

การพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ร่วมกับเซลล์สุริยะ
สำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีข้อมจากระบบอุตสาหกรรม

**DEVELOPMENT OF PHOTOELECTROCATALYTIC CELL
PROTOTYPE COMBINING WITH SOLAR CELL FOR
DEGRADATION OF DYE FROM INDUSTRIAL SYSTEM**

วัชรพงษ์ นารีจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สี
ย่อมาจากระบบอุตสาหกรรม

วัชรพงษ์ นารีจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากระบบอุตสาหกรรม Development of Photoelectrocatalytic Cell Prototype Combining with Solar Cell for Degradation of Dye from Industrial System
ชื่อ – นามสกุล	นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D. Eng.
ปีการศึกษา	2561

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ไพบุลย์ ศรีอรุโณทัย, Ph. D.)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกุลเขมฤทัย, Ph.D.)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ค.)

วันที่ 19 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2561

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากระบบอุตสาหกรรม
ชื่อ-นามสกุล	นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์นัทรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.
ปีการศึกษา	2561

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากระบบบำบัดน้ำเสีย ได้ศึกษาการทำขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ ศึกษาโครงสร้างผลึก สันฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางแสง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry ; XRD) กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope ; AFM) เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS) และเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis spectroscopy) ตามลำดับ

ได้ออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกโดยการใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ทำงานร่วมกับเซลล์สุริยะ โดยเซลล์สุริยะทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ตัวช่วยชาร์ตแบบเตอริตามระบบวงจรไฟฟ้าที่ได้ออกแบบ ติดตามประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยวิธียูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และการตรวจวัดค่าซีโอดี

ได้ศึกษาผลของจำนวนขั้วไฟฟ้า การให้ศักย์ไฟฟ้า ค่าพีเอช ชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด และกลไกการเร่งการกำจัดสีย้อม พบว่าที่สภาวะที่ดีที่สุดใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนด 4 ขั้ว ให้ศักย์ไฟฟ้า 2.0 โวลต์ พีเอชเท่ากับ 3 และใช้ขั้วไฟฟ้า สแตนเลสสตีลเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็นพบว่าสามารถกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูและโรดามีนบี ได้ถึง 94 และ 93 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับในเวลา 3 ชั่วโมง นอกจากนี้เซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ได้พัฒนาขึ้นยังสามารถประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียสีย้อมจริงจากโรงงานอุตสาหกรรมได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ในเวลา 7 ชั่วโมง โดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบดังกล่าวยังสามารถลดค่า ซีโอดี ได้ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ซึ่งสามารถยืนยันการกำจัดสารอินทรีย์ให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์และน้ำได้เป็นอย่างดี ดังนั้นระบบที่ได้พัฒนาขึ้นนี้เหมาะที่จะพัฒนาให้มีขนาดสเกลที่ใหญ่ขึ้นเพื่อประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียสีย้อมในระบบอุตสาหกรรมต่อไป

คำสำคัญ: เซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เซลล์สุริยะ

Thesis Title	Development of Photoelectrocatalytic Cell Prototype Combining with Solar Cell for Degradation of Dye from Industrial System
Name – Surname	Mr. Watcharapong Nareejun
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng.
Academic Year	2018

ABSTRACT

The photoelectrocatalytic cell (PEC) prototype combined with a solar cell was developed for the organic dye wastewater treatment. FTO/WO₃/BiVO₄ electrode fabrication was studied by the dip coating method. The crystalline structure, morphology, chemical composition, and light absorption were characterized by X-ray diffractometer (XRD), Atomic Force Microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-vis spectroscopy technique, respectively.

The photoelectrocatalytic cell was designed by using the fabricated FTO/WO₃/BiVO₄ electrode as a photoanode electrode in combination with a solar cell system. The solar cell system can assist by applying potential for a battery charger with the circuit designed. The efficiency of dye degradation was monitored by UV/Vis spectrophotometry and COD measurement.

The effects of the electrode amount, an applied potential, pH value, a type of cathode electrode, and catalytic dye mechanism of degradation were studied. The optimum condition for using 4 anode electrodes contains an applied potential = 2.0V, pH = 3 and stainless steel as cathode electrode under visible irradiation which can degrade methylene blue, and rhodamine B dyes up to 94 % and 93 % in 3 hours, respectively. Moreover, the developed PEC cell can also be applied to degrade real dye wastewater from the industrial factories and can degrade up to 90% in 7 hours. Furthermore, it can reduce COD over 80% and is able to confirm high efficiency of PEC cell for organic dye decomposing to CO₂ and H₂O. Therefore, it is appropriate to further develop a large system for dye wastewater treatment in the industrial system.

Keywords : photoelectrocatalytic cell, FTO/WO₃/BiVO₄ electrode, solar cell

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชี่ยว ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ไพบูรณ์ ศรีอรุโณทัย ประธานกรรมการ และ ผศ.ดร.สิงห์โต สกุลเขมฤทัย กรรมการ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์นี้สมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้ ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ทูพัฒนา นักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ) และบริษัท เอสทีพี เค็ม โซลูชันส์ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชี่ยว เป็นอย่างสูงที่ให้คำปรึกษาและแนะนำในทุกขั้นตอนของการทำงานวิจัย ตลอดจนนักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาเคมี คณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือ และให้คำปรึกษาการดำเนินงานวิจัยและวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกๆท่านที่เกี่ยวข้อง ที่ให้กำลังใจ และช่วยให้ความรู้ คำปรึกษาเสมอมา ขอขอบคุณคณาจารย์ทุกๆท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัย และวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ไซโตะ โนบุโอะ ณ เมืองนางะ โอกะ จังหวัดนีกาตะ ประเทศญี่ปุ่น ที่ทำให้ผู้วิจัยได้เพิ่มพูนประสบการณ์ในการทำงานวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการชั้นสูง ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

วัชรพงษ์ นารีจันทร์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(8)
สารบัญรูปภาพ.....	(9)
บทที่	
1 บทนำ.....	12
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	12
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	14
1.3 ขอบเขตวิทยานิพนธ์.....	15
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	16
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	19
2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	20
2.1 สารปนเปื้อนที่ทำให้เกิดน้ำเสีย.....	20
2.2 สารอินทรีย์สีขุ่น.....	22
2.3 กระบวนการบำบัดน้ำเสีย.....	24
2.4 หลักการของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกสำหรับบำบัดของเสีย.....	28
2.5 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับบำบัดน้ำและการพัฒนา สมบัติของสารกึ่งตัวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา.....	30
2.6 เทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำ.....	36
2.7 การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับการ บำบัดน้ำเสีย.....	40
3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	43
3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี.....	43
3.2 การทดลอง.....	47

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล..... 55
4.1	ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ และการศึกษาสมบัติต่างๆของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้..... 55
4.2	ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการกำจัดสีย้อม..... 64
4.3	ผลการศึกษากลไกการกำจัดสีย้อม..... 70
4.4	ผลการศึกษาประสิทธิภาพกำจัดสีย้อม โดยใช้สภาวะที่ดีที่สุด..... 71
4.5	ผลการนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม..... 73
4.6	ผลการศึกษาการลดลงของค่า COD..... 75
4.7	ประโยชน์ของชุดโซลาร์เซลล์ต่อระบบบำบัดน้ำเสียสีย้อม..... 75
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... 76
5.1	สรุปผลงานวิจัย..... 76
5.2	ข้อเสนอแนะ..... 77
	บรรณานุกรม..... 78
	ภาคผนวก..... 81
	ภาคผนวก ก ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ..... 82
	ประวัติผู้เขียน..... 90

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี.....	43
ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์.....	44
ตารางที่ 3.3 แสดงการศึกษาคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้า.....	50
ตารางที่ 4.1 Standard binding energies (eV) ของ Bi 4f และ V2p.....	62
ตารางที่ 4.2 Standard binding energies (eV) ของ W 4f.....	63



สารบัญรูปภาพ

หน้า

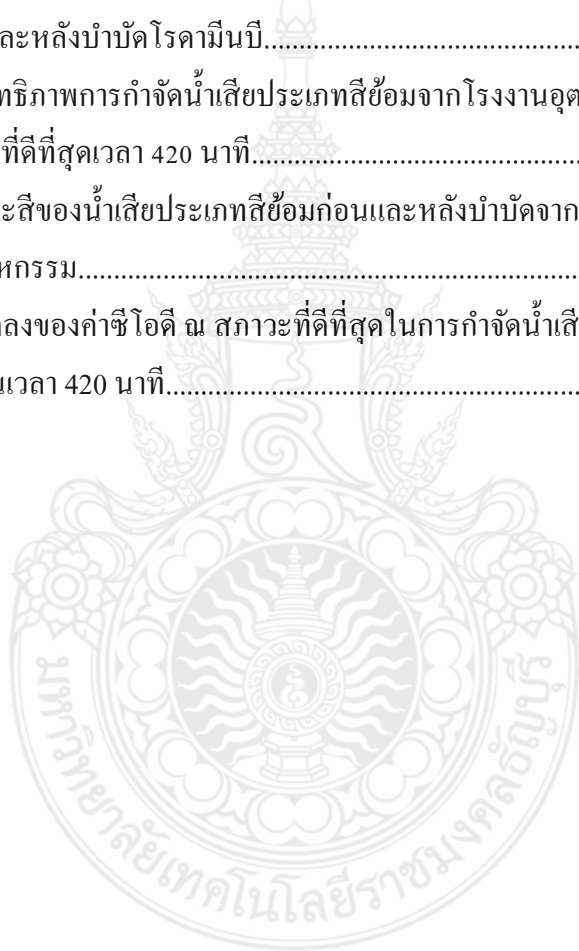
รูปที่ 1.1	สูตรโครงสร้างของสีย้อมเมทิลลินบลู (A) และ โรดามีนบี (B).....	12
รูปที่ 1.2	แบบจำลองเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยเทคนิค โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	15
รูปที่ 1.3	หลักการของโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสีย้อม.....	18
รูปที่ 2.1	แถบพลังงานของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ.....	27
รูปที่ 2.2	การเกิดอิเล็กตรอน (e^-) และที่ว่างของอิเล็กตรอน (Hole, h^+) ในปฏิกิริยาโฟโต คะตะไลติก.....	29
รูปที่ 2.3	ปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์.....	32
รูปที่ 2.4	แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง.....	32
รูปที่ 2.5	แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ	33
รูปที่ 2.6	การเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเร่งการส่งผ่านช่องว่าง	35
รูปที่ 2.7	ผลของพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการเกาะติดของสารที่เข้ามาเกิดปฏิกิริยา..	36
รูปที่ 2.8	กระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip coating process).....	37
รูปที่ 2.9	การจัดอุปกรณ์ของวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis process).....	37
รูปที่ 2.10	วิธีการตรึงฟิล์มด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process).....	38
รูปที่ 2.11	กระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering process).....	39
รูปที่ 2.12	วิธีตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating process).....	40
รูปที่ 2.13	การออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อม.....	41
รูปที่ 2.14	การจัดอุปกรณ์ชุด solar cell สำหรับใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อม...	42
รูปที่ 3.1	การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคสปิน โคตรดิง.....	48
รูปที่ 3.2	ขั้นตอนการตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคสปัตเตอริง.....	49
รูปที่ 3.3	การออกแบบระบบการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม.....	51
รูปที่ 4.1	ลักษณะขั้วไฟฟ้า (A) FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ Dip coating และ (B) FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ Spin coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C.....	56

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.2 กราฟค่าการดูดกลืนของ (A) FTO, (B) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ Spin coating และ (C) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ Dip coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C.....	57
รูปที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของ (A) FTO, (B) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ Spin coating และ (C) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ Dip coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C.....	57
รูปที่ 4.4 Amperograms เพื่อศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทคะตะไลติกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ ที่ขั้วไฟฟ้า (A) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ Spin coating และ (B) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ Dip coating ในสารละลาย 0.5 M Na ₂ SO ₄ ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V vs Ag/AgCl ภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสง ในช่วงตามองเห็น.....	58
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (A) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Spin coating และ (B) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip Coating.....	59
รูปที่ 4.6 XRD pattern ของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO ₃ , FTO/BiVO ₄ และ FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip coating.....	60
รูปที่ 4.7 ภาพ AFM แสดงลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (A) FTO/WO ₃ และ (B) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip coating.....	61
รูปที่ 4.8 XPS spectra ของ Bi และ V บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	62
รูปที่ 4.9 XPS spectra ของ W บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	63
รูปที่ 4.10 XPS spectra ของ O 1s บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	63
รูปที่ 4.11 กราฟเปรียบเทียบร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม (A) เมทิลีนบลูและ (B) โรดามีนบี ของจำนวนขั้วไฟฟ้า 1, 2, 3 และ 4 ขั้ว.....	65
รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม (A) เมทิลีนบลูและ (B) โรดามีนบี ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆกับเวลาที่ใช้.....	66
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดสีข้อม (A) เมทิลีนบลูและ (B) กำจัดโรดามีนบี ที่ pH ต่างๆกับเวลาที่ใช้.....	68
รูปที่ 4.14 กราฟเปรียบเทียบ ชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด ระหว่าง ขั้วไฟฟ้า Stainless steel และ ขั้วไฟฟ้าทองแดง ในการกำจัดสีข้อม (A) เมทิลีนบลู และ (B) โรดามีนบี...	69

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.15 ผลของกลไกในการกำจัดสีข้อม โรดามีนบี.....	70
รูปที่ 4.16 ประสิทธิภาพการกำจัดสีข้อม (A) เมทิลีนบลู และ (B) กำจัดโรดามีน บี โดยใช้สภาวะที่ดีที่สุดใช้เวลา 180 นาที.....	72
รูปที่ 4.17 ลักษณะสีของน้ำเสียประเภทสีข้อม (A) ก่อนและหลังบำบัดเมทิลีนบลู (B) ก่อนและหลังบำบัดโรดามีนบี.....	73
รูปที่ 4.18 ประสิทธิภาพการกำจัดน้ำเสียประเภทสีข้อมจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยใช้สภาวะที่ดีที่สุดใช้เวลา 420 นาที.....	74
รูปที่ 4.19 ลักษณะสีของน้ำเสียประเภทสีข้อมก่อนและหลังบำบัดจากโรงงานอุตสาหกรรม.....	74
รูปที่ 4.20 การลดลงของค่าซีไอดี ณ สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดน้ำเสียประเภทสีข้อมภายในเวลา 420 นาที.....	75



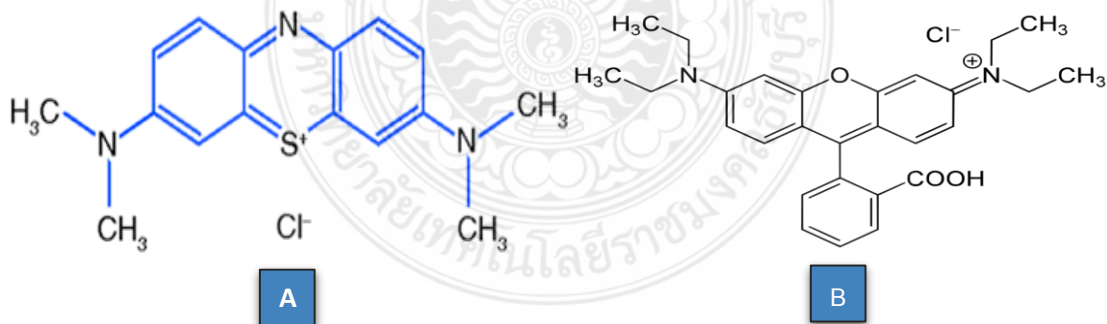
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

1.1.1 ความสำคัญของการกำจัดสีย้อมเชิงอุตสาหกรรม

จากฐานข้อมูลกรมโรงงานอุตสาหกรรมพบว่าโรงงานอุตสาหกรรมประเภทสิ่งทอก่อให้เกิดน้ำเสียมากที่สุดอุตสาหกรรมหนึ่ง เนื่องจากกระบวนการย้อมสีในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีการใช้น้ำและสารเคมีจำนวนมาก ปัญหาใหญ่ที่พบและนับว่ามีผลกระทบโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อมคือ การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานลงสู่สิ่งแวดล้อม น้ำเสียที่ปล่อยออกมามีผลต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ทำให้เกิดการทำลายทัศนียภาพและเป็นที่น่ารังเกียจ และมีผลต่อการลดลงของค่าการละลายของก๊าซออกซิเจนในน้ำ (Dissolved oxygen, DO) หรือ มีค่าความต้องการออกซิเจนในการสลายสารอินทรีย์ (Chemical oxygen demand, COD) มากขึ้นทำให้เกิดปัญหาน้ำเน่าเสียตามมาซึ่งจะเกิดผลกระทบทั้งด้านทัศนียภาพ และกลิ่นเหม็นจากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำนั้น ซึ่งสารส่วนใหญ่ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียของโรงงานฟอกย้อมนั้นมาจากกระบวนการย้อมสี (dyeing) และการตกแต่งสำเร็จ (finishing) สีย้อมที่นิยมใช้กับอุตสาหกรรมฟอกย้อมนิยมใช้สีย้อมอินทรีย์ประเภทเอซิด เบสิก รีแอคทีฟ และสีไดเร็กต์ ซึ่งมีประจุลบ และละลายน้ำได้ดี ตัวอย่างเช่น รามาชอล บิลเลียน ออเรนท์ (สีส้มแดง) และ เมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) ดังแสดงโครงสร้าง ในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 สูตรโครงสร้างของสีย้อม(A) เมทิลีนบลู และ (B) โรดามีนบี

โดยส่วนมากแล้วน้ำเสียที่เกิดจากสีเหล่านี้บางประเภทสามารถบำบัดได้ด้วยวิธีทางกายภาพ และทางเคมี แต่มีสีบางประเภทที่ไม่สามารถบำบัดได้ด้วยวิธีการดังกล่าว ซึ่งต้องใช้วิธีที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ดังกล่าว ดังนั้นการวางแผนการจัดการสิ่งแวดล้อมของโรงงานจึงมีความจำเป็นในการป้องกันปัญหามลพิษที่แหล่งกำเนิดและช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียขั้นสุดท้าย โดยมีการศึกษาเทคโนโลยีที่ใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อให้ได้คุณภาพน้ำทิ้งที่ได้มาตรฐานตามเกณฑ์ที่กำหนด จากการสำรวจโรงงานฟอกย้อม จำนวน 100 โรงงาน โดยกรมโรงงานอุตสาหกรรมพบว่า มีโรงงานที่ไม่สามารถบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมให้ได้ตามมาตรฐานที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด จำนวน เกือบร้อยละ 20 ที่ค่าซีโอดีและ บีโอดี ยังไม่ผ่านเกณฑ์ ดังนั้นการเลือกเทคโนโลยีที่เหมาะสมกับน้ำเสียของโรงงานแต่ละประเภท ต้องคำนึงถึงลักษณะน้ำเสีย ปริมาณน้ำเสีย ประสิทธิภาพ ค่าใช้จ่าย ซึ่งมีทั้งวิธีทางกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ แต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกันไป เช่นวิธีทางกายภาพมีข้อดีคือสามารถกำจัดสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่มีข้อด้อยคือ ยังต้องมีกระบวนการบำบัดของเสียจากกระบวนการอีกหลายขั้นตอน และมีค่าใช้จ่ายสูง วิธีทางเคมีมีประสิทธิภาพสูงเช่นกันแต่ก็ยังมีปัญหาของกากตะกอนที่เหลืออยู่และมีขั้นตอนที่ค่อนข้างยุ่งยาก วิธีทางชีวภาพสามารถกำจัดสีย้อมได้หลายประเภทแต่มีข้อจำกัดในเรื่องอัตราเร็วในการบำบัดสี และต้องใช้พลังงานสูง รวมถึงบางวิธีจะเกิดสารพิษชนิดอื่นตามมา จากฐานข้อมูลโรงงานอุตสาหกรรมน้ำเสียที่มาจากแหล่งต่าง ๆ นั้น มีสารที่อยู่ในน้ำเสียไม่เหมือนกัน สารเหล่านั้นจะเป็นสารประเภทใด ขึ้นอยู่กับแหล่งและกรรมวิธีการผลิตในอุตสาหกรรมนั้นๆ สารอินทรีย์สีย้อมเหล่านี้มักถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิต เป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆของอุตสาหกรรม และเมื่อผ่านการใช้งานแล้ว สารอินทรีย์เหล่านี้จะปะปนมากับน้ำทิ้งของโรงงานก่อให้เกิดมลภาวะทางน้ำ ทำให้น้ำนั้นมีสภาพที่แปรเปลี่ยนไปจากเดิม

