

การพัฒนาการสร้างขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยา
ออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

IMPROVEMENT OF TUNGSTEN OXIDE ELECTRODE FABRICATION
APPLYING FOR OXIDATION REACTION UNDER
PHOTOELECTROCATALYTIC PROCESS

โชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาการสร้างขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยา
ออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

โชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพัฒนาการสร้างขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์สำหรับการ
ประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็ก
โทรคะตะไลติก

Improvement of Tungsten Oxide Electrode Fabrication
Applying for Oxidation Reaction under Photoelectrocatalytic
Process

ชื่อ – นามสกุล

นาย โชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ

สาขาวิชา

เคมีนิวตกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

อาจารย์จรัสศักดิ์ ตีรพรหม, Ph.D.

ปีการศึกษา

2559

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



.....ประธานกรรมการ

(อาจารย์มดี ห่อประทุม, Ph.D.)



.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกฤตเชมฤทัย, Ph.D.)



.....กรรมการ

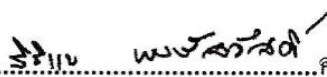
(อาจารย์จรัสศักดิ์ ตีรพรหม, Ph.D.)



.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์
ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริแจ พงษ์สวัสดิ์, วท.ค.)

วันที่ 12 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2560

| | |
|-----------------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การพัฒนาการสร้างขั้วไฟฟ้าทั้งสเดนออกไซด์สำหรับการประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก |
| ชื่อ – นามสกุล | นายโชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ |
| สาขาวิชา | เคมีนิวตกรรม |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผู้ช่วยศาสตราจารย์นัทรชัย พลเชี่ยว, D.Eng. |
| อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม | อาจารย์จรัสศักดิ์ ตรีพรหม, Ph.D. |
| ปีการศึกษา | 2559 |

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักคือการพัฒนาการตรึงฟิล์มบางทั้งสเดนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางผสมทั้งสเดนออกไซด์ (WO_3) กับบิสมัทวานาเดท (BiVO_4) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก แบ่งการทดลองออกเป็นสามส่วน ส่วนแรกคือการพัฒนาวิธีการตรึงฟิล์มบางทั้งสเดนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคสปีดเทอริงและตามด้วยการตรึงฟิล์มบางบิสมัทวานาเดทด้วยเทคนิคหมุนเหวี่ยงตามลำดับ ศึกษาผลกระทบของลักษณะโครงสร้างและรูปร่างต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์แบบฟิล์มบางหนาแน่นและแบบแท่งระดับนาโนเมตร ศึกษาผลกระทบของความหนาของชั้นฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกโดยการนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) ศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry; XRD) ยืนยันชนิดและเลขออกซิเดชันของธาตุงู้อ่งค์ประกอบด้วยเทคนิคเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) ศึกษาความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electro impedance spectroscopy; EIS) ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy)

ในส่วนที่สองคือศึกษาการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์ และได้ศึกษาผลกระทบของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในระบบความเข้มข้นของสารตั้งต้น ความเข้มแสง กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อ

ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์ และเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์ของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมที่ตรึงฟิล์มทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิคแบบหมุนเหวี่ยง ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์ได้ 2,900 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลา 1 ชั่วโมงที่สภาวะศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V (vs. Ag/AgCl) ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.0 โมลาร์ของไฮโดรเจนคลอไรด์ และความเข้มแสงที่ 7.3 mW/cm² ตามลำดับ

ในส่วนที่สามศึกษาการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมโดยใช้โรดามีนบีเป็นตัวแทนของน้ำเสียสารอินทรีย์สีย้อม ได้ศึกษาผลกระทบของ ศักย์ไฟฟ้า ความเข้มแสง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่า pH กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการกำจัดสีย้อม และเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถกำจัดสีได้ถึง 97% ภายในเวลา 1 ชั่วโมง มีอัตราการกำจัดที่ 0.261 ต่อนาที ภายใต้สภาวะ ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V (vs. Ag/AgCl) ความเข้มแสงที่ 7.3 mW/cm² ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไฮโดรเจนคลอไรด์ pH = 3 โดยทั้งสองระบบได้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดภายใต้สภาวะเร่งรวมทั้งศักย์ไฟฟ้าและแสง หรือกลไกแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกและได้ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมากกว่าขั้วไฟฟ้าแบบดั้งเดิมอย่างมีนัยสำคัญ เป็นการแสดงให้เห็นว่าเทคนิคการตรึงทังสเตนออกไซด์ที่ได้พัฒนาขึ้นบนฟิล์มผสม WO₃/BiVO₄ ประสบความสำเร็จในการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เหมาะกับการพัฒนาต่อยอดเพื่อการประยุกต์ไปใช้กับการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์และกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในภาคอุตสาหกรรมต่อไป

คำสำคัญ : ฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

| | |
|--------------------------|---|
| Thesis Title | Improvement of Tungsten Oxide Electrode Fabrication Applying for Oxidation Reaction under Photoelectrocatalytic Process |
| Name – Surname | Mr. Chotiwid Wiriyachailerd |
| Program | Innovative Chemistry |
| Thesis Advisor | Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng. |
| Thesis Co-advisor | Mr. Jirasak Threeprom, Ph.D. |
| Academic Year | 2016 |

ABSTRACT

The study aimed to improve and develop the tungsten oxide thin film fabrication on composited thin films of tungsten oxide (WO_3) and bismuth vanadate (BiVO_4) electrode for enhancing the efficiency of the photoelectrocatalytic oxidation reaction. The experiment was conducted into three trials; the improvement of tungsten oxide thin film fabrication on the electrode by the sputtering technique and followed by the bismuth vanadate thin film layers with a spin coating technique, respectively. The influences of the tungsten oxide thin film structure and the shape on the photoelectrocatalytic properties were studied in the pattern of the dense and the nanorod tungsten oxide films. The effect of the thickness of the tungsten oxide film on photoelectrocatalytic oxidation process property was investigated for the best conditions. The morphology of the prepared electrode was characterized by using the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). The crystalline structure of composited electrode was studied by the X-ray diffractometry (XRD). The elemental composition and oxidation number were confirmed by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical resistance properties at the interfacial of electrode surface were investigated by the electro impedance spectroscopy (EIS). The optical properties were studied by the UV-Vis spectroscopy.

Secondly, the application of the developed electrode for the oxidation reaction of sodium hypochlorite production was studied and even the effects of the applied potential in the system, the concentration of the substrate, the intensity of the light and the mechanism of the catalytic function at

the electrode surface on the sodium hypochlorite production efficiency were studied. The efficiency of sodium hypochlorite production of the developed sputtering WO_3 and the traditional spin coating WO_3 electrodes were compared. The developed electrode can produce 2,900 mg / L for sodium hypochlorite per an hour at 2.5 V (vs. Ag/AgCl) in an initial concentration of sodium chloride and a light intensity of 2.0 M and 7.3 mW/cm^2 , respectively.

Thirdly, the application of the developed electrode for the organic dyes removal was studied by using rhodamine B as the organic dye wastewater. The effects of the electrical potential, the light intensity, the electrolyte solution, pH, the catalytic mechanism at the electrode surface on the efficiency of organic dyes removal were investigated and compared with the traditional electrodes. The developed electrodes can degrade off the dye color to 97% per an hour with the removal rate of 0.261 per minute under 1.0 V (vs. Ag/AgCl), and the light intensity of 7.3 mW/cm^2 and the aqueous sodium chloride solution at pH = 3. Both studies achieve the highest oxidation efficiency under the catalytic of bias potential and the light irradiation in the name of the photoelectrocatalytic process. The efficiency of the developed electrodes is significantly improved over conventional electrodes. It is shown that the developed tungsten oxide fabrication on the $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ composite film has reached to the success in preparing the anode electrode to enhance the oxidation efficiency under the photoelectrocatalytic process. It is suitable to pursue advance studies for further development and even the applications of the sodium hypochlorite production and the removal of organic dyes in the industrial system in advance.

Keywords: tungsten oxide thin film, oxidation reaction, photoelectrocatalytic process

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร. นัทรชัย พลเชี่ยว ที่ปรึกษาหลักวิทยานิพนธ์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร. จิระศักดิ์ ศรีพรหม และดร. มติ ห่อประทุม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และคำแนะนำในการทำงานวิจัย ตลอดจนช่วยเหลือและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. นัทรชัย พลเชี่ยว ที่ได้ให้โอกาสผู้วิจัยได้ศึกษาและแนะนำข้อคิดเห็นต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังช่วยแก้ไขปัญหา พัฒนาศักยภาพของผู้วิจัยในระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการ โฟโตอิเล็กทรอนิกส์ ไลซีส ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือให้คำปรึกษาการดำเนินงานวิจัย และวิทยานิพนธ์ และโครงการพัฒนานักวิจัย และงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม ที่สนับสนุนทุนการศึกษาตลอดระยะเวลา 2 ปี ทำให้งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ดำเนินไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุก ๆ ท่านที่เกี่ยวข้อง ที่ให้กำลังใจตลอดจนส่งเสริมการศึกษาด้วยดีเสมอมา ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัย และวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ อ. ไซโตะ โนบุโอะ ที่ตอบรับผู้วิจัยในการเป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยนที่ Nagaoka University of Technology (NUT) ณ เมืองนาगाโอกะ จังหวัดนีกาตะ ประเทศญี่ปุ่น ทำให้ผู้วิจัยเพิ่มพูนประสบการณ์ในการทำงานวิจัยของตนเอง ขอขอบพระคุณ Optical Thin film Laboratory (OTL) แห่งศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ดร. มติ ห่อประทุม และสมาชิก ที่เอื้อเฟื้อการใช้งานห้องปฏิบัติการ และให้คำแนะนำและปรึกษาในการดำเนินงานวิจัยตลอดมา ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

โชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | (3) |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | (5) |
| กิตติกรรมประกาศ | (7) |
| สารบัญ | (8) |
| สารบัญตาราง | (13) |
| สารบัญภาพ | (14) |
| บทที่ 1 บทนำ | 18 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา | 18 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 20 |
| 1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์ | 21 |
| 1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์ | 21 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 23 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 24 |
| 2.1 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม | 24 |
| 2.2 การผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaClO) | 27 |
| 2.3 เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis; PEC) | 28 |
| 2.3.1 หลักการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในน้ำเสียด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส | 28 |
| 2.3.2 หลักการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส | 29 |
| 2.4 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบาง | 31 |
| 2.4.1 การตรึงโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical vapor deposition; PVD) | 31 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 2.4.1.1 การตรึงด้วยไอโดยความร้อน (Thermal evaporation) | 31 |
| 2.4.1.2 การสปัตเตอร์ริง (Sputtering) | 32 |
| 2.4.1.3 การตรึงด้วยไอจากอาร์ก (Arc vapor deposition) | 34 |
| 2.4.2 การตรึงด้วยไอเชิงเคมี (Chemical vapor deposition) | 34 |
| 2.4.3 กระบวนการทางสารละลาย (Solution process) | 35 |
| 2.4.3.1 การตรึงแบบจุ่ม (Dip coating) | 35 |
| 2.4.3.2 การตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) | 36 |
| 2.4.3.3 การตรึงแบบฉีดพ่น (Spray pyrolysis) | 36 |
| 2.4.3.4 การตรึงด้วยเทคนิคค็อกเตอร์เบลด (Doctor blade - technique) | 37 |
| 2.4.3.5 การตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electro deposition) | 37 |
| 2.4.3.6 การตรึงด้วยไฟฟ้าแบบหมุน (Electrospinning deposition) | 38 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย | 40 |
| 3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี | 40 |
| 3.1.1 สารเคมี | 40 |
| 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ | 42 |
| 3.2 การทดลอง | 45 |
| 3.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด | 45 |
| 3.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ (แบบดั้งเดิม) | 45 |
| 3.2.1.2 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ และ ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ | 46 |
| 3.2.2 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด | 46 |
| 3.2.2.1 ศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า | 46 |
| 3.2.2.2 ศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalysis) | 47 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 3.2.2.3 ศึกษาความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า | 47 |
| 3.2.2.4 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงานของ ขั้วไฟฟ้า | 47 |
| 3.2.2.5 ศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่ผิวหน้า ขั้วไฟฟ้า | 48 |
| 3.2.2.6 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า | 48 |
| 3.2.3 ศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 48 |
| 3.2.4 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม | 48 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล | 50 |
| 4.1 ผลการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอโนด WO_3 ด้วยเทคนิค สปีดเตอริง | 50 |
| 4.1.1 ผลการศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาของขั้วไฟฟ้า | 50 |
| 4.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน | 52 |
| 4.1.2.1 ผลศึกษาลักษณะและรูปร่างของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะ- ไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน | 52 |
| 4.1.2.2 ผลการศึกษาความหนาของฟิล์มสารกึ่งตัวนำ WO_3 ต่อ สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน | 54 |
| 4.1.3 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า | 55 |
| 4.1.4 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของขั้วไฟฟ้า | 60 |
| 4.1.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า | 62 |
| 4.1.6 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมี | 64 |
| 4.2 ผลการศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 66 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 4.2.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 66 |
| 4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 67 |
| 4.2.3 ผลของความเข้มแสงต่อประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 68 |
| 4.2.4 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 69 |
| 4.2.5 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมและขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น | 70 |
| 4.3 ผลการศึกษาการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 72 |
| 4.3.1 ผลการศึกษาค่า pH ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 72 |
| 4.3.2 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 73 |
| 4.3.3 ผลการศึกษาการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 74 |
| 4.3.4 ผลการศึกษาความเข้มแสงต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 75 |
| 4.3.5 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 76 |
| 4.3.6 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารเคมีสีข้อมด้วยขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมและขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น และระยะเวลาที่ดีที่สุดในการกำจัดสารเคมีสีข้อม | 78 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย | 82 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---------------------------------|------|
| บรรณานุกรม | 84 |
| ภาคผนวก | 91 |
| ภาคผนวก ก การเผยแพร่ผลงาน | 92 |
| ประวัติผู้เขียน | 105 |



สารบัญตาราง

| | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ค่าการเก็บประจุบน ขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ และ ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ ที่เผาอุณหภูมิตั้งแต่ 450, 500 และ 500°C ตามลำดับ | 56 |
| ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความต้านทานบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ค่าการเก็บประจุบน ขั้วไฟฟ้า และค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ ที่ความหนาต่าง ๆ | 59 |



สารบัญภาพ

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 1.1 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยและ การศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทร - คะตะไลติก | 22 |
| รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยด้วย หลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก | 29 |
| รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก | 30 |
| รูปที่ 2.3 กระบวนการตรึงฟิล์มบางด้วยไอความร้อน | 31 |
| รูปที่ 2.4 กระบวนการสเปคโตรริงแบบไดโอด | 32 |
| รูปที่ 2.5 กระบวนการสเปคโตรริงแบบคลื่นวิทยุ | 33 |
| รูปที่ 2.6 กระบวนการสเปคโตรริงแบบแมกนีตรอน | 33 |
| รูปที่ 2.7 กระบวนการตรึงด้วยไอจากอาร์ก | 34 |
| รูปที่ 2.8 กระบวนการตรึงด้วยไอเชิงเคมี | 35 |
| รูปที่ 2.9 การตรึงแบบจุ่ม | 35 |
| รูปที่ 2.10 การตรึงแบบหมุนเหวี่ยง | 36 |
| รูปที่ 2.11 การตรึงแบบฉีดพ่น | 36 |
| รูปที่ 2.12 การตรึงด้วยเทคนิคค็อกเตอร์เบลค | 37 |
| รูปที่ 2.13 การตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า | 37 |
| รูปที่ 2.14 การตรึงด้วยไฟฟ้าแบบหมุน | 38 |
| รูปที่ 4.1 รูปถ่าย SEM ของ WO_3 ฟิล์มบาง (ซ้าย) และ WO_3 แท่งนาโน (ขวา) บนแผ่น Si wafer | 51 |
| รูปที่ 4.2 รูปถ่าย SEM ของ (A-C) WO_3 dense/ $BiVO_4$ หลังเผาที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ และ (D-F) WO_3 NRs/ $BiVO_4$ หลังเผาที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ บนแผ่น Si wafer | 51 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

| | |
|--|----|
| รูปที่ 4.3 (A) แสดง Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า (A, B และ C) ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ และ (D, E และ F) ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ หลังจากการเผาตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ (B) แสดงค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ และ ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ หลังจากการเผาตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ | 53 |
| รูปที่ 4.4 (A) แสดง Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ ที่ความหนาของ WO ₃ (A) 80 nm, (B) 170 nm, (C) 240 nm และ (D) 450 nm ตามลำดับ (B) แสดงค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ ที่ความหนาของ WO ₃ 80, 170, 240 และ 450 nm ตามลำดับ | 54 |
| รูปที่ 4.5 แสดง Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า (A, B, และ C) ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ และ (D, E และ F) ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ หลังจากการเผาตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ ภายใต้สภาวะที่ให้แสงกับระบบ | 55 |
| รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการส่งผ่านของอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ และ ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ กับอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้า | 58 |
| รูปที่ 4.7 แสดง Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ ที่ความหนาของ WO ₃ (A) 80 nm, (B) 170 nm, (C) 240 nm และ (D) 450 nm ตามลำดับในสภาวะให้แสงแก่ระบบ | 59 |
| รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการส่งผ่านของอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO ₃ dense/BiVO ₄ และ ความหนาของชั้น WO ₃ | 60 |
| รูปที่ 4.9 กราฟค่าการดูดกลืนของ (A) ITO/WO ₃ กับ (B) ITO/WO ₃ /BiVO ₄ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500°C | 61 |
| รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของ (A) ITO/WO ₃ และ (B) ITO/WO ₃ /BiVO ₄ หลังการเผาอุณหภูมิ 500°C | 61 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 4.11 กราฟ XRD ของ (A) WO_3 ก่อนเผา, (B) WO_3 หลังเผาที่ $500^\circ C$, (C) WO_3 - dense/ $BiVO_4$ หลังเผาที่ $500^\circ C$ และ (D) WO_3 NRs/ $BiVO_4$ หลังเผาที่ $500^\circ C$ ตามลำดับ | 62 |
| รูปที่ 4.12 กราฟ XRD ของ (A) WO_3 dense/ $BiVO_4$ เผาที่ $450^\circ C$, (B) WO_3 NRs/ $BiVO_4$ เผาที่ $450^\circ C$, (C) WO_3 dense/ $BiVO_4$ เผาที่ $500^\circ C$, (D) WO_3 NRs/ $BiVO_4$ เผาที่ $500^\circ C$, (E) WO_3 dense/ $BiVO_4$ เผาที่ $550^\circ C$ และ (F) WO_3 NRs/ $BiVO_4$ เผาที่ $550^\circ C$ ตามลำดับ | 63 |
| รูปที่ 4.13 XPS spectra ของขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์ฟิล์มบางหนาแน่นและบิสมัทวานาเดท เผาที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ | 65 |
| รูปที่ 4.14 XPS spectra ของขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แท่งนาโนและบิสมัทวานาเดท เผาที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ | 65 |
| รูปที่ 4.15 ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที | 66 |
| รูปที่ 4.16 ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที | 67 |
| รูปที่ 4.17 ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ความเข้มแสงต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที | 68 |
| รูปที่ 4.18 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ | 69 |
| รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยขั้วไฟฟ้างั้งเดิม (Traditional electrode) และขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (Developed electrode) | 70 |
| รูปที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ของค่าการกำจัดโรดามินบีที่ pH ต่าง ๆ กับเวลาที่ใช้ | 72 |
| รูปที่ 4.21 ขั้วไฟฟ้าก่อนการกำจัดโรดามินบี (ซ้าย) และ ขั้วไฟฟ้าหลังการกำจัดโรดามินบีที่ pH = 2 (ขวา) | 73 |
| รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ของค่าการกำจัดโรดามินบีที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กับเวลาที่ใช้ | 73 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 4.23 แสดงค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้าก่อนการกำจัด โรดามินบี และหลังการกำจัดโรดามินบีที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ | 74 |
| รูปที่ 4.24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของสภาวะที่มีอิเล็ก - โทรไลต์และไม่มีอิเล็กโทรไลต์ กับเวลาที่ใช้ | 75 |
| รูปที่ 4.25 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของความเข้มแสงกับ เวลาที่ใช้ | 76 |
| รูปที่ 4.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีด้วยกลไกต่าง ๆ กับเวลา ที่ใช้ | 77 |
| รูปที่ 4.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมและ ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น กับเวลาที่ใช้ | 78 |
| รูปที่ 4.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น กับเวลาที่เหมาะสม | 79 |
| รูปที่ 4.29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกลศาสตร์การกำจัดโรดามินบี กับเวลาที่ใช้ | 79 |
| รูปที่ 4.30 โรดามินบีก่อนการกำจัด (ซ้าย) และ โรดามินบีหลังการกำจัด (ขวา) | 80 |
| รูปที่ 5.1 ภาพจำลองกลไกการเร่งด้วยศักย์และแสงของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ (A) น้ำให้เป็นก๊าซออกซิเจน, (B) ปฏิกิริยา - ออกเดชันของสารประกอบโซเดียมคลอไรด์ให้เป็นโซเดียมไฮโปคลอไรท์ และ (C) ปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบอินทรีย์สีส้ม | 83 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาที่มีระยะยาวมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันเป็นผลสืบเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของประชากร เมื่อผู้คนมากขึ้นความต้องการบริโภคทรัพยากรก็เพิ่มมากขึ้นทุกทาง ไม่ว่าจะเป็นเรื่องอาหาร ที่อยู่อาศัย รวมไปถึงพลังงาน นอกจากนี้การขยายตัวของเศรษฐกิจและความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยี ก็ทำให้มาตรฐานในการดำรงชีวิตสูงตามไปด้วย จึงทำให้มีการบริโภคทรัพยากรจนเกินกว่าความจำเป็นขั้นพื้นฐานของชีวิต ทำให้มีความจำเป็นต้องใช้พลังงานมากขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่ความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยีก็ช่วยเสริมให้วิธีการนำทรัพยากรมาใช้ได้ง่ายขึ้นและมากขึ้น ผลสืบเนื่องที่เกิดจากปัญหาสิ่งแวดล้อมคือ ทรัพยากรธรรมชาติลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากมีการใช้ทรัพยากรกันอย่างมหาศาล อาทิ ป่าไม้ถูกทำลาย ดินขาดความอุดมสมบูรณ์ การขาดแคลนน้ำ เป็นต้น จึงทำให้เกิดภาวะมลพิษมากขึ้นเช่น มลพิษทางอากาศและน้ำ โดยเฉพาะมลพิษในน้ำถือได้ว่าเป็นปัญหาอันดับหนึ่งของประเทศไทยขณะนี้ เนื่องจากมีการใช้ทรัพยากรน้ำกันทุกที่ ไม่ว่าจะเป็นภาคอุตสาหกรรม หรือชุมชนก็ตาม ที่สำคัญคือสารเคมีอันเนื่องมาจากการเร่งรัดทางด้านอุตสาหกรรม เป็นต้น หลากหลายหน่วยงานจึงหาวิธีลดมลพิษทางน้ำดังกล่าว โดยเน้นไปที่การจัดการและการบำบัดก่อนจะปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมเช่น การบำบัดด้วยเคมี หรือแม้กระทั่งการเติมออกซิเจนลงไปแหล่งน้ำเสียทำให้เกิดการบำบัด

ปัจจุบันหน่วยงานทั้งรัฐและเอกชนเริ่มตื่นตัวและมองเห็นปัญหาทางสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เริ่มมีการจัดการกับมลพิษ และการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปัญหามลพิษทางน้ำในปัจจุบันมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น การบำบัดน้ำเสียจากชุมชนและแหล่งโรงงานอุตสาหกรรมให้มีความปลอดภัยเป็นสิ่งจำเป็นในการแก้ไขปัญหาทางหนึ่ง ซึ่งการใช้สารเคมีเป็นวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะสะดวกและให้ผลดี การเติมสารเคมีลงน้ำมีจุดประสงค์ให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีเช่น สารปรับสภาพน้ำ เป็นสารที่ใช้ในการปรับสภาพน้ำให้อยู่ในสภาพกรดหรือด่างที่เหมาะสม สารช่วยตกตะกอน จะเพิ่มอัตราเร็วในการตกตะกอนเพิ่มมากขึ้น และสารฆ่าเชื้อ เพื่อช่วยบำบัดน้ำเสียและกำจัดเชื้อโรคที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย มีด้วยกันหลายชนิดแต่ที่นิยมมากที่สุดคือสารกลุ่มคลอรีน ซึ่งเรียกว่ากระบวนการ Chlorination เป็นกระบวนการเติมแก๊สคลอรีนหรือสารประกอบคลอรีนลงในน้ำเพื่อฆ่าเชื้อโรค นอกจากนี้ยังสามารถออกซิไดซ์ เหล็ก แมงกานีส ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และสารอินทรีย์

บางชนิด ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดสีและกลิ่นในน้ำ โดยทั่วไปคลอรีนที่ใช้เพื่อการฆ่าเชื้อโรคได้แก่ แก๊สคลอรีน (Cl₂) คลอรีนไดออกไซด์ (ClO₂) แคลเซียมไฮโปคลอไรต์ (Ca(OCl)₂) และที่นิยมมากที่สุดคือ โซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaClO) ซึ่งใช้งานได้ง่าย และมีความเสถียรมากที่สุดในกลุ่มสารคลอรีน เมื่อเติมคลอรีนลงน้ำจะเกิดปฏิกิริยาให้ HOCl และ OCl⁻ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคได้ดี ในอดีตการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์จะผ่านแก๊สคลอรีนลงไปในน้ำโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังสมการที่ 1



แต่วิธีนี้ให้ผลิตภัณฑ์น้อย จึงมีการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตมากขึ้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคการผลิตด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) หรือที่เรียกในชื่อเฉพาะว่า Electrochlorination ซึ่งให้ผลผลิตได้มากและง่ายต่อการผลิตโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดและให้ศักย์ไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ดังสมการที่ 2



คลอรีนไอออนจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นคลอไรท์ไอออน และจะรวมตัวกับ โซเดียมไอออนกลายเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรต์ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวยังต้องมีการพัฒนามากขึ้นเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นเพื่อรองรับกับการผลิต และที่สำคัญคือการประหยัดค่าใช้จ่ายจากกระบวนการผลิตดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาหาวิธีที่มีประสิทธิภาพ ประหยัด และราคาถูก เพื่อการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ดังกล่าว

ปัจจุบันงานวิจัยทางด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกมีบทบาทมากทั้งทางด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงานเนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้ต้นทุนต่ำ และให้ประสิทธิภาพสูง ซึ่งสิ่งที่สำคัญที่สุดของเทคนิคดังกล่าวคือการพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาและมีความคงทนต่อสภาวะต่าง ๆ ได้ดี โดยอาศัยสมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำที่ตรึงอยู่บนขั้วไฟฟ้า เมื่อได้รับศักย์ไฟฟ้าและพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม ทำให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e⁻) และช่องว่าง (Hole, h⁺) ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์และออกซิไดซ์ นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวทำงานไม่ยุ่งยาก หัวใจสำคัญของเทคนิคดังกล่าวคือนี้คือการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ให้มีสมบัติในการตอบสนองกับแสงให้ได้มากที่สุด มีลักษณะพื้นผิวที่ดีในการเกิดปฏิกิริยา มีความสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และที่สำคัญคือมีความคงทนต่อสภาวะต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้

จึงมีความสนใจพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อการประยุกต์ใช้กับการผลิตไฮโดรเจน และ การประยุกต์ใช้กับการออกซิเดชันสารต่าง ๆ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น ออกซิเดชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซออกซิเจน หรือ การออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่ย่อยสลาย เพื่อบำบัดน้ำเสียต่อไป

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในการการผลิตไฮโดรเจน และ การผลิตไฮโดรเจน ออกซิเดชันน้ำเป็นออกซิเจน และการกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายในน้ำเสีย ภายใต้แสงในช่วงตามมองเห็น โดยอาศัยหลักการทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ใช้การเกิดปฏิกิริยาของสารกึ่งตัวนำที่ถูกตรึงบนขั้วไฟฟ้าและพลังงานแสงในการกระตุ้นการทำงานของขั้วไฟฟ้า โดยสารกึ่งตัวนำที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้าจะมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอน และสามารถตอบสนองกับแสงในช่วงตามมองเห็นได้ดี ในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้สามารถตอบสนองต่อแสงช่วงตามมองเห็นได้ดีและส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี นอกจากนี้ยังได้นำไปศึกษาการผลิตไฮโดรเจนพบว่าสามารถผลิตได้ดีในระดับหนึ่ง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงในการออกซิเดชันสารต่าง ๆ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าขั้วไฟฟ้างดกล่าวที่พัฒนาขึ้นนี้ร่วมกับเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก จะมีประสิทธิภาพสูง ในการผลิตไฮโดรเจน และ การออกซิเดชันน้ำเป็นออกซิเจน และสามารถประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายในน้ำเสีย เพื่อแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมของประเทศได้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำให้เกิดประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของการออกซิเดชันน้ำเป็นออกซิเจน การผลิตไฮโดรเจน และ การกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายในน้ำเสีย ภายใต้การเร่งในแสงช่วงที่ตามมองเห็น

