbed at the surface of the photocatalyst and thereby degrading them. The photogenerated electrons and holes have been found to degrade almost all types of organic, inorganic, and microbial contaminants [42], owing to their high redox potentials.

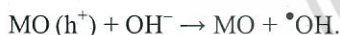
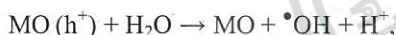
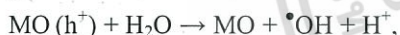
The fundamental process during photocatalysis is given by



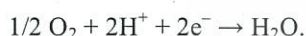
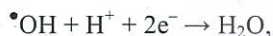
where MO represents a metal oxide photocatalyst like  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  etc. Photo-generated electrons lead to the formation of superoxide anions ( $^{\bullet}\text{O}_2^-$ ), hydrogenperoxide molecules ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hydroxyl radicals ( $^{\bullet}\text{OH}$ ), hydrogen dioxide anion ( $\text{HO}_2^-$ ) and the hydroperoxy radicals ( $^{\bullet}\text{HO}_2$ ) [19, 43]



While the oxidation reactions initiated by the photo-generated holes are:



The reactions are terminated as:



Metal oxide nanoparticles show photocatalytic activities. Higher the surface area available, more will be the adsorption of the target molecules and higher will be the efficiency of the photocatalytic reactions.  $\text{ZnO}$ , with a high surface reactivity owing to large number of active sites, has emerged to be an efficient photocatalyst as compared to  $\text{TiO}_2$ . The role of oxygen in the photo destruction of organics on catalyst surfaces has been investigated as early as in 1991 [44]. Kinetics models were developed to predict the electron uptake by oxygen. The adsorption of oxygen on illuminated photocatalyst surfaces depends on the number of hydroxyl groups of the surface [45]. It has also been studied that the dependence of degradation rate constants of organics on the dissolved oxygen concentration can be well described by the Langmuir-Hinshelwood (L-H) equation [46, 47].  $\text{ZnO}$  is an attractive material for water treatment as it can be tailored to absorb visible light and is capable of ushering in the era of solar photocatalysis. It has an edge over other metal oxides like  $\text{TiO}_2$  in water purification and other

environmental remediation processes as it is soluble in water and ends up as metallic zinc in the ecosystem.  $\text{TiO}_2$  is however insoluble in water and the nanoparticles can persist in the environment ending up as potential environmental contaminants [19]. Further,  $\text{ZnO}$  can be synthesized under mild conditions and the asymmetry in the crystal structure allows anisotropic growth that can provide large surface to volume ratios [21, 33].

Nanoparticles of metal oxides are efficient photocatalysts and can degrade both chemical and biological contaminants. The biggest limitation in the use of nanoparticles for practical applications is the difficulty of removing the particles after the treatment. It is necessary to granulate the photocatalyst nanoparticles into micron-sized particles (hundreds of microns) or load them onto highly porous substrates, which could be used in various flow-through water treatment facilities to avoid the dispersion of these nanoparticles into the environment and its possible consequences on the environment. The removal of these particles requires expensive post purification through nanofiltration usually together with flocculation and there is serious concern that these particles may ultimately affect the ecosystem. The possible harmful effects of nanoparticles on human health and the eco-system are not yet properly understood. This has necessitated the use of photocatalyst supports, which can be regenerated and can be conveniently removed. It is important to understand how engineered nanomaterials migrate, behave, and interact with living organisms and the abiotic components of the environment, and take proactive steps towards the long-term goal of safer design and disposal of products containing these nanoparticles [49]. For example, the problem related to the removal of  $\text{ZnO}$  nanoparticles from purified water was addressed by growing  $\text{ZnO}$  nanorods on various substrates [21, 50-52]. Nanowires consist of a large number of low coordination number atoms at the edge and corner sites of the crystal lattice providing numerous catalytically active sites. Considerable scientific interest is seen for the removal of harmful effects of chemical contaminants from groundwater mainly through photocatalysis using nanoparticles of metal oxide like  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  [27, 53].

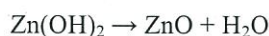
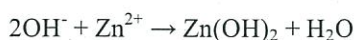
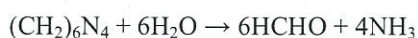
Water purification agents should be capable of removing not only chemical, but also microbial contaminants like bacteria, fungi, virus, molds, etc. Photocatalytic inactivation of microorganisms is a complex process and the rate of inactivation varies with the type, concentration and the physiological state of the microbes [54, 55]. The nature, morphology, concentration, and state (slurry or immobilized) of the catalyst material, also, have a great influence on the microbial inactivation rates [24, 56-58]. Among the various bacterial species, *Escherichia coli* (*E. coli*) which causes diarrhea have been extensively tested to optimize photocatalytic processes as well as for testing newly designed photo reactors [59]. Apart from *E. coli* in pure water, the photocatalytic inactivation of other coliform bacteria has also been reported in the literature [60].  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (Degussa P25) have been used to successfully inactivate different genera of bacteria including *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium*, and *Enterobacter cloacae* [61]. Reports of photocatalytic inactivation of model microbes like *Escherichia coli*,

*Staphylococcus aureus*, *Saccharomyces cerevisiae*, and *Aspergillus niger* spores have been reported for palladium (Pd) doped TiO<sub>2</sub> and tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) films grown on glass substrates [62]. The use of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (Degussa P25) to inactivate bacteria (*E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), fungi (*Candida albicans*, *Fusarium sloani*), and protozoa (the trophozoite stage of *Acanthamoeba polyphaga*), spores (*Bacillus subtilis*), and cysts under solar light irradiation are also available in the literature [54].

#### HYDROTHERMAL GROWTH OF NANOSTRUCTURED ZnO PHOTOCATALYST

Nanostructured ZnO crystals can be synthesized in solution or gaseous phases [21]. The gas phase synthesis methods are complicated involving expensive processes while the solution phase synthesis are normally done under mild conditions in aqueous solvent. The hydrothermal technique of growing ZnO nanostructures has received a lot of attention owing to simple growth conditions. For the synthesis of ZnO nanoparticles, the organometallic process using alcohol as the medium has been widely accepted. This is because of faster nucleation and successive growth in alcoholic solvent as compared to aqueous solvent resulting in well dispersed spherical particles with narrow size distribution [21, 34]. Even though not commonly used, there are scattered reports in the literature on the aqueous synthesis of ZnO nanoparticles [63-65].

The growth of ZnO nanowires on substrates has been an area of intense research for possible applications in areas that require large surface to volume ratios like catalysis, sensing, solar cells, etc. [21, 50, 51, 66]. The hydrothermal growth of ZnO nanowires require sources of zinc ions (Zn<sup>2+</sup>) and hydroxyl ions (OH<sup>-</sup>) dissociated in an aqueous solvent [21]. A very commonly used method of growing ZnO nanowires is the use of an equimolar solution of zinc nitrate hexahydrate and hexamethylenetetramine (HMT) maintained at temperatures in the range of 65°C to 95°C [21, 66]. In order to allow the growth of the nanowires to start from the substrate, a thin film of ZnO nanoparticles is deposited on the substrate through techniques like spin coating, pyrosol, dipping in colloidal solution or dropping and drying. HMT is a non-ionic tetradentate cyclic tertiary amine. HMT, which is highly soluble in water, releases hydroxyl ions through thermal degradation<sup>21</sup>. OH<sup>-</sup> ions react with Zn<sup>2+</sup> ions to form ZnO [67]; the reactions leading to its formation are summarized below:



Apart from supplying hydroxyl ions through thermal hydrolysis to drive the precipitation reaction, the role of HMT in the growth of ZnO nanowires has been widely speculated. It is felt that HMT acts as a kinetic buffer as the rate of its hydrolysis decreases with increasing pH and vice versa [50, 68]. In the initial growth stage, the concentration of Zn<sup>2+</sup> ions (as also the pH) is such that the ZnO growth will be through the formation of Zn(OH)<sub>2</sub>. With the steady

increase in the pH resulting from the decrease in the concentration of the Zn<sup>2+</sup> ions, Zn(OH)<sub>2</sub> becomes thermodynamically unstable and the Zn(OH)<sub>2</sub> formed start dissolving. Further growth of the nanowires then happen through direct deposition of ZnO [69].