ดังนั้นการพัฒนาเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมได้หลากหลาย ขั้นตอนมีความสะดวก ใช้พลังงานต่ำ และราคาถูกเป็นทางเลือกที่ดีของการพัฒนาเทคนิคการบำบัดสีย้อมอินทรีย์ดังกล่าว เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจพัฒนาเพื่อบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมซึ่งจะเน้นการกำจัดสีจากน้ำเสียดังกล่าว โดยการทำงานร่วมกันของเซลล์เคมีไฟฟ้าและการเร่งด้วยแสงบนผิวของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง ขั้นตอนการทำงานไม่ยุ่งยาก สามารถบำบัดของเสียให้เสร็จสิ้นในกระบวนการเดียว และที่สำคัญคือการใช้พลังงานร่วมกับ

เซลล์สุริยะมาเป็นส่วนให้ศักย์ไฟฟ้าจะช่วยลดค่าใช้จ่าย และเป็นการพัฒนาที่ยั่งยืนโดยการใช้ทรัพยากรได้อย่างคุ้มค่า

1.1.2 การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยการออกซิไดซ์บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า หัวใจสำคัญของเทคนิคดังกล่าวคือการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงธรรมชาติ จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมา มีการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งมีสมบัติที่ดีในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์สีย้อม มีความคงทนต่อสภาวะ แต่ยังมีข้อจำกัดคือต้องทำงานภายใต้แสงช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) ซึ่งมีปริมาณน้อยในแสงธรรมชาติ ทำให้ต้องใช้ต้นกำเนิดแสง UV เป็นการสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในกระบวนการ โดยผู้วิจัยได้ศึกษาวิจัยสารกึ่งตัวนำผสม ทั้งสแตนออกไซด์และบิสมาทวาเนอเดต ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) ที่สามารถตอบสนองกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ซึ่งมีปริมาณมากที่สุด ในแสงธรรมชาติ ทำให้สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในแสงธรรมชาติ เป็นการลดต้นทุนของกระบวนการได้อีกทางหนึ่ง จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการใช้ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพภายใต้แสงธรรมชาติ แต่ยังเป็นการศึกษาในระดับขนาดเล็ก และยังไม่มียุทธศาสตร์เชิงลึกถึงกลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาต่อจากงานวิจัยที่ผ่านมาโดยจะศึกษาการพัฒนาชุดต้นแบบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นสำหรับการนำไปใช้กับงานภาคอุตสาหกรรมจริง และทำการศึกษาเชิงลึกถึงกลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมเพื่อให้มั่นใจว่ากระบวนการกำจัดถึงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ และมีการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะ (solar cell) ในส่วนของการให้ศักย์ไฟฟ้าและชาร์จแบตเตอรี่เพื่อเก็บไฟฟ้าไว้ใช้ตอนไม่มีแสง และเพื่อลดค่าใช้จ่ายของระบบ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากน้ำเสีย

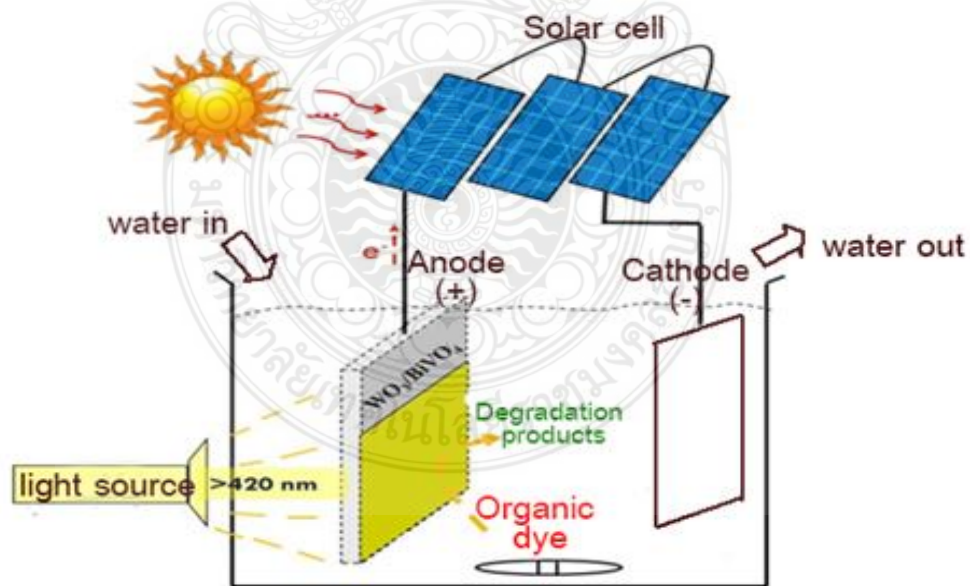
1.2.2 เพื่อศึกษากลไกการเร่งการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมประเภทต่างๆ และทดสอบประสิทธิภาพเซลล์ต้นแบบที่ได้พัฒนาขึ้น

1.3 ขอบเขตวิทยานิพนธ์

งานวิจัยดังกล่าวนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ ส่วนที่ 1 การศึกษาพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสีย้อม ส่วนที่ 2 การศึกษากลไกการเร่งการกำจัดสีย้อมจากเซลล์ต้นแบบ โดยมีรายละเอียดดังนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกต้นแบบสำหรับกำจัดสีย้อม

ได้ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานที่สามารถขยายขนาดสเกลสำหรับการใช้งานในระบบที่ใหญ่ขึ้น มาประกอบเป็นเซลล์ต้นแบบ ดังแสดงในรูปที่ 1.2 โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมประเภทต่างๆ เช่น ลักษณะการจذبแสงขั้วไฟฟ้า ตำแหน่งของแหล่งกำเนิดแสง ลักษณะการไหลของน้ำ จำนวนขั้วไฟฟ้า การให้ศักย์ไฟฟ้า ค่าพีเอช ชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด เช่น ทองแดง สแตนเลสสตีล และติดตามการลดลงของสีย้อมในเบื้องต้นด้วยวิธียูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยจะเปรียบเทียบประสิทธิภาพการลดลง หรือ ร้อยละการกำจัดสีย้อมของระบบต่างๆเมื่อได้ระบบที่มีประสิทธิภาพสูงสุดแล้วจะศึกษาการขยายขนาดสเกลเพื่อทดสอบความสามารถของเซลล์ต้นแบบในการนำไปใช้งานจริง



รูปที่ 1.2 แบบจำลองเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

ส่วนที่ 2 การศึกษากลไกการเร่งการกำจัดสีย้อมจากเซลล์ต้นแบบ

เพื่อยืนยันประสิทธิภาพการกำจัดของเซลล์ต้นแบบ จะติดตามผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการกำจัดสีย้อม ด้วยการวิเคราะห์ ค่า ซี โอ ดี (Chemical oxygen demand, COD) นอกจากนี้จะศึกษากลไกหรือปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อม ทั้ง Photoelectrocatalytic (PEC) Photocatalytic (PC) และ Electrocatalytic (EC) เพื่อให้เกิดความเข้าใจกลไกในการกำจัดสีย้อมของเซลล์ต้นแบบ

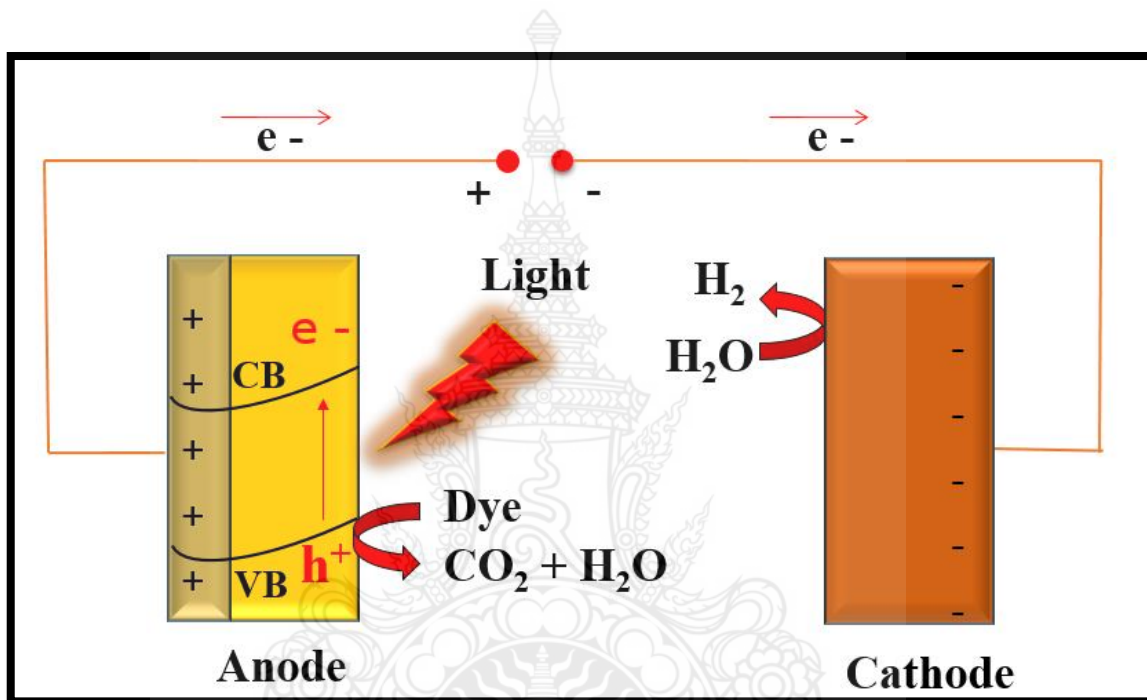
จากผลการวิจัยทั้งสองส่วนทำให้สามารถประเมินประสิทธิภาพของเซลล์ต้นแบบในการนำไปประยุกต์ใช้กับการใช้งานจริงในการบำบัดสารอินทรีย์สีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นวิธีการที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เพื่อให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e^-) และ ช่องว่างที่มีประจุบวก (hole, h^+) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์ โดยสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ได้แก่ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) [1,2] ทั้งสแตนไดรออกไซด์ (WO_3) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์ จะมีปริมาณแสง UV น้อยมากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ดังนั้นประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยสารกึ่งตัวนำเฉพาะ TiO_2 จึงมีข้อจำกัด ซึ่งต้องมีการเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นให้กับสารกึ่งตัวนำดังกล่าวโดยการเติมสารอื่นที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น หรือการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีช่วงแถบพลังงานแคบๆ เช่น WO_3 [3] และ $BiVO_4$ [4] เป็นต้น อย่างไรก็ตามการใช้สารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียวยังมีข้อด้อยในเรื่องการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารวมกันของ อิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่าง (h^+) ที่เรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ “Recombination effect” ฉะนั้นการใช้สารกึ่งตัวนำผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งได้มีตัวอย่างการนำสารกึ่งตัวนำผสมเพื่อใช้ในการแยกน้ำโดยการนำเอา WO_3 และ $BiVO_4$ มาผสมกัน ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียว [5] นอกจากนี้ยังได้มีการเพิ่มพื้นที่ผิวสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดของสารที่ขั้วไฟฟ้า ด้วยการตรึงอนุภาคนาโนเมตรของโลหะเช่น ทองคำ [6] เป็นต้น และยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด โดยการใช้ทองแดงหรือ สแตนเลสสตีล

เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อให้ไอเล็กตรอนเกิดการรีดิวซ์สารที่อยู่ในสารละลายได้ดีมากขึ้น [7] อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมายังเป็นการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งยังมีขนาดเล็ก เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการบำบัดสารอินทรีย์ที่เชื่อมกับโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง จะต้องมี การศึกษาพัฒนาในส่วนของชุดต้นแบบ (prototype) ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งต้องมีการศึกษาเกี่ยวกับ ลักษณะการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า ลักษณะการวางระบบน้ำเข้าน้ำออก รูปแบบของเซลล์ ลักษณะ การให้แสง เป็นต้น ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพของระบบในการบำบัดน้ำเสีย [8-11] นอกจากนี้การเพิ่ม ส่วนของเซลล์สุริยะ (solar cell) มาในส่วนของตัวให้ศักย์ไฟฟ้า จะเป็นการช่วยลดค่าใช้จ่ายของระบบ ได้เป็นอย่างดี [12-13] และประหยัดเพื่อให้โรงงานอุตสาหกรรมสามารถลงทุนในส่วนระบบบำบัด ดังกล่าวได้ในอนาคตต่อไป ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นกระบวนการ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงและศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา แบบนี้เป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือการเร่งที่ผิวหน้าระหว่างสถานะที่ต่างกันของ ระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ โดยทั่วไปโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับ (adsorbed) ไว้บนผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการ เปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลายตัวเร่ง ปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนี้เป็นวัฏจักรกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานที่น่าสนใจอยู่สอง แถบคือแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band; CB) แถบพลังงาน ทั้งสองนี้จะถูกแยกจากกัน โดยเรียกระยะห่างของ 2 ชั้นว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy ; Eg) กั้นอยู่ โดยที่สารกึ่งตัวนำจะนำไฟฟ้าได้เมื่อรับพลังงานแสงกระตุ้นในช่วงที่มีพลังงานมากพอจาก ภายนอก เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากแสงของหลอดไฟ เป็นต้น ที่ VB จะมีอิเล็กตรอน (Electron; e⁻) อยู่เป็นจำนวนมาก เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสง อิเล็กตรอนที่ VB จะเคลื่อนที่ขึ้น ไปยังชั้นของ CB ทำให้เกิดช่องว่าง (hole; h⁺) หรือประจุบวกขึ้นที่ VB เป็นจำนวนมาก และ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังชั้น CB ก็จะถูกเหนี่ยวนำเข้าหาขั้วไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้า ทางบวกจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า เพื่อป้องกันการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับช่องว่างที่เกิดขึ้น หรือ เรียกว่าป้องกันการเกิด Recombination ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญของกระบวนการโฟโตออกซิเดชันและ ที่ผิวหน้าระหว่างของแข็งและของเหลว (Solid-Liquid interface) อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้าย จากแถบการนำไฟฟ้าไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน(Acceptor) ในสารละลายเรียกว่าปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในสารละลายไปสู่ช่องว่างในแถบวาเลนซ์

เรียกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong oxidation) ทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ (Organic compound ; H/C) ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ที่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ เรียกหลักการที่มีการเร่งร่วมกันทั้งให้แสงและศักย์ไฟฟ้านี้ว่า “โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก” (Photoelectrocatalytic; PEC) ดังแสดงในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 หลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสีย้อม

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกต้นแบบที่ตอบสนองกับแสงช่วงตามองเห็น (visible light) โดยเฉพาะที่ช่วงไฟฟ้าแอมโนดซึ่งเป็นช่วงไฟฟ้าทำงานซึ่งเป็นที่เกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของสารอินทรีย์จากน้ำเสียประเภทสีย้อม ได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ เช่น ระยะของขั้วไฟฟ้า จำนวนขั้วไฟฟ้า ขนาดขั้วไฟฟ้า ทิศทางของแสง ชนิดขั้วไฟฟ้าแคโทด เป็นต้น โดยจัดอุปกรณ์พื้นฐานดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม รวมถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาจากการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม เพื่อให้เข้าใจระบบการทำงานสำหรับการวางแผนออกแบบเซลล์ที่มีประสิทธิภาพ ดังนั้นจากสมมุติฐานที่ตั้งไว้ ผู้วิจัย มั่นใจเป็นอย่างยิ่งว่าจะสามารถสร้างระบบที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกได้เป็นอย่างดี

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถสร้างองค์ความรู้ทางเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อม

1.5.2 สามารถพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อมในอุตสาหกรรมต่อไป

1.5.3 ได้ผลงานวิจัยตีพิมพ์หรืออนุสิทธิบัตรในระดับชาติหรือนานาชาติ



บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 สารปนเปื้อนที่ทำให้เกิดน้ำเสีย

น้ำเสียที่ปล่อยออกมาจากแหล่งต่างๆ มีสารปนเปื้อนที่อยู่ในน้ำเสียแตกต่างกัน สารเหล่านั้นจะเป็นสารประเภทใดนั้น ขึ้นอยู่กับแหล่งน้ำและกระบวนการผลิตการในอุตสาหกรรมนั้นๆ สารอินทรีย์เหล่านี้มักจะถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิต เพื่อเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆของอุตสาหกรรม และเมื่อผ่านการใช้งานแล้ว สารอินทรีย์เหล่านี้จะไปปะปนมากับน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดมลภาวะทางน้ำ น้ำเสียที่ปล่อยออกมามีผลต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำทำให้เกิดการทำลายทัศนียภาพ ทำให้น้ำนั้นมีสภาพที่แปรเปลี่ยนไปจากเดิม สารปนเปื้อนในน้ำเสียนั้นสามารถแบ่งตามลักษณะองค์ประกอบได้ 3 ชนิดคือ

2.1.1 สารอินทรีย์ คือสารประกอบคาร์บอนที่ละลายปนเปื้อนอยู่ในน้ำไม่รวมกับสารอินทรีย์ที่เป็นสารแขวนลอยและคราบน้ำมัน สารอินทรีย์ที่ละลายปนเปื้อนในน้ำ สรุปแหล่งที่มาได้ 4 ทางคือ

(1) สารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากการย่อยสลายของอินทรีย์สารซากพืชและซากสัตว์ในธรรมชาติ เกิดเป็นสารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กจนทำให้สามารถละลายน้ำได้ เช่น กรดฟลูวิก (Fluvic acid) และกรดฮิวมิก (Humic acid) ซึ่งสารเหล่านี้ยังมีส่วนทำให้เกิดสีในน้ำ (สีน้ำตาลอ่อนหรือสีชา)