1.2.2 เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

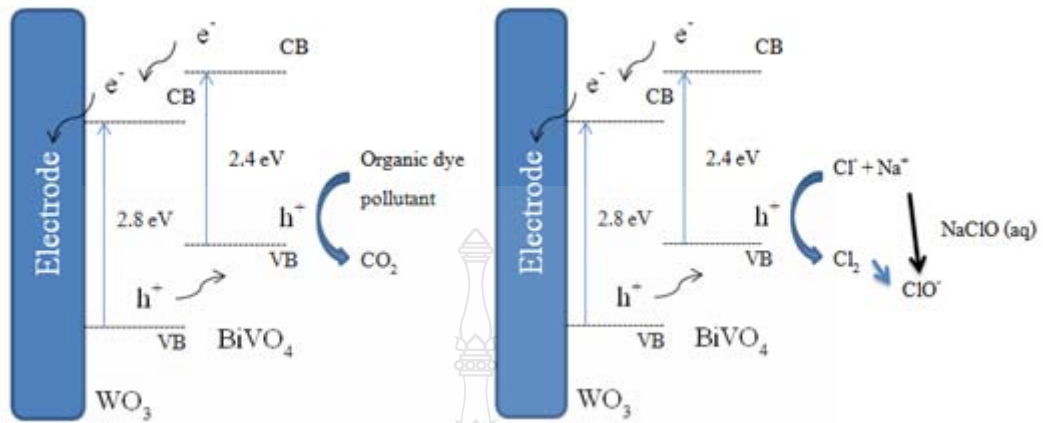
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 ศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำทางสแตโนออกไซด์ เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจน ในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ การออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน และการบำบัดน้ำเสียจากสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้แสงช่วงที่ตามองเห็น ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

1.3.2 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ และกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ในน้ำเสีย

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่อาศัยสมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะเกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) ไปสู่แถบการนำ (Conduction band; CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (Hole; h^+) ที่แถบวาเลนซ์ ส่วนอิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำจะมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์บริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ ในขณะที่ช่วงช่องว่างที่มีประจุบวกก็มีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์บริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำเช่นกัน ฉะนั้นสารที่อยู่บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายเป็นพิเศษ และที่สำคัญเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุของอิเล็กตรอนและช่องว่างได้ดีมากขึ้น จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สารที่อยู่บริเวณผิวหน้าได้ดีมากขึ้น งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อกำจัดน้ำเสียที่ย่อยสลายได้ และศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยเทคนิคดังกล่าว โดยเน้นที่การศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนในช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งมีปริมาณมากในแสงธรรมชาติ ตัวอย่างเช่น WO_3 และ $BiVO_4$ โดยมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาเทคนิคการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารตัวอย่างเป้าหมายต่าง ๆ คือ น้ำ สารประกอบคลอรีน และสารอินทรีย์ที่ย่อยสลาย รวมถึงการพัฒนาประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO_3 ในรูปแบบของแท่งนาโน (Nanorods) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ภายใต้สมมติฐานดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อมในน้ำเสียและการศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ซึ่งมีคุณสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็นได้ดี ได้รับพลังงานแสงจะทำให้อิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่างที่มีประจุบวก (h^+) ที่อยู่ชั้นแถบวาเลนซ์จะแยกตัวออกจากกัน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ทำให้ช่องว่างที่มีประจุเป็นบวกมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำเสียสีข้อมและคลอไรด์ไอออนได้ ภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจะช่วยลดการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนที่มีประจุเป็นลบและช่องว่างที่มีประจุบวก (Recombination effect) ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ได้ดีขึ้น นอกจากนี้การเปลี่ยนชั้นสารกึ่งตัวนำ WO_3 ให้เป็นแท่งนาโน คาดว่าน่าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและเพิ่มปริมาณการเกิดช่องว่างที่มีประจุมากขึ้น ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อมในน้ำเสียและการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ขั้วไฟฟ้าแอโนดที่มีสมบัติที่ดีในการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อใช้การออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน การกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยในน้ำเสีย และการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

1.5.2 ได้องค์ความรู้ทางด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยในน้ำเสียและศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ เพื่อถ่ายทอดให้นักศึกษาและผู้สนใจ

1.5.4 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยในน้ำเสียและศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

1.5.5 ได้ผลงานวิชาการที่สามารถตีพิมพ์เผยแพร่ระดับชาติและนานาชาติ



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม (Dye)

สีย้อมเป็นสารเคมีที่สกัดจากน้ำมันปิโตรเลียมหรือถ่านหิน เมื่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือถ่านหินผ่านการสกัดจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเช่น เบนซีน ไซลีน แอนทราซีน โทลูอิน แนพทาลิน และ พาราฟิน ซึ่งสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ จะถูกเปลี่ยนเป็นสีย้อมด้วยเทคนิคต่าง ๆ ซึ่งสีย้อมที่ผลิตขึ้นมาจะมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของเส้นใย และกระบวนการย้อมที่มีลักษณะแตกต่างกันไป การที่จะนำสีย้อมใด ๆ มาย้อมให้ได้ผลดีนั้นขึ้นอยู่กับอำนาจการรวมตัวของสีกับเส้นใย ซึ่งต้องมีอำนาจมากกว่าน้ำจะสามารถทำให้เกิดสถานะเช่นนี้ได้เมื่อโมเลกุลของสีย้อมมีหมู่อะตอมซึ่งถูกจัดให้เรียงตัวกันในลักษณะที่จะทำให้เกิดการดูดติดเส้นใยได้เอง (Substantivity) กับเส้นใยแล้วเกิดพันธะยึดกันแน่น อาจกล่าวได้อย่างกว้างๆว่าอิทธิพลเชิงเคมี 4 ชนิดที่ทำให้สีดูดติดเส้นใยคือ พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงวานเดอร์วาลส์ (Van der Waals' force) แรงไอออน (Ionic force) และพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) ซึ่งแรงเหล่านี้มักไม่ทำหน้าที่เพียงลำพัง การดูดติดกันระหว่างโมเลกุลของสีย้อมกับโมเลกุลของเส้นใยอย่างน้อยต้องประกอบไปด้วยแรง 2 ชนิดขึ้นไป บางครั้งก็อาจเกิดแรงทั้ง 4 ชนิดผสมผสานกัน สำหรับแรงยึดติดทางเคมีที่ดีที่สุดได้แก่พันธะโควาเลนต์ สีซึ่งปรากฏออกมาทำให้ตามนุษย์ปกติมองเห็นได้เกิดจากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมประเภทหนึ่งภายในโมเลกุลสีย้อม กลุ่มอะตอมที่กล่าวมานี้เรียกว่า “โครโมฟอร์” (Chromophore) ซึ่งมีด้วยกัน 7 กลุ่มคือ กลุ่มไนโตรโซ (Nitroso group) กลุ่มไนโตร (Nitro group) กลุ่มอะโซ (Azo group) กลุ่มเอทิลีน (Ethylene group) กลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl group) กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (Carbonyl-nitrogen group) และสุดท้ายกลุ่มซัลเฟอร์ (Sulfur group) ซึ่งกลุ่มอะตอมต่าง ๆ เหล่านี้จะเป็นตัวเพิ่มสีให้แก่สารประกอบอะโรมาติก โดยการดูดกลืนแถบสีขาวไว้บางแถบแสงและปล่อยออกมาบางแถบแสง ทำให้มนุษย์มองเห็นสีย้อมมีโทนสีแตกต่างกันไป ความเป็นพิษของสีย้อมและมลพิษของสีย้อมโดยทั่วไป สีย้อมเป็นสารที่จัดได้ว่ามีความเป็นพิษต่ำ โดยไม่พบว่ามีอัตราการตาย หรือเจ็บป่วยของผู้ที่ทำงานในโรงงานฟอกย้อมสูงกว่าบุคคลอาชีพอื่นแต่อย่างใด สีย้อมอาจเข้าสู่ร่างกายของผู้ใช้ได้ 3 ทางคือทางจุกโดยการสูดดม ทางผิวหนังโดยการสัมผัส และทางระบบทางเดินอาหาร โดยปนเข้าไป

กับอาหารการกิน แต่ก็เป็นที่ทราบกันดีว่าสารวัตถุเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ สีย้อม มีจำนวนไม่น้อยที่มีความเป็นพิษสูงมาก และมีหลายตัวเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น 2-naphthylamine และ benzidine ผลกระทบของสีย้อมต่อสิ่งแวดล้อม หรือสมบัติด้านมลพิษของสีย้อมนั้น พบว่าสีย้อมเป็นสารที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพ แต่ความเป็นพิษต่อปลาค่อนข้างต่ำ อย่างไรก็ตาม ปัญหาสำคัญของสีย้อมในน้ำทิ้ง ปัจจุบันมิได้อยู่ที่ความเป็นพิษของสีย้อม แต่อยู่ที่สีของน้ำทิ้ง เนื่องจาก สีย้อมเป็นสารที่มีสีเข้ม ดังนั้น แม้มีสีอยู่ในน้ำเพียงปริมาณเล็กน้อย ก็สามารถทำให้น้ำมีสีเป็นที่รังเกียจของผู้พบเห็นได้ จึงต้องมีการจัดสีของน้ำทิ้งก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม ปัญหาที่เกิดจากสีย้อมในน้ำทิ้งจากโรงงานสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ก่อให้เกิดความไม่สวยงามทางด้านทัศนียภาพ
2. สีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์ย่อยสลายได้ ทำให้ค่าออกซิเจนละลายน้ำลดลง
3. ขัดขวางการเดินทางของแสง ซึ่งจำเป็นต่อการสังเคราะห์แสงของพืช
4. การผลิตออกซิเจนลดลง เนื่องจากผลกระทบจากข้อ 3 ซึ่งส่งผลกระทบต่อสัตว์น้ำ
5. ความเป็นพิษของตัวสีย้อม บางชนิดเป็นสารก่อมะเร็ง
6. ทั้งหมดข้างต้นส่งผลให้สถานะของแหล่งน้ำไม่เหมาะต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ

การบำบัดน้ำเสียสีย้อมจึงมีความสำคัญตามความในประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมก่อนปล่อยออกจากโรงงาน ต้องผ่านระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อทำการกำจัดสารต่าง ๆ รวมทั้งสีที่ตกค้างซึ่งวิธีการบำบัดทั่วไปมีหลากหลายวิธีดังต่อไปนี้

- การตะตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical coagulation)

เป็นกระบวนการกำจัดสีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยมักจะใช้ร่วมกับการปรับค่าความเป็นกรดด่าง และสามารถใช้เป็นกระบวนการบำบัดขั้นต้นได้ [1, 2] ข้อจำกัดของเทคนิคนี้คือการใช้สารเคมีที่มาก มีค่าใช้จ่ายในการซื้อสารเคมีเพื่อบำบัดน้ำเสียสูง และยังมีผลจากสารเคมีที่ตกค้างในระบบตามมาด้วย

- กระบวนการบำบัดทางชีววิทยา (Biological treatment)

กระบวนการนี้อาศัยจุลินทรีย์ในการลดสีโดยจุลินทรีย์ที่เติบโตขึ้นมาใหม่จะมีการดูดซับสีไปด้วย ทำให้สามารถบำบัดสีได้ [3, 4] ข้อจำกัดของเทคนิคนี้คือต้องควบคู่ไปกับการเติมอากาศในระบบ และจุลินทรีย์นั้นไม่ทนต่อความเป็นพิษของสีย้อมได้มากนัก

- การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

เป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยสีย้อมจะถูกดูดซับที่บริเวณรูพรุนของถ่านกัมมันต์ และนำถ่านกัมมันต์ที่ดูดซับสีนำไปกำจัดด้วยกระบวนการอื่น ๆ อีกต่อไป [5-7] โดยทั่วไปการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์จะดูดซับได้ดีโดยที่สีย้อมมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 400 ซึ่งโดยทั่วไปน้ำหนักโมเลกุลของของเสียจากอุตสาหกรรมสีจะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำและสูงกว่า 400 ดังนั้นจึงยังเป็นข้อจำกัดของเทคนิคดังกล่าวนี้

- การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozone treatment)

เป็นกระบวนการออกซิไดซ์พันธะคู่ของสีย้อมในน้ำเสียด้วยการเติมโอโซนเรียกว่าปฏิกิริยาโอโซนชั้น (Ozonation) [8, 9] แต่ยังมีข้อจำกัดตรงที่เมื่อออกซิไดซ์โมเลกุลของสีย้อมจะเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่ยังเป็นพิษอยู่

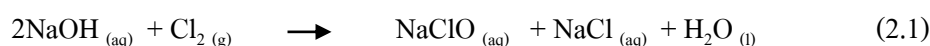
- เทคนิคโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic technique)

เทคนิคโฟโตคะตะไลติก ซึ่งเป็นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยากับแสงที่ให้แก่ระบบ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนี้คือสารกึ่งตัวนำมีด้วยกันหลายชนิดเช่น TiO_2 [10], ZnO [11], $BiVO_4$ [12] และ WO_3 [13] เป็นต้น แต่ยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานคือตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดยังต้องใช้แสง UV ในการทำงานซึ่งสารจากธรรมชาติมีปริมาณของแสง UV น้อย เช่น TiO_2 เป็นต้น หลากหลายงานวิจัยจึงมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ให้ทำงานในช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible region) [14-17] แต่ก็ยังมีข้อจำกัดเรื่องของประสิทธิภาพที่ลดลงของการเกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล (recombination effect) และที่สำคัญคือในการใช้งานคือเมื่อนุภาคระจายลงสู่แหล่งน้ำเสียจะทำให้เก็บตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นค่อนข้างยาก

จะเห็นได้ว่าแต่ละเทคนิคที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีทั้งข้อดีและข้อจำกัดที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคการกำจัดสีย้อมที่มีประสิทธิภาพรวดเร็วและราคาถูก จากการศึกษาพบว่ายังมีอีกเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจเพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้คือเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalysis) ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาและแสงในการทำงานเช่นกัน โดยเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในระบบ ทำให้มีประสิทธิผลมากขึ้นและยังลดปัญหาที่เกิดจากการตกค้างของสารกึ่งตัวนำจากการใช้เพียงแค่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว (เทคนิคโฟโตคะตะไลติก) และยังเป็นเทคนิคที่ปัจจุบันกำลังได้รับความสนใจในการพัฒนาและประยุกต์ใช้กับการกำจัดสีย้อม ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดและหลักการทำงานในหัวข้อถัดไป

2.2 การผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaClO)

นอกจากการบำบัดน้ำเสียแล้วการปรับปรุงคุณภาพน้ำก็มีส่วนสำคัญก่อนปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติหรือแม้กระทั่งการผลิตน้ำอุปโภคบริโภคต้องใช้น้ำดิบ (Raw water) ในการผลิตน้ำในส่วนเหล่านั้นดังนั้นการปรับปรุงคุณภาพน้ำ (Water treatment) ก็เป็นส่วนที่สำคัญเช่นกันโดยปกติขั้นตอนในการปรับปรุงคุณภาพน้ำจากน้ำดิบจะมีดังต่อไปนี้ 1) การกรองขั้นต้น เป็นการกรองเศษไม้ พลาสติก และอื่น ๆ ออกจากน้ำดิบก่อนจะนำไปปรับปรุงต่อไป 2) การใช้สารเคมีในฆ่าเชื้อโรคและตกตะกอนสาร โดยสารเคมีกลุ่มนี้มีด้วยกันหลากหลายซึ่งกลุ่มที่ใช้ตกตะกอนมีสารเคมีเช่น อลูมิเนียมซัลเฟต โพลีอลูมิเนียมคลอไรด์ เฟอร์ริกซัลเฟต เป็นต้น และสารเคมีกลุ่มฆ่าเชื้อโรคได้แก่ สารเคมีกลุ่มคลอรีน อีกทั้งยังสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์บางชนิดที่เป็นองค์ประกอบของสี ย้อมได้ เป็นต้น 3) การตรวจสอบสารตกค้างในน้ำ หลังจากนั้นจึงจะสามารถอุปโภคและบริโภคได้จากขั้นตอนดังกล่าวจะเห็นได้ว่าสารเคมีกลุ่มคลอรีนนั้นมีความสามารถในการฆ่าเชื้อโรค อีกทั้งยังออกซิไดซ์สารอินทรีย์สีย้อมได้ ในปัจจุบันการใช้สารเคมีกลุ่มคลอรีนยังเป็นที่นิยมในการนำไปใช้เพราะง่ายต่อการใช้งาน เราจะเรียกกระบวนการที่ใช้สารเคมีกลุ่มคลอรีนนี้ว่า คลอรีเนชัน (Chlorination) โดยทั่วไปคลอรีนที่ใช้จะมีดังนี้ 1) แก๊สคลอรีน (Cl_2) เป็นการพ่นแก๊สนี้ลงน้ำโดยตรงแต่มีข้อจำกัดในการใช้งานซึ่งแก๊สคลอรีนนั้นมีความอันตรายสูงการใช้งานจำเป็นต้องมีความรัดกุมและมีวิธีปฏิบัติอย่างเคร่งครัด 2) คลอรีนไดออกไซด์ (ClO_2) จะมีประสิทธิภาพมากกว่าแก๊สคลอรีนและข้อจำกัดเหมือนกับการใช้แก๊สคลอรีน 3) แคลเซียมไฮโปคลอไรท์ ($Ca(OCl)_2$) สารเคมีชนิดนี้เป็นของแข็งทำงานโดยการโปรยลงในแหล่งน้ำ ข้อจำกัดคือการเก็บรักษาของสารเคมีนี้จะต้องอยู่ในที่แห้งและเย็น มิฉะนั้นประสิทธิภาพการทำงานจะลดลง 4) โซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaClO) สารเคมีชนิดนี้เป็นของเหลวใช้งานง่าย อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพสูง เสถียรภาพสูง จึงเป็นที่นิยมมากในการบำบัดน้ำเสียหรือแม้กระทั่งการปรับปรุงคุณภาพน้ำในปัจจุบัน สารประกอบไฮโปคลอไรท์ ถูกผลิตครั้งแรกในปี ค.ศ. 1789 โดย Claude Louis berthollet ที่ประเทศฝรั่งเศส โดยนำแก๊สคลอรีนผ่านลงไป ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จะได้เป็นโพแทสเซียมไฮโปคลอไรท์ซึ่งเป็นสารละลายที่ไม่เสถียร หลังจากนั้น Antoine Labarraque ได้เปลี่ยนสารละลายเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ โซเดียมไฮโปคลอไรท์ออกมาดังสมการที่ 2.1



อย่างไรก็ตามการใช้แก๊สคลอรีนผ่านลงไปสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์นี้ได้โซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ปริมาณน้อย ทำให้มีการพัฒนาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์มากขึ้น จนถึงช่วงต้นปี ค.ศ. 1900 E.S. Smith ได้สิทธิบัตรการทำ Chloralkali process ซึ่งเป็นเทคนิคการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ด้วยวิธี electrolysis ดังสมการที่ 2.2



ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบันเพราะง่ายต่อการผลิต โดยงานวิจัยในปัจจุบันเป็นการศึกษาการพัฒนาขั้วไฟฟ้าในการทำงานเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณมาก [18-23]

จากสมการที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าคลอไรด์ไอออนในสารละลายนั้นจะถูกออกซิไดซ์ที่บริเวณขั้วไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในระบบ งานวิจัยนี้จึงสังเกตเห็นว่านอกจากการใช้เพียงแค่วัสดุขั้วไฟฟ้าในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์นั้น น่าจะสามารถเพิ่มปริมาณการผลิตโดยใช้เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกได้ จึงสนใจที่จะนำเทคนิคดังกล่าวมาศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์เพื่อเป็นแนวทางและทางเลือกใหม่ในการพัฒนาและปรับปรุงในอนาคตต่อไป

2.3 เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC)

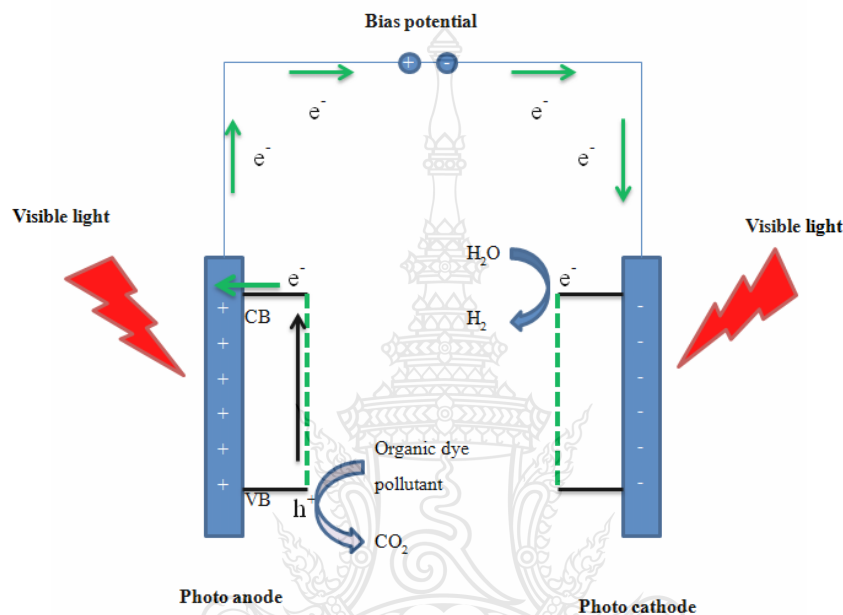
เป็นกระบวนการที่อาศัยสมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าเมื่อได้รับพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) ไปสู่แถบการนำ (Conduction band; CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างเป็นประจุบวก (Hole; h^+) ที่แถบวาเลนซ์ ส่วนอิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำจะมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ในขณะที่เดียวกันช่องว่างที่มีประจุบวกก็มีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์บริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำเช่นกัน ดังนั้นสารที่อยู่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายเป็นพิเศษ และที่สำคัญคือการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป ทำให้เกิดการส่งผ่านประจุของอิเล็กตรอนและช่องว่างได้ดีมากขึ้น จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์และการรีดิวซ์สารได้เป็นอย่างดี

2.3.1 หลักการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อมในน้ำเสียด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวกที่แถบวาเลนซ์ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพสูงในการ

ออกซิไดซ์ที่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นสารที่อยู่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำนี้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุได้ดีมากขึ้น จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สารที่อยู่บริเวณผิวหน้าได้ดีมากขึ้นดังรูปที่

2.1



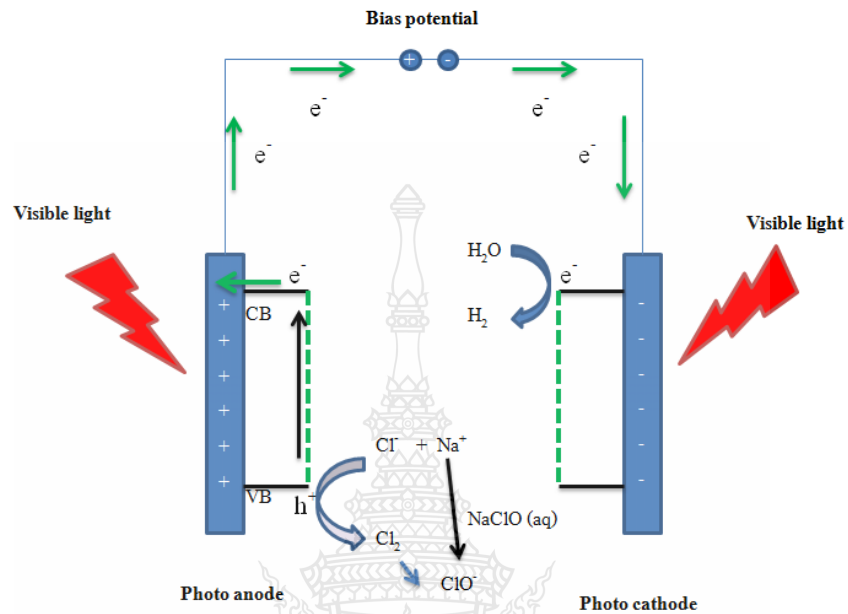
รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสารอินทรีย์สีด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

ดังนั้นสารเคมีสีข้อมที่เข้าใกล้บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำจะถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย จึงทำให้สามารถลดปริมาณสารเคมีสีข้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.3.2 หลักการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

หลักการจะคล้ายคลึงกับการกำจัดสีข้อมนั่นคือ เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวกที่แถบวาเลนซ์ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์ที่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นสารที่อยู่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำนี้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่

เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุได้ดีมากขึ้น เพียงแต่สารเป้าหมายที่ทำการออกซิไดซ์ คือ คลอไรด์ไอออน (Cl^-) ให้กลายเป็นคลอไรท์ไอออน (ClO^-) ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

คลอไรด์ไอออน (Cl^-) จะถูกออกซิไดซ์และกลายเป็นคลอรีน (Cl_2) จากนั้นคลอรีนจะถูกออกซิไดซ์ต่อเนื่องกลายเป็นคลอไรท์ไอออน (ClO^-) และรวมตัวกับโซเดียมไอออนที่อยู่ในระบบจึงทำให้เกิดเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaClO) ขึ้นมา

จากหัวข้อที่กล่าวมาข้างต้นนี้จะเห็นได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกนั้นเป็นการทำงานของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้า หัวใจสำคัญของเทคนิคดังกล่าวนี้คือการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติที่ดีลงบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะต้องมีความเสถียร สามารถให้แสงผ่านได้ดี เราสามารถเรียกกระบวนการเตรียมสารกึ่งตัวนำลงบนขั้วไฟฟ้าว่า "การเตรียมฟิล์มบาง" เป็นการเตรียมสารกึ่งตัวนำลงบนวัสดุรองรับเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้าและใช้ในระบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกต่อไป

2.4 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบาง

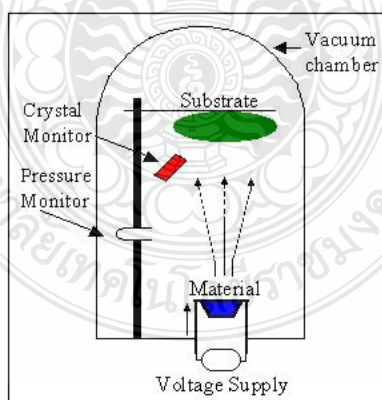
ฟิล์มบาง คือ ขนาดของชั้นวัสดุที่อยู่ระดับ “นาโนเมตร” (ชั้นเดียว) จนถึงระดับ “ไมโครเมตร” (หลายชั้น) บนพื้นผิวตัวรองรับ (Substrate) ซึ่งถูกควบคุมโดยกระบวนการสังเคราะห์ เรียกว่า การตรึง (Deposition) โดยสารกึ่งตัวนำสามารถทำฟิล์มบางเพื่อให้ง่ายต่อการนำไปใช้งานได้ การทำฟิล์มบางมีด้วยกันหลายกระบวนการ สามารถจำแนกเป็น 3 ประเภทคือ (1) การตรึงโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical vapor deposition; PVD) (2) การตรึงโดยไอเชิงเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) และ (3) กระบวนการทางสารละลาย (Solution process)

2.4.1 การตรึงโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical vapor deposition; PVD)

เป็นการตรึงโดยใช้แรงเชิงกล (Mechanical), แรงเชิงกลทางไฟฟ้า (Electromechanical) หรือ เทอโมไดนามิก (Thermodynamic) ในการตรึงฟิล์มบางบนพื้นผิว โดยทั่วไปในระบบใช้ความดันต่ำ และยังสามารถจำแนกได้อีก 3 กลุ่มคือ

2.4.1.1 การตรึงด้วยไอโดยความร้อน (Thermal evaporation)

การทำให้สารที่ต้องการตรึงกลายเป็นไอโดยความร้อน คือ กระบวนการระเหยด้วยความร้อนซึ่งประกอบด้วย การระเหยสารที่เป็นแหล่งกำเนิดภายในห้องสุญญากาศที่ความดันต่ำกว่า 1×10^{-6} torr และควบแน่นอนุภาคที่ระเหยไปบนชิ้นงาน กระบวนการนี้นิยมเรียกว่า การเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum deposition)



รูปที่ 2.3 กระบวนการตรึงฟิล์มบางด้วยไอความร้อน

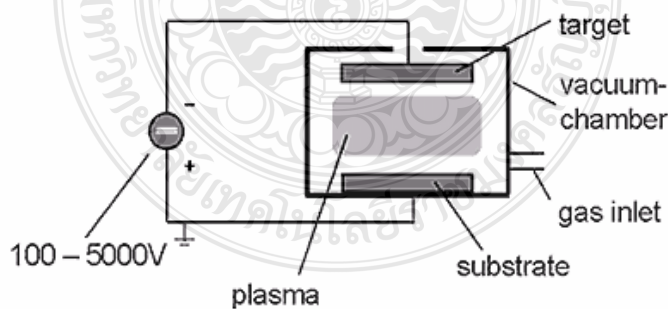
ที่มา: <http://www.ece.utep.edu/research/cdte/Fabrication/>

2.4.1.2 การสปัตเตอริง (Sputtering)

