



การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะสังกะสีด้วยการรีดักชันแบบต่อเนื่อง ในภาชนะเดียวภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง

One-Pot Synthesis of Metallic Zn Nanoparticles

by Chemical Reduction Method under Mild Condition

ชนมวีวี มีแสงเพชร¹, พัฒนาวีศวร์ สว่างลาภ¹, ชีวิตา สุวรรณชวลิต¹, กัญจนรัตน์ สุขรัตน์², วรุต ธรรมวิชัย³,

ณัฐวัฒน์ ภูักัดดี³ และ กุลทัศน์ สุวัฒน์พิพัฒน์^{1*}

Chonrawee Meesaengpet¹, Pattanawit Swanglap¹, Cheewita Suwanchawalit¹, Kanjarat Sukrat²,

Warut Thammawichai³, Nathawat Poopakdee³ and Kullatat Suwatpipat^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

² สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

³ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทางการทหารและอากาศยาน กองวิชาวิทยาศาสตร์ กองการศึกษา โรงเรียนนายเรืออากาศนวมินทกษัตริยาธิราช

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University

²Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University

³Division of Science, Academic Faculty, Navaminda Kasatriyadhiraj Royal Air Force Academy

Received : 15 January 2020

Revised : 12 April 2020

Accepted : 29 April 2020

บทคัดย่อ

สังกะสีเป็นโลหะที่นิยมนำมาใช้เคลือบผิวเหล็กเพื่อป้องกันการกัดกร่อน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สำคัญในการเป็นโลหะกันกร่อน (sacrificial anode) อีกทั้งยังมีความเป็นพิษต่ำ ราคาไม่แพง ปัจจุบันนำมาผสมกับสารเคลือบหรือสี ซึ่งสะดวกสำหรับการซ่อมแซม บำรุงรักษาสภาพชิ้นงาน สำหรับการผสมสังกะสีในสารเคลือบ ขนาดอนุภาคสังกะสีควรมีขนาดเล็กเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันการกัดกร่อน ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะสังกะสี (Zinc metal nanoparticles, ZnNPs) ด้วยวิธีที่สามารถพัฒนาเป็นการสังเคราะห์ในปริมาณมาก โดยพยายามลดขั้นตอนเป็นวิธีการสังเคราะห์ด้วยการรีดักชันแบบต่อเนื่องในภาชนะเดียว (one-pot reduction) ลดปริมาณสารเคมี เวลา และพลังงาน การสังเคราะห์ ZnNPs โดย Zn^{2+} ทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์เบนซิลไดไฮโดรเอทิลีนไดรเอมีน (BDT) ที่ไม่รุนแรง และได้ศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น ชนิดของสารตั้งต้น Zn^{2+} คุณภาพตัวทำละลาย และปริมาตรตัวทำละลาย ผลิตรัศมีที่สังเคราะห์ได้ถูกตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น โครงสร้างของสารประกอบด้วยเทคนิคโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรสโกปี (¹H-NMR) สันฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (FESEM) ความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และการวัดการกระจายขนาดของอนุภาค ด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS) ผลิตรัศมีที่สังเคราะห์ได้ยืนยันว่าเป็น ZnNPs ที่เป็นผงละเอียดสีขาว มีขนาด ในระดับนาโนเมตร โดยขนาดและรูปร่างของ ZnNPs ขึ้นกับปริมาตรตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์

คำสำคัญ : สังกะสี ; อนุภาคนาโน ; การรีดักชัน ; การสังเคราะห์แบบต่อเนื่องในภาชนะเดียว ; สภาวะที่ไม่รุนแรง

*Corresponding author. E-mail : Suwatpipat_K@su.ac.th



Abstract

Zinc (Zn) has been widely used for coating steel surface for the protection from corrosion because of a sacrificial anode property of Zn. Moreover, Zn is low toxic and inexpensive. Nowadays, Zn have been mixed with coating or paints, which are much convenient for repairing or maintaining works. For mixing Zn in the coating, the Zn particles should be small for better anticorrosion efficiency. In this research, the synthesis of zinc metal nanoparticles (ZnNPs) with the method that could be further developed to a mass-scale production was studied. Decreasing the procedure stages to one-pot reduction synthesis method was introduced. This method could reduce chemicals usages, time, and energy. ZnNPs were synthesized by the reaction of Zn^{2+} with benzildietiethylenetriamine (BDT), a mild reducing agent. The synthesis conditions, namely the Zn^{2+} sources, the quality of a solvent, and the solvent volumes were investigated. The products were characterized by several techniques such as proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H -NMR) for chemical structure identification, field emission scanning electron microscope (FESEM) for morphology, X-ray diffraction (XRD) for crystallinity, and dynamic light scattering (DLS) for particle size distribution. It was confirmed that the obtained products were ZnNPs, which were white fine powder with the particle sizes in nanometer ranges (nanoscale). The sizes and morphologies of ZnNPs were depended on the solvent volume used in the synthesis.

Keywords : zinc ; nanoparticle ; reduction ; one-pot synthesis ; mild condition

บทนำ

การให้ความสำคัญกับการคงสภาพเหล็กให้มีประสิทธิภาพในการทำงานที่ดี แม้จะผ่านการใช้งานมาเป็นเวลานาน เป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากเหล็กมีความแข็งแรง ทนทานและราคาไม่แพง ทำให้เหล็กถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการทำอุปกรณ์ต่าง ๆ มากมาย แต่เมื่อใช้งานเป็นระยะเวลาอันยาวนาน มักพบปัญหาที่สำคัญก็คือการผุกร่อนของเหล็ก ซึ่งเกิดจากการกัดกร่อนจากสิ่งแวดล้อม เป็นสนิมกร่อนเนื้อเหล็กจนทะลุเป็นรู ส่งผลต่อความแข็งแรงและประสิทธิภาพการใช้งานที่ต่ำ (Mikhail *et al.*, 2007) ปัจจัยที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนในเหล็กมีหลายประการ โดยสาเหตุหลักเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับออกซิเจน (O_2) ในอากาศที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์รับอิเล็กตรอนจากเหล็ก (Fe) ทำให้ Fe เปลี่ยนสภาพเป็นไอออน (Fe^{2+} หรือ Fe^{3+}) และกลายสภาพเป็นสนิมเหล็ก ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) ประสิทธิภาพการใช้งานของเหล็กลดลง ซึ่งจากปัญหาดังกล่าวนี้ จึงมีผู้สนใจศึกษาวิธีการป้องกันการกัดกร่อนหลากหลายวิธี ยกตัวอย่างเช่น การป้องกันการกัดกร่อนด้วยการเคลือบผิวหน้าของเหล็กด้วยสีหรือพอลิเมอร์ไม่ให้นิวเหล็กสัมผัสกับอากาศ (de Leon *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2015) และวิธีการป้องกันโดยอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี (Havlik *et al.*, 2007; Xie *et al.*, 2017) เป็นต้น