(2) สารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์สร้างขึ้น ซึ่งจุลินทรีย์จะประกอบด้วย เชื้อรา โปรโตซัว แบคทีเรีย และสาหร่ายเซลล์เดียว สารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์สร้างขึ้นนี้อาจจะละลายปนเปื้อนมากับน้ำโดยตรง หรือเกิดจากซากจุลินทรีย์นั้นถูกย่อยสลายทำให้สารอินทรีย์ที่อยู่ภายในเซลล์ละลายปนมากับน้ำตัวอย่าง เช่น สารกลุ่มไมโครซิสติน ที่เกิดจากสาหร่ายสีน้ำเงินแกมเขียวชื่อ *Microcystinaeruginose* ซึ่งสารกลุ่มนี้จะมีสารบางตัวเป็นสารพิษ สาหร่ายสีน้ำเงินแกมเขียวชื่อ *โอเชียลาโตเรียลิโมสา* *Oseillatorialimosa* จะผลิตสารกลุ่มที่เกิดจากการเผาผลาญในเซลล์ของสาร *Methylisorneol* ซึ่งเป็นสารที่ทำให้น้ำมีกลิ่นไม่พึงประสงค์ เป็นต้น

(3) สารอินทรีย์ที่เกิดจากชุมชน กิจกรรมทางอุตสาหกรรม และทางการเกษตร ตลอดจนการขับถ่าย ขำระร่างกายของมนุษย์มีส่วนทำให้มีสารอินทรีย์ปนเปื้อนไปก้นน้ำได้ รวมทั้งยาฆ่าแมลง ปุ๋ย และสารเคมี เป็นต้น

(4) สารอินทรีย์ที่เกิดจากอุตสาหกรรมการฟอกย้อมจากระบบบำบัดน้ำเสียและระบบปรับสภาพน้ำ เช่น สารเร่งในการตกตะกอนในระบบบำบัดน้ำเสียของสารอินทรีย์สีย้อม นอกจากนี้ในกระบวนการผลิตและฟอกย้อมมักจะมีสารอินทรีย์สีย้อมและสารเคมีซึ่งเป็นส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ในน้ำ แต่ก็เป็นที่ทราบกันว่าสารวัตถุเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สีย้อมมีจำนวนไม่น้อยที่มีความเป็นพิษสูงมาก และมีหลายตัวที่เป็นสารก่อมะเร็ง เช่น benzidine และ 2-naphthylamine ผลกระทบของสีย้อมที่มีต่อสิ่งแวดล้อม หรือสมบัติทางด้านมลพิษของสีย้อมนั้น พบว่าสีย้อมเป็นสารที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพ แต่มีความเป็นพิษต่อปลาค่อนข้างต่ำ อย่างไรก็ตาม ปัญหาสำคัญของสีย้อมในน้ำทิ้ง ปัจจุบันมิได้อยู่ที่ความเป็นพิษของสีย้อม แต่อยู่ที่สีของน้ำทิ้ง เนื่องจากสีย้อมมีสีเข้ม ดังนั้น แม้มีสีอยู่ในน้ำเพียงเล็กน้อย ก็สามารถทำให้น้ำมีสีที่เข้ม เป็นที่รังเกียจของผู้พบเห็นได้ จึงต้องมีการกำจัดสีของน้ำทิ้งก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม

ปัญหาที่เกิดขึ้นจากสีย้อมในน้ำทิ้งจากโรงงาน สามารถสรุปได้ดังนี้

- ก่อให้เกิดความไม่สวยงามทางด้านทัศนียภาพ
- สีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ ทำให้ค่าออกซิเจนละลายน้ำลดลง
- จัดขวางการเดินทางของแสง ซึ่งจำเป็นต่อการสังเคราะห์แสงของพืช
- การผลิตออกซิเจนลดลง เนื่องจากผลกระทบจากข้อ 3 ซึ่งส่งผลต่อสัตว์น้ำ
- ความเป็นพิษของตัวสีย้อม บางชนิดเป็นสารก่อมะเร็ง
- ทั้งหมดข้างต้นส่งผลให้สภาวะของแหล่งน้ำไม่เหมาะต่อการดำรงชีวิตของ

สิ่งมีชีวิตในน้ำ

2.1.2 สารอนินทรีย์ หรือสารประกอบอนินทรีย์ คือ โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ไม่ใช่สารที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนแต่จะมีธาตุเป็นโลหะ คือสิ่งซ้ายของตารางธาตุซึ่งธาตุโลหะนี้จะมีลิแกนด์เอาไว้สำหรับแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งลิแกนด์จะมีทั้งมีประจุและไม่มีประจุ เช่น H_2O , NH_4^+ , NH_3 , CO_2 , CO , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} และอื่นๆอีกมากมาย ซึ่งโดยส่วนมากจะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีเป็นสีๆเช่นในดอกไม้

2.1.3. จุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรค แหล่งน้ำตามธรรมชาติเป็นแหล่งที่อยู่อาศัยอีกอย่างหนึ่งของจุลินทรีย์ตามธรรมชาติ ทั้งในน้ำทะเล น้ำนิ่ง น้ำไหล น้ำจืด และในน้ำที่เค็มและเย็นจัดบริเวณขั้วโลก จนถึงน้ำจากบ่อน้ำร้อนจุลินทรีย์สามารถดำรงชีวิตอยู่ได้โดยมีการปรับตัว อาทิแบคทีเรียที่ทน

ร้อน (thermoduric bacteria) แบคทีเรียที่ชอบเค็ม (halophilic-bacteria) ในแหล่งน้ำจืดก็พบว่ามี จุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรคอาหารเป็นพิษหลายชนิด และอาจมีมากกว่าในทะเลด้วยซ้ำไป แหล่งน้ำเป็นที่รองรับซากพืช และ ซากสัตว์ ตลอดจนอินทรีย์วัตถุและสิ่งปฏิกูลต่างๆ ที่หมัก จากกิจกรรมของ สิ่งมีชีวิต แหล่งน้ำจึงเป็นบ่อเกิดของเชื้อโรคและปนเปื้อนเข้ามาในห่วงโซ่ของอาหาร

2.2 สารอินทรีย์สีย้อม

การจำแนกสีย้อมที่นิยมกันมากที่สุด คือ การจำแนกสีย้อมตามการนำไปใช้งาน เพราะจะต้อง มีความคงทนการซัก มีความคงทนต่อแสงและยังต้องมีความคงทนต่อความร้อน ซึ่งในกลุ่ม โรงงาน อุตสาหกรรมได้จำแนกสีย้อมตามวิธีใช้ออกเป็นทั้งหมด 11 ประเภท คือ

(1) สีเอซิด (acid dye) สีชนิดนี้เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ มีประจุลบ ละลายน้ำได้ดี ส่วนใหญ่เป็นเกลือของกรดกำมะถัน กลไกในการติดสีเกิดเป็นพันธะไอออนิก ใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ใน น้ำย้อมที่มีสภาพเป็นกรดเจือจาง สีเอซิดบางตัวสามารถนำไปใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสบริสุทธิ์ได้ เช่น ปอ ป่าน ไนลอน ไยขนแกะ ไหม และ อะคริลิกได้ดี วิธีการใช้จะนำสีย้อมที่เกิดจากสารประกอบ อินทรีย์ไปละลายน้ำย้อมที่เป็นกรดหรือเป็นกลาง สีเอซิดไม่ทนการซัก ไม่ทนเหงื่อ

(2) สีไดเร็กต์ (direct dye) หรืออาจเรียกว่าสีย้อมฝ้าย สีชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ อะโซที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีหมู่กรดซัลโฟนิคที่ทำให้ตัวสีสามารถละลายน้ำได้ มีประจุลบ นิยมใช้ ย้อมเส้นใยเซลลูโลส สีจะติดเส้นใยได้โดยโมเลกุลของสีจะจัดเรียงตัวแทรกอยู่ในระหว่างโมเลกุล เส้นใย และยึดจับกันด้วยพันธะไฮโดรเจน สีไม่ทนต่อการซักน้ำ ตกง่าย ทนแสง

(3) สีเบสิก (basic or cationic dye) สีย้อมชนิดนี้เป็นเกลือของเบสอินทรีย์ (organic base) ให้ ประจุบวก ละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ไนลอนและใยอะคริลิกได้ดี ในขณะที่ย้อมโมเลกุล ของสีส่วนที่มีประจุลบจะยึดจับกับโมเลกุลของเส้นใย เป็นสีที่ติดทน ไม่ควรใช้ย้อมเส้นใยธรรมชาติ เพราะจะไม่ทนการซักและแสง

(4) สีดีสเพอร์ส (disperse dye) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำแต่มีสมบัติกระจายได้ดีสามารถย้อมเส้น ใย อะซิเตทเส้นใยโพลีเอสเตอร์ไนลอนและอะคริลิกได้ดีการย้อมจะใช้สารพา (carrier) เพื่อช่วยเร่ง อัตราการดูดซึมของสีเข้าไปในเส้นใยหรือย้อมโดยใช้อุณหภูมิและความดันสูง สีดีสเพอร์สเป็นสีที่ทน แสงและการซักฟอกค่อนข้างดี แต่สีจะซีดถ้าถูกควันทันหรือแก๊สบางชนิด เช่น แก๊สไนตรัสออกไซด์ สีดีสเพอร์สแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม โดยพิจารณาจากหมู่เคมีในตัวสีย้อม ได้แก่ สีย้อมอะโซ (azo dye) และสีย้อมแอมมิโน แอนทราควิโนน (amino anthraquinone) ซึ่งทั้ง 2 กลุ่ม ประกอบด้วยอนุพันธ์ของ เอทานอลามีน (ethanolamine ; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) หรืออนุพันธ์ที่คล้ายคลึงกัน

(5) สีรีแอคทีฟ (reactive dye) เป็นสีที่ละลายน้ำได้ มีประจุลบ เมื่ออยู่ในน้ำจะมีสมบัติเป็นต่าง สีย้อมชนิดนี้เหมาะกับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ไฮดรอกไซด์ (OH) ของเซลลูโลสและเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ในสถานะที่เป็นต่าง กลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่กับเซลลูโลส สีรีแอคทีฟมี 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70-75 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีรีแอคทีฟให้สีที่สดใสทุกสีติดทนในทุกสภาวะ

(6) สีอะโซอิก (azoic dye) สีย้อมชนิดนี้ไม่สามารถละลายน้ำได้ การที่สีจะก่อรูปเป็นเส้นใยได้ต้องย้อมด้วยสารประกอบฟีนอลซึ่งละลายน้ำได้ก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการทำให้รวมตัวเป็นสี (coupling) แล้วย้อมทับด้วยสารไดอะโซคอมโปเนนท์จึงจะเกิดเป็นสีได้ สีอะโซอิกใช้ย้อมเส้นใยได้ทั้งเซลลูโลส ไนลอน หรืออะซิเตท สีอะโซอิกเป็นสีที่ทนต่อการซัก แต่ไม่ทนต่อการขัดถู

(7) สีแว็ต (vat dye) เป็นสีที่ไม่สามารถละลายน้ำได้เมื่อทำการย้อมต้องเตรียมน้ำย้อมให้สีแว็ตละลายน้ำโดยให้ทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ สีแว็ตจะถูกรีดิคส์ให้กลายเป็นเกลือจึงซึมเข้าไปในเส้นใยได้เมื่อนำผ้าไปผึ่งในอากาศสีในเส้นใยจะถูกออกซิไดส์เป็นสีแว็ต สีย้อมชนิดนี้มีส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญอยู่ 2 ชนิด คือ สีอินดิโก (indigoid) และ สีแอนทราควินอยด์ (antraquinoid)

(8) สีมอร์แดนต์ หรือ โครม (mordant or chome dye) สีย้อมชนิดนี้ต้องใช้สารช่วยติดเข้าไปช่วยเพื่อให้เกิดการติดสีบนเส้นใย สารที่ช่วยติดที่ใช้คือ สารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น โครเมียม ดีบุก เหล็ก อะลูมิเนียม เป็นต้น สีมอร์แดนต์เป็นสีที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกิดจากสีมอร์แดนต์หลายโมเลกุลจับกับโลหะแล้วละลายน้ำได้จึงทำให้ย้อมได้ง่าย ซึ่งใช้ย้อมเส้นใยโปรตีนและเส้นใยพอลิเอไมด์ได้ดี

(9) สีอินเกรน เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ โดยจะเกิดเป็นคอลลอยด์หลังจากเกิดปฏิกิริยากับน้ำ สีย้อมชนิดนี้ใช้สำหรับย้อมผ้า

(10) สีออกซิเดชัน (oxidation dye) เป็นสีที่มีละลายน้ำโดยจะเกิดเป็นคอลลอยด์หลังจากเกิดปฏิกิริยาในน้ำโดยสีจะติดแน่น อาศัยปฏิกิริยาการตกตะกอนผลึกภายในเส้นใย ใช้สำหรับย้อมผ้าและขนสัตว์

(11) สีซัลเฟอร์ (sulfur dye) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ เมื่อทำการย้อมต้องรีดิวซ์สีเพื่อให้โมเลกุลอยู่ในสภาพที่ละลายน้ำได้ แต่สีซัลเฟอร์บางชนิดที่ผลิตออกมาจำหน่ายในรูปที่ถูกรีดิคส์จะละลายน้ำได้นิยมนำสีซัลเฟอร์มาย้อมผ้า สีจะติดทน และยังเป็นสีที่มีราคาถูก แต่สีที่อ่อนจะไม่ทนต่อการซัก โดยที่สีย้อมแต่ละประเภทจะมีสูตรโครงสร้างทางเคมี สมบัติของสีย้อม ตลอดจนวิธีใช้ที่แตกต่างกันไป ดังนั้นการเลือกใช้สีย้อมจึงมีความสำคัญอย่างมากในการย้อมสี เพราะวัตถุที่ต้องการย้อมอาจสามารถ

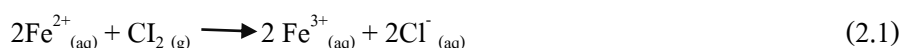
เชื่อมด้วยสี่เชื่อมเพียงชนิดเดียวหรือเชื่อมด้วยสี่เชื่อมหลายชนิดที่ต่างชนิดกันได้ เช่น เส้นใยเซลลูโลส ส่วนใหญ่จะเชื่อมด้วยสี่ไครเร็กซ์ เป็นต้น และจากกระบวนการผลิตพบว่า ประมาณ 10-15 เปอร์เซ็นต์ของสี่เชื่อมถูกปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมในระหว่างกระบวนการเชื่อมสี่สารตั้งต้นต่างๆ สารเชื่อมบางชนิดพบว่า เป็นสารพิษและเป็นสารกัดกร่อน และเมื่อได้รับสะสมเป็นเวลานานจะก่อให้เกิดโรคมะเร็ง

ซึ่งสี่เชื่อมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมนิยมใช้สารอินทรีย์ประเภทเอซิด เบสิก รีแอคทีฟ และสี่ไครเร็กซ์ ซึ่งมีประจุลบ และละลายน้ำได้ดี ตัวอย่างเช่น รามาซอล บิลเลียน ออเรนซ์ (สี่ส้มแดง) และ เมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องกำจัดน้ำเสียประเภทสี่เชื่อมและควบคุมปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้น

2.3 กระบวนการบำบัดน้ำเสีย

การบำบัดน้ำเสีย หมายถึงการกำจัดหรือทำลายสิ่งที่มีคาร์บอนในน้ำเสียให้หมดไป หรือเหลือน้อยที่สุดให้ได้มาตรฐานที่กำหนดและไม่ทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม น้ำเสียจากแหล่งน้ำที่ต่างกันจะมีคุณสมบัติที่ไม่เหมือนกันดังนั้นกระบวนการบำบัดน้ำจึงมีหลากหลายวิธี ดังนี้

การทำให้เกิดตะกอน (Precipitation) หลักการคือเติมสารเคมีลงไปทำปฏิกิริยาทำให้เกิดอนุภาคจับเป็นกลุ่มก้อนทำให้ตะกอนตกลงมา โดยทั่วไปสารแขวนลอยจะมีประจุลบ ดังนั้นสารเคมีที่เติมลงไปจำเป็นต้องเป็นสารที่มีประจุบวกเพื่อทำให้เป็นกลาง การแยกตะกอนด้วยวิธีนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงแต่ก็มีประสิทธิภาพสูงเช่นกัน ดังนั้นวิธีนี้จะเลือกใช้ก็ต่อเมื่อไม่สามารถแยกได้โดยกระบวนการทางชีวภาพหรือกายภาพ โดยส่วนมากสารเคมีที่ทำให้เกิดการตกตะกอนจะละลายน้ำ เช่น เกลือของสารประกอบต่างๆ เช่น เกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต หรือสารส้ม ($Al_2(SO_4)_3$) เกลือของแคลเซียม ($Ca(OH)_2$) และเกลือเหล็ก ($FeCl_3$, $FeSO_4$) ส่วนเกลือที่นำมาช่วยในการเกิดตะกอน ได้ดียิ่งขึ้นนี้เป็นสารประกอบของ กลุ่ม Activated ของ Silica และ Polyelectrolytes โดยกระบวนการทางเคมีมีหลายวิธี เช่น การเกิดออกซิเดชันทางเคมี (Chemical oxidation) อาศัยหลักการเสียอิเล็กตรอนของอะตอมให้แก่สารเคมีที่เติมลงไป ในน้ำเสียโดยสารเคมีเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ส่วนมากวิธีนี้จะนิยมใช้เปลี่ยนโมเลกุลของโลหะที่เป็นพิษ เช่น การเปลี่ยน Fe^{2+} ซึ่งมีพิษมากไปเป็นสาร Fe^{3+} ซึ่งมีพิษน้อย ด้วยคลอรีน ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



การเกิดปฏิกิริยารีดักชันทางเคมี (Chemical reduction reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการรับอิเล็กตรอน วิธีการนี้เป็นการเปลี่ยนสภาพสารที่เป็นพิษไปเป็นสารที่มีอันตรายน้อยลง อะตอมหรือไอออนของสารพิษจะมารับอิเล็กตรอนจากสารเคมีที่เติมลงไปซึ่งมีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) เช่นการเปลี่ยน Cr^{6+} ซึ่งมีพิษมากไปเป็น Cr^{3+} มีอันตรายน้อยลง ด้วยเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) ในสภาพที่เป็นกรด ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



การสะเทิน (Neutralization) เป็นการเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำเสียให้มีสภาพที่เป็นกลาง (pH = 7) ถ้าต้องการปรับค่าน้ำเสียที่มีสภาพเป็นกรด (pH < 7) ในน้ำเสียให้สูงขึ้นต้องเติมสารที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ แคลเซียมคาร์บอเนตส่วนในกรณีที่ต้องการปรับน้ำเสียให้มีสภาพที่เป็นด่าง (pH > 7) ให้มีค่า pH ต่ำลงจะต้องเติมกรดเช่น กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก กรดเกลือ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

2.3.1 กระบวนการทางชีววิทยา (Biological Process)

กระบวนการทางชีววิทยา (Biological process) เป็นการอาศัยหลักการในการใช้จุลินทรีย์ต่างๆ มาทำการย่อยสลายเพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนีย เป็นการบำบัดน้ำเสียที่ดีที่สุดในแง่ของการลดปริมาณสารอินทรีย์ในแหล่งน้ำ แต่หลักการดังกล่าวนี้จะต้องเลือกสภาวะแวดล้อมให้เหมาะกับการทำงานของจุลินทรีย์ โดยสัมพันธ์กับปริมาณของจุลินทรีย์ และเวลาที่ใช้ในการย่อยสลาย แบคทีเรียที่เลือกใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์แยกออกได้เป็น 2 ประเภท คือแบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic bacteria) และ แบคทีเรียที่ต้องใช้ออกซิเจน (Aerobic bacteria)