#### MAKING ZnO VISIBLE LIGHT ACTIVE

In any photocatalytic reactions, apart from factors like type of contaminants and photocatalysts, concentrations, etc., the intensity and wavelength of light irradiation is crucial due to the intrinsic material characteristics [34, 56, 70-72]. TiO<sub>2</sub> and ZnO, which are benchmark UV photocatalysts have very low activity in visible light due to their wide band gaps (above 3 eV) [73, 74]. In order to apply sunlight for photocatalytic degradation of contaminants, the semiconductors need to be modified by incorporation of transition metals [75-94], semiconductor plasmon coupling [72, 95-101], incorporating nonmetals including co-doping of nonmetals [102-106] or by nanostructure engineering (creating oxygen vacancies and oxygen sub-stoichiometry) [107, 108]. These processes create quasi stable energy states within the band gap facilitating electron hole pair formation at photon energies less than the band gap [33, 34, 109-112]. Visible light photons are then capable of creating excitons leading to photocatalytic reactions. A schematic representation of the energy level and electron transition upon illumination with visible light of doped and undoped ZnO is shown in Fig. (2).

A very attractive solution to increase visible light absorption (to facilitate solar photocatalysis) is through the incorporation of crystalline defects in metal oxide semiconductors in the form of vacancies and interstitials. Single crystalline ZnO nanorods has been grown through hydrothermal process [21, 52, 113]. Oxygen vacancies have been introduced in ZnO nanocrystals and has been reported extensively in the literature [33, 34]. Microwave synthesis have been reported for enhancing crystal defects which render the materials photoactive in the visible region [33, 34]. ZnO nanoparticles, nanowires and nanorods prepared through rapid crystallization using microwave assisted hydrolysis showed improved efficiency in photocatalytic degradation of organic dyes [33, 34]. Fig. (3) shows the results of the photocatalytic degradation of organic dyes using defect enhanced ZnO nanoparticles and nanorods [33, 36] represented as plots of ln(C/C<sub>0</sub>) versus degradation time, where C<sub>0</sub> and C are the initial and final dye concentrations. The defect engineered ZnO nanostructures showed higher degradation efficiencies.

Charge transfer mechanisms during photocatalytic reactions were studied using time correlated single photon count spectroscopy [35] to record the electronic transitions resulting from the de-excitation of the electrons to their stable states. Nanoparticles were excited at a wavelength of 375 nm, instead of deep UV light responsible for band edge transitions. An increase in light absorption in samples prepared through a fast crystallization process can be observed as shown in Fig. (3b) inset. The temporal decay of luminescence intensity measured using picosecond spectroscopy with the ZnO nanoparticle samples revealed an excited state lifetime that is multi-exponential as shown in

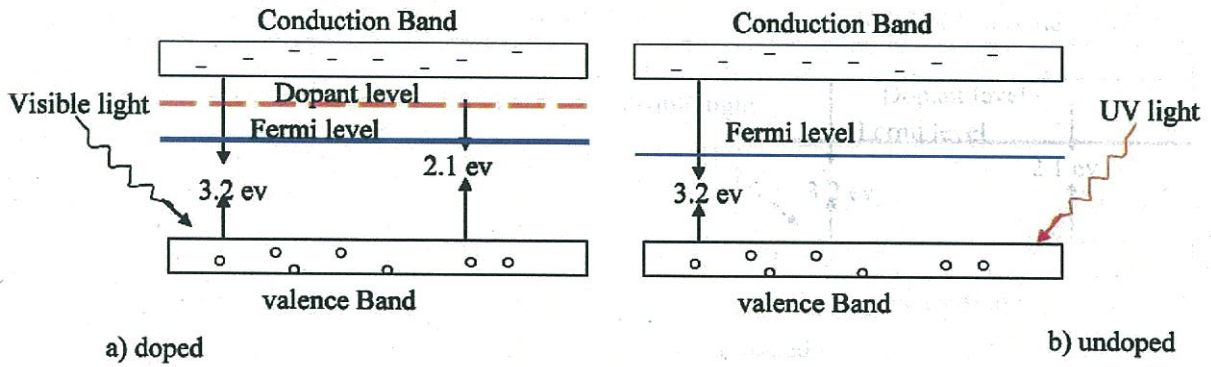


Fig. (2). Schematic diagram of the energy level and electron transition upon illumination with visible light of doped and undoped ZnO.

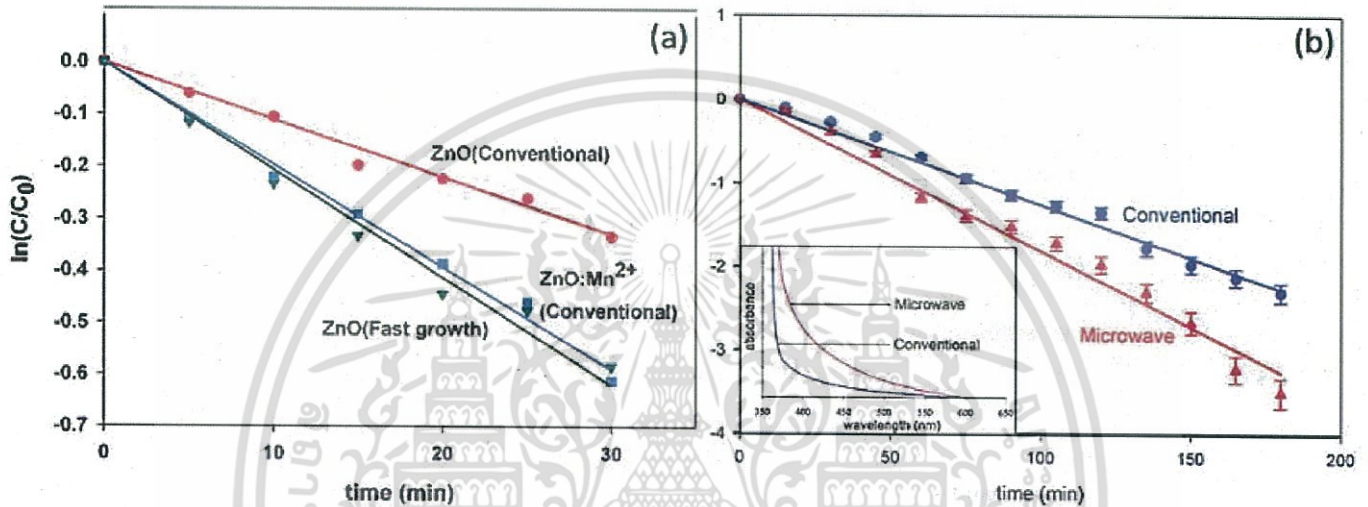


Fig. (3). Photocatalytic decoloration kinetics of a 10  $\mu\text{M}$  aqueous solution of methylene blue with (a) ZnO nanoparticles synthesized through the microwaves assisted fast crystallization technique as well as the pure and Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized through the conventional way of slow crystallization process; the photocatalyst samples were used in the slurry forms, illuminated with 22 klux visible light. The degradation rate constants corresponding to the conventionally hydrolyzed undoped and Mn-doped as well as rapidly grown nanoparticles are  $0.0110 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0197 \text{ min}^{-1}$ , and  $0.0207 \text{ min}^{-1}$ , respectively (Reproduced with permission from [36]) (b) ZnO nanorods synthesized using conventional and fast crystallization methods (comparable effective surface areas). Inset: UV-vis optical absorption spectra of ZnO nanorods grown using conventional hydrothermal method and through microwave irradiation of comparable exposed surface area (Reproduced with permission from [33]).