วิธีการป้องกันการกัดกร่อนโดยอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า เป็นการเลือกใช้โลหะชนิดอื่นที่มีสมบัติตัวเองไวต่อการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (เสียอิเล็กตรอน) ง่ายกว่าเหล็ก เคลือบผิวเหล็กซึ่งจะทำให้โลหะชนิดนั้นเสียอิเล็กตรอนแทนเหล็ก

เรียกวิธีการนี้ว่าการป้องกันแบบแคโทดิก (cathodic protection) และเรียกโลหะนั้นเป็นโลหะกันกร่อน (sacrificial anode) โดยทั่วไปสามารถพิจารณาความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (standard reduction potential, E_{red}°) วัสดุที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่าเหล็ก จะมีค่า E_{red}° ต่ำกว่าค่าของเหล็ก เช่น การใช้โลหะดีบุก (Tin, Sn) เคลือบผิวเหล็ก โดย Sn มีค่า E_{red}° -0.14 V ต่ำกว่า Fe ซึ่งมีค่า E_{red}° -0.45 V ดังนั้น Sn จึงเป็นตัวให้อิเล็กตรอน ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด (anode) และออกซิเจนในอากาศรับอิเล็กตรอน ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด (cathode) ตามหลักการเคมีไฟฟ้า เหล็กที่ถูกเคลือบไม่เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนจึงไม่เกิดการกัดกร่อน (Berlia *et al.*, 2015; Glover *et al.*, 2019)

โลหะสังกะสี (Zinc, Zn) ซึ่งนิยมใช้เคลือบผิวป้องกันสนิมของเหล็กทั้งในอุตสาหกรรมและบ้านเรือน เนื่องด้วยสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ Zn คือมีค่า E_{red}° -0.76 V ต่ำกว่าค่าของ Fe ทำให้ Zn เหมาะที่จะใช้เป็นโลหะกันกร่อน นอกจากนั้น Zn ยังมีราคาถูกและมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ ด้วยสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้ทำให้ Zn เป็นตัวเลือกที่ดีในการใช้ป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก (Havlik *et al.*, 2007; Kalendová *et al.*, 2015) สิ่งที่น่าสนใจคือ ในปี 2012 Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะสังกะสี (Zinc nanoparticles, ZnNPs) เป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 – 60 นาโนเมตร ด้วยการใช้ Benzildietenetriamine (BDT) เป็นตัวรีดิวซ์ ไอออน Zn^{2+} ให้เป็น Zn ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง ขณะที่ Mai, N. T. และคณะ ในปี 2013 (Mai *et al.*, 2013) สังเคราะห์อนุภาคสังกะสีเป็นแผ่นทรงหกเหลี่ยมหนา 20-40 นาโนเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200-350 นาโนเมตร โดยใช้สภาวะและสารเคมีที่รุนแรงกว่า

การใช้ ZnNPs ในการป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กเป็นแนวทางที่น่าสนใจ เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กมาก มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถใช้ปริมาณน้อย แต่ครอบคลุมผิวหน้าของชิ้นงานเหล็กได้มาก (Schaefer *et al.*, 2013; Shen *et al.*, 2018) ผู้วิจัยสนใจวิธีการสังเคราะห์ ZnNPs ของ Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) ซึ่งใช้สภาวะไม่รุนแรง แต่จากรายงานวิธีนี้สังเคราะห์ได้ปริมาณที่น้อย ผู้วิจัยจึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ ZnNPs ให้ได้วิธีที่สามารถนำไปต่อยอดเป็นการสังเคราะห์ปริมาณมาก รวมทั้งคำนึงถึงหลัก Green chemistry หรือเคมีสีเขียว โดยออกแบบกระบวนการสังเคราะห์ที่ลดขั้นตอน ลดและเลือกใช้วัสดุและสารเคมีที่ไม่ก่อให้เกิดอันตรายและมีความเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อมต่ำ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น ชนิดของสารตั้งต้น ตัวทำละลาย และศึกษาการลดขั้นตอนในการสังเคราะห์ให้เหลือขั้นตอนที่น้อยลงให้เป็นการสังเคราะห์แบบต่อเนื่องในภาชนะเดียว (one-pot synthesis) จากนั้นทำการตรวจสอบคุณลักษณะ (characterization) ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (field emission scanning electron microscopy, FESEM) วัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบไดนามิกส์ (dynamic light scattering, DLS) ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction, XRD) เป็นต้น

วิธีดำเนินการวิจัย

1. วัสดุและสารเคมีที่ใช้

ซิงก์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2$, AR grade, Sdfichem) ซิงก์คลอไรด์ ($ZnCl_2$, ISO grade, Merck) ไดเอทิลลีนไดรเอมีน (diethylenetriamine, 98.5%, Acros) เบนซิล (benzil, 99+%, Acros) กรดไฮโดรคลอริก (HCl, AR grade,



Labscan Limited) เอทานอล (C_2H_5OH , 95%, S. Science Equipment Chemical Ltd., Part.) สารเคมีทั้งหมดใช้ตามที่ได้
รับมา ยกเว้นเอทานอลที่ผ่านการกลั่นก่อนนำมาใช้

2. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะสังกะสี (ZnNPs)

2.1 การสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยวิธีรีดักชัน แบบแยกสังเคราะห์

การสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยวิธีรีดักชัน แบบแยกสังเคราะห์ที่ได้ทำตามวิธีที่รายงานโดย Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) โดยมีวิธีดังนี้

ขั้นที่ 1 การสังเคราะห์ตัวรีดิวซ์ benzildienetriamine (BDT)

ละลาย diethylenetriamine 0.208 กรัม (2 mmol) ในสารละลายเอทานอล 60 มิลลิลิตร เติม benzil 0.420 กรัม (2 mmol) คนและลดอุณหภูมิของสารละลายลง เติมกรด HCl 1-2 หยด ทำการให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ $65^{\circ}C$ เป็นเวลา 14 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งสารละลายไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างตะกอนสีขาวด้วยเอทานอลเย็น

ขั้นที่ 2 การสังเคราะห์ ZnNPs

ละลาย BDT 0.554 กรัม (2 mmol) ในเอทานอล 10 มิลลิลิตร เติมสารละลาย $Zn(NO_3)_2$ 1.36 กรัม (7 mmol) ในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร ให้ความร้อนกับสารละลายที่อุณหภูมิ $55^{\circ}C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทิ้งให้สารละลายเย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างผลิตภัณฑ์สีขาวด้วยอะซิโตน และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ เปลี่ยน $Zn(NO_3)_2$ เป็น $ZnCl_2$ และประเภทของเอทานอล ได้แก่ เอทานอลที่ผ่านการกลั่นและเอทานอลที่ไม่ได้ผ่านการกลั่น

2.2 การสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยวิธีรีดักชันแบบต่อเนื่องในภาชนะเดียว (One-pot reduction synthesis)