2.3.2 กระบวนการทางกายภาพ (Physical process)

กระบวนการทางกายภาพ (Physical process) เป็นการบำบัดน้ำเสียอย่างง่ายซึ่งเป็นการแยกของแข็งที่ไม่ละลายน้ำออกมา วิธีนี้สามารถแยกตะกอนออกมาได้ประมาณ 50-65% ส่วนเรื่องการแยกความสกปรกในรูปของสารอินทรีย์ (Biological oxygen demand; BOD_5) สามารถแยกได้ประมาณ 20-30% เท่านั้น วิธีการต่าง ๆ ในกระบวนการนี้มีหลายวิธี เช่น การดักด้วยตะแกรง (Screening) เป็นการแยกเศษขยะต่าง ๆ ที่มากับน้ำเสีย เช่น ถูพลาสติก กระดาษ เศษไม้ ตะแกรงมีหลายขนาด การดักด้วยตะแกรงจึงเป็นการแยกในขั้นตอนแรกของการบำบัดน้ำเสีย การตัดย่อย (Combination) คือ การใช้

เครื่องตัดทำลายเศษขยะที่มีขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง การกวาด (Skimming) เป็นการกำจัดน้ำมันและไขมัน โดยทำการคัดหรือกวาดออกจากน้ำเสีย การทำให้ลอย (Floating) จะใช้กับตะกอนที่มีความถ่วงจำเพาะน้อยกว่าน้ำ การตกตะกอน (Sedimentation) เป็นการแยกตะกอนออกจากน้ำเสียโดยอาศัยหลักการเรื่องแรงโน้มถ่วง ซึ่งจะใช้กับตะกอนที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่าน้ำ

2.3.3 กระบวนการทางกายภาพ-เคมี (Physical-chemical process)

เป็นกระบวนการที่จำเป็นต้องมีอุปกรณ์ช่วยมากกว่ากระบวนการที่กล่าวมาทั้งหมด ซึ่งกระบวนการนี้จะใช้เป็นขั้นตอนสุดท้ายในการบำบัดน้ำเสีย ที่ผ่านกระบวนการในขั้นตอนอื่นแล้ว เช่น กระบวนการดังต่อไปนี้

- การดูดซับด้วยถ่าน (Carbon adsorption) วิธีการนี้เป็นการใช้ผงถ่านหรือคาร์บอนเป็นตัวดูดซับสารเจือปนที่ละลายอยู่ในน้ำทิ้ง

- การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange) วิธีนี้อาศัยหลักการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารปนเปื้อนที่อยู่ในน้ำเสียดกับตัวกลางที่บรรจุ ซึ่งมีทั้งประจุลบ และประจุบวก โดยจะมีการลำเลียงน้ำภายใน

2.3.4 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)

กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process) เป็นกระบวนการที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาของสาร โดยการอาศัยการทำงานร่วมกับแสง ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นวิธีการหนึ่งที่กำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการบำบัดของเสียจากสิ่งแวดล้อมทั้งในน้ำและอากาศ กระบวนการโฟโตคะตะไลติกจะเกิดขึ้นได้เมื่อสารได้รับพลังงานแสงในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon energy) มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาที่เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$E = hv = hc/\lambda \quad (2.3)$$

เมื่อ E = พลังงานควอนตัม (Quantum energy) (จูล/วินาที)
 h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) 6.625×10^{-34} จูล
 v = ความถี่ (วินาที⁻¹)
 c = ความเร็วแสง 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)
 λ = ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

ปกติค่าความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) อยู่ในช่วง 100-380 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) จะอยู่ในช่วง 380-750 นาโนเมตร

2.3.4.1 ชนิดของโฟโตคะตะไลติก

- โฟโตคะตะไลติกแบบสถานะเดียว (Photocatalytic Homogeneous) เป็นกระบวนการที่ใช้ catalyst ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2, 4 Dinitrotoluene โดยใช้ UV/H₂O₂

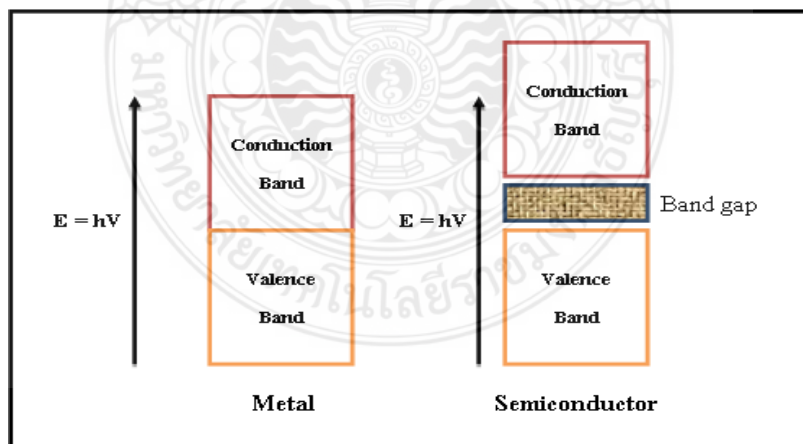
- โฟโตคะตะไลติกแบบสถานะต่าง (Photocatalytic Heterogeneous) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัว catalyst ซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น ย่อยสลาย 2 – Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO₂

2.3.4.2 ชนิดของตัวคะตะลิสต์

ตัวคะตะลิสต์ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด ได้แก่

- โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โคโรเมียม นิกเกิล เป็นต้น
- สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

สามารถแสดงการเกิดการนำไฟฟ้าภายใต้พลังงานแสงจากภายนอกดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แถบพลังงานของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence Band; VB) และแถบการนำ (Conduction Band; CB) ในโลหะตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์ และ แถบการนำ ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำแถบวาเลนซ์ และแถบการนำ จะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งเรียกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy ; E_g) อิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง ($h\nu$) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะที่บริเวณแถบวาเลนซ์ จะเกิดโฮล (Hole, h^+) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ ส่วนแถบการนำ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนซ์ จะเคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วแถบการนำ เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน – โฮล (Electron – Hole Pairs, e^- / h^+) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบวาเลนซ์ และ แถบการนำ ได้ง่ายและรวดเร็ว เพราะไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน เหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้ e^- / h^+ รวมตัวกันใหม่ได้ง่าย สำหรับโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของ e^- / h^+ ในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยาก เพราะว่ามีช่องว่างแถบพลังงาน คั่นอยู่ ทำให้ e^- / h^+ แยกจากกันได้นาน ข้อแตกต่างของพลังงานช่องว่างแถบพลังงาน ของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานช่องว่างแถบพลังงาน ระดับพลังงานแถบการนำ และระดับพลังงานแถบวาเลนซ์

2.4 หลักการของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกสำหรับบำบัดของเสีย

กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการบำบัดหรือทำให้สารบริสุทธิ์ทั้งในน้ำและอากาศ หลักการของกระบวนการ โฟโตคะตะไลติกประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ กระบวนการดูดซับ (Adsorption process) และการฉายแสง (Irradiation process)

2.4.1 การเกาะหรือดูดติดผิว (Adsorption process)

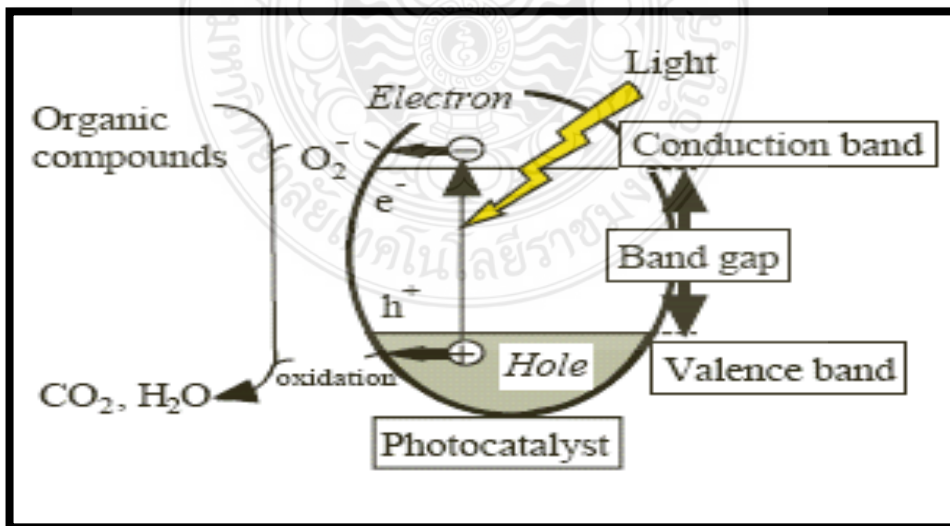
เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงคอลลอยด์หรือโมเลกุลซึ่งอยู่ในของเหลวหรือแก๊สให้มาเกาะจับเกาะและติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ปรากฏการณ์เช่นนี้เป็นการเคลื่อนย้ายสารจากของเหลวหรือแก๊สมายังผิวของแข็งคอลลอยด์หรือโมเลกุล เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbed) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับเรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent) การเกาะจับของโมเลกุลบนพื้นผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงด้วยแรงทางเคมีหรือทางกายภาพหรือทั้งสองอย่างรวมกัน ส่วนกระบวนการโฟโตคะตะไลติก การดูดซับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก

2.4.2 การฉายแสง (Irradiation Process)

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงที่มีพลังงานแสงเพียงพอหรือมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy ; E_g) ของสารกึ่งตัวนำอิเล็กทรอนิกส์ (e) ในแถบวาเลนซ์ (Valance Band) จะถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มขึ้นจนเคลื่อนที่เข้าสู่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction Band) ทำให้เกิดสภาวะการขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์เป็นช่องว่างที่เรียกว่า โฮล ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ h^+ ในแถบวาเลนซ์กลายเป็นคู่ของอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอนในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.2 ในกรณีที่ไม่มีตัวมารับอิเล็กตรอนหรือตัวให้อิเล็กตรอนในระบบอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มมากขึ้นนี้สามารถรวมตัวกับที่ว่างของอิเล็กตรอนได้อีกเกิดเป็นปฏิกิริยาที่เรียกว่า Recombination แต่ในกรณีที่มีตัวมาให้อิเล็กตรอนหรือตัวมารับอิเล็กตรอนในระบบอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอนจะมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันโดยที่อิเล็กตรอน (e) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับไอออนของโลหะทำให้เกิดการลดเลขออกซิเดชัน (Oxidation State) ทำให้ความเป็นพิษของโลหะหนักลดลงได้ดังนี้



ส่วนที่ว่างของอิเล็กตรอน (h^+) สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือไอออนต่างๆในน้ำ ดังแสดงการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเกิดอิเล็กตรอน (e) และที่ว่างของอิเล็กตรอน (Hole, h^+) ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

กระบวนการโฟโตคะตะไลติกในสารละลายน้ำ (Aqueous phase) คือกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน (Photo oxidation) ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง (Photo) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy ; E_g) ตกกระทบบนพื้นผิวหน้าอนุภาคของสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้าทำให้เกิดสภาวะการขาดอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์เรียกว่าโฮล (Hole) แทนด้วยสัญลักษณ์ h^+ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ยังแถบการนำไฟฟ้าแทนด้วยสัญลักษณ์ e^- ซึ่ง e^- และ h^+ สามารถที่จะกลับมาอยู่ในสถานะเดิมอีกได้เรียกว่า Recombination ซึ่งเป็นปัญหาของกระบวนการโฟโตออกซิเดชันและที่ผิวหน้าระหว่างของแข็งและของเหลว (Solid-Liquid interface) อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในสารละลายเรียกว่ารีดักชัน (Reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในสารละลายไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์เรียกว่าออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong oxidation)

นอกจากการใช้สารกึ่งตัวนำเพื่อบำบัดน้ำเสียด้วยเทคนิคโฟโตคะตะไลติกแล้ว ยังมีกระบวนการแยกย่อยจากเทคนิคดังกล่าวคือการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนขั้วไฟฟ้า เพื่อทำงานภายใต้การกระตุ้นกระบวนการด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสง เรียกเทคนิคดังกล่าวว่า โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ซึ่งจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเทคนิคโฟโตคะตะไลติกได้เป็นอย่างดี

2.5 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับบำบัดน้ำและการพัฒนาสมบัติของสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา

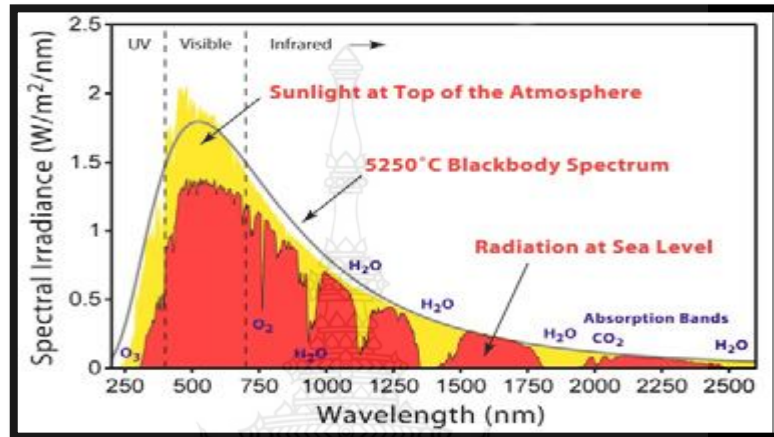
กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic process; PEC) เป็นวิธีการที่ให้ศักย์ไฟฟ้าและแสงเป็นตัวกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เพื่อให้เกิดการแยกกันระหว่างประจุบวก (hole, h^+) และอิเล็กตรอน (e^-) ซึ่งมีประสิทธิภาพที่สูงในการกำจัดสารอินทรีย์ ซึ่งในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ทังสเตนไดรอกไซด์ (WO_3) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสถานะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์ จะมีปริมาณแสง UV น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ดังนั้นประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยการใช้สารกึ่งตัวนำ TiO_2 จึงมีข้อจำกัด จึงต้องมีการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นให้กับสารกึ่งตัวนำ โดยการเติมสารอื่นที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น หรือการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีช่วงแถบพลังงานแคบๆ เช่น $BiVO_4$ และ WO_3 เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารกึ่งตัวนำเพียงอย่างเดียวจะยังมีข้อด้อยใน

เรื่องการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปัญหาการรวมกันของ ช่องว่าง (h^+) และอิเล็กตรอน (e^-) ที่เรียกว่าการเกิดปรากฏการณ์ “Recombination effect” ฉะนั้นการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำมาผสมกันจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งได้มีตัวอย่างการนำสารกึ่งตัวนำมาผสมกันเพื่อใช้ในการแยกน้ำโดยการนำเอา $BiVO_4$ และ WO_3 มาผสมกัน ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นออกซิเจน เมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียว จึงได้ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าและแสงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบนี้เป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือเป็นการเร่งที่พื้นผิวหน้าระหว่างสถานะที่แตกต่างกันของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ โดยทั่วไปโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับ (adsorbed) ไว้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มมีการสลายตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนี้เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานที่น่าสนใจอยู่สองแถบคือแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) และ แถบวาเลนซ์ (Valence band) แถบพลังงานทั้งสองจะถูกแยกจากกัน โดยเรียกระยะห่างของ 2 ชั้นว่า แถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งมีความกว้าง (Band gap energy ; E_g) กั้นอยู่ โดยที่สารกึ่งตัวนำที่นำไฟฟ้าจะได้รับพลังงานแสงกระตุ้นในช่วงที่มีพลังงานมากกว่าพลังงานภายนอก เช่น พลังงานจากแสงของหลอดไฟหรือพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น ที่ชั้นของ VB จะมีอิเล็กตรอน (Electron, e^-) อยู่เป็นจำนวนมาก เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสง อิเล็กตรอนที่ชั้นของ VB จะเคลื่อนที่ขึ้นไปยังชั้นของ CB ทำให้เกิดช่องว่าง (hole, h^+) หรือประจุบวกขึ้นที่ชั้นของ VB เป็นจำนวนมาก และอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังชั้นของ CB ก็จะถูกเหนี่ยวนำเข้าขั้วไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกจากเครื่องกำเนิด ซึ่งเป็นปัญหาที่ถือว่าสำคัญของกระบวนการโฟโตออกซิเดชันและที่พื้นผิวหน้าระหว่างของแข็งและของเหลว (Solid-Liquid interface) อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในสารละลายเรียกว่ารีดักชัน (Reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในสารละลายไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์เรียกว่าออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นในแถบของวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong oxidation) ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ (Organic compound ;H/C) ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ที่บริเวณพื้นผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ เรียกหลักการที่มีการเร่งทั้งให้แสงและศักย์ไฟฟ้านี้ว่า “โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก” (Photoelectrocatalytic; PEC)

การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกจะเน้นการพัฒนาสารกึ่งตัวนำที่ตรงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งมีหลักการดังต่อไปนี้

2.5.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสงให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในแสงธรรมชาติ

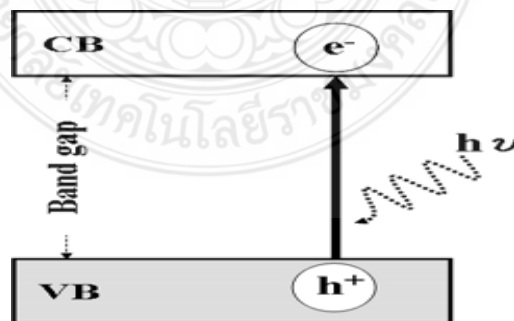
ในธรรมชาติแสงช่วงตามองเห็นคือ ช่วงความยาวคลื่น 400-700 nm ซึ่งจะมีปริมาณแสงมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดกลืนแสงสารกึ่งตัวนำต้องดูดกลืนในช่วงแสงช่วงตามองเห็น



รูปที่ 2.3 ปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์

ที่มา : <https://www.e-education.psu.edu/meteo300/node/686>

อีกหนึ่งสิ่งที่เป็นปัจจัยสำคัญในการดูดกลืนคลื่นแสงของสารกึ่งตัวนำคือ ค่าแถบพลังงาน (Band gap energy, E_g) ซึ่งเป็นค่าความต่างของชั้นพลังงานของ (valence band, VB) กับ (conduction band, CB) ของสารกึ่งตัวนำ ดังแสดงในรูปที่ 2.4