Fig. (4a and 4b). The lifetime values ( $\tau_i$ ) of the systems was attributed to the transitions from the excitation band to the valence band and/or the coupled singly or doubly charged defect states. The slower component arises from the electrons transiting from electronic defects or electron deficient states to recombine with holes in the valence band. A much faster initial decay in luminescence in the fast-crystallized particles result from higher surface defects compared to what is observed in conventionally hydrolyzed ZnO samples.

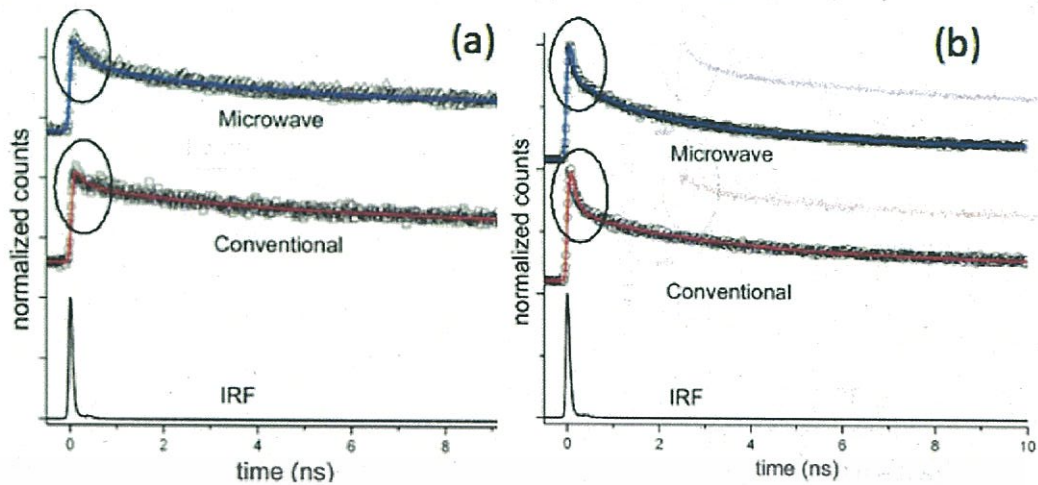
### MULTI-FUNCTIONAL MEMBRANES

Nanoparticles have found increasing application for water purification but one of its biggest limitations is the difficulty in removing them after the completion of the purification process. This necessitates the use of photocatalyst materials affixed firmly onto supports that can be removed at ease or can be regenerated locally [16, 114-

116]. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) have been demonstrated in which photocatalysis was coupled to a filtration process using membranes [116]. The membrane played both the role of a simple barrier for the photocatalyst and a selective barrier for the molecules to be degraded [117]. In the PMRs, the catalyst are affixed to the membrane (photocatalytic membranes) or suspended in the reaction mixture. Inclusion of semiconducting nanomaterials renders the membranes functionally active instead of simply providing a diffusion barrier for particulate contaminants [15]. Attachment of nanomaterials to membrane supports is crucial to minimize their loss into the purified water as it may have potential impacts on the ecosystem and human health [17, 18].

A majority of the reports on photocatalytic membranes available in the literature used nanoparticles of either  $\text{TiO}_2$  or ZnO deposited on conventionally used ceramic or polymer membranes [114, 117-132]. However, for nanomaterials

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig. (4).** (a) Fluorescence transients observed at 560 nm for conventional and 570 nm for microwave synthesized ZnO nanoparticles (b) Fluorescence transients observed at 560nm for conventional and 570 nm for microwave synthesized ZnO nanoparticles in presence of methylene blue (MB) (Reproduced with permission from [35]).

deposited on substrates, one-dimensional nanostructures like nanowires and nanorods offer more effective surface area as compared to nanoparticles [33]. ZnO nanorods are surface independent and they can be grown on any type of membranes through proper surface treatment [14, 133]. Our group has successfully grown ZnO nanorods on a wide variety of membranes made from polymers (polyethylene, polypropylene, etc) [14], glass [38, 50, 51], metals (zinc, aluminium, stainless steel, etc), cellulose based materials like paper [13] and other natural fibers such as cotton [134]. ZnO nanoparticles are affixed on the membranes following a surface treatment as per the materials with which the membranes are made. These seed nanoparticles are then converted into ZnO nanowires/nanorods through a c-axis oriented anisotropic crystal growth in a hydrothermal environment [21, 51]. Very good bonding of the nanoparticles were reported by treating the polymer substrates with thiol followed by immersion in to a colloidal solution of ZnO nanoparticles over extended periods 14. Silanes like amino-propyl trimethoxy silane also proved to be good binders for the nanoparticles in case of metal substrates [135, 136]. Materials with hydroxyl groups like cellulose can easily bind ZnO nanoparticles through possibly hydrogen bondings and do not require any type of surface treatments [13, 134]. Fig. (5a) shows scanning electron microscope (SEM) image of ZnO nanorods grown on polyethylene fibers [14] and the four panels in Fig. (5b) show various micrographs in a clockwise direction of porous structure of the paper hand sheet, ZnO nanorods growing in the pores, close up view of the ZnO nanorods and ZnO nanorods on the top surface of the paper [13].

#### ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF ZnO

ZnO nanorods were used to degrade model organic dyes like methylene blue and methyl orange as chemical test contaminants and for the inactivation of Gram negative and Gram positive bacteria (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus*) as biological test contaminants [13, 33, 38]. It was observed that ZnO nanorods could effectively degrade dyes like methylene blue and methyl

orange (representatives for long chained organic molecules) [13, 33]. Fig. (6) shows comparative photocatalytic activity of ZnO nanoparticulate film and ZnO nanorods of different dimensions [33]. Three nanorod samples of different effective surface areas were used: Sample 1~34.27 cm<sup>2</sup>, Sample 2~47.54 cm<sup>2</sup>, Sample 3~39.12 cm<sup>2</sup>, Nanoparticles ~ 6 cm<sup>2</sup>. Owing to higher effective surface area of nanorod arrays, higher degradation rates could be observed compared to the nanoparticulate film of the same substrate size.

Inactivation of gram-negative bacteria *Escherichia coli* and gram-positive bacteria *Bacillus subtilis* in aqueous matrix by ZnO nanorods mediated visible light photocatalysis has also been reported [38, 137-140]. The concentration of Zn<sup>2+</sup> ions in the aqueous matrix, bacterial cell membrane damage, and DNA degradation were observed after illumination [38]. The inactivation efficiencies for both organisms under illuminated conditions were almost double that under dark conditions. Anomalies in supernatant Zn<sup>2+</sup> concentration were observed under both conditions as compared to control treatments, while cell membrane damage and DNA degradation were observed only under illumination. Inactivation in the dark was attributed to the bactericidal effect of Zn<sup>2+</sup> ions, while inactivation under illuminated conditions was primarily due to photocatalytic electron injection process. The inactivation of pathogenic bacterial densities by the ZnO nanorods in the presence of visible light implies potential ex situ application under sunlight for water decontamination at ambient conditions. The levels of dissolved ZnO post-catalysis were determined to be non-lethal [141, 142]. The degree of cell membrane damage among the test organisms was measured using a novel technique based on endonuclease pre-treatment, where evidence of possible DNA damage was also found. Representative electrophoregrams of genomic DNA extracted from endonuclease non-treated or treated cells in the dark or under light exposures to ZnO nanorods are shown in Fig. (7) [38].