ละลาย diethylenetriamine 0.208 กรัม (2 mmol) ในเอทานอล 60 มิลลิลิตร เติม benzil 0.420 กรัม (2 mmol) คนและลดอุณหภูมิของสารละลายลง เติมกรด HCl 1-2 หยด ทำการให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ $65^{\circ}C$ เป็นเวลา 14 ชั่วโมง เติมสารละลาย $ZnCl_2$ 1.36 กรัม (10 mmol) ในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร จากนั้นให้ความร้อนต่อกับสารละลายที่อุณหภูมิ $55^{\circ}C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทิ้งให้สารละลายเย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างผลิตภัณฑ์สีขาวด้วยอะซิโตน และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

ในการศึกษาปริมาณเอทานอลในการสังเคราะห์ ทำเช่นเดียวกัน แต่เปลี่ยนปริมาณเอทานอลจาก 60 มิลลิลิตร เป็น 30 และ 120 มิลลิลิตร

2.3 การตรวจสอบคุณลักษณะโลหะสังกะสีอนุภาคระดับนาโน

ยืนยันโครงสร้างตัวรีดิวซ์ BDT ที่สังเคราะห์ได้ด้วยโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (1H -NMR spectroscopy) ตรวจสอบรูปร่างพื้นฐานผลิตภัณฑ์ ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด field emission scanning electron microscope, FESEM, JSM-7001F, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ X-ray powder diffraction, XRD,

Rigaku MiniFlex II X-ray diffractometer with Cu $K\alpha$, scan 10° - 80° (2θ) อัตราเร็วในการตรวจวัด 1.0 deg/min วิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS), Zetasizer Nano ZS, Malvern, มหาวิทยาลัยมหิดล ศาลายา

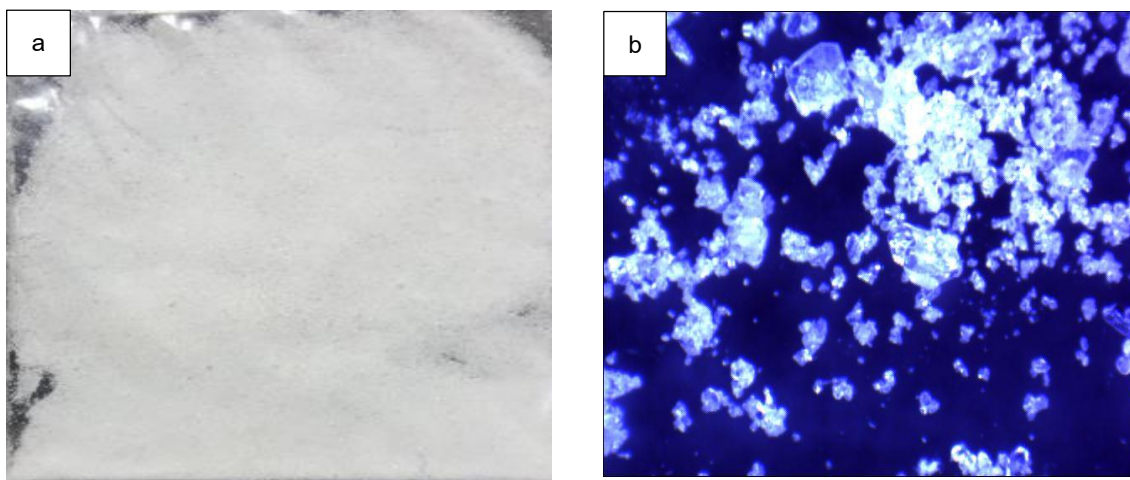
ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะสังกะสี (ZnNPs) ด้วยวิธีรีดักชัน แบบแยกสังเคราะห์

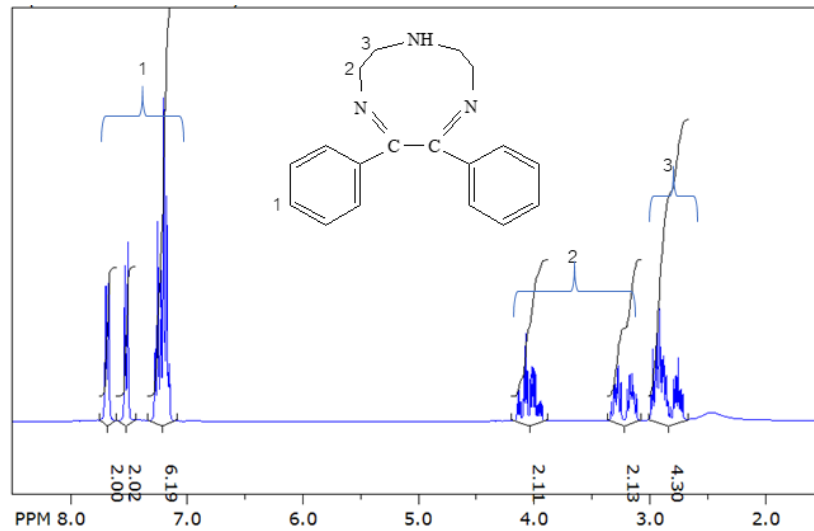
การสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยวิธีรีดักชัน แบบแยกสังเคราะห์ แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนได้แก่ การสังเคราะห์ตัวรีดิวซ์ benzildienetriamine (BDT) และการสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน

1.1 การสังเคราะห์ตัวรีดิวซ์ benzildienetriamine (BDT)

ตามวิธีรายงานโดย Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) BDT ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงของแข็งละเอียด สีขาว มีความวาวแสงเล็กน้อย (ดังภาพที่ 1a) ได้ผลติดกัน 89.4% และเมื่อนำมาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (optical microscope) ที่กำลังขยาย 30 เท่า พบว่าผลึก BDT มีเป็นเกล็ดขนาดใหญ่และเล็กปนกัน มีความวาวแสงและใส และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 5-70 μm (ดังภาพที่ 1b) เมื่อตรวจสอบด้วย $^1\text{H-NMR}$ สเปกโตรสโกปี ใน CDCl_3 แสดงในภาพที่ 2 ปรากฏพิกัดนี้ δ (ppm) 7.65 – 7.75 (dd, $J = 2.0, 7.92$ Hz, 2H), 7.47-7.58 (dd, $J = 1.3, 8.1, 2\text{H}$), 7.11-7.31 (m, 6H), 3.90 – 4.17 (m, 2H), 3.09 – 3.36 (m, 2H) และ 2.69 – 3.00 (m, 4H)



ภาพที่ 1 ภาพถ่าย BDT ที่สังเคราะห์ได้ (a) และภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (b)