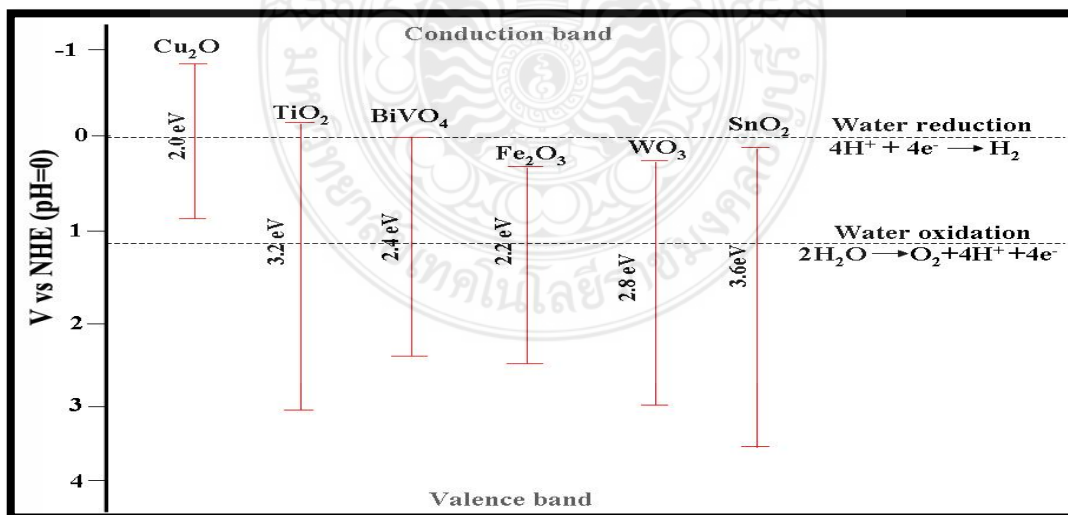


รูปที่ 2.4 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง

จากรูปที่ 2.4 การจะกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ให้ไปสู่แถบการนำ จะต้องใช้ค่าพลังงานเป็นค่าพลังงานแสงอาทิตย์หลักการคือ ค่าพลังงานของแสงจะต้องมากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ โดยสมการที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง แถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy ; E_g) ของสารกึ่งตัวนำ กับ ค่าความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ (λ) ซึ่งสามารถใช้สมการเพื่อทำนายความสามารถการกระตุ้นของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดในช่วงความยาวคลื่นแสงต่างๆได้

$$E \text{ (eV)} = 1,240/\lambda \text{ (nm)} \quad (2.6)$$

จากสมการข้างต้นทำนายได้ว่าสารกึ่งตัวนำที่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ในช่วง (400-700nm) ควรมีค่าแถบช่องว่างพลังงานน้อยกว่า 3.1eV. นอกจากนี้ระดับพลังงานแถบของเวเลนซ์กับแถบการนำถือว่ามีความสำคัญในการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแยกน้ำด้วย รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันน้ำ โดยหลักการคือ สารกึ่งตัวนำควรมีแถบการนำที่สูงกว่าหรือไปด้านลบมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ (0.00 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน) และ ระดับแถบของชั้นวาเลนซ์ควรมีระดับต่ำกว่าหรือไปด้านบวกมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (1.23 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน)



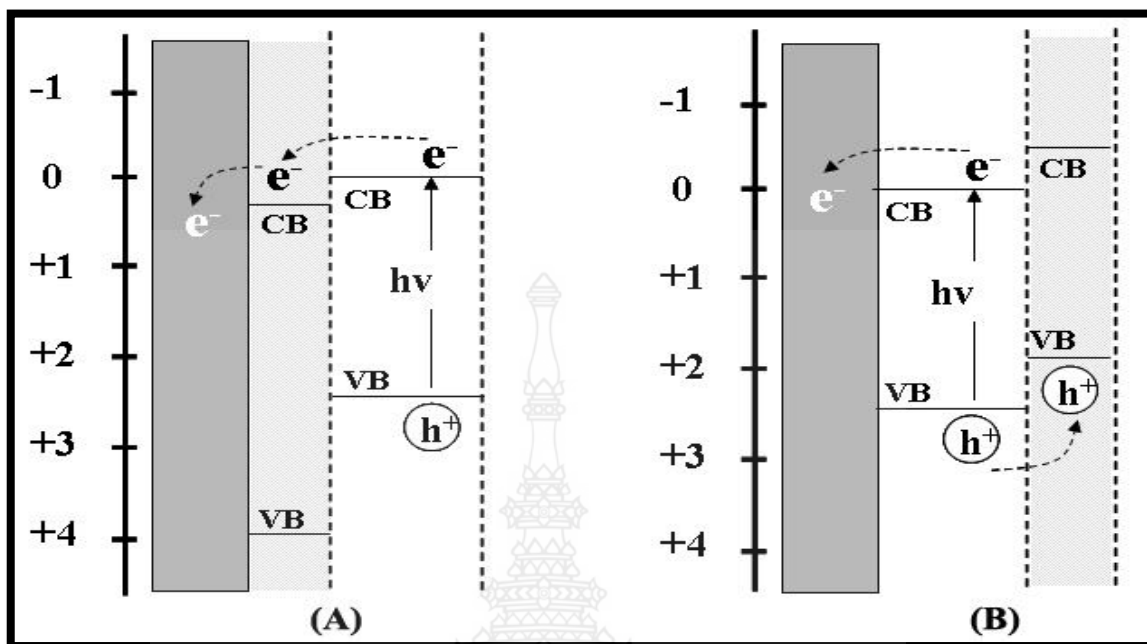
A. Kudo et. Al Chem. Soc. Rec. 38 (2009) 253

รูปที่ 2.5 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ

จากการศึกษาพบว่ามีการกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์หลากหลายชนิดที่นิยมนำมาใช้ในการศึกษาและพัฒนาระบบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ด้วยการเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสง

2.5.2 การพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน

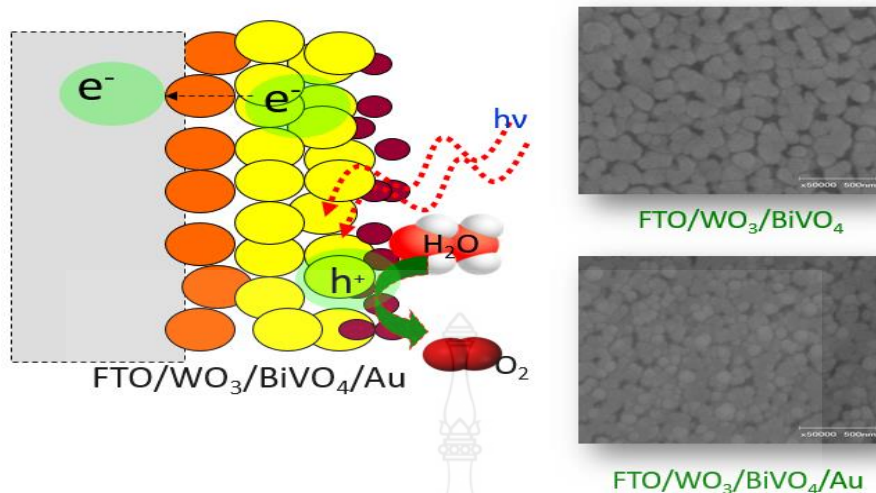
เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดการแยกชั้นระหว่างอิเล็กตรอน (e^-) กับ ช่องว่าง (h^+) ซึ่งอิเล็กตรอน (e^-) จะเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) ทำให้เกิดช่องว่าง (h^+) ที่ชั้นของ (valence band) และถ้าหากไม่มีการถ่ายโอนประจุจะทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e^-) ไหลมารวมกับ (h^+) เรียกกระบวนการดังกล่าวนี้ว่า Recombination effect ซึ่งมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะพัฒนาการส่งผ่านอิเล็กตรอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาและลดการเกิด Recombination effect โดยการใส่สารกึ่งตัวนำสองชนิดมาควบคู่กัน โดยให้สารกึ่งตัวนำมีชั้น (conduction band) สูงกว่า ชั้น (valence band) เปรียบเสมือนเป็นชั้นบันได เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับการกระตุ้นด้วยแสง จะเกิดการแยกชั้นระหว่างอิเล็กตรอน (e^-) กับ ช่องว่าง (h^+) ซึ่งอิเล็กตรอน (e^-) ที่ชั้นของ (conduction band) จะไหลลงมายังแถบพลังงานที่ต่ำกว่าเพื่อส่งผ่านอิเล็กตรอนเข้าสู่อิเล็กตรอนตัวนำ ดังแสดงในรูป 2.6 (A) และสำหรับการเร่งผ่านช่องว่าง (h^+) จะเกิดขึ้นที่ชั้นของ (valence band) ซึ่งเมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสง ช่องว่าง (h^+) จะไหลมารวมกันที่พื้นผิวหน้าของตัวนำเป็นจำนวนมากทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี และสามารถทำให้เกิดการแยกระหว่าง อิเล็กตรอน (e^-) กับ ช่องว่าง (h^+) ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 2.6 การเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเร่งการส่งผ่านช่องว่าง (h^+) [5]

2.5.3 การพัฒนาสมบัติการเกาะติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

การเกาะติดของสารบนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้าถือว่าสำคัญมาก เนื่องจากเป็นบริเวณที่สารจะเข้ามาเกาะติดและถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้แก่ขั้วไฟฟ้า และเมื่อลักษณะพื้นผิวที่มากจะเพิ่มประสิทธิภาพในการเกาะติดของสารละลายได้ดีมากขึ้น ซึ่งในการพัฒนาการเกาะติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้านี้เป็นการตรึงอนุภาคสารกึ่งตัวนำร่วมกันเพื่อทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กและช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เช่น การตรึงสารกึ่งตัวนำ FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ จากรูปที่ 2.7 จะเห็นได้ว่าอนุภาคมีขนาดเล็ก และเมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำร่วมกับนาโนทอง FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ /Au ยิ่งทำให้อนุภาคเล็กลง และยังเพิ่มพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี



รูปที่ 2.7 ผลของพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการการเกาะติดของสารที่เข้ามาเกิดปฏิกิริยา [6]

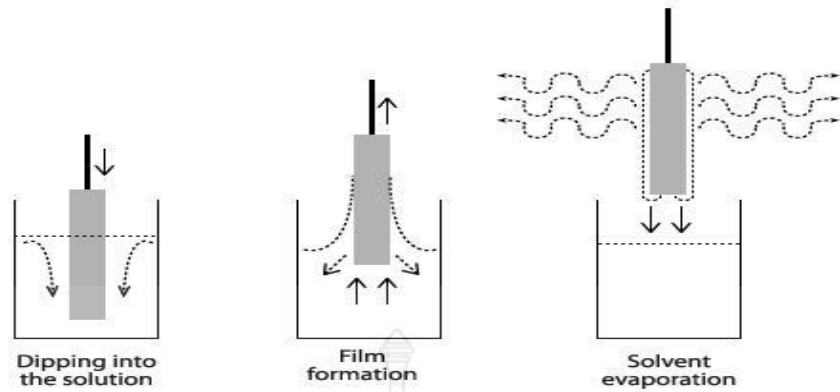
2.6 เทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำ

ในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำมีหลายวิธีทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะและคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวแปรของเทคนิคการเตรียม ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกันไปดังนี้

2.6.1 วิธีการจุ่มเคลือบ (Dip coating process)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยนำสารละลายที่เตรียมได้จากกระบวนการอื่นๆมาทำการจุ่มเคลือบตัวกลางที่ต้องการ ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาคบนพื้นผิวของตัวกลางที่ต้องการจึงเกิดเป็นฟิล์มบางขนาดนาโนขึ้น จากนั้นนำฟิล์มบางนาโนที่ไปให้ความร้อน เพื่อให้ฟิล์มสามารถยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับได้ชัดเจนแสดงขั้นตอนการจุ่มเคลือบในรูปที่ 2.8

ข้อดีของเทคนิคนี้คือเป็นเทคนิคที่ง่ายใช้ค่าใช้จ่ายน้อยและที่สำคัญสามารถขยายขนาดได้ง่าย แต่มีข้อจำกัดคือความสามารถในการควบคุมความหนาของฟิล์มแบบละเอียด



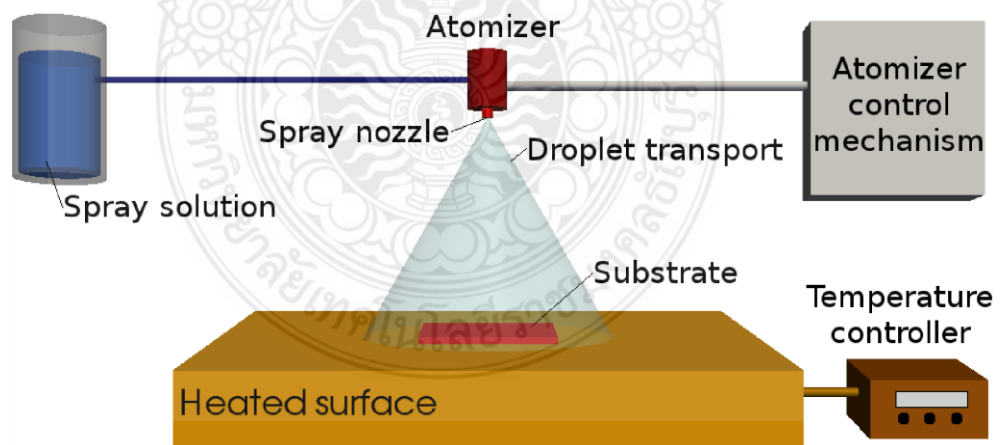
รูปที่ 2.8 กระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip coating process)

ที่มา <http://hosting.umons.ac.be/php/lpsi/Dip>

2.6.2 วิธีการสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis process)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยนำสารละลายที่เตรียมได้พ่นลงยังตัวรองรับ และตัวรองรับจะถูกให้ความร้อน ดังแสดงการจับอุปกรณ์ในรูปที่ 2.9

ข้อดีของเทคนิคนี้คือสามารถสร้างฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ได้ และควบคุมความหนาของฟิล์มได้ค่อนข้างละเอียด แต่มีข้อจำกัดคืออุปกรณ์มีราคาแพง



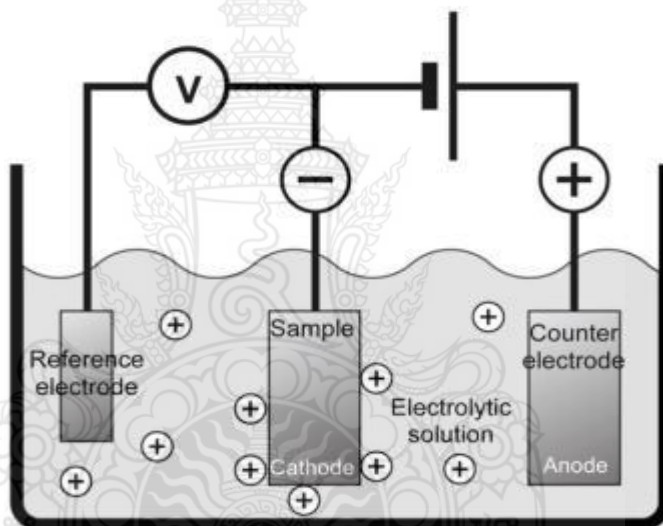
รูปที่ 2.9 การจับอุปกรณ์ของวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis process)

ที่มา : <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/275872.fig.002.jpg>

2.6.3 วิธีการตรึงฟิล์มด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโน โดยการทำให้โลหะไปพอกพูนรวมกันอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงาน โดยมีการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า ทำให้สารที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันสูงในสารละลายเข้ามาเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยจะเคลื่อนที่ไปปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วลบและเปลี่ยนสภาพเป็นของแข็งพอกพูนอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าลบดังกล่าว ดังแสดงลักษณะการจัดอุปกรณ์ในรูปที่ 2.10 นิยมใช้ในการเตรียมท่อนาโนฟิล์มบางนาโน

ข้อดีของเทคนิคนี้คือเป็นวิธีที่ง่าย ค่าใช้จ่ายน้อยและควบคุมความหนาของฟิล์มได้ แต่มีข้อจำกัดคือตรึงสารไม่ได้ทุกตัว เฉพาะเจาะจงเฉพาะสารที่เป็น Electroactive เท่านั้น



รูปที่ 2.10 วิธีการตรึงฟิล์มด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process)

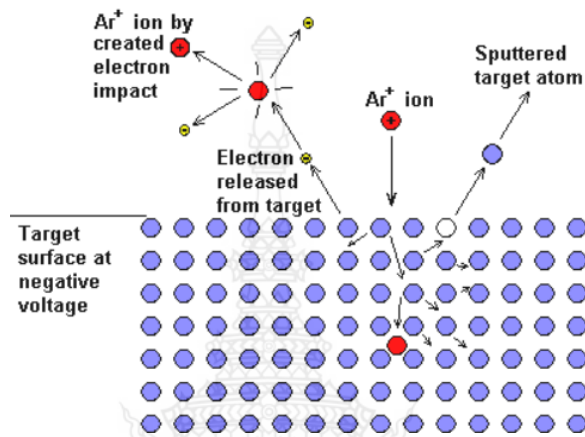
ที่มา : <http://www.intechopen.com/books/electrodeposited>

2.6.4 วิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering process)

การตรึงฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงเป็นกระบวนการที่อะตอมบนผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคที่พลังงานสูงจึงทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่อยู่บนผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดออกมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานที่สูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว ปรากฏการรบกวนการเคลื่อนที่ของอนุภาค

ผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปีตเตอร์ (sputter) หรือ สปีตเตอริง (sputtering) ดังแสดงในรูปที่ 2.11

ข้อดีของเทคนิคนี้คือสามารถตั้งขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่ได้ แต่มีข้อเสียคือเป็นวิธีที่ยุ่งยากและค่าใช้จ่ายสูง



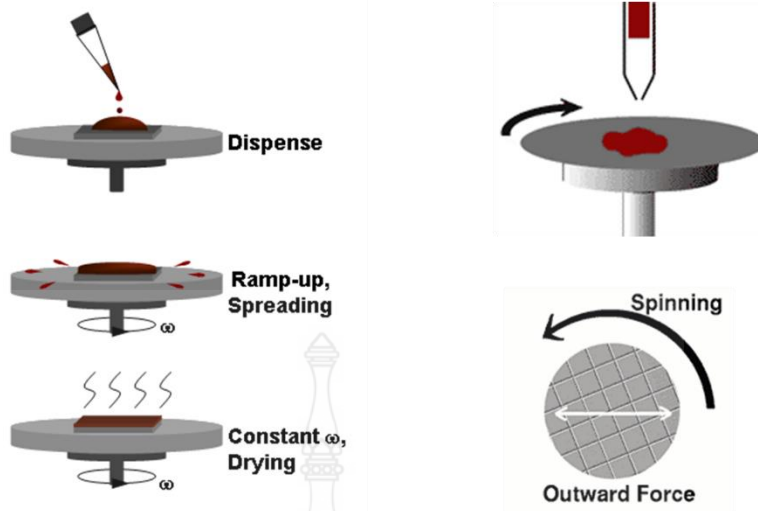
รูปที่ 2.11 กระบวนการสปีตเตอริง (Sputtering process)

ที่มา : http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm

2.6.4 วิธีเตรียมแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating process)

การเตรียมฟิล์มบางโดยมีการนำสารละลายที่ต้องการตั้งหยดลงบนตัวรองรับและหมุนเหวี่ยง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการ ความหนาของฟิล์มสามารถควบคุมได้โดยกำหนดรอบในการหมุนเหวี่ยง ฟิล์มที่ได้จากการเตรียมจะมีความบาง ดังแสดงในรูปที่ 2.12

ข้อดีของเทคนิคนี้คือได้ฟิล์มที่มีความบางและสามารถควบคุมความหนาของแผ่นฟิล์มได้ แต่มีข้อเสียคือไม่สามารถทำการตั้งขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่ได้



รูปที่ 2.12 วิธีสร้างแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating process)