การสปัตเตอริง คือ กระบวนการทางฟิสิกส์อย่างหนึ่ง ที่เกิดขึ้นเมื่อผิวหน้าของวัสดุใด ๆ ถูกชนหรือกระทบด้วยอนุภาคพลังงานสูงจนอนุภาคของวัสดุที่อยู่ผิวหน้าเกิดการหลุดออกมา กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นจากการถ่ายทอด โมเมนตัม (Momentum) ของอนุภาคพลังงานสูงที่วิ่งเข้าชนกับอนุภาคของวัสดุที่ถูกชน เมื่อผิวของวัสดุถูกชนด้วยอนุภาคที่มีพลังงาน อะตอมที่ผิวของวัสดุจะถูกกระเจิงออกมาเนื่องจากการชนระหว่างอะตอมที่ผิววัสดุและอนุภาคพลังงาน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า สปัตเตอริงกลับ (Back- sputtering) หรือสปัตเตอริงเชิงเดี่ยว (Simple sputtering) โดยอะตอมที่หลุดออกมาจากผิวของวัสดุนี้ จะไปก่อตัวที่พื้นผิวตัวรองรับเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้นมา กระบวนการนี้ยังสามารถจำแนกออกได้อีก 3 กระบวนการอย่างง่าย ดังนี้คือ

- การสปัตเตอริงแบบ ไดโอด (DC sputtering)

การสปัตเตอริงแบบ ไดโอดเป็นการสปัตเตอริงที่ง่ายที่สุดซึ่งมีองค์ประกอบคือ คู่ของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นแคโทดเย็น (Cold cathode) และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (Anode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยสารที่เป็นวัสดุสารตรง ส่วนพื้นผิวตัวรองรับจะวางอยู่บนแอโนด ภายในห้องสปัตเตอริงจะถูกเติมด้วยแก๊สอาร์กอนที่ความดัน 0.1 torr ใช้แรงดันไฟกระแสตรง (DC voltage) ระหว่างสองขั้วไฟฟ้า ไอออนของแก๊สอาร์กอนที่เกิดขึ้นจะเข้าชนกับวัสดุที่ขั้วแคโทดเป็นผลให้ได้อะตอมหลุดออกไปสู่พื้นผิวตัวรองรับที่ขั้วแอโนดและก่อตัวเป็นฟิล์มบาง ในระบบนี้วัสดุที่จะเป็นฟิล์มบางต้องเป็นโลหะซึ่งสามารถทำให้เกิด โกรว์ดิสชาร์จ (Glow discharge) ได้ระหว่างขั้วไฟฟ้า

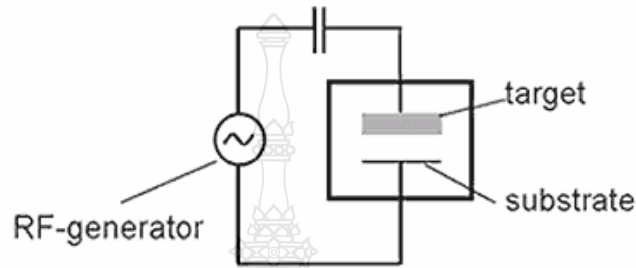


รูปที่ 2.4 กระบวนการสปัตเตอริงแบบ ไดโอด

ที่มา: <http://www.aultimut.com/technologies-2/plasma-processes/sputtering/dc-sputtering/>

- การสปัตเตอริงแบบคลื่นวิทยุ (Radio frequency sputtering; RF)

โดยปกติแล้ววัสดุที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วจะต้องเป็นวัสดุนำไฟฟ้า เพื่อให้เกิดโกรว์ดิสชาร์จในระบบ จึงไม่สามารถใช้ฉนวนเป็นวัสดุรับรองหรือวัสดุการตรึงได้ ดังนั้นจึงได้เพิ่มฟังก์ชันคลื่นวิทยุไปที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว ดังนั้นจึงสามารถเตรียมฟิล์มบางบนฉนวนได้ด้วยเทคนิคดังกล่าว

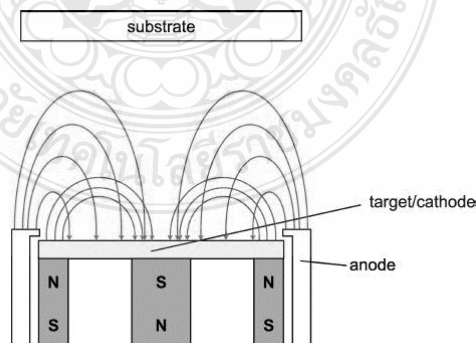


รูปที่ 2.5 กระบวนการสปัตเตอริงแบบคลื่นวิทยุ

ที่มา: <http://www.aurion.de/plasma-processes.html>

- การสปัตเตอริงแบบแมกนีตรอน (Magnetron sputtering)

หลังจากที่มีการสปัตเตอริงที่กล่าวมาแล้ว ได้มีการดัดแปลงระบบเพื่อเพิ่มเส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โดยสร้างสนามแม่เหล็กบนวัสดุที่จะเป็นฟิล์มบาง และถูกเรียกว่าระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง การมีสนามแม่เหล็กทำให้เพิ่มการโกรว์ดิสชาร์จ ทำให้อิเล็กตรอนมีเส้นทางการเคลื่อนที่มากขึ้น และเป็นการเคลื่อนที่แบบไซโคลลัดดอล (Cyclodal motion) ในระบบนี้จึงทำให้ได้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้น

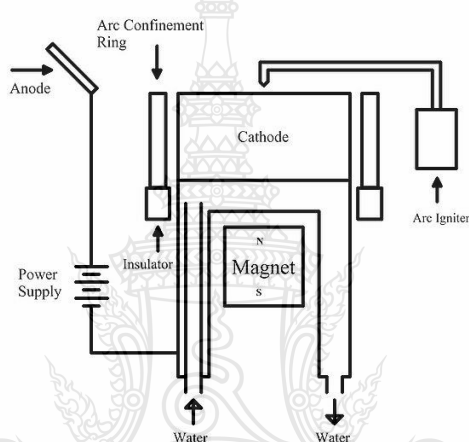


รูปที่ 2.6 กระบวนการสปัตเตอริงแบบแมกนีตรอน

ที่มา: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/magsputt-principles>

2.4.1.3 การตรึงด้วยไอจากการอาร์ก (Arc vapor deposition)

การตรึงด้วยไอจากการอาร์กหรืออาร์ก พีวีดี (Arc-PVD) เป็นเทคนิคการตรึงด้วยไอเชิงฟิสิกส์ ซึ่งใช้การทำให้ขั้วไฟฟ้ากลายเป็นไอภายใต้เงื่อนไขการอาร์ก ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของสารที่เป็นไอในการตรึง เงื่อนไขการอาร์กประกอบด้วยกระแสไฟฟ้าสูงและแรงดันไฟฟ้าต่ำ โดยกระแสไฟฟ้าจะผ่านแก๊สหรือไอของสารที่เป็นขั้วไฟฟ้าแรงดันไฟฟ้าอาร์กต้องมีค่าใกล้เคียงกับแรงดันการไอไอออไนซ์ของแก๊ส ขั้วไฟฟ้าจะหลุดออกมาและถูกระเหยด้วยความร้อน ไอออนเหล่านั้นจะก่อให้เกิดฟิล์มบางบนพื้นผิวตัวรับรองที่เตรียมไว้



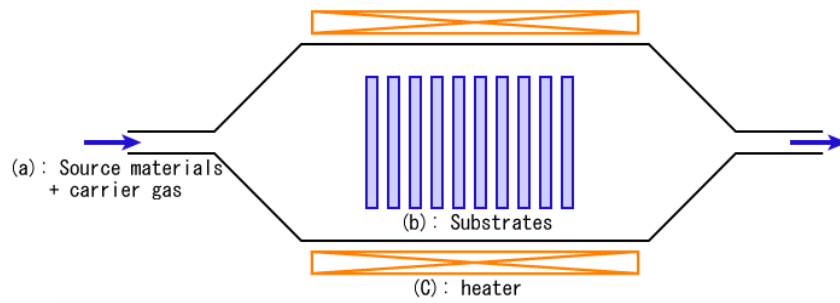
Cathodic arc source (Sablev type)

รูปที่ 2.7 กระบวนการตรึงด้วยไอจากการอาร์ก

ที่มา: https://en.wikipedia.org/wiki/Cathodic_arc_deposition

2.4.2 การตรึงด้วยไอเชิงเคมี (Chemical vapor deposition)

เป็นการตรึงโดยอาศัยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีของแก๊สต่าง ๆ ในเตาเผา แก๊สต่าง ๆ จะทำปฏิกิริยาเคมีกันเป็นสารลงบนพื้นผิวตัวรองรับ เทคนิคนี้สามารถตรึงได้หลายชนิดและหลายชั้นขึ้นอยู่กับแก๊สที่ให้ไปในระบบ



รูปที่ 2.8 กระบวนการตรึงด้วยไอเชิงเคมี

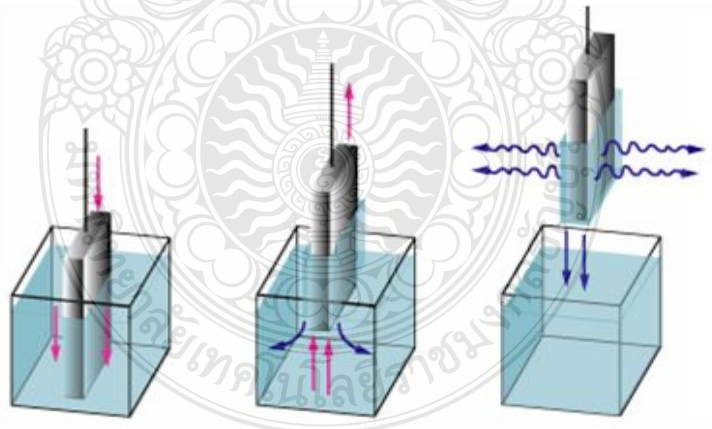
ที่มา: https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition

2.4.3 กระบวนการทางสารละลาย (Solution process)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยเริ่มจากสารละลาย เป็นวิธีที่ค่อนข้างง่ายและนิยมมาก มีความหลากหลายในการเตรียมดังนี้

2.4.3.1 การตรึงแบบจุ่ม (Dip coating)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยการจุ่มตัวรองรับลงในสารละลายโดยหลักแล้วมีขั้นตอนคือ จุ่มตัวรองรับลงในสารละลาย สารละลายจะเกาะบริเวณพื้นผิวตัวรองรับ และสุดท้ายคือการระเหยตัวทำละลายออก

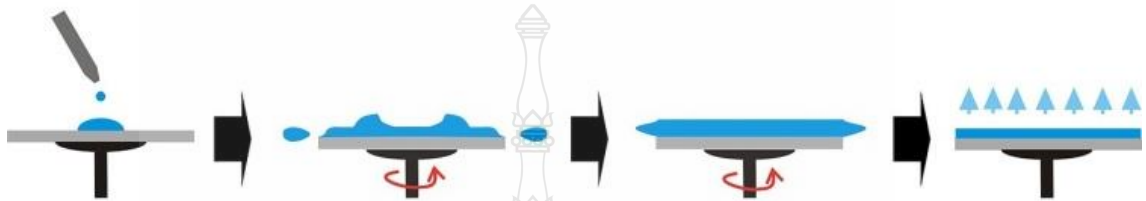


รูปที่ 2.9 การตรึงแบบจุ่ม

ที่มา: <http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1>

2.4.3.2 การเตรียมแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยการหมุนตัวรองรับ โดยบนตัวรองรับจะมีสารละลายหยดอยู่ จากนั้นทำการหมุนด้วยความเร็ว สารละลายบางส่วนจะเกาะติดบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับ สารละลายบางส่วนจะกระเด็นออกไปตามแรงหมุนที่ให้แก่ระบบ จากนั้นนำตัวรองรับมาหยุดแล้วทำให้ละลายออก

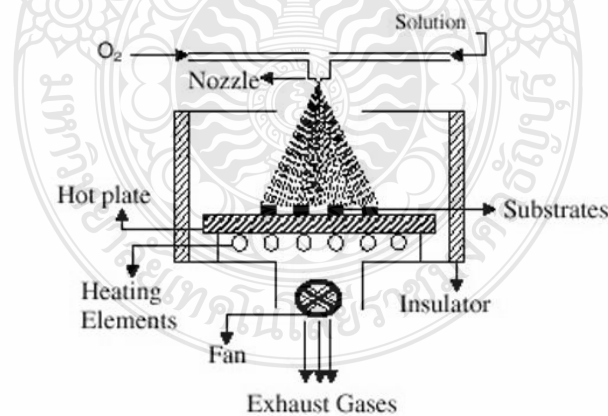


รูปที่ 2.10 การเตรียมแบบหมุนเหวี่ยง

ที่มา: <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>

2.4.3.3 การเตรียมแบบฉีดพ่น (Spray pyrolysis)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางด้วยการทำให้สารละลายเป็นหยดละอองเล็ก กระจายบนพื้นผิวตัวรองรับ โดยตัวรองรับจะถูกรังที่แทนให้ความร้อนเมื่อละอองสารละลายลงมาบริเวณตัวรองรับจะทำให้ตัวทำละลายระเหยอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดฟิล์มบางขึ้นบริเวณนั้นทันที

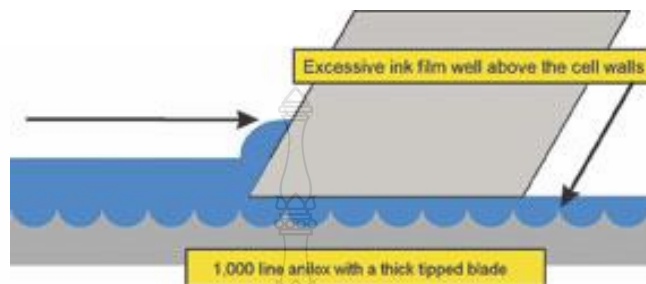


รูปที่ 2.11 การเตรียมแบบฉีดพ่น

ที่มา: http://www.imindstech.com/?page_id=633

2.4.3.4 การตรึงด้วยเทคนิคค็อกเตอร์เบลด (Doctor blade technique)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยใช้ใบมีดหรือวัสดุอื่น ๆ ที่มีความคม เคลื่อนที่ผ่านบริเวณพื้นผิวหน้าตัวรองรับที่มีสารละลาย สารละลายจะเกาะที่พื้นผิวด้านรองรับและบางส่วนจะเคลื่อนที่ออกมาพร้อมกันกับการเคลื่อนที่ของใบมีดหรือวัสดุอื่น ๆ และทำการระเหยตัวทำละลายออก



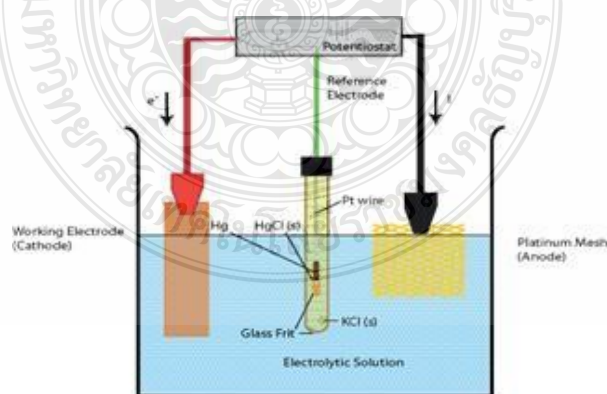
รูปที่ 2.12 การตรึงด้วยเทคนิคค็อกเตอร์เบลด

ที่มา: [http://www.flexpackmag.com/articles/](http://www.flexpackmag.com/articles/84403-the-winning-prescription-for-doctor-blades?v=preview)

84403-the-winning-prescription-for-doctor-blades?v=preview

2.4.3.5 การตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า นิยมเตรียมฟิล์มบางโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ โดยให้อิออนของโลหะในสารละลายจะเคลื่อนที่ไปเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ทำให้เกิดอนุภาคของโลหะขึ้นที่บริเวณขั้วไฟฟ้าทำงาน

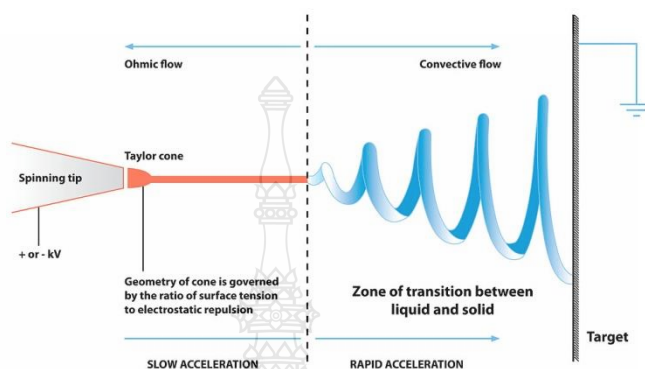


รูปที่ 2.13 การตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า

ที่มา: <http://www.tfm.phy.cam.ac.uk/mgf>

2.4.3.6 การตรึงด้วยไฟฟ้าแบบหมุน (Electrospinning deposition)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้ากับสารละลายและตัวรองรับ โดยที่มีพอลิเมอร์เป็นองค์ประกอบเพื่อเพิ่มความหนืดแก่สารละลาย สารละลายที่ได้รับศักย์ไฟฟ้าจะถูกฉีด เมื่อสารละลายเข้าใกล้บริเวณตัวรองรับ สารละลายจะหมุนและตกบนพื้นผิวตัวรองรับ



รูปที่ 2.14 การตรึงด้วยไฟฟ้าแบบหมุน

ที่มา: <https://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning>

งานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ซึ่งมีค่าแถบวาเลนซ์ที่มีศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากเหมาะแก่การออกซิไดซ์ที่ดี และมีแถบพลังงานที่แคบเหมาะแก่การดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็น บนตัวรองรับชนิดเดียวกันเรียกว่า Heterojunction ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการทำงานได้มากขึ้น [24] นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังสนใจที่จะพัฒนาให้ประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งงานวิจัยหลากหลายงานวิจัยได้ทำการตรึง WO_3 อนุภาคนาโนพร้อมกับการทำ Heterojunction ของ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ [25] อีกทั้งยังมีการตรึง WO_3 รูปแบบขดลวดนาโนพร้อมกับการทำ Heterojunction ของ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ [26] ซึ่งมีประสิทธิภาพที่ดีในการใช้งาน รวมถึงอนุภาคนาโนอีกหลากหลายรูปแบบ และยังมีอนุภาคอีกชนิดหนึ่งเรียกว่าแท่งนาโน (Nanorods; NRs) [27] ซึ่งน่าสนใจในการเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในน้ำเสีย โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือการใช้ประจุที่ใช้กับงานด้านการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในน้ำเสีย และผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาขั้วไฟฟ้า WO_3 แท่งนาโนเปรียบเทียบกับฟิล์มบางแบบเรียบ (dense films; dense) กับ BiVO_4 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในน้ำเสีย ซึ่งใช้สาร Rhodamine B เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์สีย้อมในระบบ รวมไปถึงการใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ โดยทั้งสองงานนี้จะศึกษากลไกที่เกิดขึ้นในระบบการให้

ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าและใช้แสงช่วงที่ตามองเห็นเป็นตัวเร่งให้สารกึ่งตัวนำเกิดปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสารอินทรีย์สีขุ่นและการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

| สารเคมี | เกรด | ยี่ห้อ |
|---|--------------------|-------------------------|
| 1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) | Analytical reagent | Univar Australia |
| 2. เอทานอล (Ethanol; CH ₂ CH ₃ OH) | Analytical reagent | ACL Labscan Thailand |
| 3. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na ₂ SO ₄) | Analytical reagent | Univar Australia |
| 4. กรดทังสติก (Tungstic acid; H ₂ WO ₄) | Analytical reagent | Sigma-aldrich Japan |
| 5. บิสมัท (III) ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต (Bismuth (III) nitrate hexahydrate; Bi(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O) | Analytical reagent | Univar Australia |
| 6. วานาเดียม (IV) ออกไซด์ อะเซทิลอะซิโตนโทเนท (Vanadium (IV) oxide acetylacetonate; C ₁₀ H ₁₄ O ₅ V) | Analytical reagent | Merck Germany |

| สารเคมี | เกรด | ยี่ห้อ |
|---|---------------------|-------------------------|
| 7. กรดอะซิติก (Acetic acid; CH ₃ COOH) | Analytical reagent | RCI Labscan Thailand |
| 8. อะเซทิลอะซิโตน (Acetylacetone; CH ₃ COCH ₂ COCH ₃) | Analytical reagent | Panreac Spain |
| 9. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide; NH ₄ OH) | Analytical reagent | Panreac Germany |
| 10. โรดามินบี (Rhodamin B; C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃) | HPLC grade ≥ 95% | Sigma USA |
| 11. โซเดียมไฮโปคลอไรต์ (Sodium hypochlorite; NaClO) | Reagent grade | Sigma-aldrich USA |
| 12. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) | Analytical reagent | Univar Australia |
| 13. โซเดียมอะซิเตท (Sodium acetate; CH ₃ COONa) | Reagent grade ≥ 99% | Sigma-aldrich India |
| 14. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) | Analytical reagent | Univar Australia |
| 15. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide; KI) | Analytical reagent | Univar Australia |

| สารเคมี | เกรด | ยี่ห้อ |
|---|---------|--------------------------|
| 16. เป้าเคลือบสารทั้งสเดน (W target) | 99.999% | Kurt J.Lesker Germany |

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

| เครื่องมือและอุปกรณ์ | เกรด | ยี่ห้อ |
|---|-----------|--------------------------------|
| 1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide; FTO) และ (Indium doped tin oxide; ITO) | - | Sigma-aldrich USA and China |
| 2. สายไฟลวดทองแดง (Copper wire) | - | - |
| 3. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin) | Epoxy-fix | Alteco Japan |
| 4. ตู้อบ (Oven) | UN 55 | Memmert Germany |
| 5. เตาเผา (Furnace) | Fx-14 | Wisd Korea |
| 6. เครื่องให้ความร้อน (Hot plate) | MSH-20A | Wisd Korea |
| 7. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) | - | - |

| เครื่องมือและอุปกรณ์ | เกรด | ยี่ห้อ |
|--|-------------------------|-------------------------------------|
| 8. ตู้สำหรับการทดลอง (Experimental box) | MG-80 | Vatigul |
| 9. เครื่องชั่งสาร (Balance) | AZ series | Sartorius Germany |
| 10. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) | Ag/AgCl | - |
| 11. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) | Pt | - |
| 12. หลอด LED (LED Lamp) | - | Sylvania |
| 13. เครื่องวัดค่า pH (pH meter) | FG2-I | Mettler Toledo Switzerland |
| 14. เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductometer) | Starter 3100C | OHAUS USA |
| 15. เครื่องวิเคราะห์ทางไฟฟ้า (Electrical analysis) | Polarization unit PS 07 | TOHO technical research Japan |
| 16. เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis) | VersaSTAT 3 | Ametek USA |

| เครื่องมือและอุปกรณ์ | เกรด | ยี่ห้อ |
|---|----------------------------|------------------------------|
| 17. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) | UV-1601 | Shimadzu Japan |
| 18. เครื่องวิเคราะห์ความเป็นผลึก (X-ray diffractometer) | TTRAX III | Rigaku Japan |
| 19. เครื่องวิเคราะห์ห่องค์ประกอบทางเคมี (X-ray photoelectron spectrometer) | สถานีทดลอง BL3.2Ua: PES | สถาบันวิจัยแสง ซินโครตรอน |
| 20. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope) | S-5000 | Hitachi Japan |
| 21. เครื่องสปัตเตอร์ริง (Sputtering machine) | - | - |
| 22. ก๊าซอาร์กอน (Argon gas) | 99.997% | PRAXAIR |
| 23. ก๊าซออกซิเจน (Oxygen gas) | 99.997% | PRAXAIR |

3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด

ในการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน การกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยและการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรต์ จะใช้ชั้นไฟฟ้าแอนโนดในการเกิดปฏิกิริยาโดยจะทำการพัฒนาชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ เพื่อใช้เป็นชั้นไฟฟ้าแอนโนด โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

3.2.1.1 การเตรียมชั้นไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (แบบดั้งเดิม)

ในการเตรียมชั้นไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ จะใช้วิธีการตรึง WO_3 และ BiVO_4 ด้วยเทคนิค Spin coating [28] โดยมีรายละเอียดขั้นตอนต่อไปนี้

- การเตรียมสารละลาย

- 1) เตรียมสารละลาย 0.1 M WO_3

เตรียมสารละลายดังกล่าวจากกรดทังสติก (H_2WO_4) 1.2492 กรัม ละลายละลายในปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายไป Reflux ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้สารละลาย 0.1 M WO_3 โดยควบคุมปริมาตรให้เป็น 50 มิลลิลิตรด้วยการเติม 30% NH_4OH ตลอดเวลาขณะทำการ Reflux

- 2) เตรียมสารละลาย 0.05 M BiVO_4

เตรียมสารละลายดังกล่าวจาก 0.1 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.2127 กรัม ใน Acetic acid 25 มิลลิลิตร ละลายจนเป็นเนื้อเดียวกัน และ 0.1 M $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ 0.6622 กรัม ในสารละลาย Acetyl acetone 25 มิลลิลิตร ละลายจนได้สารละลายสีเขียว จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะได้ 0.05 M BiVO_4

- การตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนตัวรองรับ

ทำความสะอาดชั้นไฟฟ้ากระจก FTO ขนาด 2x3 ซม. Sonicate กับ 1 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำความสะอาดด้วยเอทานอลและน้ำกลั่นเป็นลำดับต่อไป นำชั้นไฟฟ้าที่ทำความสะอาดแล้วหยดสารละลาย 0.1 M WO_3 แล้วทำการตรึงด้วยวิธีหมุนที่อัตราเร็ว 1000 rpm เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำชั้นไฟฟ้าที่ได้อบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำชั้นไฟฟ้าหยดสารละลาย 0.05 M BiVO_4 แล้วทำการตรึงด้วยวิธีหมุนที่อัตราเร็ว 1000 rpm เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำชั้นไฟฟ้าที่ได้อบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที และทำซ้ำจนได้ชั้นของ BiVO_4 5 ชั้น แล้วนำชั้นไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้ชั้นไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

3.2.1.2 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃NRs/BiVO₄ และ

ITO/WO₃dense/BiVO₄

เป็นการพัฒนาการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO₃ โดยวิธี สเป็คเตอริง WO₃ เป็นแท่งนาโน (Nanorods; NRs) [29] และฟิล์มบางหนาแน่นเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยนำขั้วไฟฟ้า FTO และ ITO ผ่านกระบวนการสเป็คเตอริงแบบ Glancing-angle deposition โดยขั้วไฟฟ้า FTO และ ITO จะตั้งท่ามุม 85 องศา กับเป้าทั้งสแตน สำหรับทั้งสแตนออกไซด์รูปแบบแท่งนาโน และท่ามุม 45 องศา กับเป้าทั้งสแตน สำหรับทั้งสแตนออกไซด์รูปแบบฟิล์มบางหนาแน่น ภายในเป็นสุญญากาศความดัน 5.6×10^{-6} mbar จากนั้นทำการผ่านก๊าซออกซิเจนและก๊าซอาร์กอนด้วยอัตราการไหล 24 sccm และ 6 sccm (cm³/min) ตามลำดับ ควบคุมกระแสไฟฟ้าภายในระบบที่ 0.3 A ในขณะที่กำลังสเป็คเตอริง WO₃ ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO และ ITO แท่นรองรับขั้วไฟฟ้าจะหมุนตลอดเวลาด้วยอัตราคงที่ โดยความหนาของแท่งนาโนและฟิล์มบางหนาแน่นขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้สร้างทั้งสแตนออกไซด์ภายในระบบ จากนั้นจะได้ขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ NRs และ ITO/WO₃ dense นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปตรึงกับสารละลาย 0.05 M BiVO₄ ที่เตรียมด้วยวิธีแบบหมุน (spin coating) เช่นเดียวกันกับหัวข้อที่ผ่านมา ตรึงให้ครบ 5 ชั้น ด้วยเทคนิคการตรึงแบบหมุนและเผาขั้วไฟฟ้าตั้งแต่ 450°C ถึง 550°C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้ขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ NRs/BiVO₄ และ ITO/WO₃ dense/BiVO₄ ตามลำดับ

3.2.2 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอโนด

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าในแต่ละขั้นตอนแล้ว นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสงและศักย์ไฟฟ้าเพื่อหาขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ดีที่สุด โดยนำขั้วไฟฟ้ามาศึกษาดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.2.1 ศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) สามารถศึกษาลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวขั้วไฟฟ้าและความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าได้ โดยจะทำการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนตัวรองรับ Silicon wafer ซึ่งง่ายต่อการตรวจวัดด้วยเทคนิคนี้

3.2.2.2 ศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalysis)

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสงและศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า จะทำการศึกษาในสถานะให้แสงและไม่ให้แสง โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ด้วยเทคนิค Amperometry พร้อมกับการสลับสถานะให้แสงและไม่ให้แสงทุก ๆ 10 วินาที เป็นเวลา 90 วินาที ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na₂SO₄ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำให้กลายเป็นออกซิเจน โดยเปรียบเทียบค่ากระแสที่เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันของระบบโดยทำการศึกษาตามรายละเอียดหัวข้อต่อไปนี้

- 1) ศึกษาลักษณะและรูปร่างพื้นฐานของฟิล์มสารกึ่งตัวนำ WO₃ และอุณหภูมิที่เหมาะสม
- 2) ศึกษาความหนาของสารกึ่งตัวนำ WO₃

เพื่อหาสถานะที่ดีที่สุดในการสร้างขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในระบบต่อไป

3.2.2.3 ศึกษาความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เพื่อศึกษาหาความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) เพื่อยืนยันการเร่งส่งผ่านอิเล็กตรอนและลักษณะความพรุนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.2.4 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงานของขั้วไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นมาศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) โดยใช้เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นช่วง 300 – 800 นาโนเมตร จากนั้นคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงานด้วย Tuac's equation