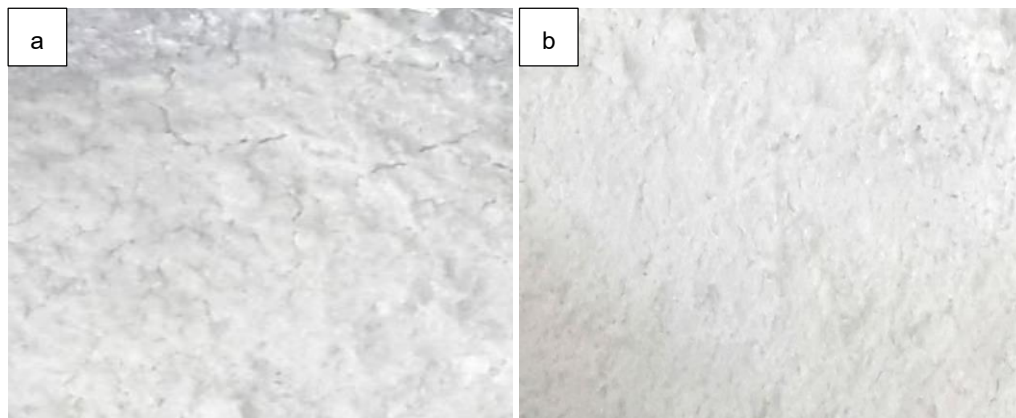
ภาพที่ 2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ benzildiethylenetriamine (BDT) ที่สังเคราะห์ได้ใน CDCl_3

1.2 การสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน โดยใช้ BDT ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวรีดิวซ์ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวคล้ายแป้ง และมีความทึบแสง ไม่ละลายในอะซีโตน (ดังภาพที่ 3a) ได้ ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 67 ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทดสอบด้วยการหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) สามารถสังเกตเห็น ฟองแก๊สเกิดขึ้น และเมื่อทดสอบแก๊สด้วยก้านธูปที่ติดเปลวไฟ ซึ่งพบว่าแก๊สลุกติดไฟได้ ดังนั้นแก๊สที่เกิดขึ้นเป็นแก๊ส ไฮโดรเจน (H_2)

2. การศึกษาชนิดของสารตั้งต้น Zn^{2+} ในการสังเคราะห์ ZnNPs

ZnCl_2 ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ZnNPs เปรียบเทียบกับ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ตามการสังเคราะห์ของ Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) โดยทำการทดลองในสภาวะเดียวกันได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดสีขาว คล้ายแป้ง (ภาพที่ 3b) คล้ายกับการสังเคราะห์ด้วย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 65 ใกล้เคียงกัน



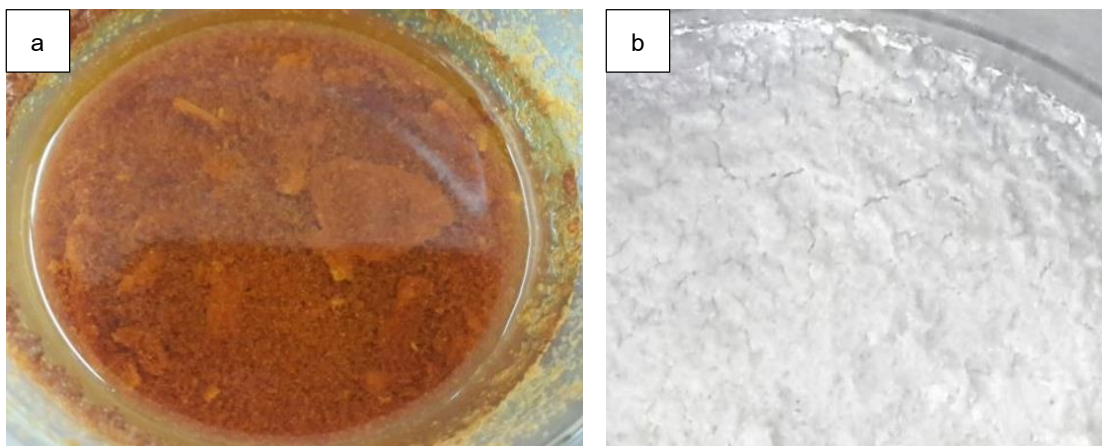
ภาพที่ 3 ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (a) และ สารตั้งต้น ZnCl_2 (b)

3. การศึกษาคุณภาพของตัวทำละลายเอทานอล

ศึกษาผลของตัวทำละลาย 2 ชนิด ได้แก่ เอทานอลที่ไม่ผ่านการกลั่น (as-purchased EtOH, as-EtOH) ซึ่งถูกระบุไว้ว่าเป็น 95% และเอทานอลที่ผ่านการกลั่น (distilled EtOH, dis-EtOH) เมื่อนำเอทานอลทั้ง 2 ชนิดมาใช้เป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์ ZnNPs พบว่าให้ผลที่แตกต่างกันอย่างมาก เมื่อใช้ as-EtOH จะพบแผ่นตะกอนสีน้ำตาลขนาดใหญ่ (ภาพที่ 4a) และเมื่อนำตัวทำละลายอะซิโตน (acetone) มาล้างตะกอนนี้ พบว่าสามารถละลายตะกอนสีน้ำตาลที่ผิวออกได้ เหลือตะกอนด้านในที่มีสีเหลืองใส ที่สามารถละลายได้ในเอทานอลร้อน ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพตรงกับ Benzil ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ BDT แต่ถ้าใช้ dis-EtOH จะได้ผงละเอียดสีขาวของ ZnNPs (ภาพที่ 4b)

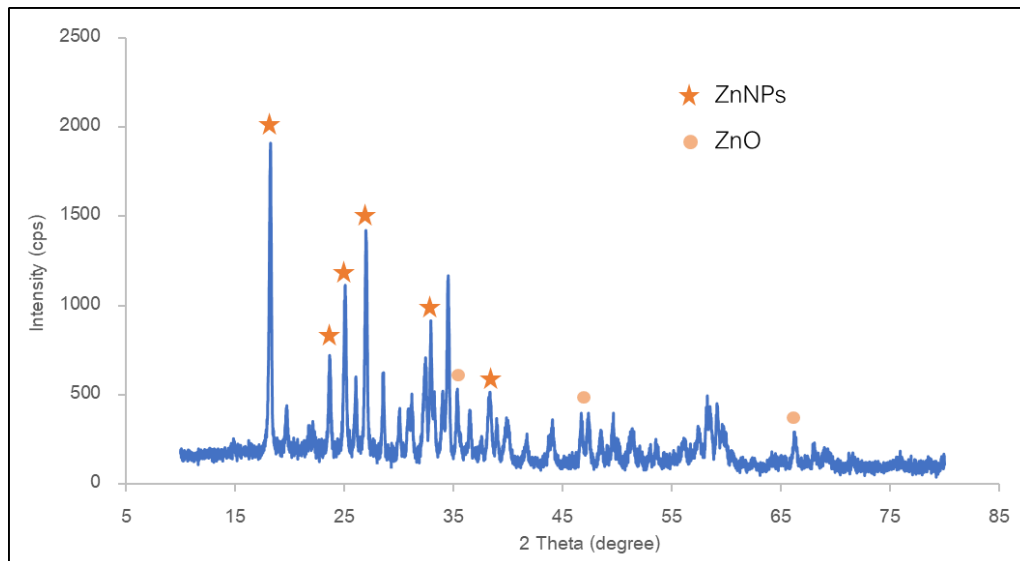
4. การสังเคราะห์ ZnNPs วิธีวันพอตรีดักชัน (One-pot reduction)