ที่มา : <https://research.utdallas.edu/cleanroom/manuals/spin-coat-theory>

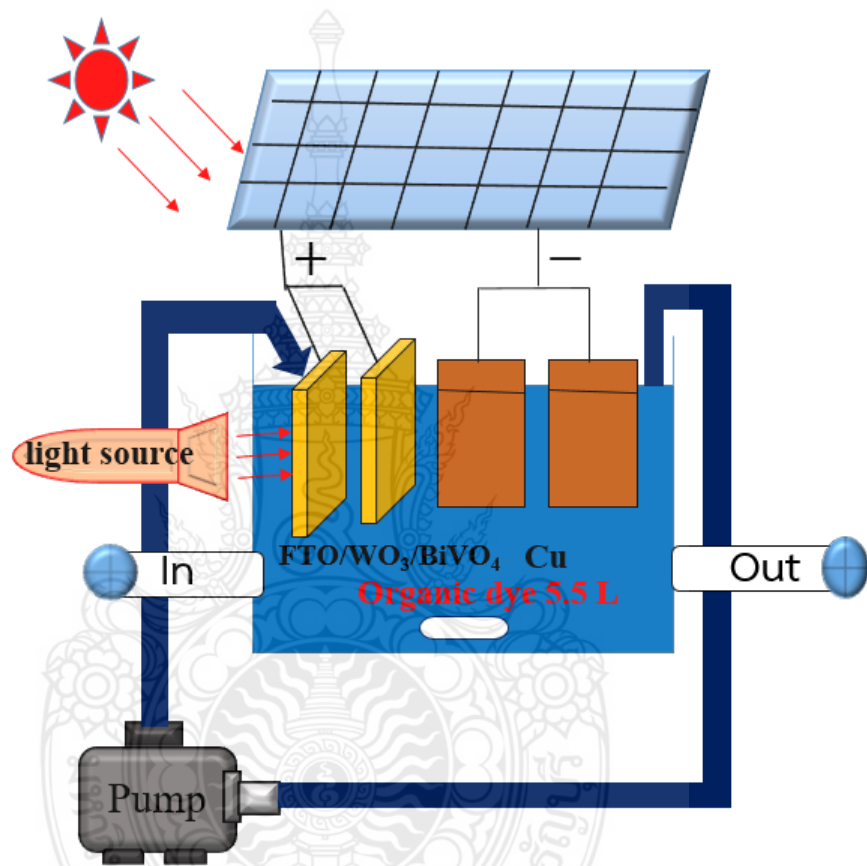
2.7 การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับการบำบัดน้ำเสีย

จากงานวิจัยที่ได้ศึกษามาเกี่ยวกับระบบบำบัดน้ำเสีย ส่วนใหญ่มีการใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าจากบ้านในการให้ศักย์ไฟฟ้า และ แสงแก่ระบบ ซึ่งทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน ถึงแม้ว่าจะมีการใช้แสงจากธรรมชาติก็ตาม แต่และยังมีการใช้แสงในช่วง UV [15-16] ซึ่งมีปริมาณที่น้อยในธรรมชาติจะไม่เหมาะสมกับสารกึ่งตัวนำบางประเภท ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดน้ำเสียค่อนข้างต่ำ ดังนั้นผู้วิจัยจึงพยายามพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำที่ตอบสนองกับแสงในช่วงตามองเห็น และ ออกแบบระบบการแหล่งกำเนิดไฟฟ้า เพื่อ ควบคุม การให้ศักย์ไฟฟ้า และ แสง แก่ ระบบ ด้วยการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะ (Solar cell) ร่วมกับ แบตเตอรี่ ซึ่งได้ทำการศึกษาและออกแบบดังมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.7.1 การพัฒนาการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียสีเขียว

โดยจะใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นขั้วไฟฟ้า Anode ซึ่งมีหน้าที่ในการออกซิไดซ์สีเขียวให้กลายเป็นคาร์บอน ไดออกไซด์และน้ำ และใช้ขั้วไฟฟ้าทองแดงและStainless steel เป็นขั้วไฟฟ้า Cathode ซึ่งทำหน้าที่รีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน และในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะออกแบบระบบการกำจัดน้ำเสียประเภทสีเขียว โดยเพิ่มระบบ Flow เข้ามาโดยอาศัยปั๊มในการปั๊ม

สารละลาย หลักการทำงานของระบบ Flow คือ สารละลายจะถูกดูดผ่านท่อโดยใช้ปั๊ม จากนั้น สารละลายจะไหลผ่านขั้วไฟฟ้า Anode ซึ่งสมมุติฐานผู้วิจัยคาดว่าเมื่อสารละลายสัมผัสผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยตรงจะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์สีขุ่นได้ดี และนอกจากนี้ยังมีการให้แสง และให้ศักย์ไฟฟ้าผ่านชุดเซลล์สุริยะ(Solar cell) ดังแสดงแบบจำลองการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสีย ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ในรูปที่ 2.13

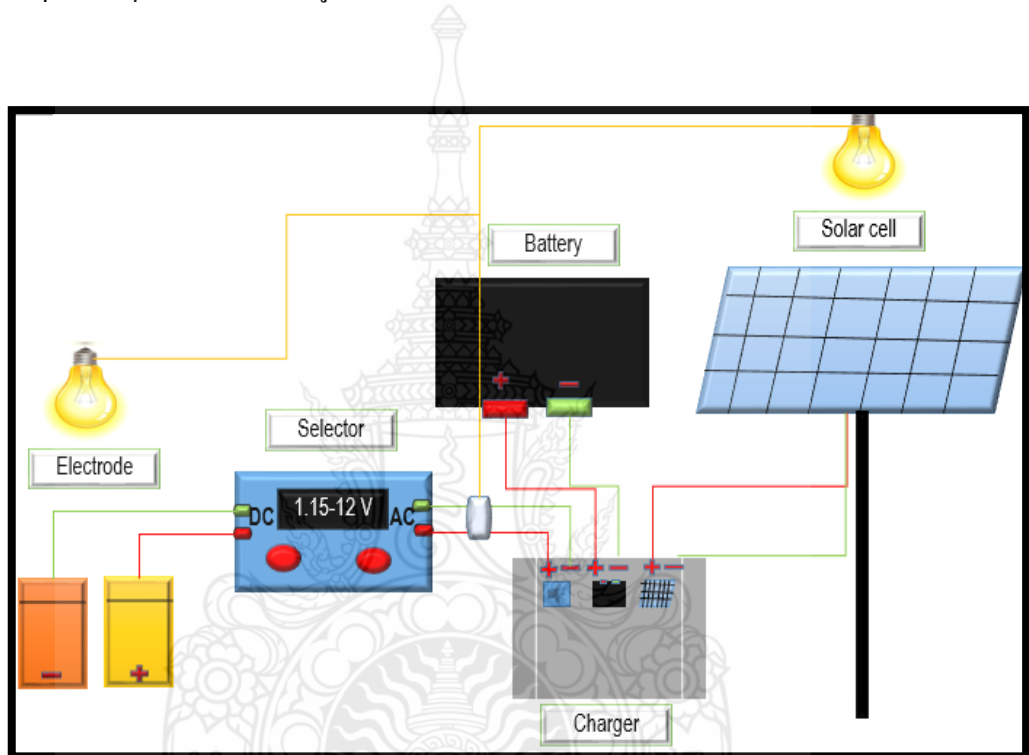


รูปที่ 2.13 การออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียประเภทสีขุ่น

2.7.2 การออกแบบชุดเซลล์สุริยะสำหรับใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียสีขุ่น

ชุดเซลล์สุริยะจะประกอบด้วยตัว Charger ซึ่งทำหน้าที่ควบคุมการชาร์จไฟฟ้าที่ได้รับจากแผงโซลาร์เซลล์มาจัดเก็บใน Battery อย่างเหมาะสม และทำหน้าที่คอยกระจายไฟให้กับโหลดไฟฟ้า ป้องกันความเสียหายจาก Overcharging ซึ่ง Charger จะถูกเชื่อมต่อกับแผง Solar cell, Battery และ Selector ซึ่งแผง solar cell ทำหน้าที่แปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า จากนั้นพลังงานไฟฟ้าที่ได้จะถูกจัดเก็บใน Battery ไว้ใช้ในเวลาที่ต้องการ เช่น เวลาที่ไม่มีแสงหรือตอนกลางคืน และ

Selector ทำหน้าที่ลดแรงดันไฟฟ้า DC ไว้สำหรับปรับแรงดันที่ต้องการใช้งานตั้งแต่ 1.15-12V เพื่อเชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้า Anode และ ขั้วไฟฟ้า Cathode และนอกจากนี้ยังสามารถแปลงไฟใช้กับหลอดไฟได้ ซึ่งจะใช้หลอดไฟ 2 หลอด หลอดแรกให้กับแผงโซลาร์เซลล์เพื่อให้แสงกับแผง Solar cell แทนแสงอาทิตย์ และอีกหลอดให้กับขั้วไฟฟ้า ซึ่งคุณสมบัติของชุด Solar cell ก็คือสามารถใช้งานได้ทั้งกลางวันและกลางคืนโดยไม่สิ้นเปลืองพลังงาน และสามารถเก็บพลังงานไว้ใช้ในเวลาที่ต้องการได้อีกด้วย การจัดอุปกรณ์ชุด Solar cell ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การจัดอุปกรณ์ชุด solar cell สำหรับใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียประเภทเสีย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. คอปเปอร์(II)ซัลเฟต (Copper(II)sulfate; $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$)	Analytical reagent	Univar
2. กรดทาร์ตริก (Tartaric acid; $(\text{CHOHCOOH})_2$)	Analytical reagent	Univar
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	Univar
4. เอทานอล (Ethanol; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	Analytical reagent	ACL Labscan
5. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4)	Analytical reagent	Univar
6. กรดทังสติก (Tungstic acid; H_2WO_4)	Analytical reagent	Sigma-aldrich
7. บิสมัท(III)ไนเตรท (Bismuth(III)nitrate; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)	Analytical reagent	Univar

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
8. วานาเดียม (IV) ออกไซด์ อะซีติลอะซิโตน (Vanadium(IV)oxide acetylacetonate;C ₁₀ H ₁₄ O ₅ V)	Analytical reagent	Meark
9. กรดอะซีติก (Acetic acid; CH ₃ COOH)	Analytical reagent	RCI Labscan
10. อะซีติล อะซิโตน (Acetylacetone CH ₃ COCH ₂ COCH ₃)	Analytical reagent	Panreac

3.1.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide ; FTO)	-	SIGMA-ALDRICH
2. สายไฟ (Copper wire)	-	-
3. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin)	DURO 20	Pettex
4. ตู้อบ (Oven)	-	Memmert

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
5. เตาเผา (Furnace)	-	Wisd
6. ตู้ดูดควัน (Hood)	-	VATIGUL
7. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	UV-2401PC	SHIMADZU
8. เครื่องวิเคราะห์ทางไฟฟ้า (Potentiostat)	Polarization unit PS 07	-
9. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)	Ag/AgCl	-
10. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	Pt	-
11. หลอด LED (LED lamp)	-	Panasonic
12. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	FG2-I	Mettler Toledo
13. เซลล์สุริยะ (Solar cell)	-	-

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
14. เครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer ; XRD)	JDX-3530	JEOL, Japan
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด (Scanning electron microscope ; SEM)	JSM 6510	JEOL
16. กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope ; AFM)	JAFM 4500 XT	JEOL, Japan
17. เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาค อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสี เอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)	JPS-9010TR	JEOL, Japan



3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด (FTO/WO₃/BiVO₄)

3.2.1.1 การเตรียมสารเคมี

1) นำ 0.2 M (BiNO₃)₃ ในสารละลายกรดอะซิติก (Acetic acid) 25 ml ผสมเข้ากับ 0.2 M (C₁₀H₁₄O₅V) ใน Acetyl acetone 25 ml จะได้สารละลาย BiVO₄ สีเขียวอมฟ้า

2) นำ 0.1 M Tungstic acid (H₂WO₄) ในสารละลาย 30% Ammonia (NH₄OH) 50 ml นำไปรีฟลักซ์ (reflux) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยจะต้องค่อยๆ หยด 30% Ammonia (NH₄OH) เพื่อให้ได้ปริมาตรเท่าเดิม และจะต้องได้สารละลายใสไม่มีสี

3.2.1.2 การทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO

1) ทำความสะอาดโดยแช่ในสารละลาย 0.5 M NaOH แล้วนำไป Sonicate เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการล้างด้วยน้ำกลั่น นำไป Sonicate ในเอทานอล อีก 15 นาที จากนั้นทำให้แห้ง

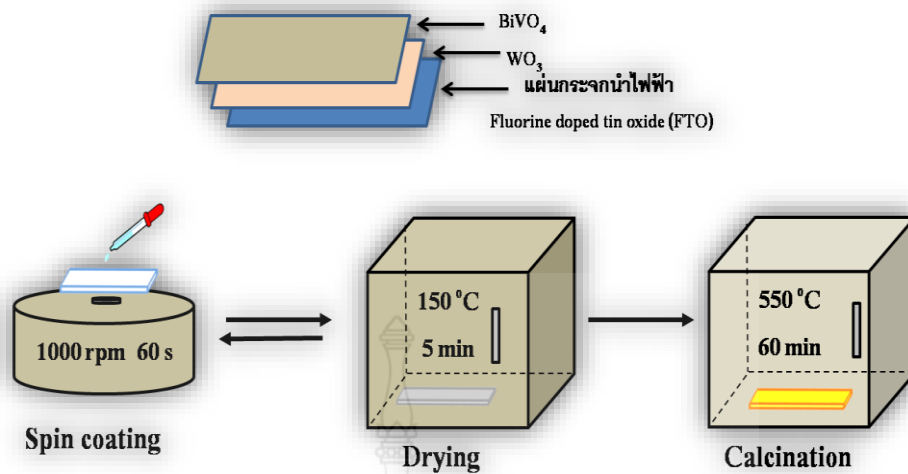
2) ทำการวัดขนาดของขั้วขนาด 10 x 10 cm ตรวจสอบการนำไฟฟ้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยมัลติมิเตอร์ เพื่อความถูกต้องในการเลือกด้านที่มีการนำไฟฟ้าของกระจก FTO (กระจก FTO ที่ใช้จะนำไฟฟ้าด้านเดียว)

3.2.1.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิคสปิน โคลตติง (Spin coating)

1) นำกระจก FTO ที่ทำความสะอาดและแห้งสนิทแล้วนั้น ไปติดบนเครื่อง สปิน โคลตเตอร์ (spin coater) หยดสารละลาย 0.1 M WO₃ ลงบนกระจก FTO เป็นชั้นแรก โดยให้ทั่วบริเวณผิวหน้าของกระจก ใช้อัตราเร็วในการหมุนเท่ากับ 1,000 รอบต่อนาที ใช้ระยะเวลาในการหมุน 1 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็น

2) นำขั้วไฟฟ้าที่เย็นแล้ว กลับมาติดบนเครื่อง สปิน โคลตเตอร์ แล้วหยดสารละลาย 0.1 M BiVO₄ ลงบนกระจก FTO เป็นชั้นที่ 2 ต่อจากชั้นของ WO₃ ใช้อัตราเร็วในการ สปิน โคลตติง 1,000 รอบต่อนาที ใช้ระยะเวลาในการหมุน 1 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 5 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็น ทำซ้ำจนได้ชั้นของ BiVO₄ ทั้งหมด 5 ชั้น

3) นำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารกึ่งตัวนำเปลี่ยนเฟสเป็นผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ตามที่ต้องการ โดยแสดงการตรึงสารกึ่งตัวนำด้วยเทคนิคสปิน โคลตติง ดังรูป 3.1

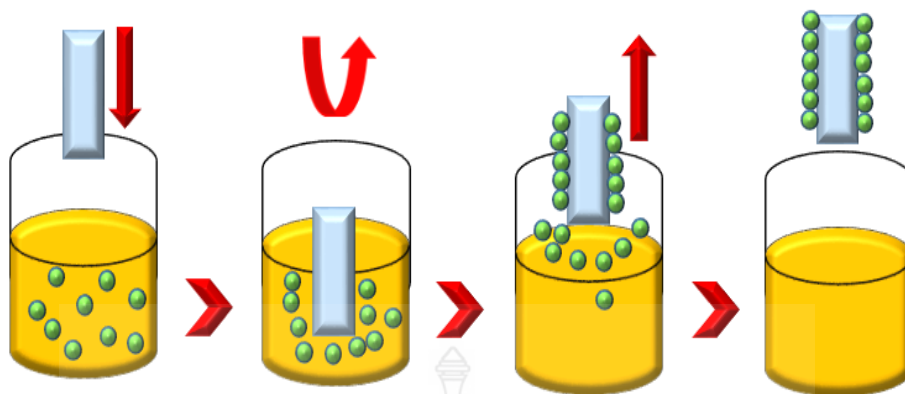


รูปที่ 3.1 การเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิคสปิน โคตติง

3.2.1.4 การเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิคลิป โคตติง (Dip coating)

1) นำสารละลาย WO₃ เติมลงในบีกเกอร์ จากนั้นจุ่มกระจก FTO ลงในสารละลาย แล้วดึงกระจกขึ้นมา สารละลายจะเกาะติดบนผิวหน้าของกระจก FTO จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที

2) นำชั้นไฟฟ้าที่เตรียมไว้ WO₃ แล้วไปจุ่มในสารละลายสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ โดยกระบวนการจุ่มทำเหมือนกันกับข้อ 1 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารกึ่งตัวนำเปลี่ยนเฟสเป็นผลึกแบบ โมโนคลินิก ตามที่ต้องการ โดยแสดงกระบวนการเตรียมสารกึ่งตัวนำดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิคขั้วไฟฟ้าโคตรตั้ง

3.2.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง และคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy, E_g) ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis Spectrophotometer) ที่ค่าความยาวคลื่นในช่วง 200-800 nm แล้วนำไปคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy, E_g) จากสมการ $E_g = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$ โดย กำหนดให้ λ คือค่าความยาวคลื่นแสงหน่วยเป็นนาโนเมตร

3.2.3 การศึกษาสมบัติโวลติแอมเพอโรแกรมของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้ มากำหนดพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยเชื่อมต่อกับสายไฟทองแดงด้วยการบัดกรีขั้วไฟฟ้า แล้วทาทับด้วยกาวอีพอกซี (Epoxy resin) ตรวจสอบว่า นำไฟฟ้าหรือไม่ด้วยเครื่องโวลมิเตอร์ โดยการวัดค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำด้วยเครื่อง Potentiostat โดยใช้สารละลาย 0.5 M Na₂SO₄ ให้ศักย์ที่ 1V เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานในการกำจัดสีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสต่อไป

และนอกจากนี้ยังสามารถนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากวิธีจุ่มเคลือบ มาศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงการศึกษาคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้า

Parameters	Instrument
<input type="checkbox"/> ศึกษาโครงสร้างผลึก	➤ X-ray diffractometer (XRD)
<input type="checkbox"/> ศึกษาลักษณะสัณฐานของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า	➤ Atomic Force Microscope (AFM) ➤ Scanning Electron Microscope (SEM)
<input type="checkbox"/> ศึกษาการดูดกลืนแสง	➤ UV-Vis spectrophotometer
<input type="checkbox"/> ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี	➤ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

3.2.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด ทองแดง และ Stainless steel