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (3.1)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน, h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck's constant)

ν คือ ความถี่ของแสง, E_g คือ ค่าพลังงานแถบ และ n คือ 1 หรือ 1/2 หมายถึง การเปลี่ยนโดยตรง หรือ การเปลี่ยนโดยอ้อม ของสารกึ่งตัวนำตามลำดับ

3.2.2.5 ศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นมาศึกษาสมบัติความเป็นผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของผลึกที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.2.6 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นมาศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง X-ray photoelectron spectrometer (XPS) เพื่อตรวจสอบปริมาณองค์ประกอบทางเคมีบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.3 ศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์

เมื่อศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าด้านแอโนดเรียบร้อยแล้ว ได้ทำการศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ของขั้วไฟฟ้า ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ โดยใช้เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก จากนั้นทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยจะศึกษาพารามิเตอร์ต่อไปนี้

- 1) ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในระบบ
- 2) ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นในระบบ
- 3) ศึกษาผลของความเข้มแสงที่ให้ในระบบ
- 4) ศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าในระบบ
- 5) ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยขั้วไฟฟ้างั้งเดิมและขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

โดยพิจารณาผลจากการตรวจวัดปริมาณของโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยวิธีการของ Chand Pasha และ B. Narayana [30]

3.2.4 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม

ได้ทำการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม โรดามินบี (Rh B) โดยใช้หลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารเคมีสีข้อม โดยจะศึกษาพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

- 1) ศึกษาผลของค่า pH ในระบบ
- 2) ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในระบบ
- 3) ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในระบบ
- 4) ศึกษาผลของความเข้มแสงที่ให้ในระบบ
- 5) ศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าในระบบ
- 6) ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดโรดามินบีด้วยขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น และระยะเวลาที่ดีที่สุดในการกำจัดโรดามินบี

โดยจะทำการวิเคราะห์การลดลงของสารเคมีมีข้อมูโรดามินบี ด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry



บทที่ 4

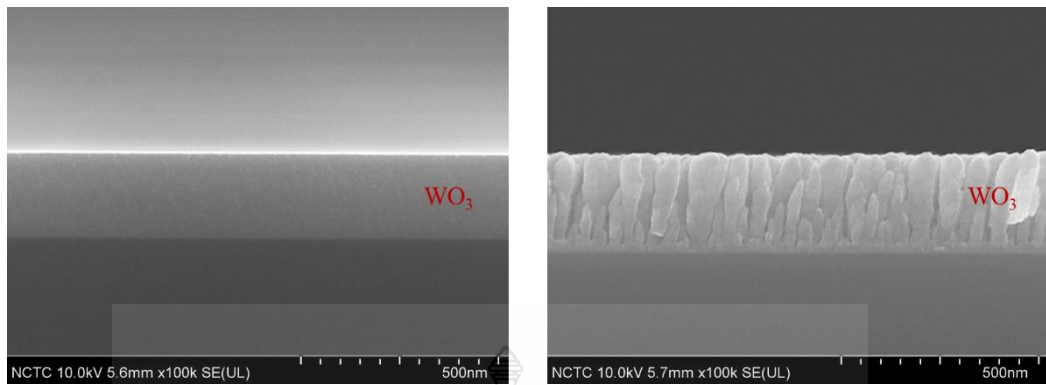
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอโนด WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเตอริง

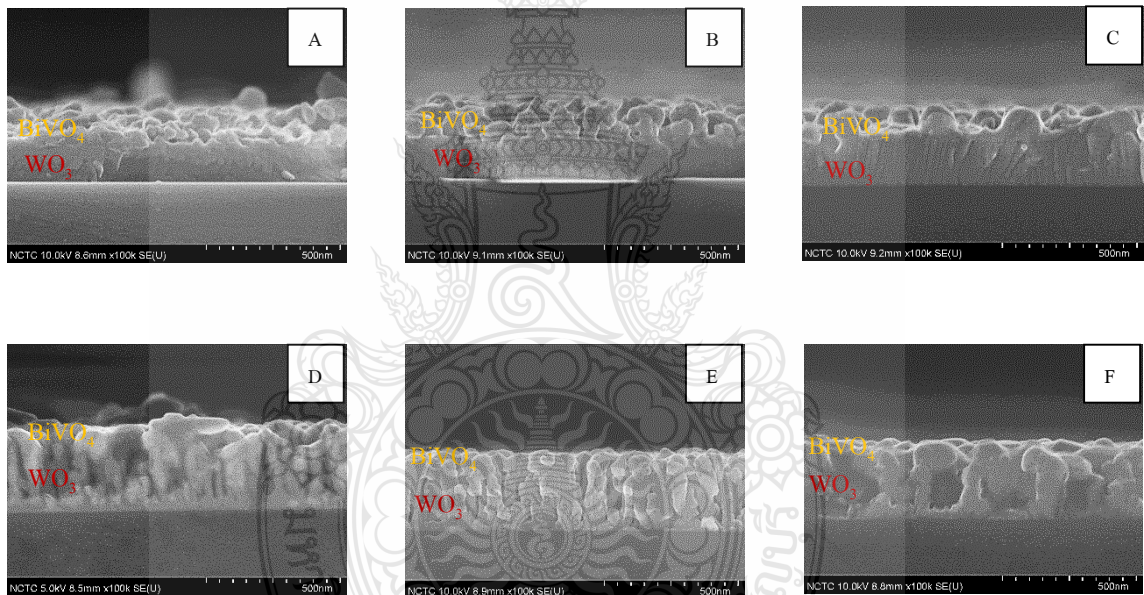
จากการพัฒนาขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยการตรึงฟิล์มบางของ WO_3 ในรูปแบบฟิล์มเรียบหนาแน่น (Dense film; dense) และ ในรูปแบบแท่งนาโน (Nanorods; NRs) ด้วยเทคนิคสปีดเตอริง บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ITO และ ตรึง $BiVO_4$ บนผิวหน้า ITO/ WO_3 ด้วยการตรึงแบบหมุนตามลำดับ หลังจากนั้นทำการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 450 – 550°C ตามลำดับ และทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้าได้ผลการศึกษาดังต่อไปนี้

4.1.1 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาลักษณะและรูปร่างของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคสปีดเตอริงนั้น ได้ทำการตรึง WO_3 ลงบนแผ่น Si wafer ด้วยวิธีเดียวกันและศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) แทนการวัดจากกระจก ITO/ WO_3 โดยตรง เนื่องจากการตรึง WO_3 ลงบนแผ่น Si wafer นั้นตรวจวัดด้วย SEM ง่ายและมีรูปร่างที่ได้ไม่แตกต่างกับการตรึง WO_3 ลงบนกระจก ITO จากการศึกษาภาพตัดขวาง (Cross sectional view) จากเครื่อง SEM พบว่าการเอียงแท่งวางตัวรองรับที่องศาต่าง ๆ ทำให้มีการตรึง WO_3 ที่ลักษณะแตกต่างกันโดยการเอียงแท่งรองรับที่ 45° ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีลักษณะรูปร่างเป็นลักษณะฟิล์มบาง (Dense film) ของ WO_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซ้าย และการเอียงแท่งรองรับที่ 85° ทำให้ได้ฟิล์มที่มีรูปร่างเป็นแท่งนาโน (Nanorods; NRs) ของ WO_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ขวา โดยควบคุมความหนาของฟิล์ม WO_3 ของทั้งสองลักษณะให้ใกล้เคียงกันจากรูปที่ 4.1 พบว่าความหนาของฟิล์ม WO_3 ทั้งสองลักษณะมีความหนาเท่ากับ 250 nm หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 ดังกล่าวมาตรึง $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการตรึงแบบหมุนและทำการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 450 – 550°C ดังรูปที่ 4.2 จึงพบว่าอนุภาคของ $BiVO_4$ นั้นกระจายตัวอยู่ด้านบนฟิล์มบางของ WO_3 (รูปที่ 4.2 A-C) และ สังเกตเห็นอนุภาคของ $BiVO_4$ กระจายตัวลงช่องว่างตามแท่งนาโนที่ปลูกขึ้น (รูปที่ 4.2 D-F) แต่ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500°C WO_3 แท่งนาโนเริ่มเกิดการหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน (รูปที่ 4.2 D-E) ในขณะที่ WO_3 ฟิล์มบางนั้นยังคงลักษณะรูปร่างแบบฟิล์มบางอยู่ในทุกอุณหภูมิ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่มีลักษณะรูปร่างดังกล่าวมาศึกษาสมบัติทางโฟโตคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไป



รูปที่ 4.1 รูปถ่าย SEM ของ WO₃ फिल्मบาง (ซ้าย) และ WO₃ แท่งนาโน (ขวา) บนแผ่น Si wafer

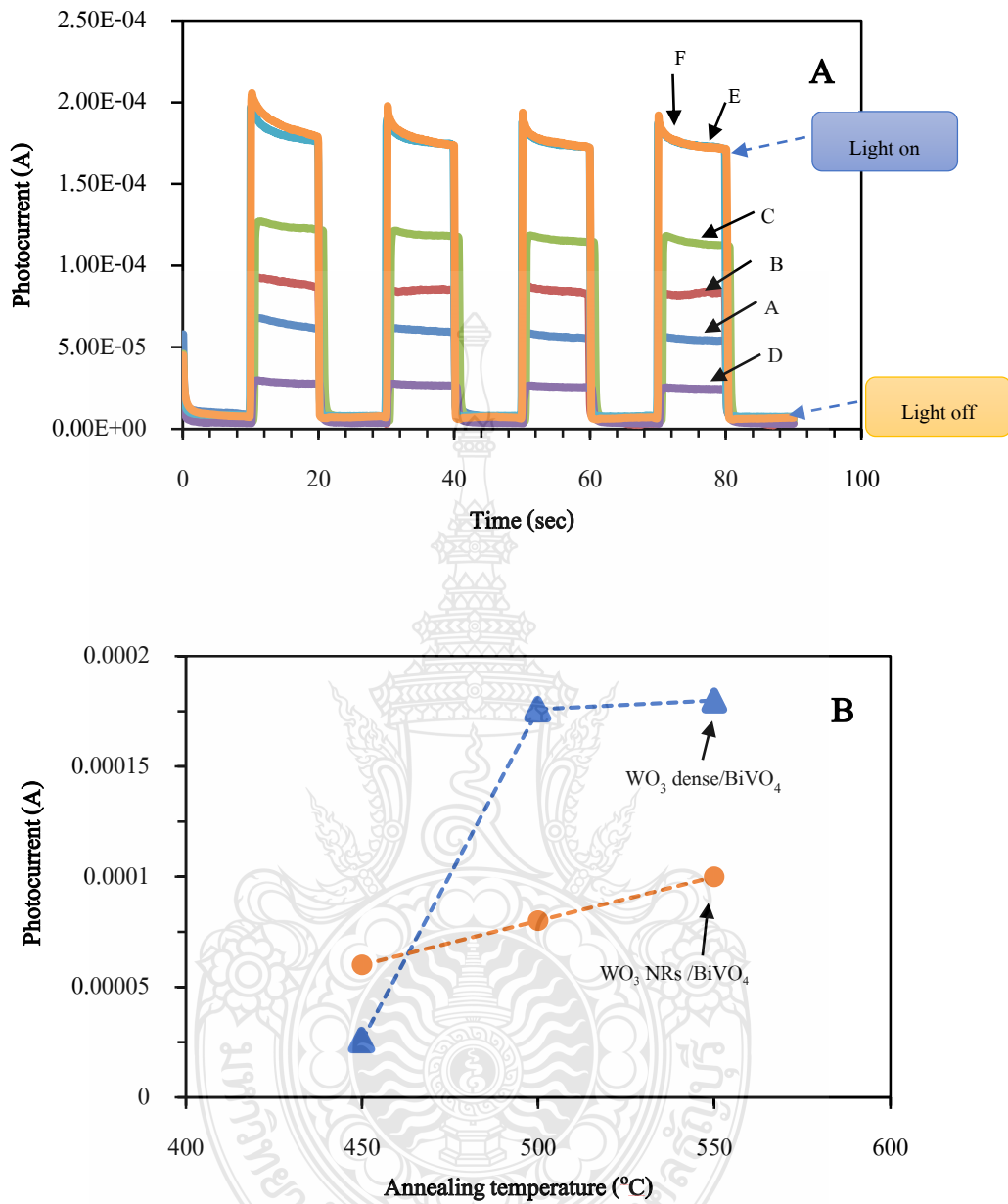


รูปที่ 4.2 รูปถ่าย SEM ของ (A-C) WO₃ dense/BiVO₄ หลังเผาที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ และ (D-F) WO₃ NRs/BiVO₄ หลังเผาที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ บนแผ่น Si wafer

4.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

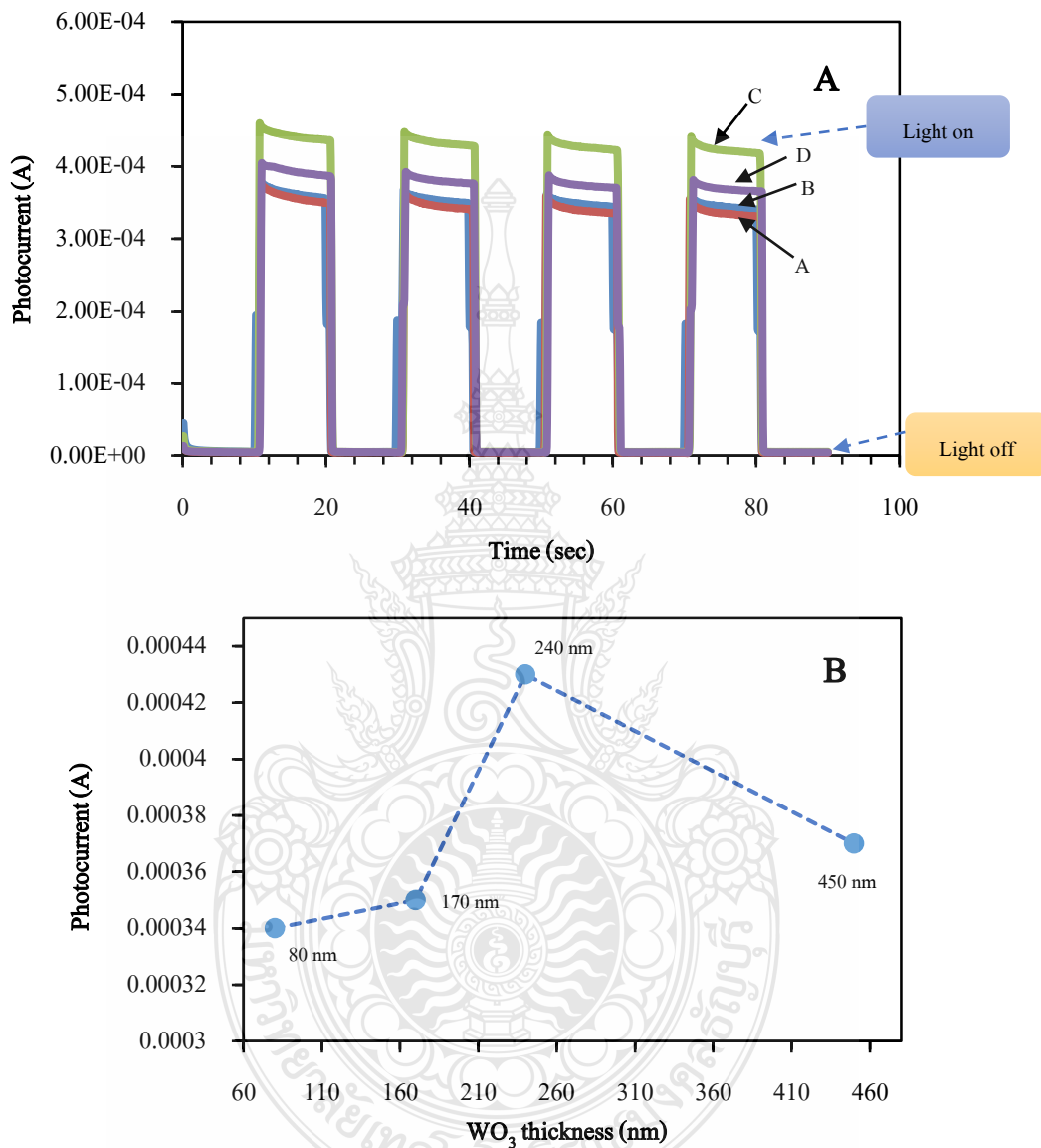
4.1.2.1 ผลการศึกษาลักษณะและรูปร่างของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 /BiVO₄ ที่ลักษณะและรูปร่างของ WO_3 แตกต่างกัน โดยทำการติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำของขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะการให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นในสารละลาย 0.5 M Na₂SO₄ ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V (vs. Ag/AgCl) จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/BiVO₄ ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 500°C นั้นมีคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ดีกว่า ITO/ WO_3 NRs/BiVO₄ ในทุกอุณหภูมิ เนื่องจาก WO_3 แท่งนาโนมีการหลอมรวมตัวกันทำให้รูปร่างเปลี่ยนแปลงจนเริ่มคล้ายกับฟิล์มบาง จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการศึกษาสารกึ่งตัวนำ Cd (Se, Te) โดยทำการตรึงในรูปร่างแท่งนาโน (NRs) และรูปร่างฟิล์มบาง (dense) พบว่าค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Photocurrent) ของรูปร่างฟิล์มบางมีค่ามากกว่ารูปร่างของแท่งนาโนเนื่องจากผลของการเคลื่อนที่ของประจุ (อิเล็กตรอน) ของฟิล์มที่มีรูปร่างเป็นแท่งนาโนเป็นไปได้ยากกว่ารูปร่างของฟิล์มบาง [31] เนื่องจากการเคลื่อนที่ของประจุของสารกึ่งตัวนำ WO_3 ที่ลักษณะและรูปร่างแตกต่างกันทำให้ความต้านทานของขั้วไฟฟ้าในแต่ละชนิดจึงมีค่าแตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิที่มากกว่า 500°C กับขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/BiVO₄ ไม่ได้มีผลกับสมบัติความเป็นโฟโตคะตะไลติกอย่างชัดเจน โดยจะสังเกตได้จาก ที่อุณหภูมิ 500°C และ 550°C ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/BiVO₄ มีค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำไม่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.3 A และ B



รูปที่ 4.3 (A) แสดง Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า (A, B และ C) ITO/ WO_3 NRs/ $BiVO_4$ และ (D, E และ F) ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ หลังจากการเผาตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ (B) แสดงค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ และ ITO/ WO_3 NRs/ $BiVO_4$ หลังจากการเผาตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ

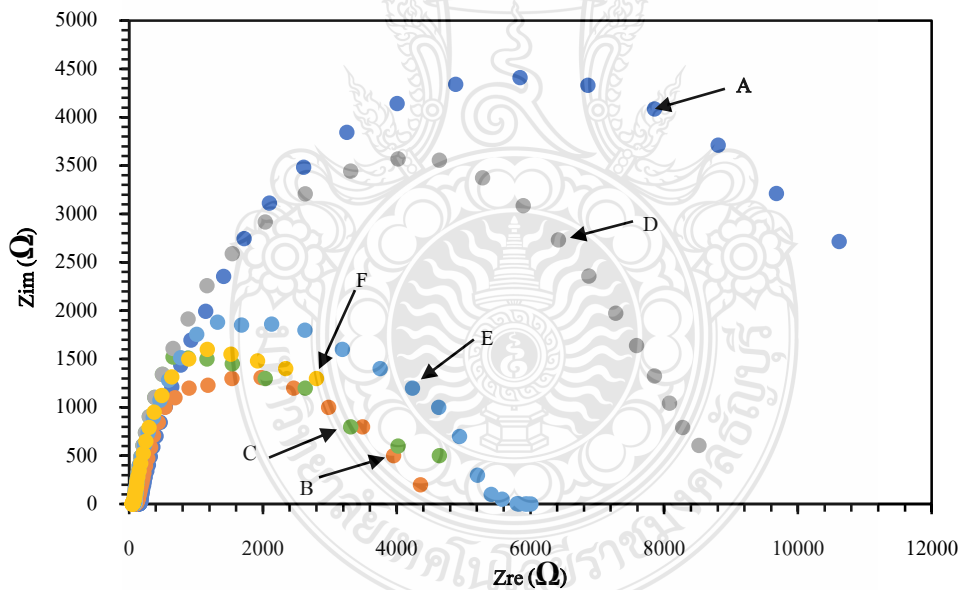
4.1.2.2 ผลการศึกษาความหนาของฟิล์มสารกึ่งตัวนำ WO_3 ต่อสมบัติทางโฟโตอิเล็กทริก
 โตรณะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



รูปที่ 4.4 (A) แสดง Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ ที่ความหนาของ WO_3 (A) 80 nm, (B) 170 nm, (C) 240 nm และ (D) 450 nm ตามลำดับ (B) แสดงค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ ที่ความหนาของ WO_3 80, 170, 240 และ 450 nm ตามลำดับ

จากผลการศึกษาลักษณะและรูปร่างทำให้ทราบว่าสารกึ่งตัวนำ WO_3 แบบฟิล์มบางมีสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่า WO_3 แบบแท่งนาโนจึงได้ทำการศึกษาผลของความหนาของฟิล์มบาง WO_3 ที่มีสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความหนาของชั้น WO_3 ที่ 80, 170, 240 และ 450 นาโนเมตร ตามลำดับ จากรูปที่ 4.4 A และ B พบว่าความหนาของ WO_3 ที่ 240 นาโนเมตร ให้ค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้มากที่สุด เนื่องจากเป็นความหนาที่เหมาะสมในการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็นขึ้นสู่แถบการนำ และเคลื่อนที่เข้าขั้วไฟฟ้าได้ดีกว่าที่ความหนาอื่น ๆ ซึ่งสามารถยืนยันค่าความต้านทานในการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดี ในหัวข้อสมบัติทางไฟฟ้าเป็นลำดับต่อไป

4.1.3 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 4.5 แสดง Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า (A, B, และ C) ITO/ WO_3 dense/ BiVO_4 และ (D, E และ F) ITO/ WO_3 NRs/ BiVO_4 หลังจากการเผาตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ ภายใต้สภาวะที่ให้แสงกับระบบ

จากการศึกษาลักษณะและรูปร่างของสารกึ่งตัวนำ WO_3 พบว่ารูปร่างแบบฟิล์มบางให้ค่ากระแสไฟฟ้าจากกระบวนการออกซิเดชันได้ดีที่สุด จากการอภิปรายผลในหัวข้อดังกล่าวว่าประจุ (อิเล็กตรอน) ของฟิล์มบางนั้นมีความสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่ารูปร่างแบบแท่งนาโน โดยรูปที่ 4.5 คือกราฟ Nyquist ที่แสดงให้เห็นถึงค่าครึ่งวงกลมของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ ที่ลักษณะและรูปร่างแบบฟิล์มบางและแบบแท่งนาโนหลังจากการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า WO_3 แบบฟิล์มบางหนาแน่นให้ค่าครึ่งวงกลมที่แคบกว่าแบบแท่งนาโนในสภาวะที่ให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นแก่ระบบ แสดงให้เห็นว่า WO_3 แบบฟิล์มบางนั้นมีความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่ำกว่า WO_3 แบบแท่งนาโน เนื่องจากประจุของขั้วไฟฟ้าง่ายกว่าสามารถเคลื่อนที่เข้าหาขั้วไฟฟ้าได้ดี จึงทำให้เกิดค่ากระแสไฟฟ้าได้ดีดังผลที่แสดงไว้ในหัวข้อที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

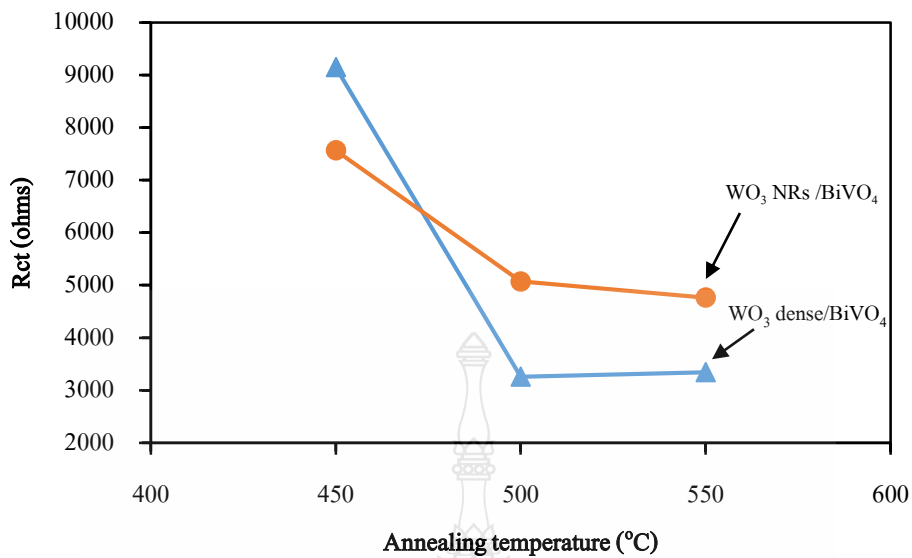
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ และ ITO/ WO_3 NRs/ $BiVO_4$ ที่เผาอุณหภูมิตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ

| ชนิดของขั้วไฟฟ้า | R_s (ohms) | C (μF) | R_{ct} (ohms) |
|---|--------------|-----------------|-----------------|
| ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ 450°C | 171.1 | 26.79 | 9150 |
| ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ 500°C | 111.9 | 11.25 | 3258 |
| ITO/ WO_3 dense/ $BiVO_4$ 550°C | 56.67 | 20.63 | 3345 |

ตารางที่ 4.1 (ต่อ) แสดงค่าความต้านทานบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ dense/BiVO₄ และ ITO/WO₃ NRs/BiVO₄ ที่เผาอุณหภูมิตั้งแต่ 450, 500 และ 550°C ตามลำดับ

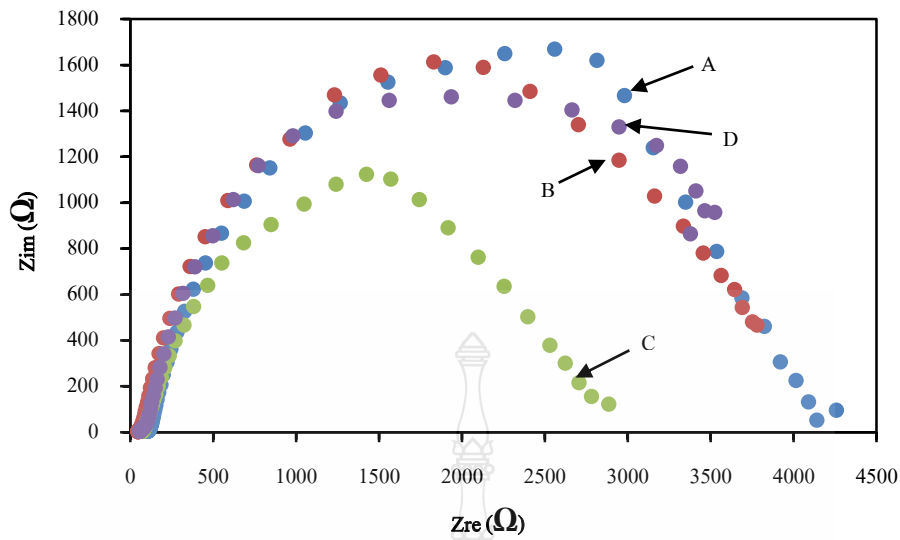
| ชนิดของขั้วไฟฟ้า | R_s (ohms) | C (μF) | R_{ct} (ohms) |
|--|--------------|-----------------|-----------------|
| ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ 450°C | 83.07 | 12.83 | 7566 |
| ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ 500°C | 65.99 | 11.43 | 5072 |
| ITO/WO ₃ NRs/BiVO ₄ 550°C | 109.2 | 13.91 | 4764 |

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงค่าความต้านทานบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (R_s), ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า (C) และค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า (R_{ct}) พบว่าแนวโน้มของค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดแบบฟิล์มบางหนาแน่นมากกว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดแบบแท่งนาโนนั้นหมายความว่า ภายในขั้วไฟฟ้าที่มีค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุต่ำจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าไปยังขั้วไฟฟ้าได้ง่าย ลดการเกิด Recombination effect ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ ขึ้นสู่แถบการนำ ทำให้แถบวาเลนซ์ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวกนั้น เกิดการรวมตัวกลับได้ง่ายทำให้มีปริมาณช่องว่างที่มีประจุบวกต่ำ จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี [32-34] ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดออกไซด์แบบฟิล์มบางหนาแน่นที่เผาอุณหภูมิ 500°C มีค่า R_{ct} ที่ต่ำที่สุด จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการลดการเกิด Recombination effect ได้มากที่สุด ทำให้มีค่ากระแสที่เกิดจากการออกซิเดชันน้ำให้กลายเป็นออกซิเจนมากที่สุดดังผลที่กล่าวไว้แล้วข้างต้นดังที่แสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการส่งผ่านของอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ dense/BiVO₄ และ ITO/WO₃ NRs/BiVO₄ กับอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้า