การสังเคราะห์วิธี One-pot reduction เป็นการสังเคราะห์แบบต่อเนื่องในภาชนะเดียวกัน โดยทำการเติมสารละลาย ZnCl₂ ลงในภาชนะที่สังเคราะห์ BDT เสร็จแล้ว ผลการทดลองพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวคล้ายแป้ง เหมือนกับการสังเคราะห์แบบแยกขั้นตอน โดยได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 50 (แบบแยกขั้นตอนได้ร้อยละผลิตภัณฑ์รวมเท่ากับ 65)



ภาพที่ 4 ภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยใช้ as-EtOH (a) และ dis-EtOH (b)

การยืนยันโครงสร้างของแข็งที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนดังภาพที่ 5 รูปแบบและตำแหน่งของพีคส่วนมากปรากฏตรงกับโครงสร้างของโลหะสังกะสี (Zn) (Swanson *et al.*, 1953, Chandra *et al.*, 2012) โดยมีพีคปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 18.25, 23.66, 25.09, 26.98, 32.93 และ 38.33 องศา และมีบางพีคซึ่งมีตำแหน่งตรงกับโครงสร้างของซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) (JSPDF File No. 79-2205) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.3, 46.71, 47.37 และ 66.38 องศา

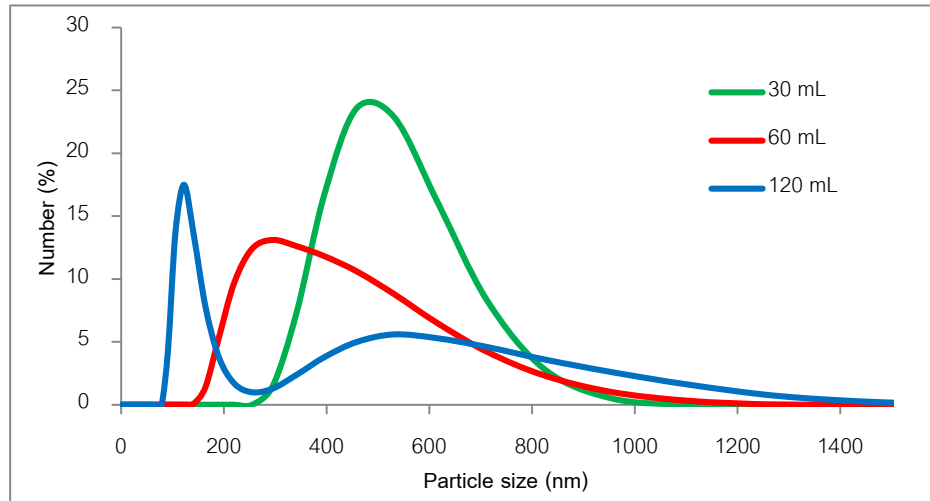


ภาพที่ 5 รูปแบบ XRD ของ ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี One-pot reduction

5. การศึกษาปริมาณเอทานอลในการสังเคราะห์วิธี One-pot reduction

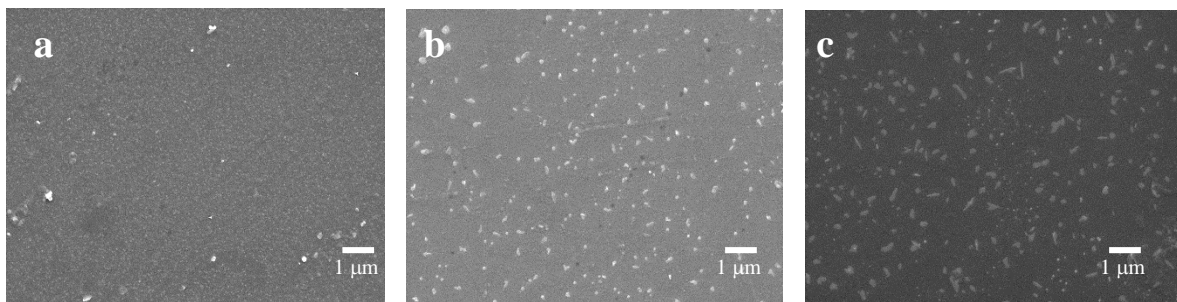
ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่อ ZnNPs ที่สังเคราะห์ โดยการเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายเอทานอลทั้งหมดที่ใช้ ได้แก่ 30, 60 และ 120 มิลลิลิตร ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางกายภาพเหมือนกัน คือเป็นผงละเอียดขนาดเล็กสีขาว และทึบแสง แต่มีร้อยละผลิตรากที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกัน ได้แก่ 53, 37 และ 18 ตามลำดับ

ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาค ด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS) โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการกระจาย ผลการวิเคราะห์แสดงในภาพที่ 6 จะเห็นได้ว่าการใช้เอทานอล 30 มิลลิลิตร ในการสังเคราะห์ให้ขนาดอนุภาคในช่วง 250 – 1000 นาโนเมตร มีอนุภาคเฉลี่ยที่ 512.8 นาโนเมตร ส่วนการใช้ 60 มิลลิลิตร เอทานอลในการสังเคราะห์ให้อนุภาคที่มีขนาดในช่วง 140 – 1200 นาโนเมตร มีอนุภาคเฉลี่ยที่ 391.1 นาโนเมตร และการใช้เอทานอล 120 มิลลิลิตร ให้อนุภาคที่สามารถแบ่งขนาดได้เป็น 2 ช่วง คือ 90 – 260 นาโนเมตร และ 260 – 1500 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 134.7 นาโนเมตร และ 624.9 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 6 การกระจายของขนาดอนุภาค ZnNPs ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาตรเอทานอล เป็น 30, 60 และ 120 มิลลิลิตร

การตรวจสอบรูปร่างอนุภาค ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FESEM) แสดงในภาพที่ 7 จะเห็นว่าปริมาตรเอทานอลที่ใช้ในการสังเคราะห์ส่งผลต่อรูปร่าง โดยที่ปริมาตรเอทานอล 30 มิลลิลิตร อนุภาคมีรูปร่างทรงกลม ที่ 60 มิลลิลิตร อนุภาคบางส่วนเป็นทรงกลม บางส่วนรูปร่างเป็นแผ่น (flake) และที่ 120 มิลลิลิตร อนุภาคส่วนใหญ่เป็นแผ่น มีส่วนน้อยที่เป็นทรงกลม



ภาพที่ 7 ภาพถ่าย FESEM แสดงลักษณะของ ZnNPs ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาตรเอทานอล เป็น 30 มิลลิลิตร (a), 60 มิลลิลิตร (b) และ 120 มิลลิลิตร (c)