3.2.4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าทองแดง

- 1) เตรียมแผ่นทองแดงโดยนำไปตัดให้ได้ขนาด 10×10 เซนติเมตร
- 2) ตรวจสอบการนำไฟฟ้าของแผ่นทองแดง ด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ แล้วนำแผ่นทองแดง ไปบัดกรีเพื่อต่อกับสายไฟและเคลือบทับด้วย Epoxy resin รोजनแห้ง

3.2.4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า Stainless steel

- 1) เตรียมแผ่น Stainless steel โดยนำไปตัดให้ได้ขนาด 10×10 เซนติเมตร
- 2) ตรวจสอบการนำไฟฟ้าของแผ่นทองแดง ด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ แล้วนำ แผ่น Stainless steel ไปบัดกรีเพื่อต่อกับสายไฟและเคลือบทับด้วย Epoxy resin รोजनแห้ง

3.2.5 การออกแบบระบบการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

การออกแบบระบบระบบการกำจัดน้ำเสียสีย้อม โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งทำหน้าที่ออกซิไดซ์สีย้อมให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ และใช้ขั้วไฟฟ้า Cu หรือ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้า Cathode ซึ่งทำหน้าที่ในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน จากนั้นมีการเพิ่มระบบ Flow สารละลายเข้ามาโดยใช้ปั๊ม ซึ่งหลักการทำงานของระบบนี้

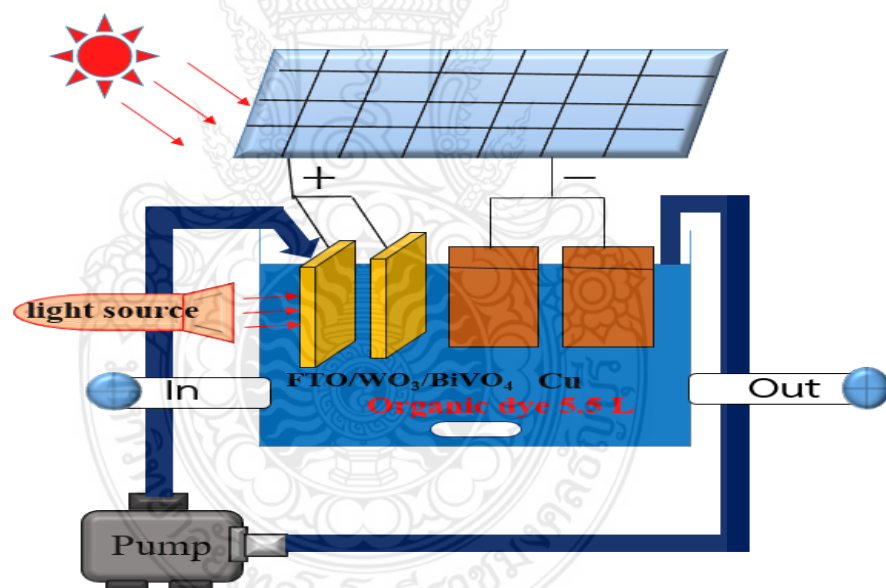
คือ สารละลายจะถูกดูดผ่านท่อโดยใช้ปั๊ม จากนั้นสารละลายจะไหลผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ซึ่งสมมุติฐานคาดว่าเมื่อสารละลายสัมผัสผิวหน้าขั้วไฟฟ้าโดยตรงตลอดเวลาจะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ได้ดี และทำการกระตุ้นด้วยแสงและให้ศักย์ไฟฟ้า จากนั้นทำการเก็บสารละลายทุกๆ 20 นาที จนถึง 3 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาการลดลงเทียบกับเวลาของค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสีย้อม ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer โดยนำค่า การดูดกลืนแสงไปคำนวณหาค่าร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม (%Degradation) จากความสัมพันธ์ของ

$$\% \text{ Degradation} = \frac{Co - Ct}{Co} \times 100$$

Co = ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น

Ct = ค่าความเข้มข้นสุดท้าย

โดยมีการจัดอุปกรณ์สำหรับการศึกษาดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การออกแบบระบบการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการลดลงของสารอินทรีย์ด้วยการวัดค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) ด้วยวิธีสเปกโตรสโกปี ซึ่งหลักการของวิธีการวิเคราะห์ COD คือ การใช้สารเคมีซึ่งมีอำนาจในการออกซิไดซ์สูง เช่น โพแทสเซียมไดโครเมตในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ภายใต้สภาวะที่

เป็นกรดอย่างรุนแรง โดยใช้ซิลเวอร์ซัลเฟต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันจำพวก straight chain aliphatic และใช้เมอคิวรีซัลเฟตเป็นตัวยับยั้ง คลอไรด์ซึ่งเป็นสารรบกวนที่สำคัญ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์จะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึง จำเป็นต้องใช้การรีฟลักซ์ (Reflux) เพื่อป้องกันการสูญหายไปของสารเคมีและสารที่ระเหยได้ โดยระหว่างการรีฟลักซ์สารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่างจะถูกออกซิไดซ์ด้วยไดโครเมต โดยสารประกอบคาร์บอนจะถูก เปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในขณะที่ไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนเป็นน้ำ (H_2O) จากนั้นปริมาณไดโครเมตที่เหลืออยู่หลังจากการรีฟลักซ์จะถูกวัดด้วยด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์[17]

3.2.6 การศึกษาและพัฒนาการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม

การศึกษากำจัดสารอินทรีย์สีข้อมโดยใช้ขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้า Cu และ stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด แล้วติดตามการลดลงของสารอินทรีย์สีข้อมทุกๆ 20 นาที จนถึง 3 ชั่วโมง โดยจะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม ดังนี้

- ศึกษาผลของจำนวนขั้วไฟฟ้า 1, 2, 3 และ 4 ขั้ว
- ศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้า 1.15, 1.5, 2.0 และ 2.5 V
- ศึกษาผลของค่า pH ที่ pH3, pH5, pH7 และ pH9
- ศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cu and stainless steel)

3.2.7 การศึกษากลไกการเร่งการกำจัดสีข้อม

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดแล้ว จะทำการศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ด้วยขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นภายใต้การเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังต่อไปนี้

3.2.7.1 ศึกษากลไกการเร่งแบบ PC (Photocatalytic) เป็นกลไกที่ให้แสงแต่ไม่ให้อิทธิพลต่อการต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ กับ ขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel เข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต้องจุ่มอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็น 0.5 M Na_2SO_4 และใช้ตัวอย่างสีข้อมเป็น และโรดามีน บี (Rhodamine B) โดยใช้ระบบ Flow ให้น้ำไหลผ่านขั้วไฟฟ้าอยู่ตลอดเวลา โดยทำการทดลอง เป็นเวลา 100 นาที และทุก 20 นาที จะทำการ Sampling สารละลายมาเพื่อศึกษากำจัดของสารอินทรีย์สีข้อม ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.7.2 ศึกษากลไกการเร่งแบบ EC (Electrocatalysis) เป็นกลไกที่ไม่ให้แสงแต่ให้อิทธิพลที่ 2.0 โวลต์ ระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ กับขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel

โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต้องจุ่มอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็น $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ และใช้ตัวอย่างสีย้อมเป็น โรดามีนบี (Rhodamine B) โดยใช้ระบบ Flow ให้น้ำไหลผ่านขั้วไฟฟ้าอยู่ตลอดเวลา ทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับชุดโซลาร์เซลล์ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้า โดยทำการทดลองเป็นเวลา 100 นาที และทุก 20 นาที จะทำการ Sampling สารละลายมาเพื่อศึกษาการลดลงของสารอินทรีย์สีย้อม ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.7.3 ศึกษากลไกการเร่งแบบ PEC (Photoelectrocatalytic) เป็นกลไกที่ให้ทั้งแสงและศักย์โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO/WO}_3/\text{BiVO}_4$ กับขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต้องจุ่มอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็น $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ และใช้ตัวอย่างสีย้อมเป็น โรดามีนบี (Rhodamine B) และใช้ระบบ Flow โดยให้น้ำไหลผ่านขั้วไฟฟ้า คนสารละลาย ทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับชุดโซลาร์เซลล์ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้า โดยทำการทดลอง เป็นเวลา 100 นาที และทุก 20 นาที จะทำการ Sampling สารละลายมาเพื่อศึกษาการลดลงของสารอินทรีย์สีย้อม ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.8 การนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสีย้อมจริงจากโรงงานอุตสาหกรรม

การนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยการนำน้ำเสียสารอินทรีย์สีย้อมที่ผ่านกระบวนการผลิต เพื่อรอเข้าสู่กระบวนการบำบัดของทางโรงงานฟอกย้อม มาทำการศึกษาทดลองใช้ในระบบการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยกระบวนการทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ได้ทำการออกแบบพัฒนาขึ้นนี้ ทำการกำจัดน้ำเสียสีย้อม หาสภาวะที่ดีที่สุดที่เหมาะสมกับสภาพน้ำเสียสีย้อมที่เกิดจากกระบวนการผลิต โดยได้ทำการศึกษาถึงตัวแปรหลักๆ ของกระบวนการทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ที่สภาวะของการเร่งด้วยแสงที่กำลังไฟฟ้าวัตต์ต่างๆ ค่าของศักย์ไฟฟ้า ค่า pH ระยะเวลาในการกำจัดและ %การกำจัดสูงสุด รวมไปถึงการวิเคราะห์ค่าซีโอดี เพื่อบ่งบอกถึงปริมาณของสารอินทรีย์สีย้อมได้ถูกทำลายลงด้วยกระบวนการ ให้กลายเป็น CO_2 และ H_2O โดยไม่กลายเป็นสารอินทรีย์อื่น ที่มีความเป็นพิษหรือความเป็นอันตรายสูงต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ด้วยวิธีการวิเคราะห์ทาง COD แบบ Close Reflux

3.2.9 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น

ในการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมที่สามารถกำจัดจนสามารถเปลี่ยนสารเคมีสีย้อมให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ น้ำได้หรือไม่ โดยการศึกษาจากการลดลงของค่า ซีไอดี ซึ่งมีขั้นตอนการศึกษาดังต่อไปนี้

- เตรียมชุดทดสอบ COD Tube Test (100 – 1500 mg O₂/L) จำนวน 2 หลอด ณ อุณหภูมิห้อง ปรับอุณหภูมิของเครื่อง COD Reactor ให้อยู่ที่ 150 องศาเซลเซียส
- นำชุดทดสอบ COD Tube Test (100 – 1500 mg O₂/L) จำนวน 3 หลอดและน้ำเสียสารอินทรีย์สีย้อมก่อนการบำบัดและหลังผ่านกระบวนการบำบัดด้วยเทคนิคโฟติเอ็กโทรอะตอะไลติก และน้ำที่ใช้เตรียมตัวอย่างใช้เป็น Blank มาอย่างละ 2 ml ใส่ลงในหลอด COD Tube Test อย่างละหลอด ปิดฝาหลอดให้แน่นแล้วเขย่า 5 วินาทีให้สารละลายผสมเข้าด้วยกัน
- นำทั้งสามหลอดเข้าเครื่อง COD Reactor เพื่อทำการ Reflux ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เสร็จแล้วตั้งรอให้เย็นและห้ามถูกแสง
- นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง COD Meter เปรียบเทียบค่า COD ที่ได้ก่อนและหลังการบำบัด คิดเป็น % การลดลงจากค่า COD

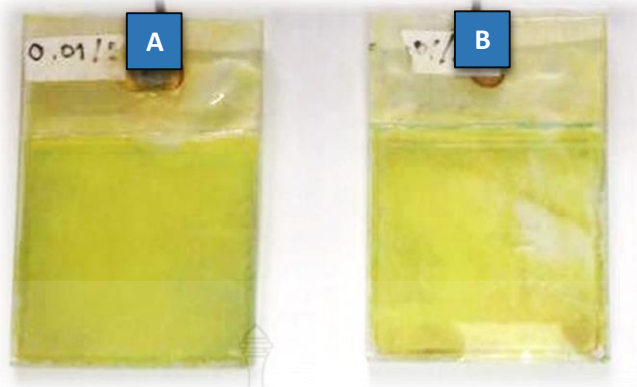
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ และการศึกษาสมบัติต่างๆ ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

ในการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิค Dip coating จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค Spin coating ด้วย WO₃ 1 ชั้น ที่ความเร็ว 1,000 rpm. เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 5 นาที เป็นการไล่ตัวทำละลายในสาร WO₃ ที่ไว้ให้เย็น นำมา Spin coating ด้วย BiVO₄ ที่ความเร็ว 1,000 rpm. เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 5 นาที แล้วนำขั้วกลับมา Spin coating ด้วย BiVO₄ จนครบ 5 ชั้น นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงได้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดีที่สุดในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาและพัฒนาเทคนิค Dip coating เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายเพียงแค่จุ่มขั้วไฟฟ้าลงในสารละลาย และสามารถเพิ่มขนาดของ Scale ได้เป็นอย่างดี โดยการนำขั้วไฟฟ้า FTO จุ่มในสารละลาย WO₃ 1 ชั้น แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 5 นาที เป็นการไล่ตัวทำละลายในสาร WO₃ ที่ไว้ให้เย็น นำมาจุ่มอีกครั้งในสารละลาย BiVO₄ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 5 นาที นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนให้เป็นเฟสที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดสมบัติความเป็นโพโตคะตะไลติก จะได้ขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄

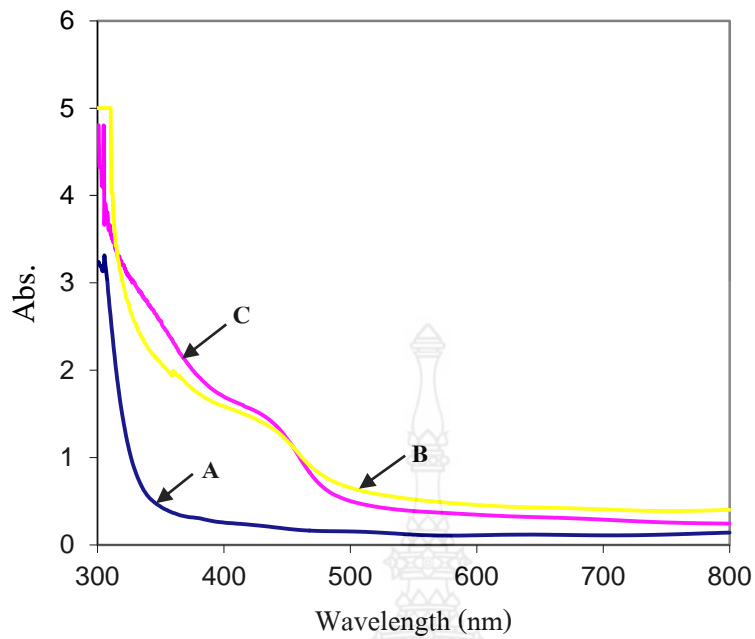
จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ พบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Dip coating (รูปที่ 4.1 A) และ Spin coating (รูปที่ 4.1 B) ได้ฟิล์มบางที่มีสีเหลืองคล้ายกัน และเมื่อนำไปศึกษาสมบัติต่างๆเพิ่มเติมได้ผลการศึกษาดังต่อไปนี้



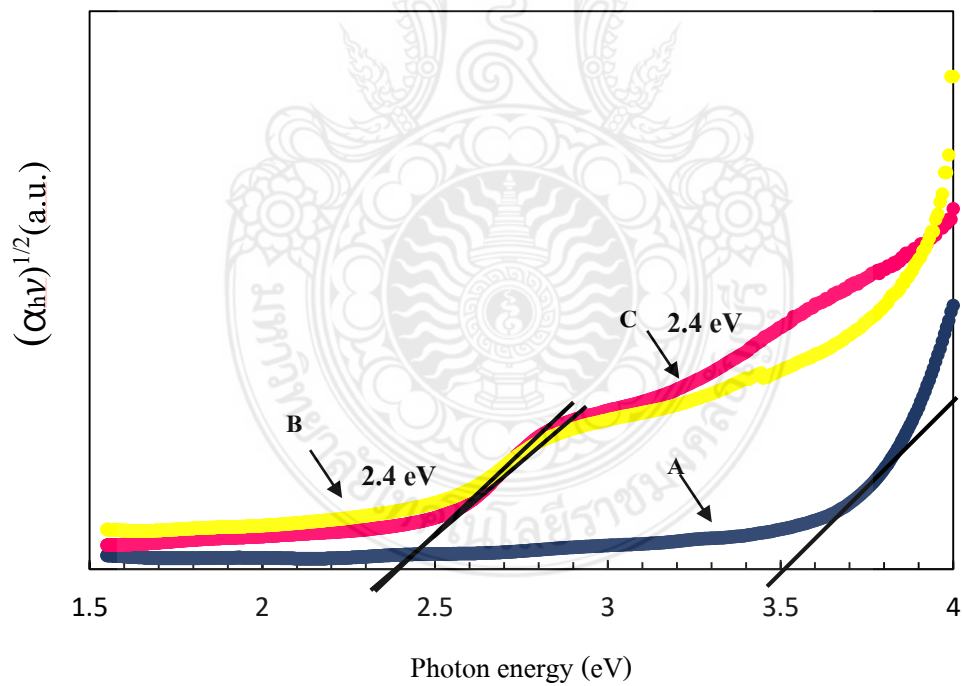
รูปที่ 4.1 ลักษณะขี้ไฟฟ้า (A) FTO/WO₃/BiVO₄ Dip coating และ (B) FTO/WO₃/BiVO₄ Spin coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

สมบัติการดูดกลืนคลื่นแสงของขี้ไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Spin coating และ FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Dip coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C พบว่ามีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงตามองเห็นใกล้เคียงกัน ดังรูป 4.2 โดยมีสมบัติการดูดกลืนแสงเริ่มที่ความยาวคลื่น 520 nm ทั้ง สองวิธี เมื่อทำการคำนวณค่า E_g จะได้เท่ากับ 2.40 eV เป็นการยืนยันได้ว่าการตรึง BiVO₄ ลงบน WO₃ โดยค่าดังกล่าวสามารถหาได้จากการลากเส้นความชันของกราฟและตัดผ่านแกน X ซึ่งเป็นแกนของค่าพลังงานแถบดังรูปที่ 4.3 ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นมากขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเนื่องจากการให้แสงในช่วงตามองเห็นสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอน (e⁻) จากแถบวาเลนซ์ (Valance band ; VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band ; CB) บริเวณแถบวาเลนซ์จึงถูกเหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่าง (hole ; h⁺) ที่มีประจุบวกที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เป็นอย่างดีต่อไป