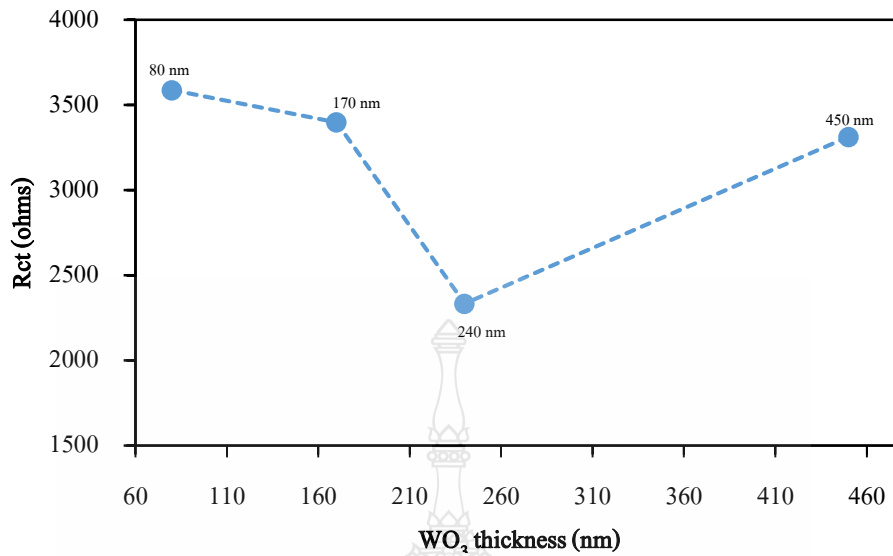
จากการศึกษาผลของความหนาของสารกึ่งตัวนำ WO₃ ฟิล์มบางหนาแน่น พบว่าที่ความหนา 240 นาโนเมตร ให้ค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ดีที่สุดซึ่งได้อธิบายในหัวข้อที่กล่าวมาแล้วว่า เกิดจากการส่งผ่านประจุ (อิเล็กตรอน) ได้ดีที่สุด [35,36] ซึ่งสามารถยืนยันผลดังกล่าวด้วยค่าความต้านทานต่ำที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำดังแสดงใน ดังรูปที่ 4.7 จากกราฟ Nyquist และตารางที่ 4.2 พบว่าค่ารัศมีครึ่งวงกลมของขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มบางหนาแน่นที่ความหนาของทั้งสแตนออกไซด์เท่ากับ 240 นาโนเมตร มีค่ารัศมีครึ่งวงกลมที่ต่ำที่สุด แสดงให้เห็นได้ว่าที่ความหนาของทั้งสแตนออกไซด์ ดังกล่าวนั้นมีค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนน้อยที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่ากระแสที่มากที่สุด ที่ค่าความหนาดังกล่าว จึงเป็นการยืนยันได้ว่า ค่าความหนาของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์ที่ 240 นาโนเมตร เป็นสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้างดังที่แสดงในรูป 4.8



รูปที่ 4.7 แสดง Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ dense/BiVO₄ ที่ความหนาของ WO₃ (A) 80 nm, (B) 170 nm, (C) 240 nm และ (D) 450 nm ตามลำดับในสภาวะให้แสงแก่ระบบ

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความต้านทานบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า และค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ dense/BiVO₄ ที่ความหนาต่าง ๆ

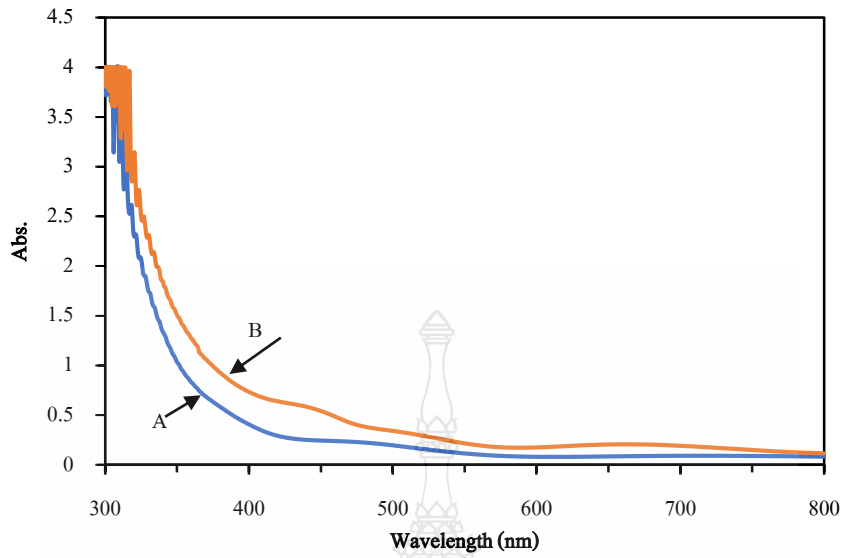
| ความหนาของทั้งสแตนท์ ออกไซด์ | R_s (ohms) | C (μF) | R_{ct} (ohms) |
|---------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| 80 nm | 124.6 | 13.05 | 3587 |
| 170 nm | 61.79 | 19.95 | 3398 |
| 240 nm | 88.17 | 22.27 | 2333 |
| 450 nm | 83.11 | 40.27 | 3313 |



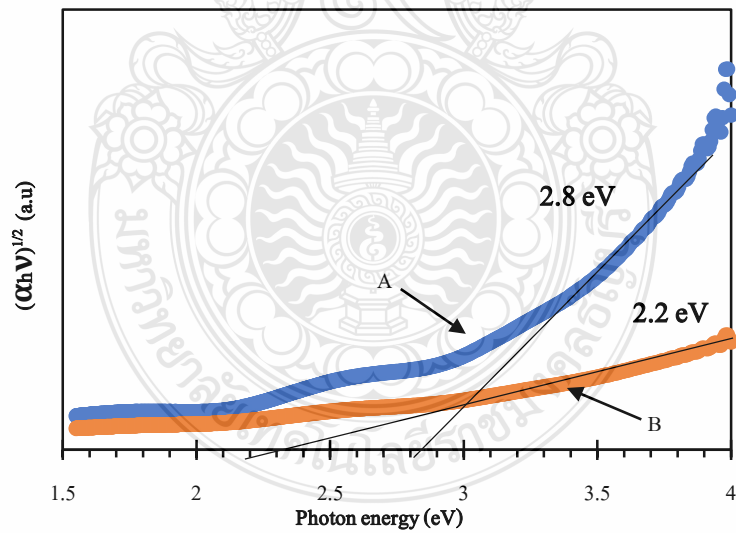
รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการส่งผ่านของอิเล็กตรอนของ
 ขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ dense/BiVO₄ และ ความหนาของชั้น WO₃

4.1.4 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของขั้วไฟฟ้า

สมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า ITO/WO₃ dense/BiVO₄ ที่เตรียมได้พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ดีดังรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นผลการทดลองที่มีความสอดคล้องกับสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเนื่องจาก การให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอน (e⁻) จากแถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) บริเวณแถบวาเลนซ์จึงถูกเหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่าง (hole; h⁺) ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ และเมื่อคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band gap energy; Eg) จาก Tauc's equation [37] ของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้างกล่าวพบว่า ค่า Eg ของ WO₃ บนขั้วไฟฟ้าหลังจากการเผา นั้นมีค่าเท่ากับ 2.8 eV [38] และ 2.2 eV ซึ่งเป็นค่า Eg ของ BiVO₄ [39] โดยค่าดังกล่าวสามารถหาได้จากการลากเส้นความชันของกราฟและตัดผ่านแกน X ซึ่งเป็นแกนของค่าพลังงานแถบดังรูปที่ 4.10



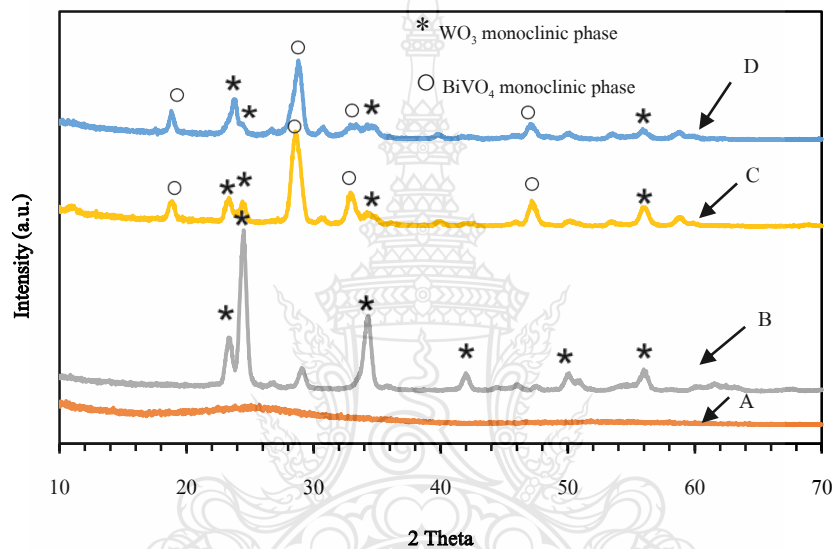
รูปที่ 4.9 กราฟค่าการดูดกลืนของ (A) ITO/WO₃ กับ (B) ITO/WO₃/BiVO₄ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500°C



รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของ (A) ITO/WO₃ และ (B) ITO/WO₃/BiVO₄ หลังการเผาอุณหภูมิ 500°C

4.1.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า

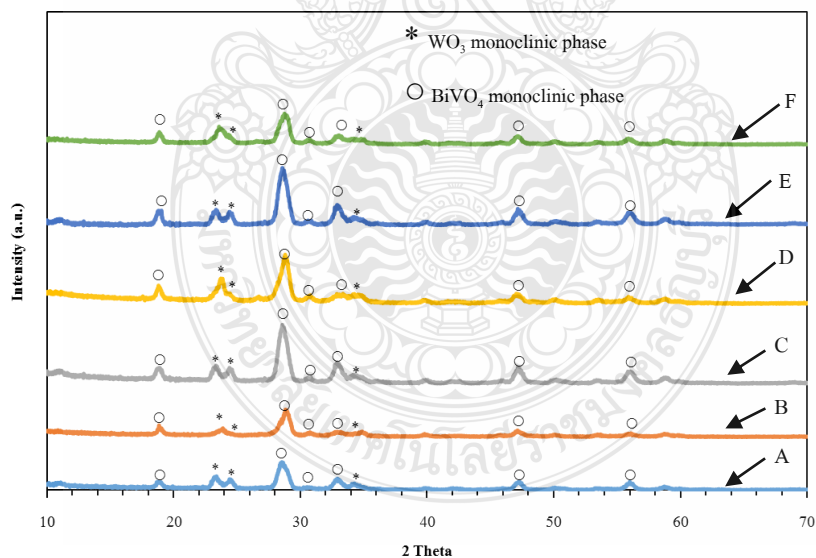
จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสมบัติความเป็นผลึกของสารกึ่งตัวนำมีผลต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติก โดยสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ที่มีสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ดีจะต้องมีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic [40,41] และผลจากการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ทั้งรูปแบบฟิล์มบางและรูปแบบแท่งนาโนพบว่า ทั้งสองรูปแบบแสดงโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 450°C ดังแสดงในรูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงให้เห็นอุณหภูมิมีผลต่อสมบัติโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 4.11 กราฟ XRD ของ (A) WO_3 ก่อนเผา, (B) WO_3 หลังเผาที่ 500°C , (C) WO_3 dense/ BiVO_4 หลังเผาที่ 500°C และ (D) WO_3 NRs/ BiVO_4 หลังเผาที่ 500°C ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ในรูปแบบของฟิล์มบางหนาแน่นและแท่งนาโนพบว่าทั้งสองมีความเป็นผลึกแบบ monoclinic ที่ตำแหน่งเดียวกันทั้งคู่ซึ่งแสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม WO_3 แบบฟิล์มบางหนาแน่นแสดงให้เห็นถึงความชัดเจนของลักษณะพีคที่มากกว่า และ BiVO_4 ที่กระจายตัวบนฟิล์มบางหนาแน่น WO_3 ก็ยังแสดงให้เห็นลักษณะของ XRD พีคที่ชัดเจนมากกว่า WO_3 แบบแท่งนาโนเช่นเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับค่าคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่กล่าวมาแล้วข้างต้นจากรูปที่ 4.10 แสดงความเป็นผลึกของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ที่เผาตั้งแต่อุณหภูมิ 450°C ถึง 550°C โดยทั้งหมดแสดงให้เห็นถึงความเป็นโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผา 450°C ของ WO_3 แบบฟิล์มบางหนาแน่นที่ควบคู่กับ BiVO_4 นั้นแสดงความชัดเจนของ XRD พีคมากกว่า WO_3 แบบแท่งนาโนที่ควบคู่กับ BiVO_4 แต่กลับให้คุณสมบัติความเป็นโฟโตคะ

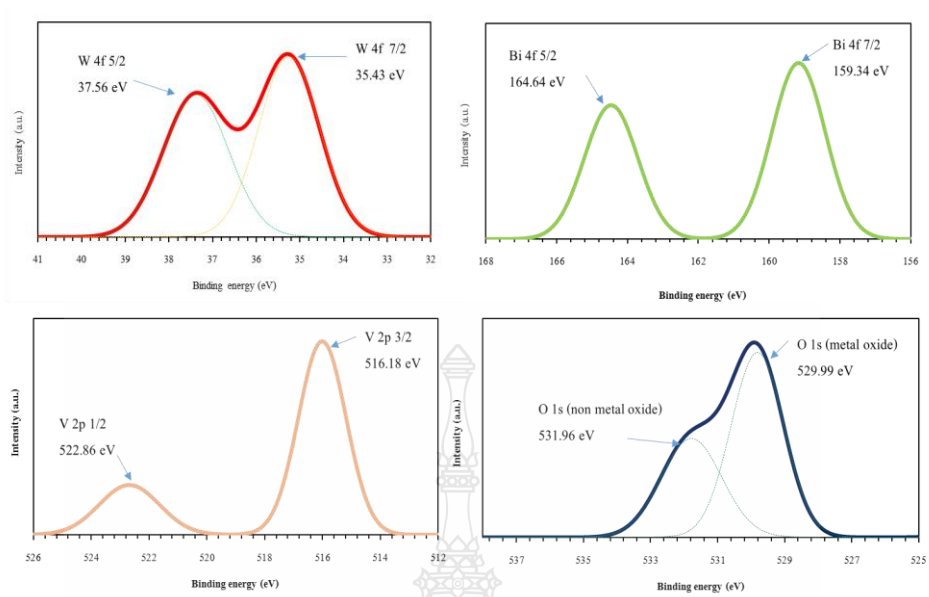
ตะไลติกที่ต่ำกว่า คาดว่าอาจเนื่องมาจากผลของลักษณะพื้นผิวที่ยังคงมีความเป็นรูพรุนสูงของ WO_3 แบบแท่งนาโนที่อุณหภูมิ 450°C จึงสามารถเกิดการเกาะติดของสารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีกว่า และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารในระบบได้ง่ายจึงทำให้ อุณหภูมิที่ 450°C WO_3 แบบแท่งนาโนที่ควบคู่กับ BiVO_4 ให้แสดงคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ดีกว่า WO_3 แบบฟิล์มบางหนาแน่นควบคู่กับ BiVO_4 แต่อย่างไรก็ตามจะเกิดผลดังกล่าวเฉพาะที่อุณหภูมิที่ 450°C เท่านั้น ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าว WO_3 แบบแท่งนาโนยังคงสภาพความเป็นแท่งนาโนอยู่ คุณสมบัติดังกล่าวจะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ตั้งแต่ 500°C เป็นต้นไป พบว่า WO_3 แบบฟิล์มบางหนาแน่นควบคู่กับ BiVO_4 ให้ผลของสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ดีกว่า WO_3 แบบแท่งนาโนควบคู่กับ BiVO_4 เนื่องจาก ที่อุณหภูมิที่สูงมากส่งผลให้ลักษณะของแท่งนาโน WO_3 หลอมรวมกันซึ่งส่งผลต่อลักษณะความเป็นรูพรุนที่น้อยลง ซึ่งสามารถอธิบายควบคู่กับการเกิดโครงสร้างผลึกที่ชัดเจนของทั้ง WO_3 แบบฟิล์มหนาแน่น และ BiVO_4 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500°C ขึ้นไปได้ว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความเป็นโครงสร้างผลึกจะชัดเจนขึ้นทำให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ช่วยลดผลของการเกิด recombination effect ทำให้ WO_3 แบบฟิล์มหนาแน่นควบคู่กับ BiVO_4 ให้สมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีกว่า WO_3 แบบแท่งนาโนควบคู่กับ BiVO_4



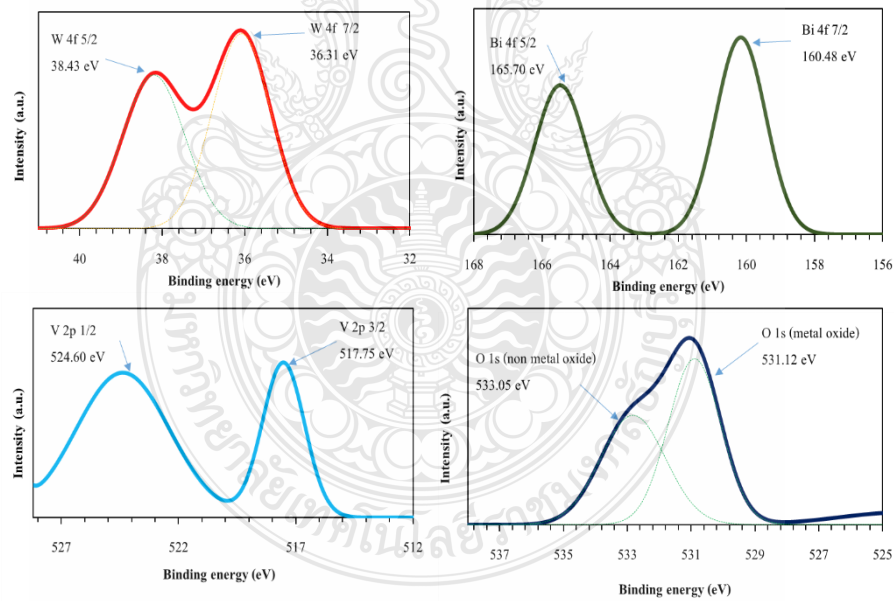
รูปที่ 4.12 กราฟ XRD ของ (A) WO_3 dense/ BiVO_4 เผาที่ 450°C , (B) WO_3 NRs/ BiVO_4 เผาที่ 450°C , (C) WO_3 dense/ BiVO_4 เผาที่ 500°C , (D) WO_3 NRs/ BiVO_4 เผาที่ 500°C , (E) WO_3 dense/ BiVO_4 เผาที่ 550°C และ (F) WO_3 NRs/ BiVO_4 เผาที่ 550°C ตามลำดับ

4.1.6 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า

ทำการศึกษาขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์ทั้งรูปแบบฟิล์มบางหนาแน่นและรูปแบบแท่งนาโน ที่อุณหภูมิการเผา 450°C เนื่องจากทั้งสแตนออกไซด์รูปแบบแท่งนาโนที่เผาอุณหภูมิดังกล่าวนี้ ยังไม่เกิดการหลอมรวมตัว (melting) กัน จึงนำมาศึกษาหาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของธาตุทั้งสองรูปแบบเพื่อยืนยันชนิดของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้า จากรูปที่ 4.13 และ 4.14 เป็น XPS spectra ของขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มหนาแน่นและแบบแท่งนาโน พบว่าทั้งสองขั้วไฟฟ้ามีพีค 2 ชนิดของ W $4f_{7/2}$ ที่ 35.4 eV และ W $4f_{5/2}$ ที่ 37.5 eV ของทั้งสแตนออกไซด์ฟิล์มหนาแน่นและ W $4f_{7/2}$ ที่ 36.3 eV และ W $4f_{5/2}$ ที่ 38.4 eV ของทั้งสแตนออกไซด์แท่งนาโน ซึ่งทั้งสองตัวอย่างนี้คือ W^{6+} [42] จากนั้นพบพีค Bi $4f_{7/2}$ ที่ 159.3 eV และ Bi $4f_{5/2}$ ที่ 164.6 eV บนตัวอย่างทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มหนาแน่น และ Bi $4f_{7/2}$ ที่ 160.4 eV และ Bi $4f_{5/2}$ ที่ 165.7 eV บนตัวอย่างทั้งสแตนออกไซด์แบบแท่งนาโน ซึ่งทั้งสองตัวอย่างนี้คือ Bi^{3+} [43] จากนั้นพบพีค V $2p_{3/2}$ ที่ 516.1 eV และ V $2p_{1/2}$ ที่ 522.8 eV บนตัวอย่างทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มหนาแน่น และพบพีค V $2p_{3/2}$ ที่ 517.7 eV และ V $2p_{1/2}$ ที่ 524.6 eV บนตัวอย่างทั้งสแตนออกไซด์แบบแท่งนาโน ซึ่งทั้งสองตัวอย่างนี้คือ V^{5+} [43] และทั้งสองตัวอย่างนี้ยังพบพีคของ O 1s ที่ 529.9 eV ที่ตัวอย่างทั้งสแตนออกไซด์ฟิล์มบางหนาแน่น และพีคที่ 531.1 eV ที่ตัวอย่างทั้งสแตนออกไซด์แบบแท่งนาโน ซึ่งทั้งสองชนิดนี้หมายถึง O ที่มีพันธะกับโลหะ [44] นั้นหมายความว่า บนตัวอย่างทั้งสองตัวอย่างที่ตรวจวัดนั้นมีสารกึ่งตัวนำทั้งสแตนออกไซด์และบิสมาทวานาเดียมอยู่บนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทั้งคู่



รูปที่ 4.13 XPS spectra ของขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์ฟิล์มบางหนาแน่นและบิสมีทวานาเดต เผาที่อุณหภูมิ 450°C



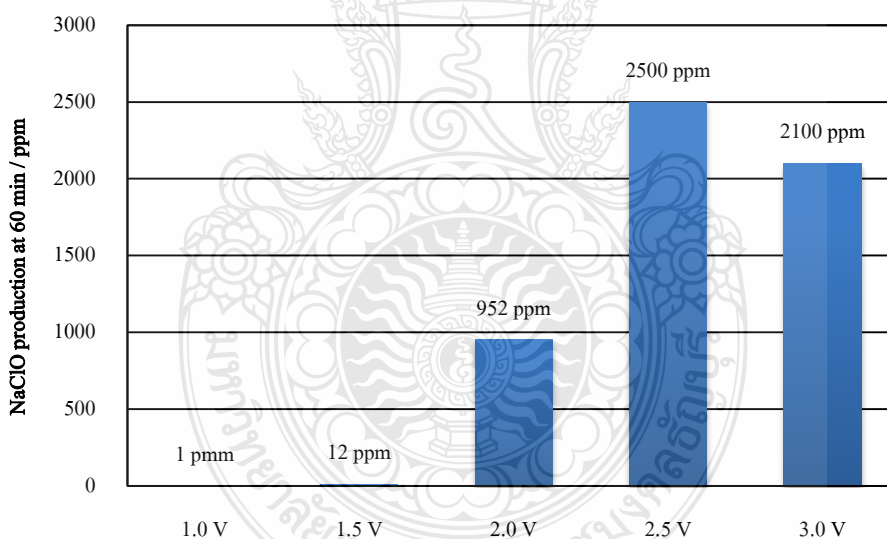
รูปที่ 4.14 XPS spectra ของขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แท่งนาโนและบิสมีทวานาเดต เผาที่อุณหภูมิ 450°C

4.2 ผลการศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์

ในการศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ แบบดั้งเดิมที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง [28] แล้วนำสภาวะที่ดีที่สุด (optimum condition) มาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้ขึ้นด้วยวิธีการสปีดเตอร์ริง WO₃ ตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยการพิจารณาที่ประสิทธิภาพในการผลิต โซเดียมไฮโปคลอไรท์ ดังมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการผลิต โซเดียมไฮโปคลอไรท์

นำขั้วไฟฟ้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง มาศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบตั้งแต่ 1.0 V ถึง 3.0 V (vs. Ag/AgCl) แล้วติดตามค่าความเข้มข้นโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ จะเพิ่มมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V (vs. Ag/AgCl) และจะเริ่มลดลงที่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 3.0 V (vs. Ag/AgCl) ดังรูปที่ 4.15

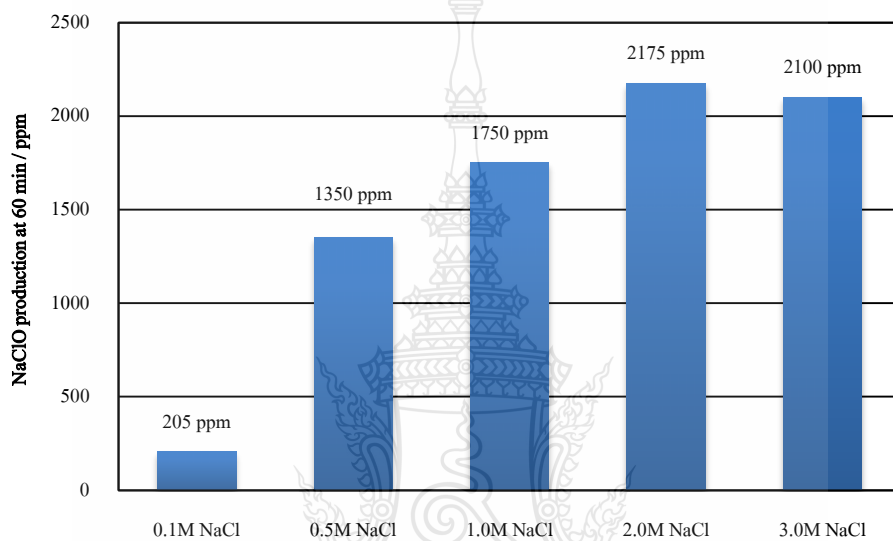


รูปที่ 4.15 ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้ามีผลโดยตรงกับการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นจะเกิดสภาวะการแข่งกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) กับน้ำภายในระบบ ดังนั้นค่าไฟฟ้าที่ดีที่สุดในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ของระบบดังกล่าวนี้คือ 2.5 V (vs. Ag/AgCl)

4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อประสิทธิภาพในการผลิต โซเดียมไฮโปคลอไรท์

ได้ศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ ตั้งแต่ 0.1 ถึง 3.0 M โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V (vs. Ag/AgCl) แล้วติดตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่เวลา 60 นาที ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.16

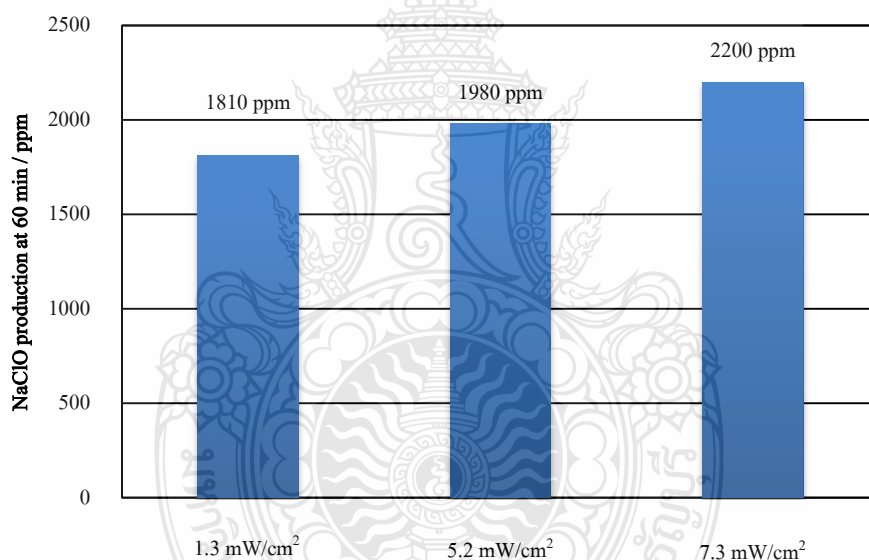


รูปที่ 4.16 ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์จะแปรผันตรงกับปริมาณโซเดียมคลอไรด์ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น แต่อย่างไรก็ตามจะมีค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมระดับหนึ่งคือ 2.0 M ซึ่งเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากกว่านี้ก็ไม่ได้ทำให้ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากความอิ่มตัวของสารละลายในการทำปฏิกิริยาบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นที่ 3.0 M มีการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ลดลงแบบไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับความเข้มข้นที่ 2.0 M ดังนั้นจึงเลือกใช้งานที่ความเข้มข้นดังกล่าวในการศึกษาหาสภาวะต่อไป

4.2.3 ผลของความเข้มแสงต่อประสิทธิภาพในการผลิต โซเดียมไฮโปคลอไรท์

จากการศึกษาผลของความเข้มแสงด้วยการแปรเปลี่ยนกำลังไฟของหลอดไฟที่ใช้เป็นต้นกำเนิดแสง ที่ 11 วัตต์, 20 วัตต์ และ 24 วัตต์ตามลำดับ โดยใช้สภาวะที่ศึกษาที่ความต่างศักย์ 2.5 V (vs. Ag/Ag/Cl) และความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ 2.0 M ทำการทดลองโดยใช้หลอดไฟ Light emitting diode (LED) ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible region) มีความยาวคลื่นที่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร และทำการวัดความเข้มแสงที่กัลังไฟต่าง ๆ พบว่ามีค่าความเข้มแสงเท่ากับ 1.3 mW/cm² (11W), 5.2 mW/cm² (20W) และ 7.3 mW/cm² (24W) ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มแสง 7.3 mW/cm² (24W) สามารถกระตุ้นสารกึ่งตัวนำบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้ทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ไอออนในสารละลายขนาด 50 มิลลิลิตร และขั้วไฟฟ้าขนาด 4 cm² ให้กลายเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้ดีที่สุดดังรูปที่ 4.17