ZnO nanorods grown on paper prepared from cellulose show antibacterial activity and bactericidal effects were reported [13]. Zone of inhibition (absence of viable bacterial cells) upon illumination with visible light is indicative of

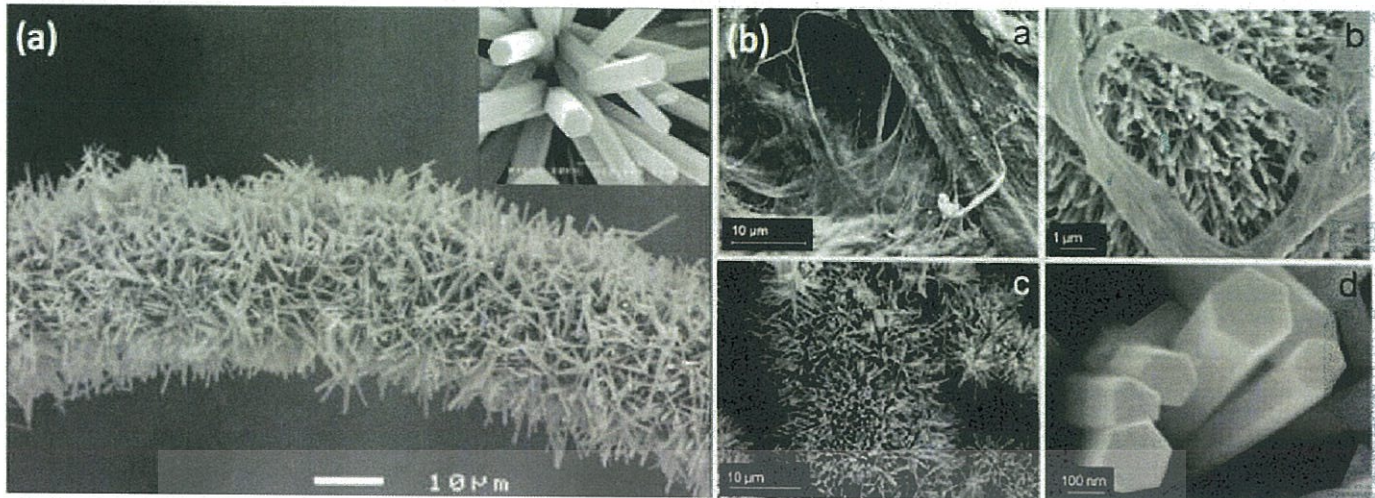


Fig. (5). (a) SEM micrograph of ZnO nanorods grown on polyethylene fibers. Inset: magnified image of the nanorods (Reproduced with permission from [14]) (b) scanning electron micrographs of a. porous structure of the paper hand sheet b. ZnO nanorods growing in the pores c. ZnO nanorods on the top surface of the paper d. close up view of the ZnO nanorods (Reproduced with permission from [13]).

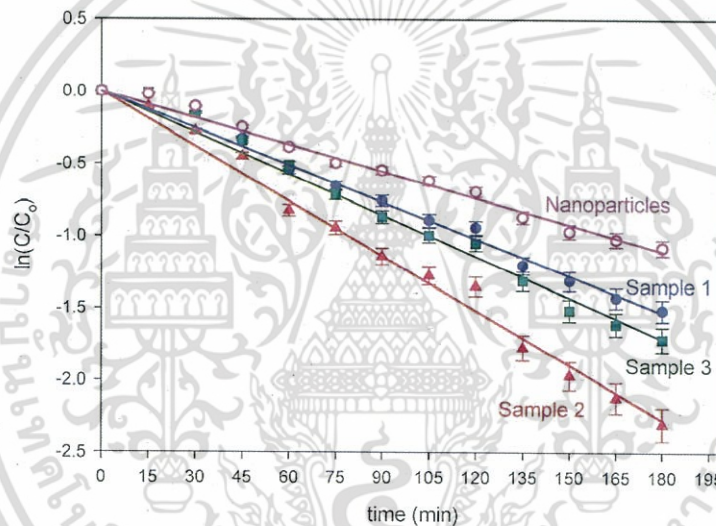
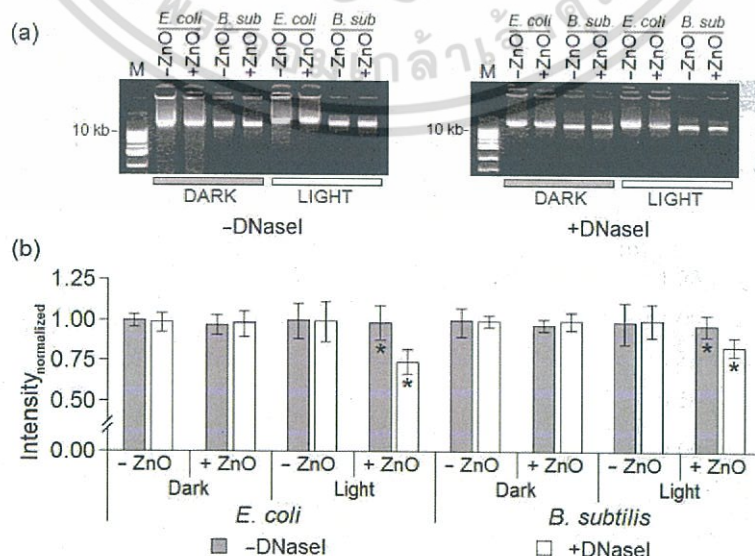


Fig. (6). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO nanoparticles and nanorods on glass substrates upon excitation with light from a tungsten halogen lamp (~72 klux) (Reproduced with permission from [33]).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fig. (7). contd....



**Fig. (7).** Visualization of genomic DNA damage in model organisms induced by ZnO mediated visible light photocatalysis. (a) Representative electrophoregrams of genomic DNA extracted from endonuclease non-treated or treated cells following dark or light exposures to ZnO nanorods. (b) Average signals (A260) from double-stranded DNA, normalized between endonuclease non-treated and treated pairs. (c) Representative electrophoregrams of genomic DNA after the modified comet assay (Reproduced with permission from [38]).

photocatalytic immobilization. It was observed that the bacteria get immobilized on the surface of the photocatalytic paper and also could not flourish in the vicinity of the ZnO treated paper. Fig. (8) shows the results of the antibacterial experiments. Photocatalytic paper can be an attractive functional membrane for application in water purification.

## PHOTOCATALYSIS IN ACTION

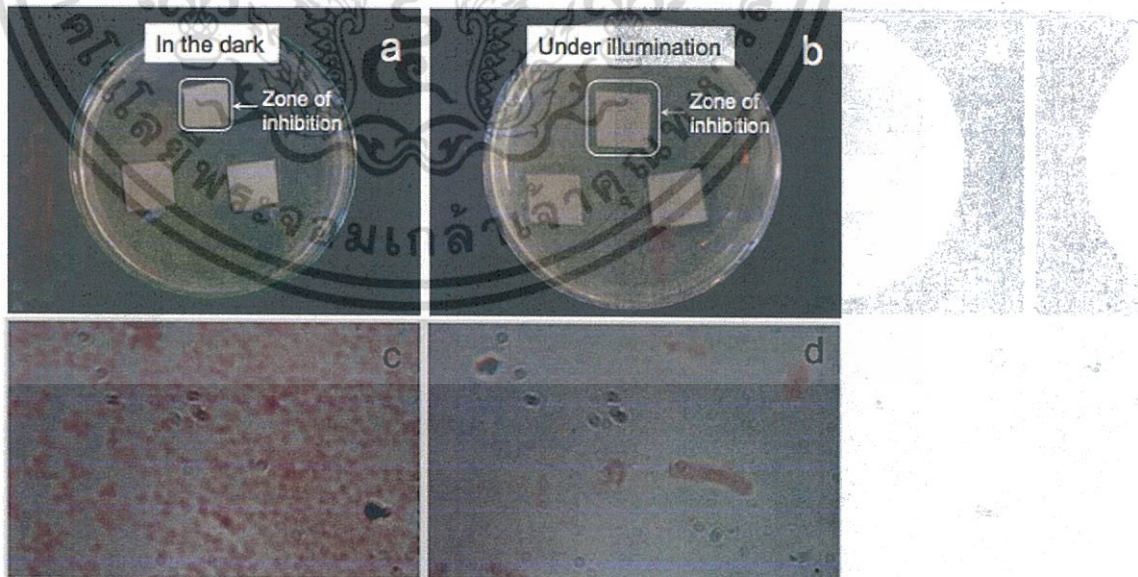
### Water Purifier

Inactivation of waterborne bacteria like *Escherichia coli* (*E. coli*), *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) by ZnO nanorods mediated visible light photocatalysis has been studied [38]. The inactivation efficiencies for both organisms under illuminated conditions were almost double that under dark conditions. Anomalies in supernatant  $Zn^{2+}$  concentration were observed under both conditions as compared to control treatments, while cell membrane damage and DNA degradation were observed only under illumination. Inactivation in the dark was attributed to the bactericidal effect of  $Zn^{2+}$  ions, while under

illuminated conditions the inactivation is alleviated due to photocatalytic electron injection process. The  $Zn^{2+}$  ions released through dissolution binds to the tip of pili of bacteria and prolong the lag phase of the bacterial growth cycle thereby checking reproduction. Strong radicals generated through photocatalysis can disrupt bacterial cell walls creating permanent damage.