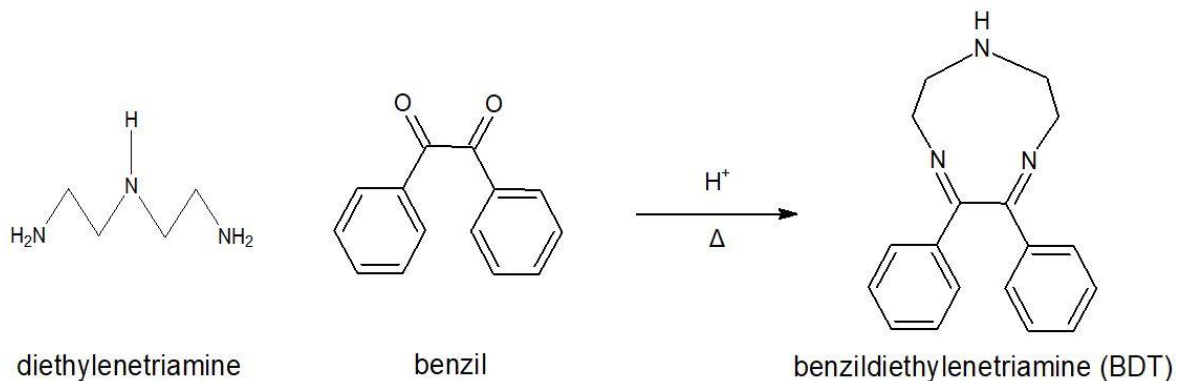
วิจารณ์ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะสังกะสี (ZnNPs) ด้วยวิธีรีดักชัน แบบแยกสังเคราะห์

1.1 การสังเคราะห์ด้วยรีดิวซ์ benzildiethylenetriamine (BDT)

การสังเคราะห์ BDT ตามวิธีรายงานโดย Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) ใช้สารตั้งต้น diethylenetriamine และ Benzil มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเกิดปฏิกิริยาหมู่เอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ของ

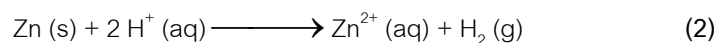
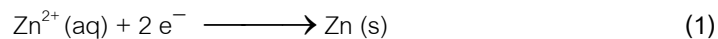
diethylenetriamine ทำปฏิกิริยากับหมู่คีโตนของ Benzil ได้ผลิตภัณฑ์เป็นหมู่อิมีน (imine, -N=C-) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ แสดงในภาพที่ 8 ผลจากสเปกตรัม ¹H-NMR ในภาพที่ 2 ให้สเปกตรัมสอดคล้องกับที่รายงานไว้ (Chandra, S., 2012) ยืนยัน ได้ว่าสามารถสังเคราะห์ BDT ได้

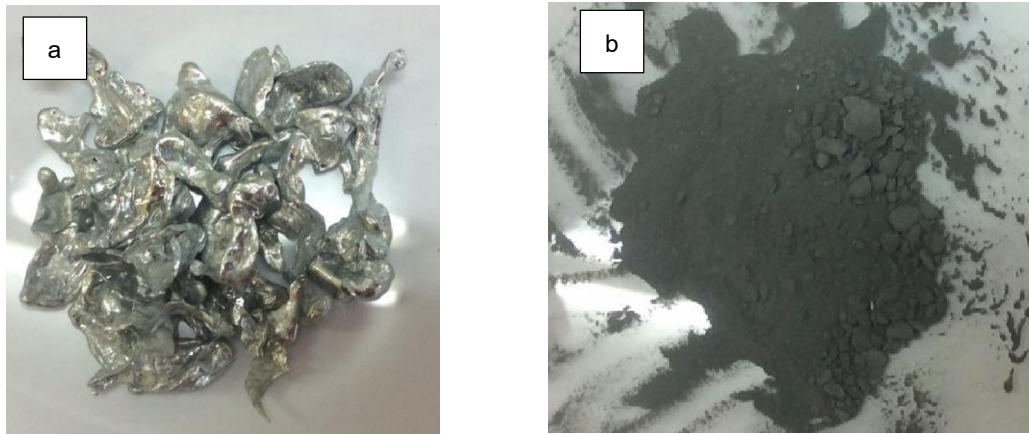


ภาพที่ 8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ benzildiethylenetriamine (BDT)

1.2 การสังเคราะห์ ZnNPs

การรีดิวซ์ Zn²⁺ จาก Zn(NO₃)₂ โดยใช้ตัวรีดิวซ์ BDT ที่สังเคราะห์ได้ให้เป็น Zn ตามสมการปฏิกิริยาที่ (1) และทำการ พิสูจน์การเป็น Zn โดยนำตัวอย่างผงผลิตภัณฑ์ที่ได้ทดสอบกับกรดไฮโดรคลอริก สังเกตเห็นฟองแก๊สเกิดขึ้น ซึ่งสามารถดูดติด ไฟได้เมื่อทดสอบกับก้านธูปที่ติดไฟ แสดงว่าเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาตามสมการที่ (2) เป็นการยืนยันได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่เป็นผงสีขาวที่สังเคราะห์ได้คือ Zn โดยปกติสีของ Zn แตกต่างกันไปตามขนาดอนุภาค เช่น เม็ดโลหะสังกะสี ซึ่งมี ขนาดประมาณ 1 เซนติเมตร (Zn granule, Fluka) มีสีโลหะเงินวาว แต่ถ้าเป็นผงสังกะสีที่มีขนาดประมาณ 100 ไมโครเมตร (Zn powder, Fluka) มีสีดำเทา ดังภาพที่ 9 เป็นผลจากขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ซึ่งพบได้ในโลหะหลายชนิด เช่น อนุภาค นาโนของทอง (Uppal *et al.* 2010, Shi *et al.* 2012) และ เงิน (González *et al.* 2014; Jafari *et al.* 2016) เป็นต้น ขณะที่ ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้เป็นผงสีขาวอาจเกิดจาก ZnNPs เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ เปลี่ยนจาก Zn เป็น ZnO ที่มีสีขาวเคลือบบนผิวอนุภาค สอดคล้องกับการปรากฏของพีค ZnO ใน รูปแบบ XRD ในภาพที่ 5





ภาพที่ 9 โลหะสังกะสีในรูปแบบเม็ดเล็ก Zinc granule (a) และ แบบผง Zinc powder (b)

2. การศึกษาชนิดของสารตั้งต้น Zn^{2+} ในการสังเคราะห์ ZnNPs

ตามวิธีสังเคราะห์เดิมโดย Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) ใช้ $Zn(NO_3)_2$ เป็นสารตั้งต้น แต่เนื่องจาก $Zn(NO_3)_2$ มีคุณสมบัติในการดูดความชื้นได้ดี จะทำให้ $Zn(NO_3)_2$ เสื่อมสภาพได้ง่าย และการชั่งน้ำหนักทำได้ไม่แม่นยำ อาจเป็นปัญหาในการสังเคราะห์ปริมาณมาก ๆ ผู้วิจัยจึงได้ทดลองใช้ $ZnCl_2$ ซึ่งเป็นสารที่มีความเสถียรมากกว่า และราคาถูกกว่า ทำปฏิกิริยากับ BDT ในสภาวะเดียวกัน พบว่าได้ ผลิตภัณฑ์ที่คล้ายกับการสังเคราะห์โดยใช้ $Zn(NO_3)_2$ ดังนั้นในการสังเคราะห์โลหะสังกะสีอนุภาคระดับนาโน โดยใช้สารตั้งต้นเป็น $ZnCl_2$ จึงมีความเหมาะสมมากกว่า สำหรับการละลายของ $ZnCl_2$ เทียบกับ $Zn(NO_3)_2$ ในเอทานอลนั้นสามารถละลายได้ใกล้เคียงกันในความเข้มข้นที่ใช้ในการทดลองนี้ แต่ถ้าใช้ความเข้มข้นที่สูง $ZnCl_2$ อาจจะมีอุปสรรค เนื่องจากมีค่าการละลายที่น้อยกว่า