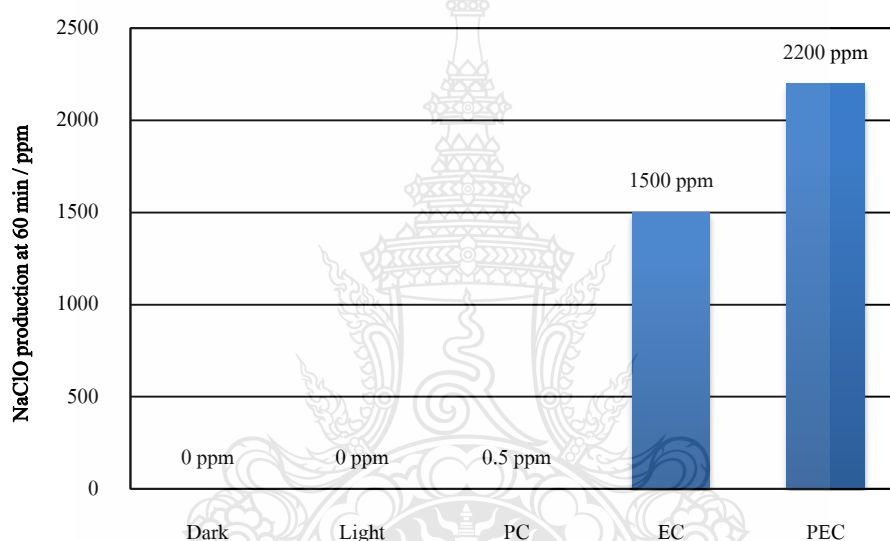


รูปที่ 4.17 ปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ความเข้มแสงต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์แปรผันตรงกับความเข้มแสงที่กระตุ้นสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการของสารกึ่งตัวนำที่ถูกเร่งด้วยแสง (Photocatalytic activity) คือเมื่อมีความเข้มแสงมากจะกระตุ้นให้เกิดช่องว่าง (hole; h⁺) จำนวนมากที่แถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ ทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากขึ้น

4.2.4 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์

หลังจากการหาสถานะที่เหมาะสมในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์แล้ว ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทั้ง 5 ชนิด ได้แก่ สถานะที่มืด (Dark), สถานะที่ให้แสง (Light), สถานะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยแสงเพียงอย่างเดียว (Photocatalytic; PC), สถานะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว (Electrocatalytic; EC) และ สถานะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยศักย์และแสง (Photoelectrocatalytic; PEC) ดังรูปที่ 4.18

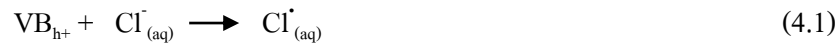


รูปที่ 4.18 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์

จากรูปที่ 4.18 จะเห็นได้ว่าการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ในสถานะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยศักย์และแสงนั้นสามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้ปริมาณมากที่สุด เนื่องจากการกระตุ้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่มีสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ทำให้แถบวาเลนซ์เหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวก ซึ่งสามารถออกซิไดซ์คลอไรด์ไอออนในสารละลายให้กลายเป็นไฮโปคลอไรท์ไอออนแล้วรวมตัวกับโซเดียมไอออนในสารละลายกลายเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรท์

โดยกระบวนการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ผ่านกระบวนการ PEC นั้นสามารถอธิบายได้ดังนี้ [45-48] เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงจะทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) ถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ที่แถบวาเลนซ์

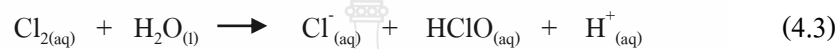
จึงเกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวกซึ่งสามารถออกซิไดซ์คลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ให้กลายเป็นอนุมูลอิสระคลอไรด์ (Cl[•]) ดังสมการ



ซึ่งเมื่ออนุมูลอิสระคลอไรด์มีจำนวนมากขึ้นจึงเกิดการรวมตัวกันเองกลายเป็นคลอรีนในระบบ



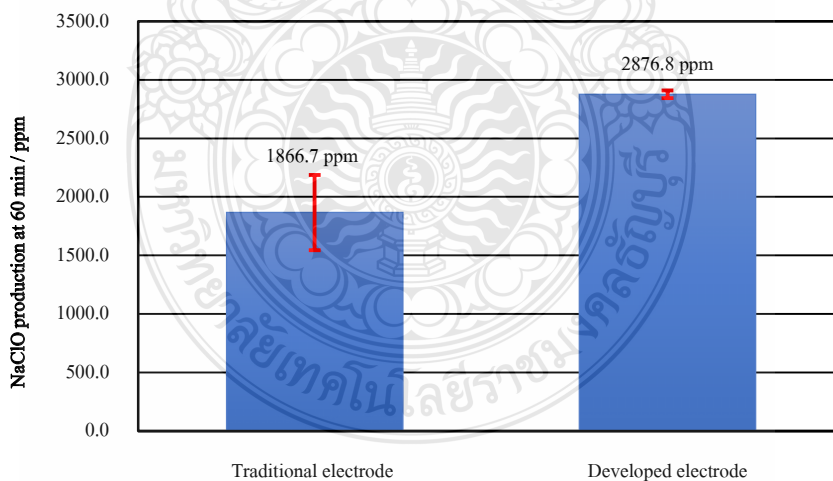
คลอรีนในระบบนี้จะรวมตัวกับน้ำและเกิดเป็นไฮโปคลอไรต์



และไฮโปคลอไรต์ที่ได้นี้จะรวมกับโซเดียมไอออน (Na⁺) ในระบบจนกลายเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรต์



4.2.5 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วย ขั้วไฟฟ้ดั่งเดิมและขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น



รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยขั้วไฟฟ้ดั่งเดิม (Traditional electrode) และขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (Developed electrode)

ได้ทำการเปรียบเทียบปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่ตรึงด้วยดั้งเดิมคือแบบหมุนเหวี่ยงกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น FTO/WO₃/BiVO₄ คือ การตรึง WO₃ ด้วยวิธีสปีดเทอริง พบว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้มากกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมในสภาวะเดียวกัน โดยทำการทดลองในแต่ละขั้วไฟฟ้า 3 ครั้ง ดังรูปที่ 4.19 ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นนั้นมีความสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม จึงทำให้อัตราการออกซิไดซ์คลอไรด์ไอออนให้กลายเป็นไฮโปคลอไรท์ไอออน เพื่อรวมตัวกับโซเดียมไอออนในระบบจนกลายเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรท์นั้นเพิ่มขึ้นทำให้สามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้มากกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม

จากรูปที่ 4.19 แสดงค่าเฉลี่ยของการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ 3 ครั้งของแต่ละขั้วไฟฟ้า พบว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมมีแถบความไม่แน่นอนของข้อมูล (Error bar) กว้างกว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น เนื่องจากในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ในครั้งที่ 2 และ 3 ของขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมนั้นมีการลดลงเพราะผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดการสึกกร่อน ซึ่งต่างกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นที่มีแถบความไม่แน่นอนของข้อมูลที่แคบเนื่องจากในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ในครั้งที่ 2 และ 3 ไม่ได้แตกต่างกันมากเท่าไร ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นจึงสามารถใช้ซ้ำได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม ซึ่งเป็นผลมาจากการใช้เทคนิคสปีดเทอริงทำให้ขั้วไฟฟ้าสามารถติดทนได้มากกว่าและมีความสามารถในการการตรึงฟิล์มได้อย่างสม่ำเสมอว่าการใช้เทคนิคหมุนเหวี่ยง แสดงถึงความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยวิธีสปีดเทอริงที่ดีกว่า จึงส่งผลให้ผลการทดลองมีการเบี่ยงเบนที่น้อยกว่า ซึ่งเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีสมบัติที่ดีกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม ทั้งด้านประสิทธิภาพและความเสถียรของขั้วไฟฟ้า

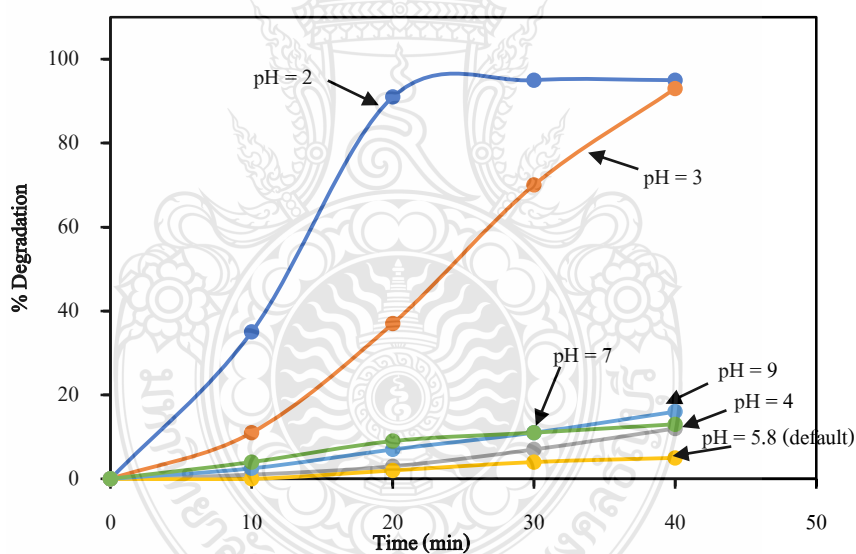
ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้ประมาณ 3,000 ppm ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการผลิตและใช้ในทันที (On-site generator) สามารถนำไปใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมเกี่ยวกับอาหาร เช่น การกำจัดเชื้อแบคทีเรีย *Escherichia coli* หรือ *E.coli* ซึ่งเป็นเชื้อโรคที่ก่อให้เกิดอาการอุจจาระร่วงฉับพลัน แบคทีเรีย *Salmonella spp.* ซึ่งเป็นเชื้อโรคที่ก่อให้เกิดการติดเชื้อเกิดโรคลำไส้อักเสบ และแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* ซึ่งเป็นเชื้อโรคที่ก่อให้เกิดอาการอาหารเป็นพิษฉับพลัน โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าทำการกำจัดเชื้อโรสดังกล่าวบนผักกะหล่ำปลีด้วยสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรท์ ซึ่งใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่ 100 ppm ในการกำจัด *Salmonella spp.* และ *Staphylococcus aureus* และใช้ 500 ppm ในการกำจัด *E.coli* [49]

4.3 ผลการศึกษาการกำจัดสารเคมีสีข้อม

ในการศึกษาการกำจัดสารเคมีสีข้อมได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ แบบดั้งเดิมที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง [28] แล้วนำสภาวะที่ดีที่สุด (optimum condition) มาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้ขึ้นด้วยวิธีการสปีดเตอร์ริง WO₃ โดยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อมซึ่งงานวิจัยนี้ได้เลือกตัวแทนสีข้อม โรดามินบีในการศึกษา โดยติดตามการลดลงของสีข้อมด้วยเทคนิค UV/Vis spectroscopy และได้ผลการศึกษาดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.3.1 ผลการศึกษาค่า pH ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม

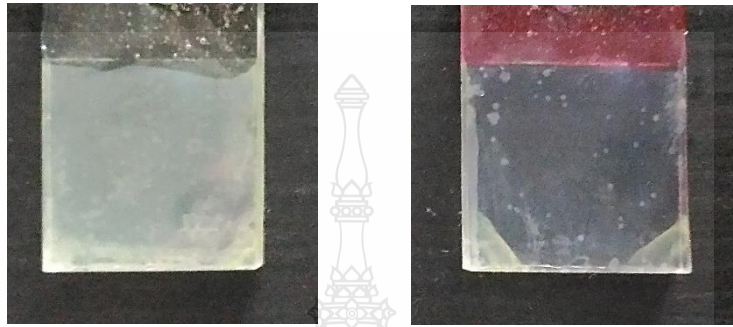
จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดโรดามินบีที่ความเข้มข้น 5 ppm โดยใช้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) โดยการแปรเปลี่ยนค่า pH ในช่วง 2 - 9 แล้วติดตามการลดลงของสีข้อม ในสารละลาย 0.5 M โซเดียมซัลเฟต ให้แสงที่ความเข้ม 24 W ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ของค่าการกำจัด โรดามินบีที่ pH ต่าง ๆ กับเวลาที่ใช้

จากรูปที่ 4.20 ยังมีความเป็นกรดมากอัตราการกำจัดยังมีมากขึ้นเช่นกันเนื่องจากการปรับค่า pH ทางกรดจะเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของโรดามินบีเป็นรูปทางบวก (Cationic form) [50,51] และที่สภาวะกรดของสารละลายจะส่งผลให้ผิวหน้าของ BiVO₄ มีประจุบวกมาก จึงสามารถเหนี่ยวนำสารละลายโรดามินบีให้เข้าใกล้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มากจึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น [52] ทำ

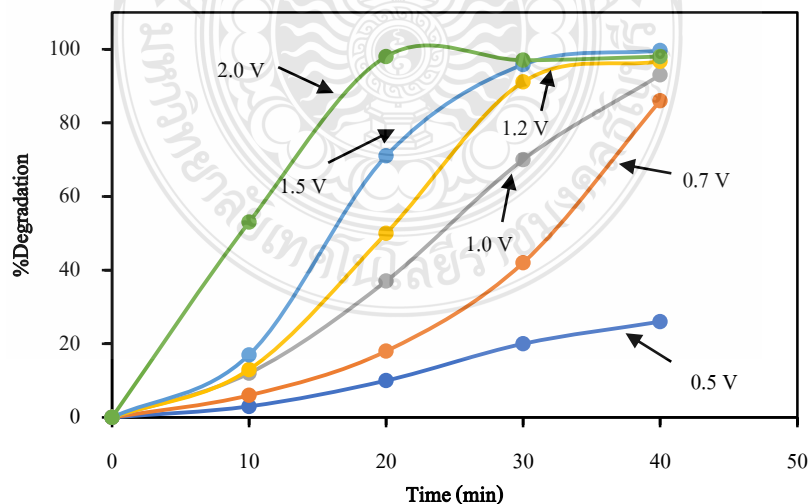
ให้ถูกกำจัดได้รวดเร็วและเข้าสู่ในช่วงสมดุลตั้งแต่ 20 นาทีแรก จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดโรดามินบีมากที่สุด ถึงแม้ที่ pH 2 จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดมากที่สุด แต่ขั้วไฟฟ้ามีการเสื่อมสภาพหลังจากการใช้งาน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากการหลุดลอกของผิวหน้าขั้วไฟฟ้าดังรูปที่ 4.21 ดังนั้นจึงเลือกที่สภาวะ pH 3 ในการหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป



รูปที่ 4.21 ขั้วไฟฟ้าก่อนการกำจัดโรดามินบี (ซ้าย) และขั้วไฟฟ้าหลังการกำจัดโรดามินบีที่ pH = 2 (ขวา)

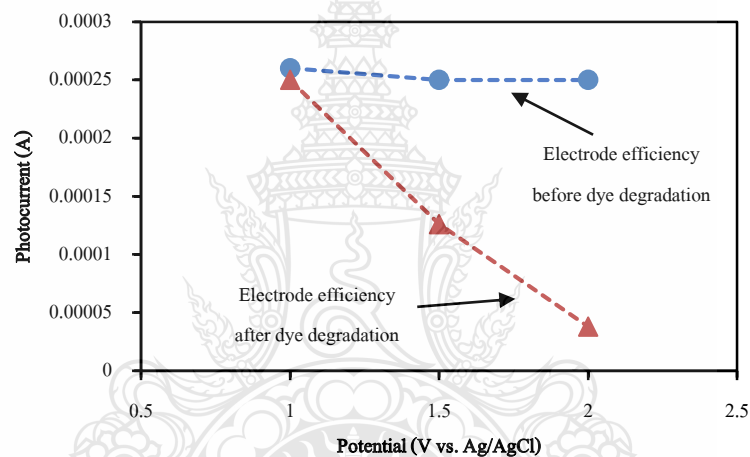
4.3.2 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม

หลังจากได้สภาวะที่ pH 3 จึงนำมาใช้ในระบบ โดยศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.5 ถึง 2.0 V (vs. Ag/AgCl) ในสารละลาย 0.5 M โซเดียมซัลเฟต ให้แสงที่ความเข้ม 24 W พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้ายิ่งสูงมาก ยิ่งทำให้เกิดการกำจัดโรดามินบีมากดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ของค่าการกำจัดโรดามินบีที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กับเวลาที่ใช้

เมื่อทำการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น อัตราการกำจัดโรดามินบีก็เพิ่มมากขึ้นเช่นกันเนื่องจากการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้กับระบบช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้อย่างรวดเร็วทำให้ผิวขั้วไฟฟ้าเกิดช่องว่างที่สามารถกับปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโรดามินบีได้ง่าย [53] แต่ยิ่งเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงยิ่งทำให้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเสื่อมสภาพ โดยผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะเริ่มเสื่อมสภาพตั้งแต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.2 V (vs. Ag/AgCl) ซึ่งขั้วไฟฟ้านั้นจะมีสภาพเหมือนรูปที่ 4.21 จึงนำขั้วไฟฟ้าไปศึกษาค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ เพื่อดูประสิทธิภาพหลังกำจัดโรดามินบีดังรูปที่ 4.23 ที่ความต่างศักย์ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) เริ่มมีการลดลงของค่ากระแสแต่ไม่มาก เนื่องจากการหลุดร่อนของผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นจึงเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) เป็นค่าที่เหมาะสมในการใช้งานในระบบต่อไป

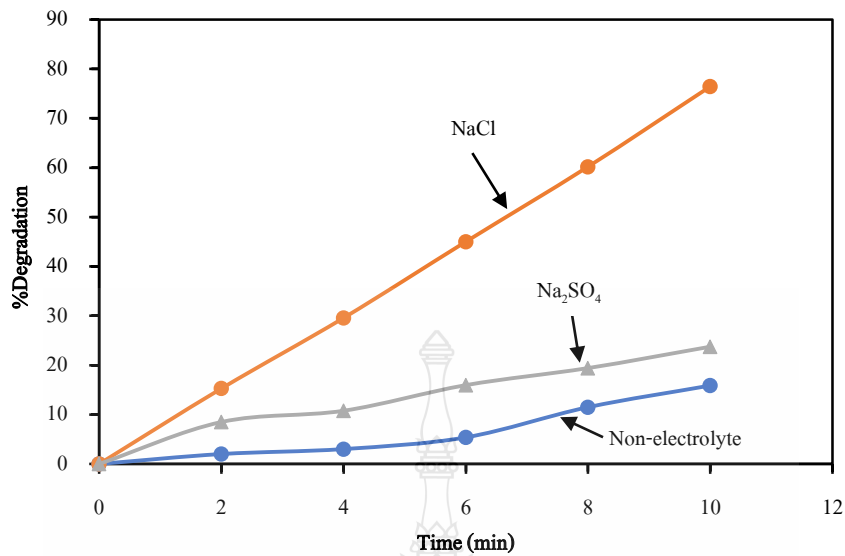


รูปที่ 4.23 แสดงค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้าก่อนการกำจัดโรดามินบี และหลังการกำจัดโรดามินบีที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ

4.3.3 ผลการศึกษาการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสี

ย้อม

จากการศึกษาผลของการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ 0.5 M สารละลายโซเดียมซัลเฟต 0.5 M และ ไม่มีการเติมอิเล็กโทรไลต์ในระบบด้วยค่า pH = 3 ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) และให้แสงที่มีความเข้ม 24 W เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดโรดามินบี ได้ผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.24

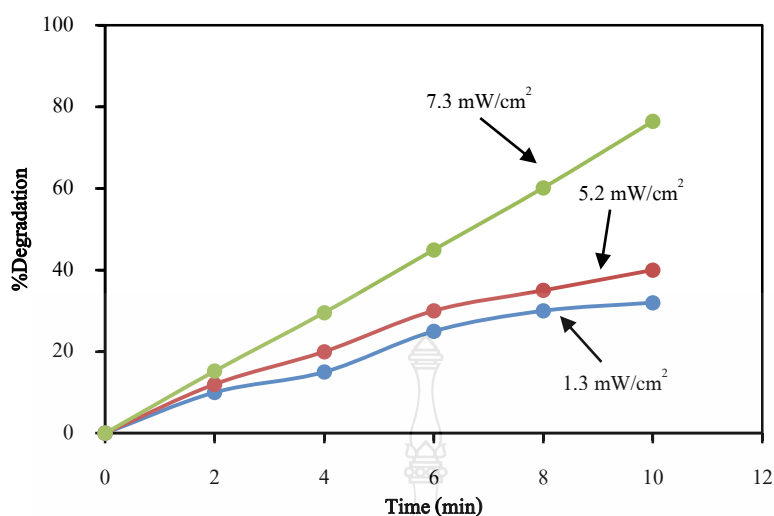


รูปที่ 4.24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของสถานะที่มีอิเล็กโทรไลต์ (Na_2SO_4 กับ NaCl) และไม่มีอิเล็กโทรไลต์ กับเวลาที่ใช้

การเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้มีประสิทธิภาพการกำจัดโรดามินบีเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์สามารถลดความต้านทานของสารละลายบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า [54] ทำให้โรดามินบีสามารถเคลื่อนเข้าหาบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่าการไม่เติมอิเล็กโทรไลต์ แต่โซเดียมคลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่ช่วยกำจัดโรดามินบีได้มากกว่าโซเดียมซัลเฟตเนื่องจากคลอไรด์ไอออน (Cl^-) สามารถเข้าไปจับกับช่องว่างที่มีประจุบวก ทำให้เกิดอนุมูลอิสระคลอไรด์และอนุมูลอิสระคลอรีน (Cl^\cdot และ Cl_2^\cdot) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ Azo dye ในสีย้อมได้ [55] จึงเลือกใช้โซเดียมคลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ในการศึกษาต่อไป

4.3.4 ผลการศึกษาความเข้มแสงต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีย้อม

การศึกษากำจัดโรดามินบีที่ความเข้มแสงที่ 11 วัตต์, 20 วัตต์ และ 24 วัตต์ ตามลำดับ ทำการทดลองโดยใช้หลอดไฟ Light emitting diode (LED) ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible region) มีความยาวคลื่นที่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร และทำการวัดความเข้มแสงที่กำลังไฟต่าง ๆ พบว่ามีค่าความเข้มแสงเท่ากับ 1.3 mW/cm^2 (11W), 5.2 mW/cm^2 (20W) และ 7.3 mW/cm^2 (24W) ในสถานะสารละลาย pH = 3 ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) ตามลำดับได้ผลการศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.25

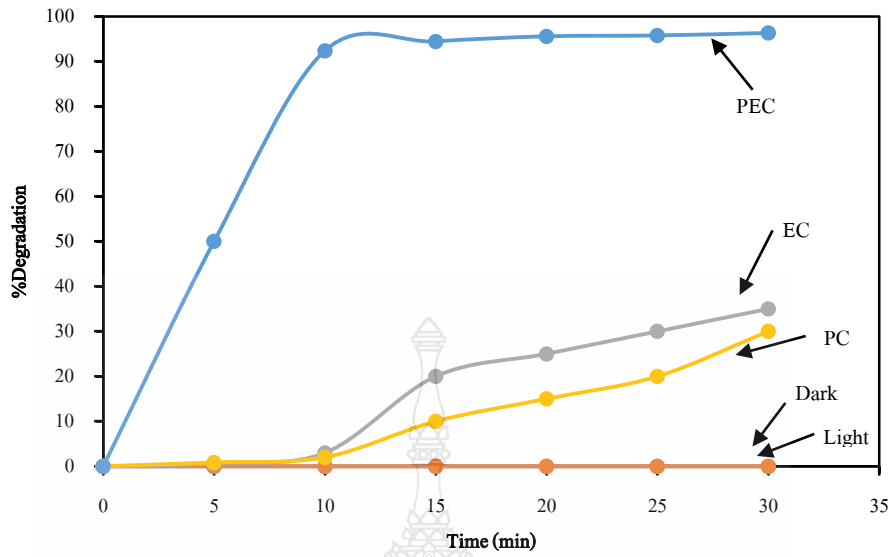


รูปที่ 4.25 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของความเข้มแสงกับเวลาที่ใช้

จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกำจัดโรดามินบีแปรผันตรงกับความเข้มแสงที่กระตุ้นสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งสอดคล้องกับหลักการทำงานของสารกึ่งตัวนำที่ถูกเร่งด้วยแสง (Photocatalytic activity) คือเมื่อมีความเข้มแสงมากจะกระตุ้นให้เกิดช่องว่าง (hole; h^+) จำนวนมากที่แถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ ทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากขึ้น

4.3.5 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารเคมีสีข้อม

หลังจากการหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดโรดามินบีคือ สารละลายที่ pH = 3 ความต่างศักย์ไฟฟ้า 1.0 V (vs. Ag/AgCl) ในสารละลาย 0.5 M ของโซเดียมคลอไรด์ และความเข้มแสงที่ 7.3 mW/cm² (24W) จึงทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทั้ง 5 ชนิด ได้แก่ สภาวะที่มืด (Dark), สภาวะที่ให้แสง (Light), สภาวะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยแสงเพียงอย่างเดียว (Photocatalysis; PC), สภาวะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว (Electrocatalysis; EC) และ สภาวะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยศักย์และแสง (Photoelectrocatalysis; PEC) ดังรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีด้วยกลไกต่าง ๆ กับเวลาที่ใช้

จากรูปที่ 4.26 จะเห็นได้ว่าการกำจัดโรดามินบีในสถานะที่ขั้วไฟฟ้าถูกเร่งด้วยศักย์และแสงนั้นสามารถกำจัดได้อัตราสูงสุดที่สุด เนื่องจากการกระตุ้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่มีสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ทำให้แถบวาเลนซ์เหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวกซึ่งสามารถกำจัดโรดามินบีด้วยการออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

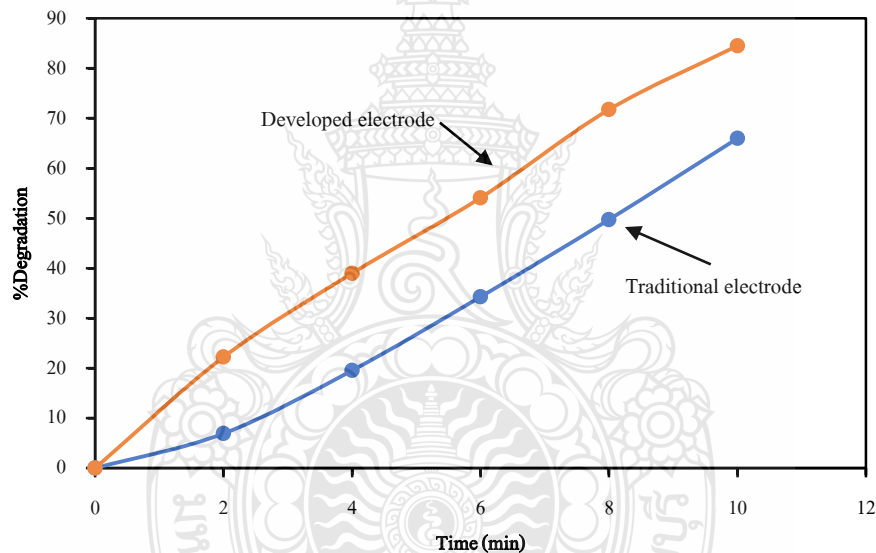
โดยการกำจัดโรดามินบีผ่านกระบวนการ PEC นั้นสามารถอธิบายได้ด้วยสมการดังต่อไปนี้ [53,56] โดยเมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงจะทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) ถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ที่แถบวาเลนซ์จึงเกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวกซึ่งสามารถออกซิไดซ์โรดามินบีได้โดยตรงทำให้โรดามินบีเสียหาย (สมการ 4.5) และอีกทางหนึ่งคือออกซิไดซ์น้ำจนกลายเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (OH[•]) (สมการ 4.6) ซึ่งสามารถดึงอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโรดามินบีจนเสียหายและกลายเป็นสารตัวกลาง (Intermediate) และกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และ แอมเนียมไอออน (NH₄⁺) ในที่สุด (สมการ 4.7)





4.3.6 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารเคมีสีย้อมด้วยไฟฟ้าดั้งเดิมและขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น และระยะเวลาที่ดีที่สุดในการกำจัดสารเคมีสีย้อม

เมื่อทำการเปรียบเทียบอัตราการกำจัดโรดามินบีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถกำจัด โรดามินบีได้มากกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมในสถานะเดียวกัน ดังรูปที่ 4.27 ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นนั้นมีความสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม จึงทำให้อัตราการออกซิไดซ์โรดามินบีในสารละลายนั้นเพิ่มขึ้นทำให้สามารถกำจัดโรดามินบีได้มากกว่าขั้วไฟฟ้าดั้งเดิม