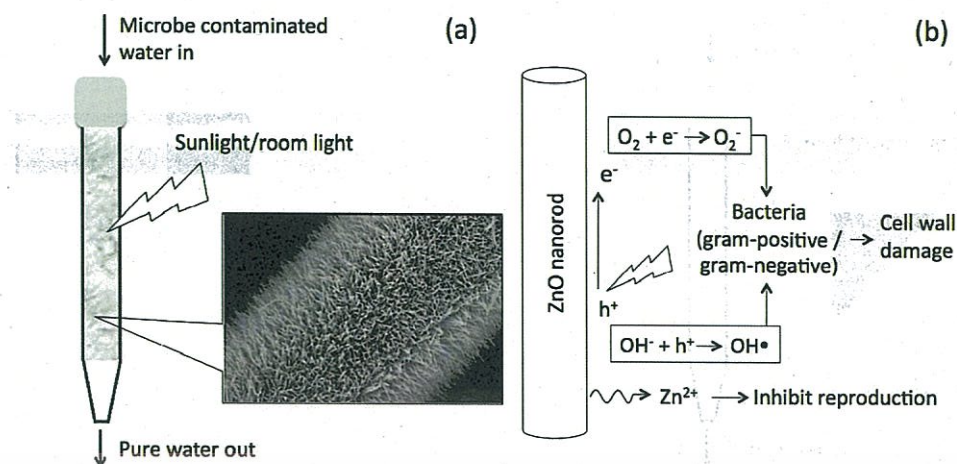
The inactivation of pathogenic bacterial densities by the ZnO nanorods in the presence of visible light implies potential ex situ application under sunlight for water decontamination at ambient conditions. The levels of dissolved ZnO post-catalysis were determined to be non-lethal. The degree of cell membrane damage among the test organisms was measured using a novel technique based on endonuclease pre-treatment, where evidence of possible DNA damage was also found [38].

An antibacterial water purifier developed using ZnO nanorods grown on polyethylene fibers is shown in Fig. (9a). The water purifier was tested on two model bacteria *E. coli* and *S. aureus*. Up to 99% of *E. coli* and *S. aureus* in spiked



**Fig. (8).** Results of antibacterial experiments carried out using photocatalytic paper (Sample 1) after incubation for 48 h (a) in the dark and (b) under illumination with a tungsten halogen lamp. The inhibition zone increased from  $1.7 \times 1.7 \text{ cm}^2$  in the dark to  $2.1 \times 2.1 \text{ cm}^2$  under visible-light illumination. Optical images taken at a magnification of 1000X (c) outside the inhibition zone and (d) inside the inhibition zone (Reproduced with permission from [13]).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig. (9).** Schematic representations of (a) water purifier comprising of ZnO nanorods on polyethylene fibers enclosed in a glass tube (b) mechanism of bacterial immobilization by ZnO nanorods. Free electrons interact with oxygen forming superoxides while the holes convert hydroxyl ions into highly reactive hydroxyl radicals [143] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC).

water containing about  $10^{10}$  colony forming units (CFU) of bacterial cells could be immobilized under sunlight, while under room lighting conditions, 80% of *E. coli* and 59% of *S. aureus* cells could be inactivated. This type of water purifiers can be effectively utilized in disaster areas where there is acute scarcity of drinking water and an availability of sunshine. Two mechanisms come play roles in the antibacterial activity of the ZnO nanorods: slow release of zinc ions through dissolution of ZnO and the formation of reactive oxygen species (ROS) through photocatalysis. The mechanism of bacterial inactivation with ZnO nanowires is shown schematically in Fig. (9b).

## CONCLUSIONS

Technological advancement has severely affected the environment leading to a disparity in the biosphere. Innovative applications of nanotechnology using engineered catalysts exploiting unique properties of nanomaterials are capable of making an impact include the minimization of industrial wastes, sensors to detect toxic molecules in the biosphere. Improved nanostructured photocatalysts are useful for degrading toxic contaminants into benign fragments utilizing solar energy. The concentration of toxic materials and infectious microorganism in the natural resources of drinking water is constantly increasing causing severe environmental pollution. Availability of safe drinking water to people in developing countries has become a serious challenge. Heterogeneous photocatalysis is a promising technique to control environmental pollution whereby toxic organic compounds can be effectively degraded into harmless fragments through a process called photocatalysis using semiconducting nanostructures. Visible light photocatalysis to utilize solar energy, as visible radiation constitutes a major share (~ 46%) of the solar spectrum compared to UV light (~7%), is getting increasingly popular. Photocatalysis using visible light has been reported to be possible through doping of semiconductors with transition metals to reduce the effective band gap and seem to be attractive for water treatments. This technology is in its infancy and has a

potential of being applied across the water treatment processes.

## CONFLICT OF INTEREST

The author(s) confirm that this article content has no conflict of interest.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge colleagues from the Centre of Excellence in Nanotechnology, Asian Institute of Technology, Thailand for their comments and suggestions.