3. การศึกษาคุณภาพของตัวทำละลายเอทานอล

ในการสังเคราะห์ ZnNPs โดยใช้ตัวทำละลายเอทานอลที่ไม่ได้ผ่านการกลั่น (as-EtOH) มีปริมาณน้ำเจือปนประมาณ 5% ให้ผลการสังเคราะห์ที่ไม่ดี พบตะกอนสีน้ำตาล เมื่อล้างด้วยอะซิโตน ผิวน้ำตาลชั้นนอกถูกล้างออกไป เหลือเป็นตะกอนสีเหลืองใสของ Benzil ที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวรีดิวซ์ BDT ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทานอลที่ผ่านการกลั่นให้ผลิตภัณฑ์โลหะสังกะสีอนุภาคระดับนาโนเป็นผงสีขาว (ภาพที่ 4) แสดงให้เห็นว่าน้ำที่ปนใน EtOH ส่งผลต่อการสังเคราะห์ โดยที่น้ำอาจจะไปสลายหมู่อิมิน ของ BDT ถึงแม้ว่าในการเดิม $ZnCl_2$ จะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่น้ำที่ใช้นั้นมีปริมาณน้อยและใส่พร้อมกับ Zn^{2+} ทำให้ BDT สามารถทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} เกิดเป็น ZnNPs ได้เร็วกว่าน้ำ แต่ถ้ามีปริมาณน้ำมาก ดังเช่นการใช้ as-EtOH ตัวรีดิวซ์ BDT จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ส่งผลให้ไม่เกิด ZnNPs ตามที่ต้องการ ดังนั้นในการสังเคราะห์ ZnNPs จำเป็นต้องใช้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูง มีปริมาณน้ำเจือปนน้อย



4. การสังเคราะห์ ZnNPs วิธีวันพอตที่ดักชั้น (One-pot reduction)

จากวิธีการสังเคราะห์ข้างต้นโดยวิธีแยกสังเคราะห์จะเห็นได้ว่าในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรีดิวซ์ BDT และการสังเคราะห์ ZnNPs ใช้ตัวทำละลายหลักคือเอทานอลเช่นเดียวกัน ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะลดขั้นตอนการสังเคราะห์ลง โดยลดขั้นตอนการตกผลึกและแยก BDT และนำกลับมาละลายใหม่ในตัวทำละลายเดิม ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองเวลา ตัวทำละลาย และเสีย BDT บางส่วน เพื่อลดขั้นตอนนี้จะทำการเติมสารละลาย $ZnCl_2$ ลงในภาชนะที่สังเคราะห์ BDT แล้ว ซึ่งเป็นการสังเคราะห์แบบต่อเนื่องในภาชนะเดียวกัน ซึ่งให้ผลเป็นที่น่าพอใจ ถึงแม้จะได้ผลผลิตร้อยละ 50% ที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบแยกขั้นตอน (60%) แต่การสังเคราะห์วิธี One-pot reduction สามารถลดเวลาในการสังเคราะห์ได้ถึง 48 ชั่วโมง ลดการใช้เอทานอล 120 มิลลิลิตร ต่อการสังเคราะห์ 1 ครั้ง และยังลดพลังงานที่ต้องใช้อีกด้วย ซึ่งจะส่งผลดีอย่างมากต่อการสังเคราะห์ในปริมาณมาก หรือในระดับอุตสาหกรรม

ผลจาก XRD ในภาพที่ 5 ยืนยันผลผลิตที่ว่าเป็นผลึกเดี่ยวดีสซิวเป็นโลหะสังกะสี โดยมีรูปแบบและตำแหน่งของพีคตรงกับ XRD ของ ZnNPs ที่สังเคราะห์โดย Chandra, S. และ Kumar, A. (Chandra *et al.*, 2012) และโครงสร้างของโลหะสังกะสีที่ระบุโดย Swanson, H. E. (Swanson *et al.*, 1953) ในขณะเดียวกันปรากฏบางพีคที่ไม่ตรงกับตำแหน่งพีคของโลหะสังกะสี ซึ่งจากการเปรียบเทียบกับโครงสร้างต่าง ๆ ของสารประกอบสังกะสี พบว่าตำแหน่งของพีคตรงกับ ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) ชนิดโครงสร้างเวอร์ตไซต์ (wurtzite structure) ตาม JSPDF File No. 79-2205 จากความเข้ม (intensity) ของพีคแสดงว่า ZnO ที่พบมีปริมาณไม่มาก ซึ่งอาจเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ZnNPs กับน้ำที่มีในขั้นตอนการสังเคราะห์ หรือแก๊สออกซิเจน O_2 ในอากาศ เนื่องจากในการสังเคราะห์ รวมถึงในระหว่างการกรองเก็บผลผลิตและการเก็บรักษา ก่อนนำมาทำการวิเคราะห์ ซึ่งไม่ได้ทำภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย

5. การศึกษาปริมาตรเอทานอลในการสังเคราะห์วิธี One-pot reduction

หนึ่งในปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคในระดับนาโนเมตร คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่อ ZnNPs ที่สังเคราะห์ โดยใช้ปริมาตรตัวทำละลาย dis-EtOH ได้แก่ 30, 60 และ 120 มิลลิลิตร ซึ่งทั้งหมดให้ ZnNPs ที่มีลักษณะมองด้วยตาเปล่าเป็นผงละเอียดสีขาวคล้ายกัน แต่ร้อยละผลผลิตที่ได้ต่างกัน เท่ากับ 53, 37 และ 18 ตามลำดับ

ข้อสังเกตหนึ่งที่น่าสนใจคือถ้าใช้เอทานอลที่ไม่ได้กลั่น (as-EtOH) มีน้ำปนประมาณร้อยละ 5 หรือเทียบได้เป็นเอทานอล : น้ำ โดยประมาณ 57 มิลลิลิตร : น้ำ 3 มิลลิลิตร ทำให้การสังเคราะห์ ZnNPs ล้มเหลว แต่สำหรับการใช้ dis-EtOH ในการสังเคราะห์ มีการเติมสารละลาย $ZnCl_2$ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร คิดเทียบได้เป็น เอทานอล : น้ำ โดยประมาณ 30 มิลลิลิตร : น้ำ 20 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่น้ำปริมาณมาก สามารถสังเคราะห์ ZnNPs ได้ แสดงให้เห็นว่าน้ำที่ใส่ไปในขั้นตอนหลังการสังเคราะห์ BDT ไม่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ ZnNPs ซึ่งอาจเป็นไปได้ที่ว่า BDT นั้นทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} ได้เร็วกว่าที่จะทำปฏิกิริยากับน้ำ