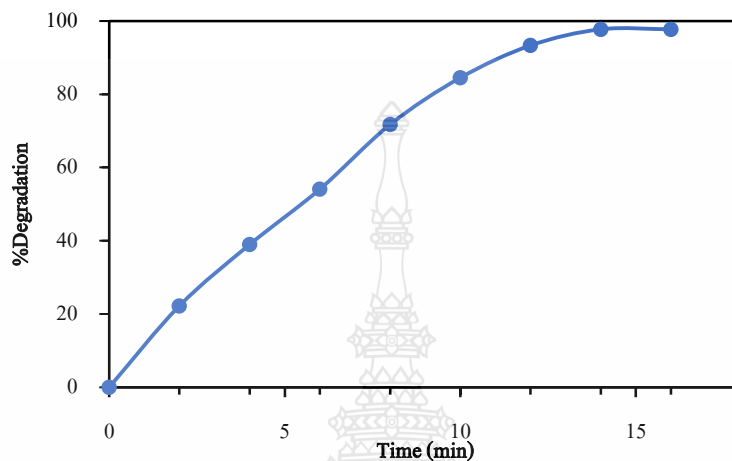


รูปที่ 4.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของขั้วไฟฟ้าดั้งเดิมและขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น กับเวลาที่ใช้

จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาศึกษาเวลาในการกำจัดโรดามินบีที่ดีที่สุดพร้อมหาอัตราการกำจัดในเชิงเคมีฟิสิกส์โดยใช้สมการ [57]

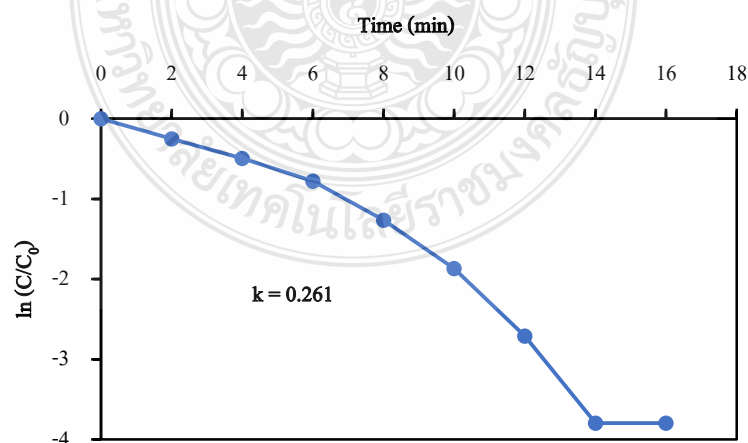
$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (4.8)$$

โดย k คือ อัตราค่าคงที่แบบเทียม (Pseudo – first order rate constant) ของการกำจัดโรดามินบี t คือ ระยะเวลาในการกำจัดโรดามินบี C_0 คือความเข้มข้นของโรดามินบีเริ่มต้นก่อนการกำจัด C คือความเข้มข้นของโรดามินบีที่เวลาใด ๆ



รูปที่ 4.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกำจัดโรดามินบีของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น กับเวลาที่เหมาะสม

จากรูปที่ 4.27 เวลาที่ 14 นาที นั้นสามารถกำจัดโรดามินบีได้ถึง 97% และเมื่อใช้เวลาไปที่ 16 นาทีการกำจัดโรดามินบีนั้นมีความคงที่ จึงหยุดการทดสอบและสามารถบอกได้ว่าเวลาที่เหมาะสมในการกำจัดโรดามินบีอยู่ที่ 14 นาที



รูปที่ 4.29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกลศาสตร์การกำจัดโรดามินบี

จากรูปที่ 4.28 อัตราการกำจัดของโรดามินบีสามารถคำนวณได้จากความชันของสมการเส้นตรงซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.261 min^{-1} เมื่อค่า k มีค่ามากสามารถบอกได้ว่ามีอัตราการกำจัดที่รวดเร็ว รูปที่ 4.29 แสดงให้เห็นถึงโรดามินบีก่อนการกำจัดและ โรดามินบีหลังจากกำจัดด้วยขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น



รูปที่ 4.30 โรดามินบีก่อนการกำจัด (ซ้าย) และ โรดามินบีหลังการกำจัด (ขวา)

จากการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ถูกพัฒนาขึ้นทั้งการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์และการกำจัดโรดามินบี พบว่ามีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นจากการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้กับระบบดังกล่าว เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้างเดิม จากการศึกษาการกำจัดโรดามินบีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ผ่านมา พบว่ามีการใช้สารกึ่งตัวนำชนิดเดียวในการกำจัดโรดามินบี จึงทำให้ต้องใช้เวลามากในการกำจัดเช่นการใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Bi_2WO_6 ซึ่งกำจัดโรดามินบีได้ประมาณ 96% ด้วยเวลา 120 นาที [58] การใช้ขั้วไฟฟ้า TiO_2 สามารถกำจัดโรดามินบีได้ประมาณ 55% ที่ 120 นาที [51] การใช้ขั้วไฟฟ้า BiVO_4 สามารถกำจัดโรดามินบีได้ประมาณ 68% ที่ 140 นาที [59] และขั้วไฟฟ้า WO_3 สามารถกำจัดโรดามินบีได้ประมาณ 60% ที่ 160 นาที [60] ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้สารกึ่งตัวนำสองชนิดควบคู่กันสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดโรดามินบีได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นด้วยการใช้สารกึ่งตัวนำสองชนิด จึงมีประสิทธิภาพในการกำจัดโรดามินบีที่รวดเร็วการใช้สารกึ่งตัวนำเพียงชนิดเดียวเนื่องจากมีกระบวนการ Charge separation ที่ดีกว่าการใช้สารกึ่งตัวนำเพียงชนิดเดียว

จากผลการวิจัยการพัฒนาขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์ด้วยวิธีสปีดเทอริงพบว่าสามารถสร้างขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มบางหนาแน่น (dense film) และแบบแท่งนาโน (nanorods) ได้อย่างดีและสามารถตรึงสารกึ่งตัวนำบิสมัทวานาเดตได้ด้วยเทคนิคการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง ซึ่งศึกษาอนุกรมการเผาขั้วไฟฟ้า และความหนาของฟิล์มบางชั้นทั้งสแตนออกไซด์พบว่า ทั้งสแตนออกไซด์รูปแบบฟิล์มบางหนาแน่นมีประสิทธิภาพที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซออกซิเจน มีประสิทธิภาพที่ดีในการออกซิไดซ์คลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ให้กลายเป็น คลอไรท์

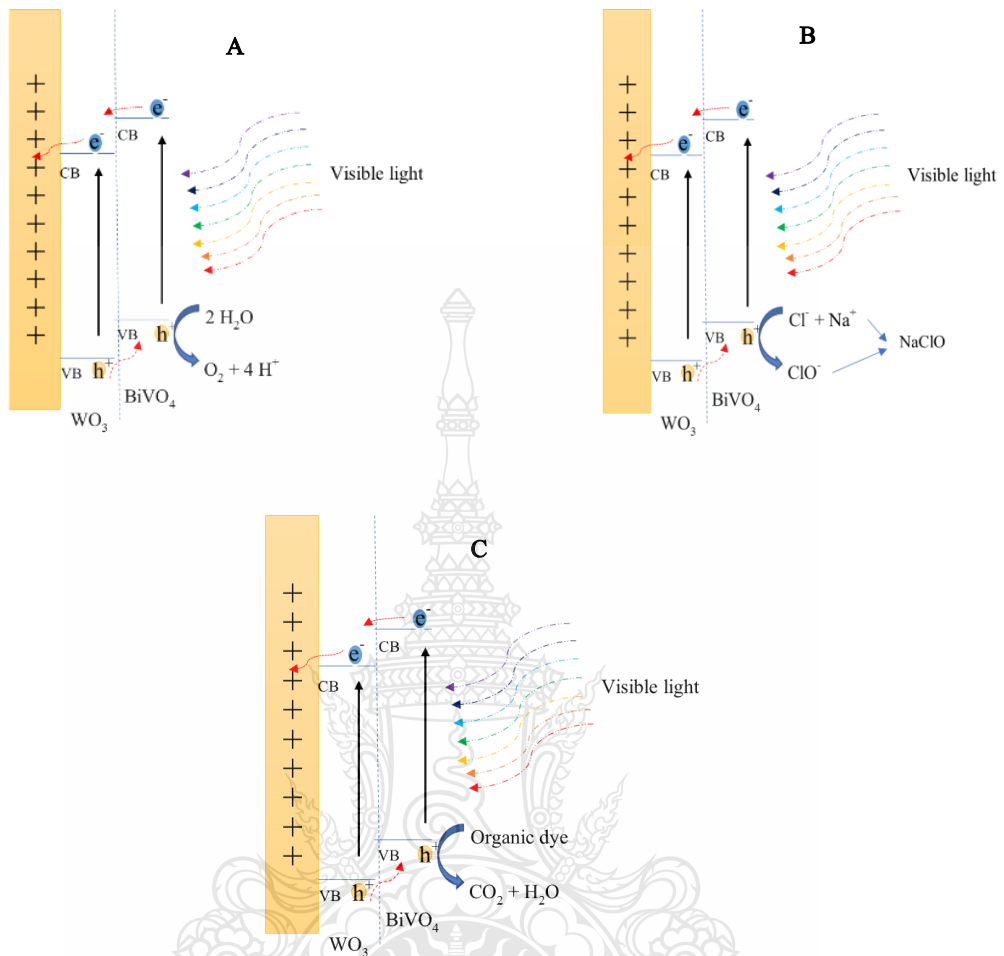
ไอออน (CIO) เพื่อผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ได้ และมีประสิทธิภาพที่ดีในการออกซิไดซ์สารเคมีสี
ย้อมเพื่อลดความเป็นพิษลงได้ โดยที่ทำการเผาชั่วโมงไฟฟ้าอุณหภูมิ 500°C และความหนาของทั้งสแตน
ออกไซด์ที่ 240 นาโนเมตร ที่ควบคู่ไปกับการตรึงบิสมัทวานาเดทที่ 5 ชั้น ก่อให้เกิดประสิทธิภาพที่ดี
ดังที่ได้กล่าวข้างต้นนี้



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาวิจัยได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาการสร้างขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แบบแท่งนาโน ($\text{WO}_3(\text{NRs})$) และแบบฟิล์มบางหนาแน่น ($\text{WO}_3(\text{dense})$) ด้วยเทคนิคสปีดเตอร์ริงร่วมกับตรึงบิสมัทวานาเดตด้วยเทคนิคการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง ($\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) โดยพบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มบางหนาแน่นร่วมกับบิสมัทวานาเดต ($\text{ITO}/\text{WO}_3 \text{ dense}/\text{BiVO}_4$) นั้นมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน ได้ดีกว่าทั้งสแตนออกไซด์แบบแท่งนาโนร่วมกับบิสมัทวานาเดต ($\text{ITO}/\text{WO}_3 \text{ NRs}/\text{BiVO}_4$) เมื่อประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาดังกล่าวมาใช้กับระบบการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์และระบบการกำจัดโรดามีนบี โดยจะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของระบบทั้งสองกับขั้วไฟฟ้างเดิม $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ แบบหมุนเหวี่ยงที่ยังไม่ได้พัฒนา พบว่าเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้ประมาณ 2,900 ppm ต่อปริมาตรน้ำ 50 มิลลิลิตร ในเวลา 1 ชั่วโมง และสามารถกำจัดโรดามีนบีได้ถึง 97% ในเวลา 16 นาที ภายใต้กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยศักย์และแสง (Photoelectrocatalysis; PEC) โดยเมื่อให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านที่บริเวณพื้นหน้าขั้วไฟฟ้าที่มีสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดอยู่นั้น อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) จะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ทำให้แถบวาเลนซ์ถูกเหนี่ยวนำเกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวกซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เป็นอย่างดี ทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำให้เป็นก๊าซออกซิเจน ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบโซเดียมคลอไรด์ให้เป็นโซเดียมไฮโปคลอไรท์ และ ปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบอินทรีย์สีย้อม ดังแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 ภาพจำลองกลไกการเร่งด้วยศักย์และแสงของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ (A) น้ำให้เป็นก๊าซออกซิเจน, (B) สารประกอบไฮเดียมคลอไรด์ให้เป็นไฮเดียมไฮโปคลอไรท์ และ (C) สารประกอบอินทรีย์สีข้อม

บรรณานุกรม

- [1] L. F. Albuquerque, A. A. Salgueiro, J. L. d. S. Melo, and O. Chiavone-Filho, "Coagulation of indigo blue present in dyeing wastewater using a residual bitterm," *Separation and Purification Technology*, vol. 104, pp. 246-249, 2013.
- [2] F. El-Gohary and A. Tawfik, "Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process," *Desalination*, vol. 249, pp. 1159-1164, 2009.
- [3] D. SUGIMORI, R. BANZAWA, M. KUROZUMI, and I. OKURA, "Removal of Disperse Dyes by the Fungus *Cunninghamella polymorpha*," *BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING*, vol. 87, pp. 252 - 254, 1998.
- [4] K. V. Selvakumar, C. A. Basha, H. J. Prabhu, P. Kalaichelvi, and S. Nelliyan, "The potential of free cells of *Pseudomonas aeruginosa* on textile dye degradation," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 2678-2684, 2010.
- [5] S. Y. Chu, J. B. Xiao, G. M. Tian, and M. H. Wong, "Preparation and characterization of activated carbon from aquatic macrophyte debris and its ability to adsorb anthraquinone dyes," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3461-3466, 2014.
- [6] P.-J. Lu, H.-C. Lin, W.-T. Yu, and J.-M. Chern, "Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, pp. 305-311, 2011.
- [7] S. Sirianuntapiboon and J. Sansak, "Treatability studies with granular activated carbon (GAC) and sequencing batch reactor (SBR) system for textile wastewater containing direct dyes," *J Hazard Mater*, vol. 159, pp. 404-11, Nov 30 2008.
- [8] T. Y. Chen, C. M. Kao, A. Hong, C. E. Lin, and S. H. Liang, "Application of ozone on the decolorization of reactive dyes — Orange-13 and Blue-19," *Desalination*, vol. 249, pp. 1238-1242, 2009.
- [9] K. Turhan, I. Durukan, S. A. Ozturkcan, and Z. Turgut, "Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone," *Dyes and Pigments*, vol. 92, pp. 897-901, 2012.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] W. Z. Tang and H. An, "UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions," *Chemosphere*, vol. 31, pp. 4157 - 4170, 1995.
- [11] C. A. K. Gouveaa, F. Wypycha, S. G. Moraesb, N. Duranb, N. Nagatab, and P. Peralta-Zamora, "Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 40, pp. 433 - 440, 2000.
- [12] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, and L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation," *J Hazard Mater*, vol. 173, pp. 194-9, Jan 15 2010.
- [13] K. Hayat, M. A. Gondal, M. M. Khaled, Z. H. Yamani, and S. Ahmed, "Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO₃," *J Hazard Mater*, vol. 186, pp. 1226-33, Feb 28 2011.
- [14] S. Anandan, T. Sivasankar, and T. Lana-Villarreal, "Synthesis of TiO₂/WO₃ nanoparticles via sonochemical approach for the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light illumination," *Ultrason Sonochem*, vol. 21, pp. 1964-8, Nov 2014.
- [15] S. Thota, S. R. Tirukkavalluri, and S. Bojja, "Effective catalytic performance of manganese and phosphorus co-doped titania nanocatalyst for Orange-II dye degradation under visible light irradiation," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 1506-1513, 2014.
- [16] H. Yang, X. Li, A. Wang, Y. Wang, and Y. Chen, "Photocatalytic degradation of methylene blue by MoO₃ modified TiO₂ under visible light," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 140-147, 2014.
- [17] Y. Zhang, K. Cheng, F. Lv, H. Huang, B. Fei, Y. He, *et al.*, "Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitrotoluene in red water by multi-doped TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 452, pp. 103-108, 2014.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [18] D. C. de Moura, C. K. C. de Araújo, C. L. P. S. Zanta, R. Salazar, and C. A. Martínez-Huitle, "Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: Electrochemical behavior, concentration determination and their application," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 731, pp. 145-152, 2014.
- [19] A. Dell'Era, F. Zuccari, A. Santiangeli, C. Fiori, A. Micangeli, and F. Orecchini, "Energy optimisation and layout of a membrane-free OSEC system for the hypochlorite self-production in Developing Countries," *Energy Conversion and Management*, vol. 75, pp. 446-452, 2013.
- [20] U. Č. Lačnjevac, B. M. Jović, L. M. Gajić-Krstajić, J. Kovač, V. D. Jović, and N. V. Krstajić, "Ti substrate coated with composite Cr–MoO₂ coatings as highly selective cathode materials in hypochlorite production," *Electrochimica Acta*, vol. 96, pp. 34-42, 2013.
- [21] R. S. Patil, V. A. Juvekar, and V. M. Naik, "A Polarity Switching Technique for the Efficient Production of Sodium Hypochlorite from Aqueous Sodium Chloride Using Platinum Electrodes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 141203090933002, 2014.
- [22] M. Spasojević, N. Krstajić, P. Spasojević, and L. Ribić-Zelenović, "Modelling current efficiency in an electrochemical hypochlorite reactor," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 93, pp. 591-601, 2015.
- [23] T. Tzedakis and Y. Assouan, "One-flow feed divided electrochemical reactor for indirect electrolytic production of hypochlorite from brine for swimming pool treatment-experimental and theoretical optimization," *Chemical Engineering Journal*, vol. 253, pp. 427-437, 2014.
- [24] P. Chatchai, Y. Murakami, S.-y. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 1147-1152, 2009.
- [25] J. Su, L. Guo, N. Bao, and C. A. Grimes, "Nanostructured WO(3)/BiVO(4) heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting," *Nano Lett*, vol. 11, pp. 1928-33, May 11 2011.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [26] P. M. Rao, L. Cai, C. Liu, I. S. Cho, C. H. Lee, J. M. Weisse, *et al.*, "Simultaneously efficient light absorption and charge separation in WO₃/BiVO₄ core/shell nanowire photoanode for photoelectrochemical water oxidation," *Nano Lett*, vol. 14, pp. 1099-105, Feb 12 2014.
- [27] Y. Pihosh, I. Turkevych, K. Mawatari, J. Uemura, Y. Kazoe, S. Kosar, *et al.*, "Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO(3)/BiVO(4) nanorods with ultimate water splitting efficiency," *Sci Rep*, vol. 5, p. 11141, 2015.
- [28] P. Chatchai, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation," *Electrochimica Acta*, vol. 94, pp. 314-319, 2013.
- [29] A. Wisitsoorata, M. Z. Ahmad, M. H. Yaacobc, M. Horpratuma, D. Phakaratkula, T. Lomasa, *et al.*, "Optical H₂ sensing properties of vertically aligned Pd/WO₃ nanorods thin films deposited via glancing angle rf magnetron sputtering," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 182, pp. 795-801, 2013.
- [30] C. P. a. B. Narayana, "A Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Hypochlorite using Rhodamin B," *Journal of the Brazilian Chemical Society* vol. 18, pp. 167 - 170, 2007.
- [31] H. A. A. a. N. S. L. Joshua M. Spurgeon, "A Comparison Between the Behavior of Nanorod Array and Plannar Cd(Se, Te) Photoelectrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 6186-6193, 2008.
- [32] M. R. Hasan, S. B. A. Hamid, and W. J. Basirun, "Charge transfer behavior of graphene-titania photoanode in CO₂ photoelectrocatalysis process," *Applied Surface Science*, vol. 339, pp. 22-27, 2015.
- [33] S. C. Hong Lin, Mipng Wu, Heijin Wu, Jianqing Zhang, Wenzhao Li and Chunan Cao, "Photoelectrocatalytic Degradation of Sulfosalicylic Acid and Its Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, pp. 7016-7050, 2000.
- [34] H. Zhou, J. Ge, M. Zhang, and S. Yuan, "Photoelectrocatalytic properties of TiO₂/ATO composite films," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, pp. 1929-1941, 2015.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [35] S. H. a. W. D. Yan Xiaoh, "Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol Using a TiO₂/Ni Thin-film Electrode," *Korean J.Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 679-684, 2003.
- [36] S. Han, X. Zhang, Q. Yu, and L. Lei, "Preparation of TiO₂/ITO film electrode by AP-MOCVD for photoelectrocatalytic application," *Science China Chemistry*, vol. 55, pp. 2462-2470, 2012.
- [37] N. Dukštienė and D. Sinkevičiūtė, "Photoelectrochemical properties of MoO₂ thin films," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, pp. 1175-1184, 2013.
- [38] J. Zhou, S. Lin, Y. Chen, and A. M. Gaskov, "Facile morphology control of WO₃ nanostructure arrays with enhanced photoelectrochemical performance," *Applied Surface Science*, vol. 403, pp. 274-281, 2017.
- [39] C. Regmi, Y. K. Kshetri, T.-H. Kim, R. P. Pandey, and S. W. Lee, "Visible-light-induced Fe-doped BiVO₄ photocatalyst for contaminated water treatment," *Molecular Catalysis*, vol. 432, pp. 220-231, 2017.
- [40] Y. O. Kim, S.-H. Yu, K.-S. Ahn, S. K. Lee, and S. H. Kang, "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO₃ film: Structure and thickness effect," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 752, pp. 25-32, 2015.
- [41] J. H. Kim, J. W. Jang, H. J. Kang, G. Magesh, J. Y. Kim, J. H. Kim, et al., "Palladium oxide as a novel oxygen evolution catalyst on BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical water splitting," *Journal of Catalysis*, vol. 317, pp. 126-134, 2014.
- [42] Z. Xu, X. Li, J. Li, L. Wu, Q. Zeng, and Z. Zhou, "Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO₃ nanorod array film," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 285-290, 2013.
- [43] P. Qiu, B. Park, J. Choi, M. Cui, J. Kim, and J. Khim, "BiVO₄/Bi₂O₃ heterojunction deposited on graphene for an enhanced visible-light photocatalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 706, pp. 7-15, 2017.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [44] J. H. Kim, G. Magesh, H. J. Kang, M. Banu, J. H. Kim, J. Lee, et al., "Carbonate-coordinated cobalt co-catalyzed BiVO₄/WO₃ composite photoanode tailored for CO₂ reduction to fuels," *Nano Energy*, vol. 15, pp. 153-163, 2015.
- [45] H. S. a. M. A. Anderson, "Effect of pH, charge separation and oxygen concentration in photoelectrocatalytic systems: active chlorine production and chlorate formation," *Desalination*, vol. 176, pp. 219-227, 2005.
- [46] L. E. Fraga, M. A. Anderson, M. L. P. M. A. Beatriz, F. M. M. Paschoal, L. P. Romão, and M. V. B. Zanoni, "Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 2069-2076, 2009.
- [47] S. Ahmed, I. A. I. Hassan, H. Roy, and F. Marken, "Photoelectrochemical Transients for Chlorine/Hypochlorite Formation at "Roll-On" Nano-WO₃ Film Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 7005-7012, 2013.
- [48] J. J. S. Maria Valnice B. Zanoni, Huseyin Selcuk and Marc A. Anderson, "Photoelectrocatalytic Production of Active Chlorine on Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin-film Electrodes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, pp. 3203-3208, 2004.
- [49] Y. Nakanishi, S. Kawamura, S. Tsutsuura, Y. Shimamura and M. Murata, "Why Food-Poisoning Bacteria Attached to Shredded Cabbage Are Not Efficiently Disinfection by Sodium Hypochlorite (NaClO)," *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 77 (6), pp. 1160-1165, 2013.
- [50] T. T. T. Soke Kwan Tang, Abbas F. M. Alkarkhi and Zhimin Li, "Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B in Aqueous Solution in the Presence of TiO₂ Coated Activated Carbon," *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 3, pp. 61-65, 2012.
- [51] R. Ojani, J. B. Raoof and E. Zarei, "Electrochemical monitoring of photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using TiO₂ thin film modified graphite electrode," *J Solid State Electrochem*, vol. 16, pp. 2143-2149, 2012.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [52] Y. Liu, H. Guo, Y. Zhang, W. Tang, X. Cheng and H. Liu, "Activation of peroxymonosulfate by BiVO_4 under visible light for degradation of Rhodamine B," *Chemical Physics Letters*, vol. 653, pp. 101–107, 2016.
- [53] S. Wahyuningsih, C. Purnawan, T. E. Saraswati, E. Pramono, A. H. Ramelan, S. Pramono, et al., "Visible Light Photoelectrocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Ti/TiO_2 -NiO Photoanode," *Journal of Environmental Protection*, vol. 05, pp. 1630-1640, 2014.
- [54] W.-Y. Wang, M.-L. Yang, and Y. Ku, "Photoelectrocatalytic decomposition of dye in aqueous solution using Nafion as an electrolyte," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, pp. 273-280, 2010.
- [55] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, J. J. Sene, M. A. Anderson, and M. V. B. Zanoni, "Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 3807-3820, 2004.
- [56] T. S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, "Study on UV-LED/ TiO_2 process for degradation of Rhodamine B dye," *Chemical Engineering Journal*, vol. 169, pp. 126-134, 2011.
- [57] S. V. Mohite, V. V. Ganbavle, and K. Y. Rajpure, "Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO_3 photoelectrode," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 655, pp. 106-113, 2016.
- [58] J. Li, X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang and J. Liu, "Efficient Visible Light Degradation of Rhodamine B by a Photo-Electrochemical Process Based on a Bi_2WO_6 Nanoplate Film Electrode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 6832-6836, 2007.
- [59] Q. Yua, Z-R. Tanga and Y. Junhua, "Synthesis of BiVO_4 nanosheets-graphene composites toward improved visible light photoactivity," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 23, pp. 564–574, 2014.
- [60] R. Azimirad and S. Safa, "Preparation of three dimensional graphene foam- WO_3 nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic activity," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 162, pp. 686-691, 2015.



ภาคผนวก



ในระหว่างการศึกษาได้เป็นนักเรียนแลกเปลี่ยนที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาโกะ เมืองนาโกะ ประเทศญี่ปุ่น เป็นเวลา 2 เดือน ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากทาง Asst. Prof. Dr. Nobuo Saito ที่ตอบรับการเป็นนักเรียนแลกเปลี่ยนในครั้งนี้



長岡技術科学大学
Nagaoka University of Technology



เข้าร่วมงานประชุมวิชาการ Asia-pacific microscopy ครั้งที่ 11 ในรูปแบบ Poster presentation ซึ่งจัด
ขึ้นที่จังหวัดภูเก็ต ประเทศไทย



April 1, 2016

Dear Chotiwid Wiriyachalerd
AAT000388

On behalf of the Organizing and Scientific Committees of the APMC11 / MST33 / AAT39 Conference, we are pleased to inform you that your manuscript has been accepted for publication in the Proceedings of the Conference.

Title: Electrochemical Fabrication of Bismuth Ferric Oxide (BFO) Thin Film for High Photoelectrocatalytic Activity Water Oxidation under Visible Light Irradiation

Authors: Chotiwid Wiriyachalerd, Chatchai Ponchio

Type of presentation: Poster Presentation

For Poster Presentation, the recommended poster size is 80 x 120 cm.

For Oral Presentation, Microsoft Office Power Point 2007/2010 is acceptable. The power point needed to be downloaded before the presentation at the secretariat room to be announced.

Please visit the conference website: <http://www.apmc11.org> to check for the updated program schedule of the APMC11 / MST33 / AAT39 and the list of oral and poster presentations.

Looking forward to seeing you at the conference.

Sincerely yours,

Sukumal Chongthammakun, Ph.D.
Chair, Scientific Committee
APMC11 / MST33 / AAT39 Conference
Faculty of Science, Mahidol University
E-mail: apmc11.sci@gmail.com; sukumal.cho@mahidol.edu

เข้าร่วมงานการนำเสนอรายงานความก้าวหน้าของทุนวิจัย โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ในรูปแบบ Poster presentation



การสร้างเครื่องต้นแบบสำหรับผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยวิธีอิเล็กโทรเคมีเพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรม (The Prototype for The Production of Sodium Hypochlorite with Electrochemical Method for Use in The Chemical Industry)



STP Solutions

โชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ, ผศ.ดร. ฉัตรชัย พลเยี่ยม*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi,

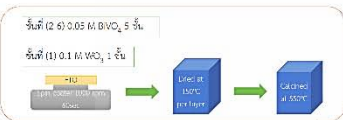
Pathumthani, 12110 Thailand *e-mail: chatchai@mutt.ac.th

ที่มาและความสำคัญ

โดยทั่วไปสารโซเดียมไฮโปคลอไรต์จะนำเข้ามาจากต่างประเทศและมีการลำเลียงไปยังโรงงานต่าง ๆ โดยรถยนต์สาธารณะซึ่งมีโอกาสเสี่ยงที่จะเกิดการรั่วไหลในขณะการขนส่ง เพื่อลดปัญหาดังกล่าว การใช้เครื่องมือที่สามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ณ ตำแหน่งนั้น (sodium hypochlorite on-site generation) จึงน่าจะมีความสะดวกและมีความปลอดภัยกว่าการขนส่งโดยใช้รถลำเลียงสารเคมี รวมทั้งสามารถผลิตสารดังกล่าวได้ในปริมาณที่เหมาะสมและเห็นจุดต่อความต้องการโดยไม่ต้องมีการกักเก็บสารซึ่งอาจจะเป็นอันตรายได้ นอกจากนี้การใช้เครื่องมือดังกล่าวนี้ยังสามารถลดการนำเข้าสารเคมีจากต่างประเทศได้

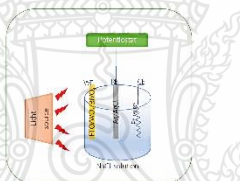
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄



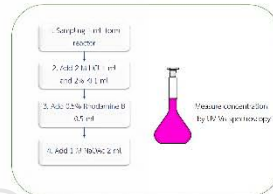
รูปที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ [1]

- ขั้นตอนการติดตั้งอุปกรณ์การผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์



รูปที่ 2 ขั้นตอนการติดตั้งอุปกรณ์การผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์

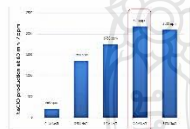
- ขั้นตอนการติดตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปคลอไรต์



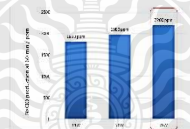
รูปที่ 3 ขั้นตอนการติดตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปคลอไรต์ [2]

ผลการดำเนินงานวิจัย

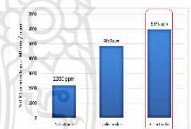
- ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารตั้งต้น



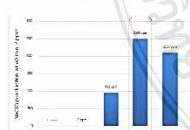
- ผลการศึกษาความเข้มแสงให้ในระบบ



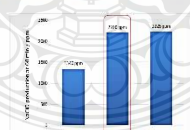
- ผลการศึกษาจำนวนขั้วไฟฟ้าในระบบ



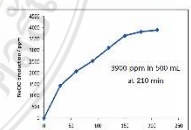
- ผลการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ



- ผลการศึกษาพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าในระบบ



- ผลการศึกษาระยะเวลาในการผลิต



สรุปผลการทดลอง

สามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยขั้วไฟฟ้าที่ผสมออกไซด์และนิสที่ความหนาของฟิล์มประมาณ 1 ไมครอนบนคาร์บอนไฟเบอร์ได้โดยที่กระแสไหลภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ศักย์ไฟฟ้า 2.5 V ความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปคลอไรต์ 2.0 M ด้วยกำลังไฟฟ้า 28W ขนาดขั้วไฟฟ้า 12 cm² จำนวน 3 ขั้ว ได้โซเดียมไฮโปคลอไรต์ความเข้มข้น 3,900 ppm ในเวลา 210 นาที ที่ปริมาณ 500 mL ซึ่งนับเทคนิคทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจเนื่องจากใช้ต้นทุนต่ำ ประสิทธิภาพสูง รวมถึงรวดเร็ว สามารถศึกษาและปรับขนาดต่อขนาดเพื่อผลิตเชิงพาณิชย์ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท เอสทีที เคมี โซลูชันส์ จำกัด ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัยภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม-พวอ. ระดับปริญญาโท (MSD5810038)

เอกสารอ้างอิง

[1] C. Ponchio, Y. Murakami, S. Kishida, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under light irradiation. *Electrochim. Acta*, 54 (2009): 1147-1152.
 [2] C. Pasha and B. Narayana. A Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Hypochlorite Using Rhodamine B. *J. Braz. Chem. Soc.* 18(1) (2007): 167 – 170.



การผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

โดยใช้ขั้วไฟฟ้าผสมทั้งสแตนออกไซด์/บิสมัทวานาเดต

Sodium Hypochlorite Production by Photoelectrocatalytic Process

Using Compositd $WO_3/BiVO_4$ Electrodes

โชติวิชย์ วิริยะชัยเลิศ¹ และ ฉัตรชัย พลเชื้อ^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

²หน่วยวิจัยเฉพาะทางด้าน “เคมีวัสดุขั้นสูง” สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

*E-mail: chatchai@rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น โดยใช้สารกึ่งตัวนำผสมของทั้งสแตนออกไซด์และบิสมัทวานาเดต เตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าลงบนกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโคบอลต์ออกไซด์ (FTO) ด้วยเทคนิคสปีนโคตติง นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปใช้สำหรับการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ โดยศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้า ปริมาณสารตั้งต้น กำลังไฟของต้นกำเนิดแสง ขนาดขั้วไฟฟ้า และจำนวนขั้วไฟฟ้า โดยคิดตามประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ด้วยวิธี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จากผลการทดลองที่สภาวะที่ดีที่สุด ที่ศักย์ไฟฟ้า 2.5 โวลต์ ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ที่ 2.0 โมลาร์ กำลังไฟของแสงช่วงที่ตามองเห็นที่ 28 วัตต์ ขนาดขั้วไฟฟ้า 12 ตารางเซนติเมตร และจำนวนขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว สามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ได้ถึง 5.975 พีพีเอ็มในเวลา 1 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเทคนิคดังกล่าวเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์เนื่องจากประหยัด รวดเร็วและมีประสิทธิภาพสูง เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคการใช้สารเคมีแบบดั้งเดิม

คำสำคัญ: สแตนออกไซด์ บิสมัทวานาเดต กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก การผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์

Received: December 19, 2016

Revised: February 08, 2017

Accepted: February 16, 2017

Abstract

In this research, sodium hypochlorite production was studied by the photoelectrocatalytic process under visible light irradiation. WO_3 and BiVO_4 composited films were deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) conducting glasses by the spin coating technique and used these electrodes for producing sodium hypochlorite in sodium chloride solution. The effect of applied potential, precursor concentration, power of the light source, electrode size and number of electrodes were studied for the optimum condition of the production process. The efficiency of sodium hypochlorite production was monitored by UV-Vis spectrophotometer. As a result, the optimum condition was presented at the applied potential of 2.5 V, 2.0 M of sodium chloride, 28W of visible light source, electrode size 12 cm^2 and 3 electrodes which that could produce sodium hypochlorite up to 5,975 ppm for 1 h. Demonstrate that such technique is an attractive option for the production of sodium hypochlorite as savings, fast and efficient compared to traditional chemical techniques.

Keywords: Tungsten oxide, Bismuth vanadate, Photoelectrocatalytic process, Sodium hypochlorite production

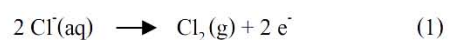
1. บทนำ

โซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaClO) เป็นสารเคมีที่นิยมนำมาใช้ในระบบบำบัดน้ำเสีย หรือแม้กระทั่งการปรับปรุงคุณภาพน้ำก่อนการอุปโภคบริโภค โดยวัตถุประสงค์หลักในการใช้งานคือ เพื่อฆ่าเชื้อโรค แบคทีเรีย จุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรค และการกำจัดสารอินทรีย์ในแหล่งน้ำ เนื่องจาก โซเดียมไฮโปคลอไรต์ มีคุณสมบัติในการออกซิไดซ์สูง

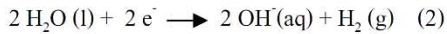
ปัจจุบันการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์มีหลายวิธี เช่น การเติมแก๊สคลอรีนลงในสารละลายเบสแก่จำพวก โซเดียมไฮดรอกไซด์ [1] และ การใช้ขั้วไฟฟ้าในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ [2] ซึ่งทั้งสองเทคนิคยังมีข้อจำกัดในการผลิตคือ ราคาของสารตั้งต้น ซึ่งราคาแก๊สคลอรีนและเบสแก่มีสูงกว่าราคาโซเดียมคลอไรด์ที่มีราคาต่ำ และการใช้พลังงานในระบบค่อนข้างสูง ซึ่งการใช้ขั้วไฟฟ้าอย่างเดียวในการผลิตจะต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง ทำให้ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าสูง งานวิจัยนี้สนใจเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจในงานด้านพลังงานกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถลดต้นทุนราคาสารตั้งต้นและลดพลังงานไฟฟ้าในระบบการผลิตได้ โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนขั้วไฟฟ้าและทำงานภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี [3-5] โดยแสงที่ใช้กระตุ้นสารกึ่งตัวนำบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็นซึ่งมีปริมาณมากที่สุดในธรรมชาติ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจประยุกต์ใช้เทคนิคดังกล่าวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ให้มีปริมาณที่เพียงพอต่อการใช้งานต่อไป

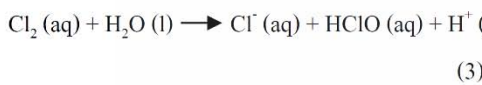
โดยการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์ขั้นแรกคือกระบวนการออกซิเดชันที่บริเวณขั้วไฟฟ้าแอโนดของคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ให้กลายเป็นแก๊สคลอรีน (Cl_2) ดังสมการที่ (1)



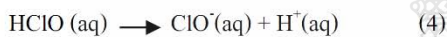
ในส่วนของขั้วไฟฟ้าแคโทดจะเกิดปฏิกิริยรีดักชันของน้ำดังสมการที่ (2)



หลังจากที่ขั้วไฟฟ้าเกิดปฏิกิริยาทั้งสองจะทำให้ในระบบ สามารถผลิตกรดไฮโปคลอรัส (HClO) ได้ดังสมการที่ (3)



จากนั้นกรดไฮโปคลอรัสจะสามารถแตกตัวได้เป็นไฮโปคลอไรท์ไอออน (ClO^-) ดังสมการที่ (4)



และ ClO^- ที่เกิดขึ้นจะสามารถเกิดสารประกอบกับ Na^+ ที่อยู่ในระบบ กลายเป็นโซเดียมไฮโปคลอไรด์ (NaClO) ได้ดังสมการที่ 5



โดยวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือศึกษาปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์และผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกภายใต้การให้แสงในช่วงที่ตามองเห็น เพื่อเร่งปฏิกิริยาของสารกึ่งตัวนำให้เกิดไปตามสมการดังที่กล่าวข้างต้น

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

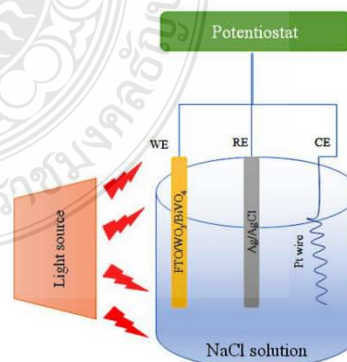
2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าผสมของทั้งสแตนออกไซด์และบิสมีทวานาเดท

ขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์และบิสมีทวานาเดท สามารถเตรียมด้วยเทคนิค Spin coating โดยใช้กระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโดปทินออกไซด์ (Fluorine-dope tin oxide, FTO) ที่สะอาดเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เตรียมสาร

ละลาย 0.1 M WO_3 และ 0.05 M BiVO_4 และทำการเคลือบด้วยเทคนิคดังกล่าว [3] ที่อัตราการหมุนที่ 1,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 วินาที แล้วนำไปศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV/Vis Spectrophotometer

2.2 การศึกษาพารามิเตอร์และการติดตามประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์

ออกแบบระบบ โดยให้ขั้วไฟฟ้าทั้งสแตนออกไซด์บิสมีทวานาเดทที่เตรียมได้ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้า ช่วย (Counter electrode; CE) และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ดังแสดง ในรูปที่ 1 โดยทำการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ ผลของปริมาณสารตั้งต้นในระบบ ผลของความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ ผลของขนาดขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในระบบ และจำนวนขั้วไฟฟ้าที่ทำปฏิกิริยาภายในระบบ จากนั้นติดตามประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ด้วยเทคนิค Colorimetric method [6] โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย เครื่อง UV/Vis spectrophotometer

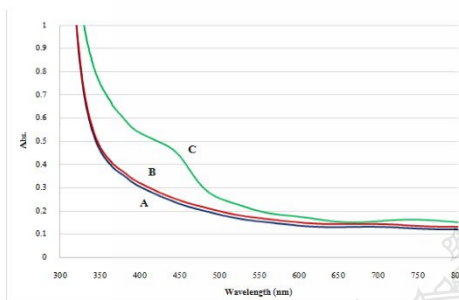


รูปที่ 1 การออกแบบระบบสำหรับผลิต NaClO

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 nm ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 2



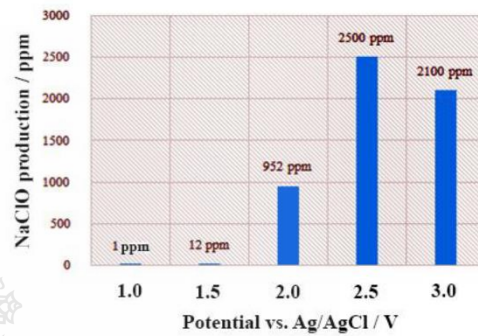
รูปที่ 2 การดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า (A) FTO, (B) FTO/WO₃ และ (C) FTO/WO₃/BiVO₄

จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO (รูป 2 A) และ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ (รูป 2 B) มีการดูดกลืนแสงเพิ่มเล็กน้อยจากผลของฟิล์มบางของ WO₃ ส่วนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ (รูป 2 C) จะมีการดูดกลืนแสงที่ชัดเจนที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร เมื่อกำหนดค่าพลังงานแถบ (Band gap energy; E_g) จาก $E_g = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$ ได้เท่ากับ 2.4 eV [7] ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light region) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพ ในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และเป็นที่ยืนยันผลของการดูดกลืนแสงเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับปริมาณของ BiVO₄ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2 ผลการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาเข้าระบบการผลิตไฮโดรเจนไฮโปคลอไรท์ โดยศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง 1.0 V ถึง 3.0 V จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นการเกิด NaClO

จะเพิ่มมากขึ้น จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้า 2.5 V และจะเริ่มลดลงที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.0 V ดังแสดงผลการทดลองในรูปที่ 3

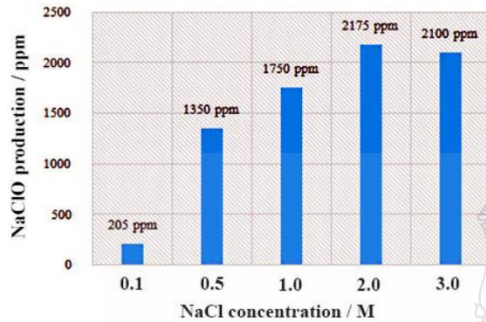


รูปที่ 3 ปริมาณการผลิต NaClO ที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่า ศักย์ไฟฟ้ามีผลโดยตรงกับการผลิต NaClO อย่างไรก็ดีตามเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นจะเกิดสภาวะการแข่งขันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง Cl⁻ ไอออน กับ น้ำ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ดีที่สุดในการผลิต NaClO คือ 2.5 V และนอกจากนี้แล้วการใช้ศักย์ไฟฟ้ามากเกินไปจะทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและมีผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าอีกด้วย

3.3 ผลการศึกษาปริมาณของสารตั้งต้นในระบบ

หลังจากการศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบจึงเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้า 2.5 V ทำการทดลองเพื่อหาปริมาณของสารตั้งต้นคือ NaCl ที่เหมาะสมในการผลิต NaClO เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณสูงสุด ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของ NaCl ตั้งแต่ 0.1 M ถึง 3.0 M และจากการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของ NaCl ที่ 2.0 M นั้นสามารถผลิต NaClO ได้ปริมาณมากที่สุดดังรูปที่ 4



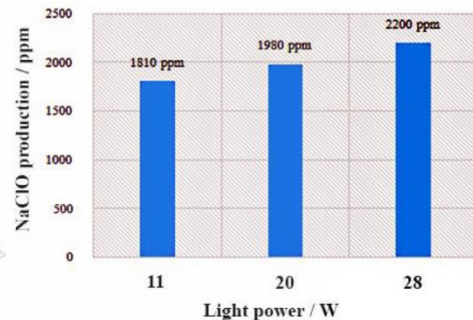
รูปที่ 4 ปริมาณการผลิต NaClO ที่ความเข้มข้นของ NaCl ต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการผลิต NaClO จะแปรผันตรงกับปริมาณสารตั้งต้น NaCl แต่อย่างไรก็ตาม จะมีค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมระดับหนึ่งคือ 2.0 M ซึ่งเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากกว่านี้ก็ไม่ได้ทำให้การผลิต NaClO มากขึ้น อาจเนื่องมาจากความอิ่มตัวของสารละลายในการทำปฏิกิริยาบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคือเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นมากเกินไปส่งผลต่ออัตราการเคลื่อนที่ของสารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าลดลงซึ่งอาจจะส่งผลต่อการผลิต NaClO ของระบบดังกล่าวนี้เริ่มคงที่หรือลดลงตามมา

3.4 ผลของกำลังไฟของต้นกำเนิดแสงที่ใช้แก่ระบบ

หลังจากการศึกษาผลของปริมาณสารตั้งต้นในระบบจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของ NaCl ที่ 2.0 M และค่าศักย์ไฟฟ้า 2.5 V ในการทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของกำลังไฟของต้นกำเนิดแสงที่ใช้แก่ระบบที่สามารถกระตุ้นสารกึ่งตัวนำบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้ได้มากที่สุด โดยทำการทดลองที่กำลังไฟของหลอดไฟ Light emitting diode (LED) ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light region) มีความยาวคลื่นที่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร โดยศึกษาที่กำลังวัตต์ 11W, 20W และ 28W ตามลำดับ

จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มแสง 28W สามารถกระตุ้นสารกึ่งตัวนำบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้ทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ไอออนในสารละลายจนกลายเป็น NaClO ได้ปริมาณมากที่สุดดังรูปที่ 5



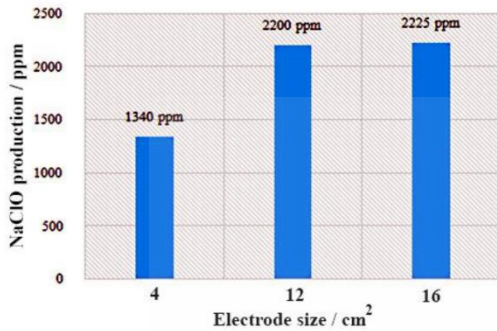
รูปที่ 5 ปริมาณการผลิต NaClO ที่กำลังไฟขนาดต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการผลิต NaClO แปรผันโดยตรงกับกำลังไฟที่กระตุ้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสอดคล้องกับหลักการการทำงานของสารกึ่งตัวนำที่ถูกเร่งด้วยแสง (Photocatalytic activity) คือเมื่อกำลังแสงมากจะไปกระตุ้นให้เกิด ช่องว่าง (hole, h⁺) จำนวนมากที่ชั้นวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามควรพิจารณาผลของกำลังแสงที่มากอาจมีผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้ารวมถึงค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้นด้วย

3.5 ผลของขนาดขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในระบบ

เมื่อศึกษาผลของกำลังไฟที่ใช้แก่ระบบแล้ว จึงเลือกใช้กำลังไฟที่ 28W ที่ความเข้มข้นของ NaCl 2.0 M และค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V ทำการศึกษาผลของขนาดขั้วไฟฟ้า โดยทำการศึกษาที่ขนาด 4, 12 และ 16 cm² จากผลการทดลองพบว่ายิ่งขนาดขั้วไฟฟ้ามีขนาดใหญ่ก็จะทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา

มากขึ้นและทำให้สามารถผลิต NaClO ได้มากขึ้นตามลำดับดังรูปที่ 6



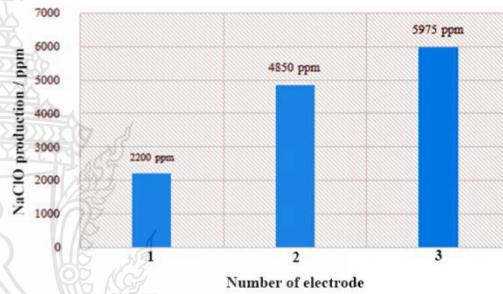
รูปที่ 6 ปริมาณการผลิต NaClO ที่ขนาดขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นเมื่อเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้ายิ่งทำให้เกิดการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์มากขึ้น โดยขนาดขั้วไฟฟ้า 12 และ 16 cm² นั้นมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณโซเดียมไฮโปคลอไรท์ที่มากกว่าขั้วไฟฟ้าขนาด 4 cm² เป็นผลมาจากขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าขนาด 16 cm² สามารถผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งไม่แตกต่างกับขั้วไฟฟ้าขนาด 12 cm² ทำให้มีประสิทธิภาพการผลิตใกล้เคียงกัน เป็นผลมาจากขนาดทั้งสองขั้วไฟฟ้านี้ดังกล่าวนั้นไม่ได้แตกต่างกันมากเท่าใด ดังนั้นประสิทธิภาพการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์จึงถือว่าใกล้เคียงกัน ซึ่งเราสามารถขยายขนาดสเกลของระบบให้ใหญ่ขึ้นเพื่อเพิ่มปริมาณการผลิต NaClO โดยเน้นที่การเพิ่มจำนวนขั้วไฟฟ้าแทนการเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้าได้ แต่อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องศึกษาเกี่ยวกับข้อมูลเชิงวิศวกรรมเกี่ยวกับการเพิ่มขนาดสเกลต่อไป

3.6 ผลของจำนวนขั้วไฟฟ้าที่ทำปฏิกิริยา

ภายในระบบ

หลังจากศึกษาขนาดขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในระบบแล้ว จึงเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 12 cm² ที่ความเข้มข้น NaCl 2.0 M ภายใต้กำลังไฟที่ 28W และค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V พบว่าการเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้านั้นยังผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้ปริมาณค่าจึงได้ทำการศึกษาผลของจำนวนขั้วไฟฟ้าที่ทำปฏิกิริยาภายในระบบโดยศึกษาที่ 1 ขั้ว 2 ขั้ว และ 3 ขั้วตามลำดับ ผลการทดลองที่ได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 ปริมาณการผลิต NaClO จากผลของจำนวนขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ ณ เวลาที่ 60 นาที

จากผลการทดลองพบว่าการใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว มีปริมาณการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ได้มากกว่าการใช้ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว และ 1 ขั้ว โดยผลที่ได้เกิดจากพื้นที่ผิวการทำปฏิกิริยาของระบบมีปริมาณมาก จึงทำให้เกิดการผลิตได้มากขึ้นตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการขยายขนาดสเกลให้ใหญ่ขึ้นนอกจากเพิ่มขนาดขั้วไฟฟ้าแล้ว เรายังสามารถเพิ่มจำนวนขั้วไฟฟ้าได้อีกด้วย

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์ภายใต้กระบวนการโฟโต-อิเล็กโทรคะตะไลติกยังมีไม่มากนักเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างใหม่ จากงานวิจัยในระดับนานาชาติมีรายงานการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรท์บ้างด้วยขั้วไฟฟ้า TiO₂ [8-10] อย่างไรก็ตามยังพบว่า

ต้องให้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดรังสียูวีจึงจะสามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยที่ใช้เพียงแหล่งกำเนิดแสงในช่วงที่ตามองเห็นซึ่งมีปริมาณมากที่สุดแสง ทำให้สามารถลดพลังงานในการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ และที่สำคัญเป็นเทคนิคที่ง่าย รวดเร็วและได้ประสิทธิภาพในการผลิตโซเดียมไฮโปคลอไรต์สูงด้วย

4. สรุปผลการวิจัย

สามารถผลิต NaClO ด้วยขั้วไฟฟ้าผสมทั้งสแตนเลสและบิสมาทวานาเดียมด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น ที่ศักย์ไฟฟ้า 2.5 V ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ 2.0 M ภายใต้กำลังไฟที่ 28W ขนาดขั้วไฟฟ้า 12 cm² จำนวน 3 ขั้วได้ NaClO ที่ความเข้มข้น 5,975 ppm ในเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเทคนิคทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจ เนื่องจากใช้ต้นทุนต่ำ ประสิทธิภาพสูง รวมถึงรวดเร็ว สามารถศึกษาและพัฒนาต่อยอดเพิ่มขนาดสเกลเพื่อผลิตเชิงพาณิชย์ต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท เอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัย ภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม-พวอ. ระดับปริญญาโท (MSD58I0038)

6. เอกสารอ้างอิง

[1] H. Vogt, J. Balej, J. E. Bennett, P. Wintzer, S. A. Sheikh, P. Gallone. Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, *Ullmann's*

Encyclopedia of Industrial Chemistry 7 (2007): 2.

[2] M. Spasojevi*, N. Krstaji, P. Spasojevi, L. R. Zelenovi. Modelling current efficiency in an electrochemical hypochlorite reactor. *Chem. Eng. Res. Des.* **93** (2015): 591-601.

[3] C. Ponchio, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under light irradiation, *Electrochim. Acta*, **54** (2009): 1147-1152.

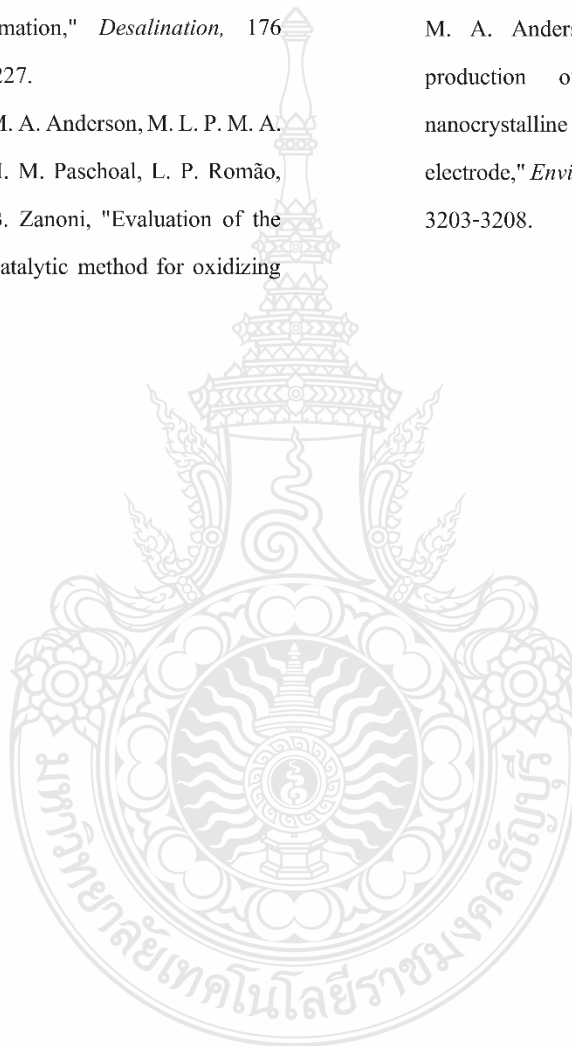
[4] T. Juthamas, C. Ponchio*, Development of photoelectrocatalysis techniques for phenolic compound degradation under solar light. *Sci. & Tech. RMUTT J.*, **5(1)** (2015): 1-8.

[5] C. Ponchio, A.Y. Nosaka, and Y. Nosaka, Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation. *Electrochim. Acta* **94** (2013): 314-319.

[6] C. Pasha and B. Narayana . A facile spectrophotometric method for the determination of Hypochlorite using Rhodamin B. *J. Braz. Chem. Soc.* **18(1)** (2007): 167 - 170.

[7] J. H. Kim, J. W. Jang, H. J. Kang, G. Magesh, J. Y. Kim, J. H. Kim, and J.S. Lee, "Palladium oxide as a novel oxygen evolution catalyst on BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical water splitting," *J. Catal.*, **317** (2014): 126-134.

- [8] H. Selcuk and M. A. Anderson, "Effect of pH, charge separation and oxygen concentration in photoelectrocatalytic systems: active chlorine production and chlorate formation," *Desalination*, 176 (2005): 219-227.
- [9] L. E. Fraga, M. A. Anderson, M. L. P. M. A. Beatriz, F. M. M. Paschoal, L. P. Romão, and M. V. B. Zanoni, "Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters," *Electrochim. Acta*, **54** (2009): 2069-2076.
- [10] M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, H. Selcuk, and M. A. Anderson, "Photoelectrocatalytic production of active chlorine on nanocrystalline titanium dioxide thin-film electrode," *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004): 3203-3208.



และได้ทำงานวิจัยร่วมกับศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ตรี.มติ ห่อประทุมและห้องปฏิบัติการ Optic Thin Film Laboratory (OTL) โดยมืผลงำนที่อยู่ใน ระหว่งการตรวจสอบของวารสาร



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings XX (2017) XXX–XXX

materialstoday:
PROCEEDINGS

www.materialstoday.com/proceedings

SACT 2016

Improve the Charge Transfer for High Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation: The Case of WO_3 and BiVO_4

C. Wiriyachalerd^a, M. Horpratum^{b*} and C. Ponchio^{a,c**}

^aDepartment of chemistry, Faculty of science and technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

^bNational Electronics and Computer Technology Center, 112 Pahol Yoithin Rd., Pathumthani 12120, Thailand

^cAdvance Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Thailand

Abstract

The tungsten oxide (WO_3) and bismuth vanadate (BiVO_4) thin films were successfully deposited on indium doped tin oxide (ITO) by glancing angle deposition (GLAD) sputtering and spin coating technique, respectively. The composited thin films were characterized by field – emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The photoelectrocatalytic water oxidation of ITO/ WO_3 and ITO/ WO_3 / BiVO_4 electrodes were compared under visible light irradiation. The coupled WO_3 and BiVO_4 are present the enhancing efficiency of water oxidation comparing with single WO_3 . There are shown the improvement of charge transfer by using heterojunction nanostructure semiconductor electrode in order to suppress the recombination effect and enhance an efficient of water splitting.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of SACT 2016.

Keywords: Charge transfer, Photoelectrochemical, Water oxidation, Coupled semiconductor, Tungsten oxide and Bismuth vanadate

* Corresponding author : E-mail address: mati.horpratum@nectec.or.th

** Corresponding author : E-mail address: chatchai@rmutt.ac.th

2214-7853 © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of SACT 2016.

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ – นามสกุล

นายโชติวิทย์ วิริยะชัยเลิศ

วัน เดือน ปีเกิด

11 กันยายน 2535

ที่อยู่

243 ถ. ลาดพร้าววังหิน แขวงลาดพร้าว เขตลาดพร้าว
กรุงเทพมหานคร 10230

การศึกษา

สำเร็จการศึกษาวិทยาสาตร์บัณฑิต สาขาเคมี (วท.บ. เคมี)

ติดต่อ

โทร. 089-073-1672 อีเมล: do_toplay@hotmail.com