## REFERENCE

- [1] [http://www.eoearth.org/article/Human\\_population\\_explosion](http://www.eoearth.org/article/Human_population_explosion) (accessed September 3, 2012)
- [2] Baruah, S.; Dutta, J. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 2009, 7(3), 1-14.
- [3] Sugunan, A.; Dutta, J. Pollution Treatment, Remediation, and Sensing. In *Nanotechnology*, Harald, K., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2008; Vol. 3.
- [4] (USGS), U. G. S., The Water Cycle: Fresh Water Storage. . 2010.
- [5] DOE, U. D. E. U., Energy Demands on Water Resources: Report to Congress on the Interdependency of Energy and Water. US DOE, Washington, DC. 2006.
- [6] (UN), U. N., International Decade for Action Water for Life, 2005–2015: Water Scarcity. 2010 (accessed August 18, 2012).
- [7] <http://www.who.int/infectious-disease-report/pages/textonly.html> (accessed July 26, 2012)
- [8] Baruah, S.; Kitsomboonloha, R.; Myint, M. T. Z.; Dutta, J., Nanoparticle Applications for Environmental Control and Remediation. In *Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, Chughule, R. S.; Ramanujan, R. V., Eds. American Scientific Publishers, Valencia, California, USA: 2009; pp 195-216.
- [9] Gopal, K.; Tripathy, S. S.; Bersillon, J. L.; Dubey, S. P. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *J. Hazard. Mater.* 2007, 140 (1-2), 1-6.
- [10] Sadiq, R.; Rodriguez, M. J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. *Sci. Total Environ.* 2004, 321 (1-3), 21-46.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Roco, M. C., *Handbook on Nanoscience, Engineering and Technology* 2nd ed.; Taylor & Francis 2007.
- [12] Hornyak, G. L.; Dutta, J.; Tibbals, H. F.; Rao, A. K., *Introduction to nanoscience*. CRC Press: 2008.
- [13] Baruah, S.; Jaisai, M.; Imani, R.; Nazhad, M. M.; Dutta, J., Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11* (5), 055002.
- [14] Baruah, S.; Thanachayanont, C.; Dutta, J., Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9* (2), 025009.
- [15] Li, Q.; Mahendra, S.; Lyon, D. Y.; Brunet, L.; Liga, M. V.; Li, D.; Alvarez, P. J. J., Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Res.* **2008**, *42* (18), 4591-4602.
- [16] Marcucci, M.; Ciabatti, I.; Matteucci, A.; Vernaglione, G., Membrane technologies applied to textile wastewater treatment. In *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2003; Vol. 984, pp 53-64.
- [17] Hirano, S., A current overview of health effect research on nanoparticles. *Environmental Health and Preventive Medicine* **2009**, *14*, 223-225.
- [18] Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Alvarez, P.; Dionysiou, D.; Biswas, P., Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (14), 4336-4345.
- [19] Baruah, S.; Dutta, J., Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture. *Environ. Chem. Lett.* **2009**, *7*, 191-204.
- [20] Baruah, S.; Dutta, J., Zinc stannate nanostructures: Hydrothermal synthesis. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12* (1), 013004.
- [21] Baruah, S.; Dutta, J., Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials* **2009**, *10*, 013001.
- [22] Jongnavakit, P.; Amornpitoksuk, P.; Suwanboon, S.; Ratana, T., Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 5561-5567.
- [23] Kim, J.; Yong, K., A facile, coverage controlled deposition of Au nanoparticles on ZnO nanorods by sonochemical reaction for enhancement of photocatalytic activity. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1-10.
- [24] Adams, L. K.; Lyon, D. Y.; Alvarez, P. J. J. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Res.* **2006**, *40* (19), 3527-3532.
- [25] Aguedach, A.; Brosillon, S.; Morvan, J.; Lhadi, E. K. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Appl. Catal., B* **2005**, *57* (1), 55-62.
- [26] Benabbou, A. K.; Derriche, Z.; Felix, C.; Lejeune, P.; Guillard, C., Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Appl. Catal., B* **2007**, *76* (3-4), 257-263.
- [27] Bianco-Prevot, A.; Fabbri, D.; Pramauro, E.; Morales-Rubio, A.; De la Guardia, M. Continuous monitoring of photocatalytic treatments by flow injection. Degradation of dicamba in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *Chemosphere* **2001**, *44* (2), 249-255.
- [28] Chatterjee, D.; Dasgupta, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6* (2-3), 186-205.
- [29] Chen, J. Q.; Wang, D.; Zhu, M. X.; Gao, C. J. Study on degradation of methyl orange using pelagite as photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138* (1), 182-186.
- [30] Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. *Water Res.* **2004**, *38* (4), 1069-1077.
- [31] Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poulios, I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59* (1-2), 81-89.
- [32] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., C* **2000**, *1* (1), 1-21.
- [33] Baruah, S.; Mahmood, M. A.; Myint, M. T. Z.; Bora, T.; Dutta, J. Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, *1*, 14-20.
- [34] Baruah, S.; Rafique, R. F.; Dutta, J. Visible light photocatalysis by tailoring crystal defects in zinc oxide nanostructures. *Nano* **2008**, *3* (5), 399-407.
- [35] Baruah, S.; Sinha, S. S.; Ghosh, B.; Pal, S. K.; Raychaudhuri, A. K.; Dutta, J. Photo-reactivity of ZnO nanoparticles in visible light: Effect of surface states on electron transfer reaction. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 074308.
- [36] Mahmood, M. A.; Baruah, S.; Dutta, J. Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *30* (1-2), 531-535.
- [37] Makhil, A.; Sarkar, S.; Bora, T.; Baruah, S.; Dutta, J.; Raychaudhuri, A. K.; Pal, S. K. Role of resonance energy transfer in light harvesting of zinc oxide-based dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (23), 10390-10395.
- [38] Sapkota, A.; Anceno, A. J.; Baruah, S.; Shipin, O. V.; Dutta, J. Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water. *Nanotechnology* **2011**, *22* (21), 215703.
- [39] Chang, M.; Chen, A.; He, H.; Ma, L.; Li, C., Ni anode modified by layer by layer assembly and its application in water electrolysis assisted by photocatalysis. *Huagong Xuebao/CIESC Journal* **2012**, *63*, 2195-2201.
- [40] Fenoll, J.; Flores, P.; Hellin, P.; Martinez, C. M.; Navarro, S., Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. *Chem. Eng. J.* **2012**, *204-205*, 54-64.
- [41] Lam, S. M.; Sin, J. C.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R., Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *41*, 131-169.
- [42] Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol., C* **2008**, *9* (1), 1-12.
- [43] Banerjee, S.; Gopal, J.; Muraleedharan, P.; Tyagi, A. K.; Raj, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science* **2006**, *90* (10), 1378-1383.
- [44] Gerischer, H.; Heller, J. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5261-5267.
- [45] Bickley, R. I.; Stone, F. S. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: I. Photoadsorption of oxygen. *J. Catal.* **1973**, *31*, 389-397.
- [46] Chen, D.; Sivakumar, M.; Ray, A. K. Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation. *Chem. Eng. Mineral Process* **2000**, *8*, 505-550.
- [47] Matos, J.; Laine, J.; Hermann, J. M. Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania. *Appl. Catal., B* **1998**, *18*, 281-291.
- [48] Han, J.; Qiu, W.; Gao, W., Potential dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178*, 115-122.
- [49] Alvarez, P. J. J.; Colvin, V.; Lead, J.; Stone, V. A. N. Research priorities to advance eco-responsible nanotechnology. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1616-1619.
- [50] Baruah, S.; Dutta, J., pH-dependent growth of zinc oxide nanorods. *J. Cryst. Growth* **2009**, *311* (8), 2549-2554.
- [51] Baruah, S.; Dutta, J. Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50* (3), 456-464.
- [52] Sugunan, A.; Warad, H. C.; Boman, M.; Dutta, J. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39* (1 SPEC. ISS.), 49-56.
- [53] Hermann, J. M.; Guillard, C. Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIc: Chemistry* **2000**, *3* (6), 417-422.
- [54] Lonnen, J.; Kilvington, S.; Kehoe, S. C.; Al-Touati, F.; McGuigan, K. G. Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research* **2005**, *39* (5), 877-883.
- [55] Rincon, A. G.; Pulgarin, C. Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: Post-

- irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Appl. Catal., B* **2004**, *49* (2), 99-112.
- [56] Huang, N.; Xiao, Z.; Huang, D.; Yuan, C. Photochemical disinfection of *Escherichia coli* with a TiO<sub>2</sub> colloid solution and a self-assembled TiO<sub>2</sub> thin film. *Supramolecular Science* **1998**, *5* (5-6), 559-564.
- [57] Qi, L.; Xu, Z.; Jiang, X.; Hu, C.; Zou, X. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Research* **2004**, *339* (16), 2693-2700.
- [58] Sonodi, I.; Salopek-Sonodi, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275* (1), 177-182.
- [59] Krishna, V.; Yanes, D.; Imaram, W.; Angerhofer, A.; Koopman, B.; Moudgil, B. Mechanism of enhanced photocatalysis with polyhydroxy fullerenes. *Appl. Catal. B* **2008**, *79* (4), 376-381.
- [60] Gelover, S.; Gomez, L. A.; Reyes, K.; Teresa Leal, M. A practical demonstration of water disinfection using TiO<sub>2</sub> films and sunlight. *Water Research* **2006**, *40* (17), 3274-3280.
- [61] Ibanez, J. A.; Litter, M. I.; Pizarro, R. A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae*. Comparative study with other Gram (-) bacteria. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *157* (1), 81-85.
- [62] Erkan, A.; Bakir, U.; Karakas, G. Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *184* (3), 313-321.
- [63] Baruwati, B.; Kumar, D. K.; Manorama, S. V. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH. *Sens. Actuators, B* **2006**, *119* (2), 676-682.
- [64] Lu, C. H.; Yeh, C. H. Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceram. Int.* **2000**, *26* (4), 351-357.
- [65] Chen, D.; Jiao, X.; Cheng, G. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Commun.* **2000**, *113* (6), 363-366.
- [66] Vayssieres, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (5), 464-466.
- [67] <http://web.worldbank.org/WBSITE/EXTERNAL/COUNTRIES/SOUTHASIAEXT/> (accessed July 23, 2012)
- [68] Govender, K.; Boyle, D. S.; Kenway, P. B.; O'Brien, P. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (16), 2575-2591.
- [69] Ashfold, M. N. R.; Doherty, R. P.; Ndifor-Angwafor, N. G.; Riley, D. J.; Sun, Y. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (24 SPEC. ISS.), 8679-8683.
- [70] Hayakawa, T.; Kuroiwa, A.; Higashi, E.; Nakano, K. Photoinduced Bactericidal Effect of Titania Thin Film against *Legionella pneumophila*. *Medical bulletin of Fukuoka University* **2007**, *34* (2), 71-81.
- [71] Leung, T. Y.; Chan, C. Y.; Hu, C.; Yu, J. C.; Wong, P. K. Photocatalytic disinfection of marine bacteria using fluorescent light. *Water Research* **2008**, *42* (19), 4827-4837.
- [72] Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A. M.; Gohar, N. D. Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170* (2-3), 560-569.
- [73] Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (6), 2812-2816.
- [74] Srikant, V.; Clarke, D. R. On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (10), 5447-5451.
- [75] Duan, L.; Zhao, X.; Liu, J.; Geng, W.; Xie, H.; Chen, S. Structural, thermal and magnetic investigations of heavily Mn-doped ZnO nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323* (18-19), 2374-2379.
- [76] Kumarakuru, H.; Cherns, D.; Fuge, G. M. The growth of Al-doped ZnO nanorods on c-axis sapphire by pulsed laser deposition. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205* (21-22), 5083-5087.
- [77] Li, P.; Deng, S. H.; Li, Y. B.; Huang, J.; Liu, G. H.; Zhang, L. Aluminum and nitrogen impurities in Wurtzite ZnO: First-principles studies. *Physica B* **2011**, *406* (17), 3125-3129.
- [78] Li, Z. Z.; Chen, Z. Z.; Huang, W.; Chang, S. H.; Ma, X. M. The transparency comparison of Ga- and Al-doped ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (20), 8486-8489.
- [79] Maldonado, A.; Rodriguez-Baez, J.; De La L. Olvera, M. Physical properties of indium and fluorine codoped zinc oxide thin films deposited by chemical spray. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129* (1-2), 109-115.
- [80] Roy, T. K.; Ghosh, A.; Bhowmick, D.; Sanyal, D.; Koley, S.; Chakrabarti, A. Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide. *Ceram. Int.* **2011**, *37* (7), 2679-2687.
- [81] Shtereva, K.; Flickyngerova, S.; Tvarozek, V.; Novotny, I.; Kovac, J.; Vincze, A. Characterization of gallium-nitrogen co-doped zinc oxide thin films prepared by RF diode sputtering. *Vacuum* **2012**, *86*(6), 652-656.
- [82] Vimalkumar, T. V.; Poornima, N.; Jinesh, K. B.; Kartha, C. S.; Vijayakumar, K. P. On single doping and co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterisation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (20), 8334-8340.
- [83] Yun, S.; Lim, S. Effect of Al-doping on the structure and optical properties of electrospun zinc oxide nanofiber films. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360* (2), 430-439.
- [84] Zhao, M.; Wang, X.; Ning, L.; Jia, J.; Li, X.; Cao, L. Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H<sub>2</sub>S sensing. *Sens. Actuators, B* **2011**, *156* (2), 588-592.
- [85] Guo, M. L.; Zhang, X. D.; Liang, C. T. Concentration-dependent electronic structure and optical absorption properties of B-doped anatase TiO<sub>2</sub>. *Physica B* **2011**, *406* (17), 3354-3358.
- [86] Li, Y.; Ma, M.; Chen, W.; Li, L.; Zen, M. Preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a miniemulsion method and their photoactivity in visible light illuminations. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129* (1-2), 501-505.
- [87] Liu, Y.; Yang, Q.; Wei, J. H.; Xiong, R.; Pan, C. X.; Shi, J. Synthesis and photocatalytic activity of hydroxyapatite modified nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129* (1-2), 654-659.
- [88] Mechiakh, R.; Ben Sedrine, N.; Chtourou, R. Sol-gel synthesis, characterization and optical properties of mercury-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited on ITO glass substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (21), 9103-9109.
- [89] Putta, T.; Lu, M. C.; Anotai, J. Photocatalytic activity of tungsten-doped TiO<sub>2</sub> with hydrothermal treatment under blue light irradiation. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (9), 2272-2276.
- [90] Rauf, M. A.; Meetani, M. A.; Hisaindee, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination* **2011**, *276* (1-3), 13-27.
- [91] Sahu, M.; Suttiponparnit, K.; Suvachittanont, S.; Charinpanitkul, T.; Biswas, P. Characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle dispersions. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (15), 3482-3490.
- [92] Yan, G.; Zhang, M.; Hou, J.; Yang, J. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N + S co-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array films under visible light irradiation. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129* (1-2), 553-557.
- [93] Yang, J.; Dai, J.; Li, J. Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (21), 8965-8973.
- [94] Yu, Q.; Jin, L.; Zhou, C., Ab initio study of electronic structures and absorption properties of pure and Fe<sup>3+</sup> doped anatase TiO<sub>2</sub>. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (8), 2322-2326.
- [95] Bessekhouad, Y.; Robert, D.; Weber, J. V.; Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *163* (3), 569-580.
- [96] Wu, L.; Yu, J. C.; Fu, X. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO<sub>2</sub> nanocrystals under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *244* (1-2), 25-32.
- [97] Li, D.; Haneda, H. Enhancement of photocatalytic activity of sprayed nitrogen-containing ZnO powders by coupling with metal oxides during the acetaldehyde decomposition. *Chemosphere* **2004**, *54* (8), 1099-1110.