สำหรับการที่เมื่อปริมาตรเอทานอล เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณ ZnNPs ลดลงนั้น ผู้วิจัยจึงตรวจสอบ ZnNPs ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการวิเคราะห์ขนาดการกระจายของอนุภาค ZnNPs ด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS) ได้ผลการวิเคราะห์



แสดงในภาพที่ 6 จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาค ZnNPs ขึ้นกับปริมาณเอทานอลเป็นอย่างมาก เมื่อปริมาณเอทานอลมากอนุภาคมีขนาดเล็กเป็นเพราะสารตั้งต้นต่าง ๆ อยู่ในสภาวะเจือจาง การโต (particle growth) เป็นอนุภาคขนาดใหญ่จึงเป็นไปได้ยาก และเนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กจึงทำให้การกรองเก็บ ZnNPs ทำได้ไม่สมบูรณ์ อาจมีอนุภาคที่ขนาดเล็กกว่ารูพรุนแผ่นกรองหลุดลอดไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีปริมาณน้อย ขณะที่เมื่อปริมาณเอทานอลลดลงสารต่าง ๆ มีความเข้มข้นมากขึ้น มีโอกาสที่จะเกิดการรวมตัวกัน (agglomeration) ของอนุภาค ZnNPs มากขึ้นอนุภาคจึงมีขนาดใหญ่ (Kalendová, A. 2003) และสามารถกรองเก็บได้ผลิตภัณฑ์ที่มากกว่า

ผลการตรวจสอบรูปร่างอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (FESEM) ดังแสดงในภาพที่ 7 แสดงให้เห็นว่าลักษณะรูปร่างของ ZnNPs ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ ที่ความเข้มข้นสูง เช่นที่ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เกิด nuclei จำนวนมากและการโตของอนุภาคเกิดได้หลายทิศทางจนอนุภาคมีลักษณะเป็นเม็ด แต่ที่ความเข้มข้นต่ำ เช่นที่ปริมาตร 120 มิลลิลิตร มี nuclei เกิดน้อยลงและการโตของผลึกเกิดขึ้นอย่างช้า จนมีทิศทางการโตที่เฉพาะมากขึ้น เกิดเป็นรูปร่างที่เป็นแผ่น

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ ZnNPs ด้วยวิธีรีดักชันแบบต่อเนื่องในภาชนะเดียว โดยเติม Zn^{2+} ทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ BDT เป็นการลดขั้นตอนการตกผลึกตัวรีดิวซ์ BDT และการละลายซ้ำ ให้ผลิตภัณฑ์เป็น ZnNPs ที่เหมือนกับการสังเคราะห์แบบแยกขั้นตอน การสังเคราะห์ด้วยวิธีรีดักชันแบบต่อเนื่องในภาชนะเดียวนี้นี้สามารถลดเวลา สารเคมีและพลังงานในการสังเคราะห์ลดได้มาก นอกจากนี้การเปลี่ยนสารตั้งต้น Zn^{2+} เป็น $ZnCl_2$ สามารถทำได้และมีความเหมาะสมกว่าการใช้ $Zn(NO_3)_2$ อีกทั้งยังพบปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ได้แก่ปริมาณน้ำที่ปนในตัวทำละลายเอทานอล ซึ่งต้องใช้เอทานอลที่ผ่านการกลั่นเพื่อลดปริมาณน้ำลงเพื่อให้สังเคราะห์ ZnNPs ได้ นอกจากนี้ปริมาณเอทานอลที่ใช้ส่งผลต่อปริมาณ ขนาดและรูปร่างของ ZnNPs ถ้าใช้เอทานอลปริมาณมากจะทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ จะได้อนุภาค ZnNPs ขนาดเล็ก มีรูปร่างเป็นแผ่น และได้ปริมาณที่น้อย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทำวิจัยและเครื่องมือในการตรวจวิเคราะห์ โครงการนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจาก กองทัพอากาศ

เอกสารอ้างอิง

Berlia, R., Kumar, K. M. K. P., & Srivastava, C. (2015). Electrochemical behavior of Sn-graphene composite coating. *RSC Advances*, 5(87), 71413-71418.



- Chandra, S., & Kumar, A. (2012). Modulation of synthetic parameters of novel zinc nanoparticles and reducing agent: Powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy and spectral studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 935-941.
- Fan, F., Zhou, C., Wang, X., & Szpunar, J. (2015). Layer-by-layer assembly of a self-healing anticorrosion coating on magnesium alloys. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(49), 27271-27278.
- Glover, C. F., Cain, T. W., & Scully, J. R. (2019). Performance of Mg-Sn surface alloys for the sacrificial cathodic protection of Mg alloy AZ31B-H24. *Corrosion Science*, 149, 195-206.
- González, A. L., Noguez, C., Beránek, J., & Barnard, A. S. (2014). Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 9128-9136.
- Havlík, J., Kalendová, A., & Veselý, D. (2007). Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1101-1105.
- Jafari, N., Karimi, L., Mirjalili, M., & Derakhshan, S. J. (2016). Effect of silver particle size on color and antibacterial properties of silk and cotton fabrics. *Fibers and Polymers*, 17, 888-895.
- Kalendová, A. (2003). Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 46, 324-332.
- Kalendová, A., Veselý, D., Kohl, M., & Stejskal, J. (2015). Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments. *Progress in Organic Coatings*, 78, 1-20.
- de Leon, A. C., Pernites, R. B., & Advincula, R. C. (2012). Superhydrophobic colloiddally textured polythiophene film as superior anticorrosion coating. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4(6), 3169-3176.
- Zheludkevich, M. L., Shchukin, D. G., Yasakau, K. A., Möhwald, H., & Ferreira, M. G. S. (2007). Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. *Chemistry of Materials*, 19, 402-411.
- Schaefer, K., & Mischczyk, A. (2013). Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc. *Corrosion Science*, 66, 380-391.
- Shen, L., Li, Y., Zhao, W., Miao, L., Xie, W., Lu, H., & Wang, K. (2018). Corrosion protection of craphene-modified zinc-rich epoxy coatings in dilute NaCl solution. *ACS Applied Nano Materials*, 2(1), 180-190.
- Shi, W., Casas, J., Venkataramasubramani, M., & Tang, L. (2012). Synthesis and characterization of gold nanoparticles with plasmon absorbance wavelength tunable from visible to near infrared region. *International Scholarly Research Notices*, Article ID 659043.



- Swanson, H. E., & Tatge, E. (1953). Standard X-ray diffraction powder patterns. *Circular of the Bureau of Standards, 1*, 16-18.
- Uppal, M. A., Kafizas, A., Lim, T. H., & Parkin, I. P. (2010) The extended time evolution size decrease of gold nanoparticles formed by the Turkevich method. *New Journal of Chemistry, 34*, 1401-1407.
- Xie, Z. H., Li, D., Skeete, Z., Sharma, A., & Zhong, C. J. (2017). Nanocontainer-enhanced self-healing for corrosion-resistant Ni coating on Mg alloy. *ACS Appl Mater Interfaces, 9*(41), 36247-36260.