- [98] Sheng, G.; Li, J.; Wang, S.; Wang, X. Modification to promote visible-light catalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Progress in Chemistry* **2009**, *21* (12), 2492-2504.
- [99] Walsh, A.; Yan, Y.; Huda, M. N.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S. H. Band edge electronic structure of BiVO<sub>4</sub>: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (3), 547-551.
- [100] Wang, H.; Baek, S.; Lee, J.; Lim, S. High photocatalytic activity of silver-loaded ZnO-SnO<sub>2</sub> coupled catalysts. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146* (3), 355-361.
- [101] Yang, Y.; Zhong, H.; Tian, C., Photocatalytic mechanisms of modified titania under visible light. *Res. Chem. Intermed.* **37** (1), 91-102.
- [102] Li, D.; Haneda, H. Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition. *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *155* (1-3), 171-178.
- [103] Li, D.; Haneda, H.; Ohashi, N.; Hishita, S.; Yoshikawa, Y. Synthesis of nanosized nitrogen-containing MOx-ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 895-901.
- [104] Peng, F.; Cai, L.; Huang, L.; Yu, H.; Wang, H. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69* (7), 1657-1664.
- [105] Shen, H.; Mi, L.; Xu, P.; Shen, W.; Wang, P. N. Visible-light photocatalysis of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (17), 7024-7028.
- [106] Peng, F.; Cai, L.; Yu, H.; Wang, H.; Yang, J. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (1), 130-136.
- [107] Nakamura, I.; Negishi, N.; Kutsuna, S.; Ihara, T.; Sugihara, S.; Takeuchi, K. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *161* (1-2), 205-212.
- [108] Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal., B* **2003**, *42* (4), 403-409.
- [109] Bloh, J. Z.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W., Transition metal-modified zinc oxides for UV and visible light photocatalysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, *19*, 3688-3695.
- [110] Lv, T.; Pan, L.; Liu, X.; Sun, Z., Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by CdS-TiO<sub>2</sub>-Au composites synthesized via microwave-assisted reaction. *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 216-220.
- [111] Vereb, G.; Manczinger, L.; Oszko, A.; Sienkiewicz, A.; Forro, L.; Mogyorosi, K.; Dombi, A.; Hernadi, K., Highly efficient bacteria inactivation and phenol degradation by visible light irradiated iodine doped TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B* **2013**, *129*, 194-201.
- [112] Wang, Q.; Yang, X.; Liu, D.; Chi, L.; Hou, J., Ag and CdS nanoparticles co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhancing visible photoelectrochemical performance. *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 140-145.
- [113] Hossain, M. K.; Ghosh, S. C.; Boontongkong, Y.; Thanachayanont, C.; Dutta, J. Growth of Zinc Oxide nanowires and nanobelts for gas sensing applications. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **2005**, *23*, 27-30.
- [114] Choo, K. H.; Tao, R.; Kim, M. J. Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: Effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption. *J. Membr. Sci.* **2008**, *322* (2), 368-374.
- [115] Zhang, X.; Du, A. J.; Lee, P.; Sun, D. D.; Leckie, J. O. TiO<sub>2</sub> nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. *Journal of Membrane Science* **2008**, *313* (1-2), 44-51.
- [116] Mozia, S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep. Purif. Technol.* **73** (2), 71-91.
- [117] Molinari, R.; Grande, C.; Drioli, E.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. *Catal. Today* **2001**, *67* (1-3), 273-279.
- [118] Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D. D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications. *Appl. Catal. B: Environmental* **2006**, *63* (1-2), 60-67.
- [119] Horng, R. Y.; Huang, C.; Chang, M. C.; Shao, H.; Shiau, B. L.; Hu, Y. J. Application of TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation and non-woven membrane filtration hybrid system for degradation of 4-chlorophenol. *Desalination* **2009**, *245* (1-3), 169-182.
- [120] Mozia, S.; Tomaszewska, M.; Morawski, A. W. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59* (1-2), 131-137.
- [121] Liu, L.; Chen, F.; Yang, F., Stable photocatalytic activity of immobilized Fe<sub>0</sub>/TiO<sub>2</sub>/ACF on composite membrane in degradation of 2,4-dichlorophenol. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *70* (2), 173-178.
- [122] Wang, W. Y.; Irawan, A.; Ku, Y. Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube. *Water Res.* **2008**, *42* (19), 4725-4732.
- [123] Chen, S.; Chen, Q.; Zheng, X.; Chen, X.; Chen, Z. Preparation of sandwich bipolar membrane and its photocatalytic properties. *Chinese J. Appl. Chem.* **2010**, *27*(11), 1301-1305.
- [124] Chen, S. L.; Wang, A. J.; Hu, C. T.; Dai, C.; Benziger, J. B. Enhanced photocatalytic performance of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> membrane by both slow photons and stop-band reflection of photonic crystals. *AIChE J.* **2012**, *58*(2), 568-572.
- [125] Choi, W. Y.; Chung, J.; Cho, C. H.; Kim, J. O. Fabrication and photocatalytic activity of a novel nanostructured TiO<sub>2</sub> metal membrane. *Desalination* **2011**, *297*, 359-366.
- [126] Linh, N. T. B.; Lee, K. H.; Lee, B. T. Fabrication of photocatalytic PVA-TiO<sub>2</sub> nano-fibrous hybrid membrane using the electrospinning method. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (17), 5615-5620.
- [127] Oh, S. L.; Choi, K. H.; Im, J. E.; Wang, K. K.; Yaung, H. Y.; Kim, K.; Kim, Y. R. Fabrication of mesoporous titania membrane of dual-pore system and its photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance. *Nanotechnology* **2011**, *22* (27), 275309.
- [128] Park, S. Y.; Lee, H. U.; Ahn, K.; Kim, J. P.; Jin, J. S.; Lee, J.; Jeong, S. Y.; Cho, C. R. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-incorporated nanofiber membrane by oxygen plasma treatment. *Thin Solid Films* **2011**, *519*(20), 6899-6902.
- [129] Ding, X.; Zhou, S.; Jiang, L.; Yang, H. Preparation, photocatalytic activity and mechanism of nano-Titania/Nafion hybrid membrane. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *58* (1), 345-354.
- [130] Lombardi, M.; Palermo, P.; Sangermano, M.; Varesano, A. Electrospun polyamide-6 membranes containing titanium dioxide as photocatalyst. *Polym. Int.* **2011**, *60* (2), 234-239.
- [131] Neubert, S.; Pliszka, D.; Thavasi, V.; Wintermantel, E.; Ramakrishna, S. Conductive electrospun PANi-PEO/TiO<sub>2</sub> fibrous membrane for photo catalysis. *Mater. Sci. Engineer. B* **2011**, *176* (8), 640-646.
- [132] Xiao, Y. T.; Xu, S. S.; Du, Y. C.; Shiang, F. Q. Progress of novel TiO<sub>2</sub> photocatalytic separation membrane. *Wuji Cailiao Xuebao/J. Inorg. Mater.* **2011**, *26* (4), 337-346.
- [133] Bai, H.; Liu, Z.; Sun, D. D., Hierarchical ZnO nanostructured membrane for multifunctional environmental applications. *Colloids Surf., A* **2012**, *410*, 11-17.
- [134] Myint, M. T. Z.; Dutta, J., Zinc oxide microrods coated superhydrophobic cotton fabric. In *Thailand Textile Symposium 2010* Miracle Grand, Bangkok, Thailand, 2010.
- [135] Promnimit, S.; Cavelius, C.; Mathur, S.; Dutta, J. Growth of gold/zinc sulphide multilayer films using layer-by-layer assembly of colloidal nanoparticles. *Physica E* **2008**, *41* (2), 285-291.
- [136] Promnimit, S.; Jafri, S. H. M.; Sweatman, D.; Dutta, J. Conduction properties of layer-by-layer self-assembled multilayer nanoparticulate structures. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2008**, *3* (2), 184-189.
- [137] Bhadra, P.; Mitra, M. K.; Das, G. C.; Dey, R.; Mukherjee, S. Interaction of chitosan capped ZnO nanorods with Escherichia coli. *Mater. Sci. Engineer.,* **2011**, *C 31* (5), 929-937.

- [138] Eskandari, M.; Haghghi, N.; Ahmadi, V.; Haghghi, F.; Mohammadi, S. R. Growth and investigation of antifungal properties of ZnO nanorod arrays on the glass. *Physica B* **2011**, *406* (1), 112-114.
- [139] Ma, X.-Y.; Zhang, W.-D., Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (7), 1103-1109.
- [140] Tam, K. H.; Djuricic, A. B.; Chan, C. M. N.; Xi, Y. Y.; Tse, C. W.; Leung, Y. H.; Chan, W. K.; Leung, F. C. C.; Au, D. W. T. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (18), 6167-6174.
- [141] Jackson, M. J.; Giugliano, R.; Giugliano, L. G.; Oliveira, E. F.; Shrimpton, R.; Swainbank, I. G. Stable isotope metabolic studies of zinc nutrition in slum-dwelling lactating women in the Amazon valley. *Br. J. Nutr.* **1988**, *59* (2), 193-203.
- [142] Cavdar, A. O.; Arcasoy, A.; Cin, S.; Gumus, H. Zinc deficiency in geophagia in Turkish children and response to treatment with zinc sulphate. *Haematologica* **1980**, *65* (3), 403-408.
- [143] Baruah, S.; Jaisai, M.; Dutta, J., Development of a visible light active photocatalytic portable water purification unit using ZnO nanorods. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 918-921.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