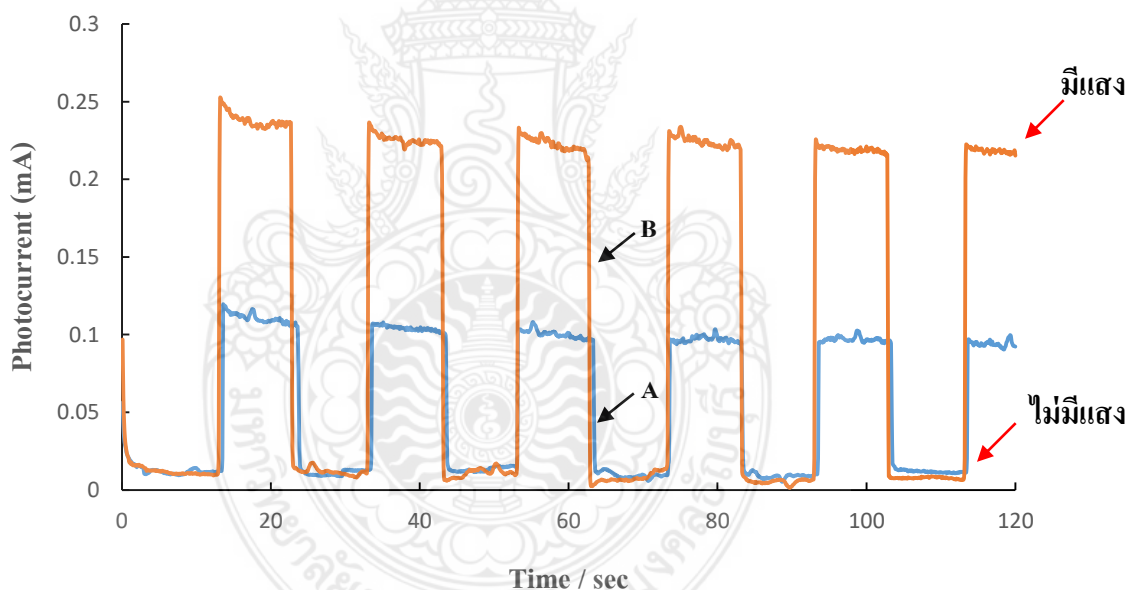
รูปที่ 4.2 กราฟค่าการดูดกลืนของ (A) FTO, (B) FTO/WO₃/BiVO₄ Spin coating และ (C) FTO/WO₃/BiVO₄ Dip coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C



รูปที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของ (A) FTO, (B) FTO/WO₃/BiVO₄ Spin coating และ (C) FTO/WO₃/BiVO₄ Dip coating หลังเผาที่อุณหภูมิ 550 °C

2) สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

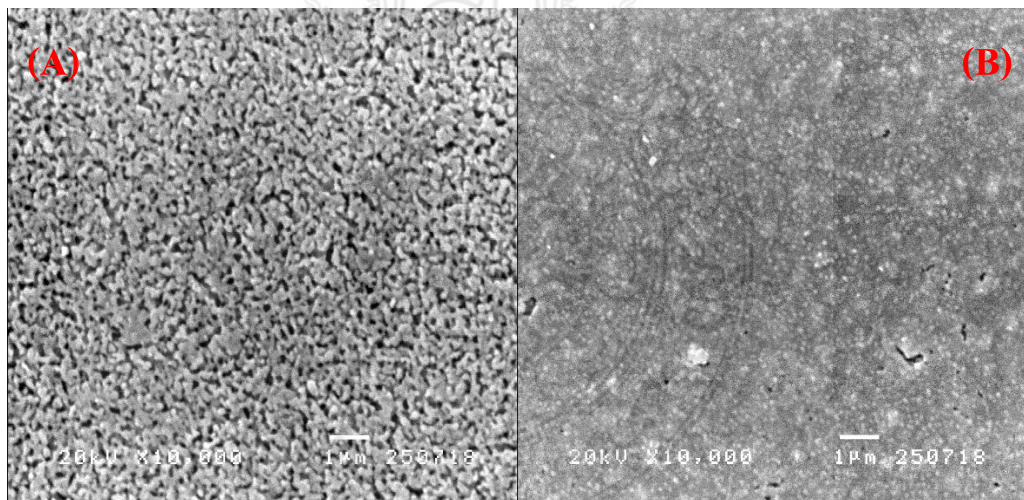
การศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จากการเตรียมด้วยเทคนิค Dip coating และ เทคนิค Spin coating ที่เตรียมได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na₂SO₄ จากการทดลองพบว่า ค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จากการเตรียมด้วยเทคนิค Spin coating โดยใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode ; CE) ใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V vs. Ag/AgCl สามารถเกิดค่ากระแสได้ 1 mA ดังรูป 4.4 (A) และขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จากการเตรียมด้วยเทคนิค Dip coating สามารถเกิดค่ากระแสได้มากกว่า 2 mA ดังรูป 4.4 (B) แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จากการเตรียมด้วยเทคนิค Dip coating สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Spin coating ถึงสองเท่า ที่สำคัญคือเทคนิค Dip coating ยังเป็นเทคนิคที่ง่าย และสามารถขยายสเกลได้ดีกว่าเทคนิค Spin coating ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิค Dip coating สำหรับใช้กำจัดน้ำเสียเสียต่อไป



รูปที่ 4.4 Amperograms เพื่อศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ ที่ขั้วไฟฟ้า (A) FTO/WO₃/BiVO₄ Spin coating และ (B) FTO/WO₃/BiVO₄ Dip coating ในสารละลาย 0.5 M Na₂SO₄ ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V vs Ag/AgCl ภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสง ในช่วงตามมองเห็น

3) ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

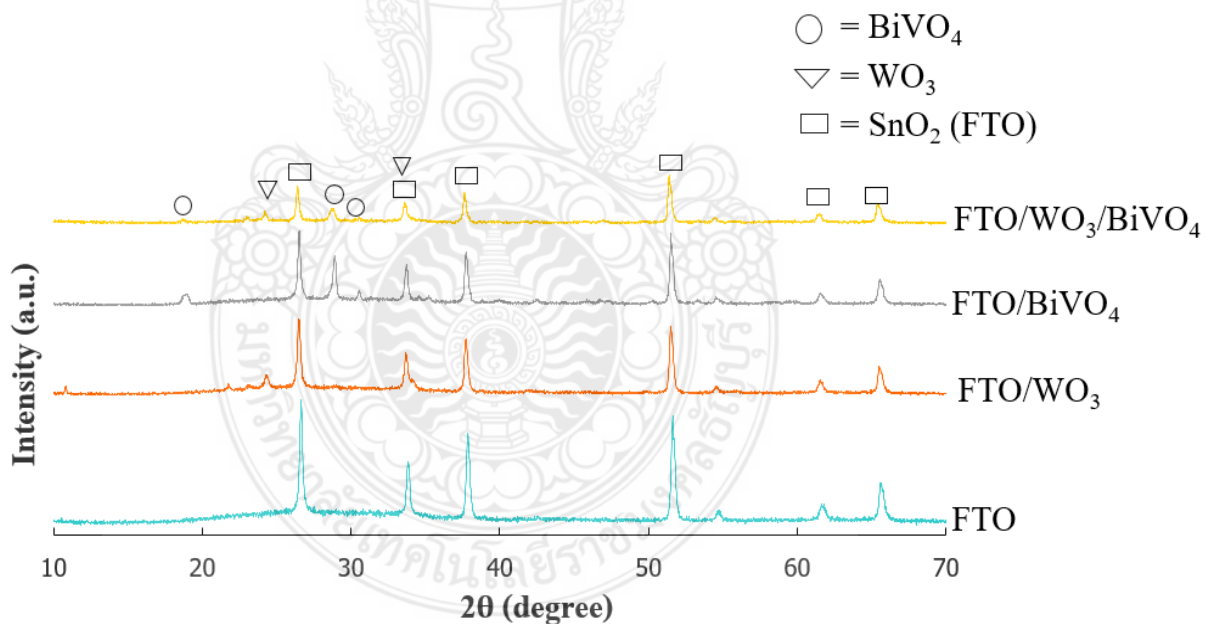
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค Spin coating และ Dip coating โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope ; SEM) แสดงดังรูปที่ 4.5 จากรูปแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Dip coating จะมีอนุภาคนาขนาดเล็กและครอบคลุมพื้นที่ผิวมากกว่าเทคนิค Spin coating เนื่องจากเทคนิค Spin coating เป็นเทคนิคการหมุนเหวี่ยงทำให้สารละลายอาจจะกระจายตัวไม่สม่ำเสมอและเทคนิค Dip coating เป็นการจุ่ม โดยจะทำการจุ่มขั้วไฟฟ้าลงบนสารละลายโดยตรงทำให้สารละลายสัมผัสพื้นผิวขั้วได้เต็มแผ่น ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จากการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค Dip coating มีปริมาณและการกระจายตัวของสารกึ่งตัวนำที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้ามากกว่าแบบ Spin coating จึงส่งผลทำให้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมด้วยเทคนิค Dip coating สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้ดีกว่าเทคนิค Spin coating ซึ่งผลสอดคล้องกับค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายน้ำ ในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 4.5 ภาพ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (A) FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Spin coating และ (B) FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip coating

4) ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า

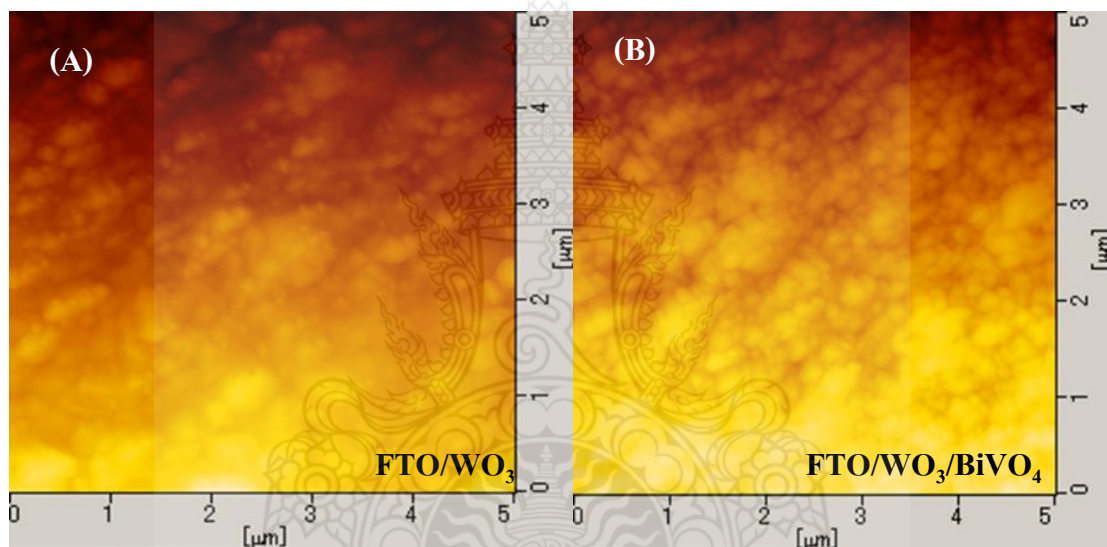
การศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Dip coating ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสมบัติความเป็นผลึกของสารกึ่งตัวนำมีผลต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติก โดยสารกึ่งตัวนำ WO₃ และ BiVO₄ ที่มีสมบัติเป็นโฟโตคะตะไลติกที่ดีจะต้องมีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic [18-19] จาก XRD pattern แสดงดังรูป 4.6 สามารถยืนยันโครงสร้างผลึก WO₃ และ BiVO₄ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Dip coating และผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่ 550°C ว่ามีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก โดยมีค่า XRD pattern 2-theta เท่ากับ 24° สำหรับ monoclinic WO₃ และค่า XRD pattern 2-theta เท่ากับ 23.1°, 23.67°, และ 24.32° ตรงกับ (002), (020), และ (200) ตามลำดับ (JCPDS 01-72-1465) [19] และสำหรับ monoclinic BiVO₄ ค่า XRD pattern 2-theta เท่ากับ 18.8°, 28.9°, และ 30.6° ตรงกับ (011), (121), และ (040) ตามลำดับ [20] จากการศึกษาดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่ามีสารกึ่งตัวนำ WO₃ และ BiVO₄ อยู่บนขั้วไฟฟ้าจริง และมีโครงสร้างผลึกเหมาะสมที่จะใช้เป็นสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์สีเขียวต่อไป



รูปที่ 4.6 XRD pattern ของฟิล์มบางบนขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO₃, FTO/BiVO₄ และ FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip coating

5) ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ และ FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip coating ด้วยเทคนิค Atomic Force Microscope (AFM) แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 4.7 A ซึ่งแสดงขนาดอนุภาคขนาดเล็กของ WO₃ บนพื้นผิว FTO และเมื่อตรึง BiVO₄ ไว้บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ความขรุขระของผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้น จากการศึกษาดังกล่าวสามารถอธิบายถึงผลของการตรึง BiVO₄ ลงบน FTO/WO₃ ทำให้ลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ามีความขรุขระขึ้น ซึ่งจะส่งผลดีต่อขั้วไฟฟ้าคือทำให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารอินทรีย์มากขึ้น ทำให้มีแนวโน้มในการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์สีย้อมได้ดีมากขึ้นด้วย

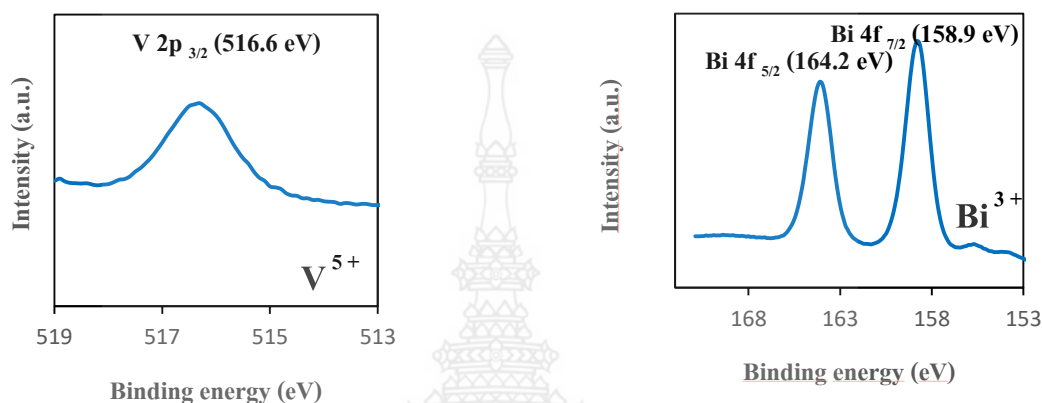


รูปที่ 4.7 ภาพ AFM แสดงลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (A) FTO/WO₃ และ (B) FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากเทคนิค Dip coating

6) การศึกษาองค์ประกอบทางเคมี

การศึกษาหาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของธาตุเพื่อยืนยันชนิดของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Dip coating ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.1 พบพีก V 2p_{3/2} ในช่วงพลังงาน 516.5 eV บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ซึ่งสามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางได้ว่ามี V⁵⁺ และที่พีก Bi 4f_{7/2} ในช่วงพลังงาน 158.9 eV และ Bi 4f_{5/2} ในช่วงพลังงาน 164.2 eV บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ซึ่งสามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางได้ว่ามี Bi³⁺ [21] จากรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.2 พบว่ามี พีก W 4f_{7/2} ในช่วงพลังงาน 35.1 eV และ W 4f_{5/2}

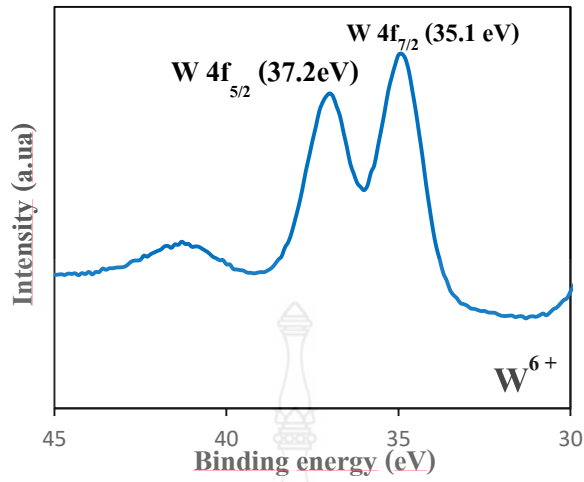
ในช่วงพลังงาน 37.2 eV บนขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางได้ว่ามี W^{6+} [22-23] และนอกจากนี้จากรูปที่ 4.10 ยังพบ O 1s ที่ 529.8 eV ซึ่งหมายถึง O [24-25] ที่อยู่ในโครงสร้างผลึก จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS สามารถยืนยันการตรึง WO_3 และ $BiVO_4$ ลงบนผิวหน้า FTO ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 4.8 XPS spectra ของ Bi และ V บนขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / $BiVO_4$

ตารางที่ 4.1 Standard binding energies (eV) ของ Bi 4f และ V2p

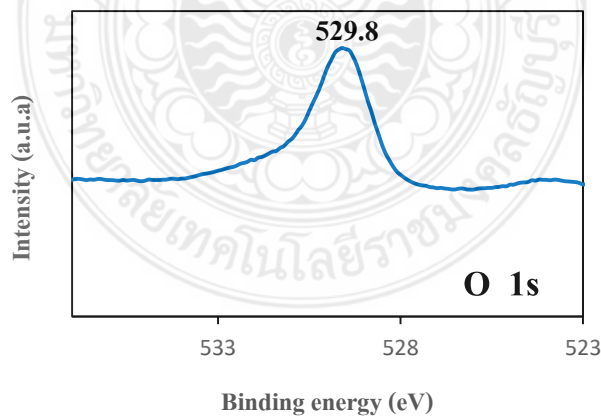
	Bi 4f _{7/2}	Bi 4f _{5/2}	V2p _{3/2}
Bi	156.8	162.2	-
Bi ³⁺	158.0 - 159.0	163.4 - 164.4	-
V	-	-	512.0
V ⁴⁺	-	-	516.0
V ⁵⁺	-	-	516.5 – 517.5



รูปที่ 4.9 XPS spectra ของ W บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

ตารางที่ 4.2 Standard binding energies (eV) ของ W 4f

	W 4f _{7/2}	W4f _{5/2}
W	31.0	33.2
W ⁴⁺	32.5	33.7
W ⁶⁺	35.0 – 36.5	37.1 – 38.6



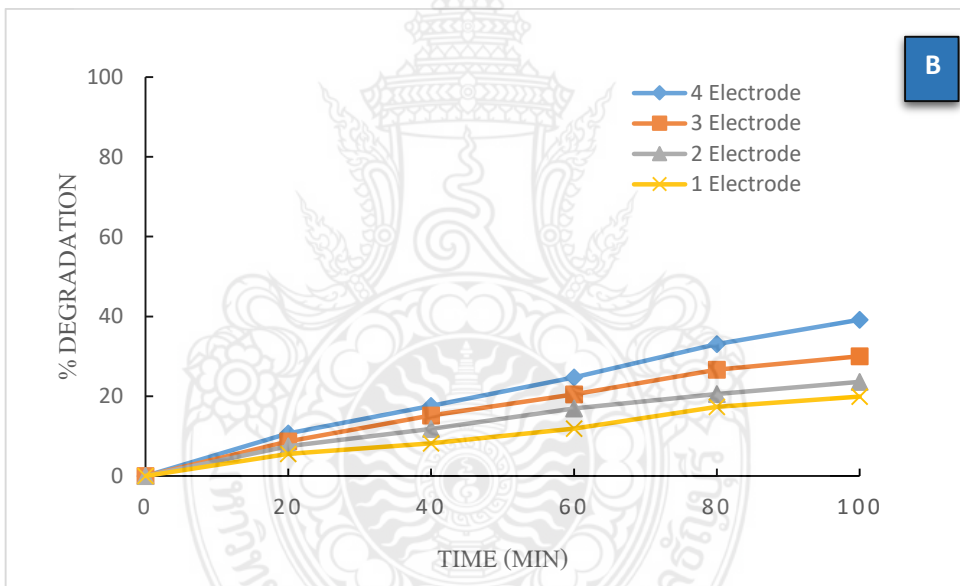
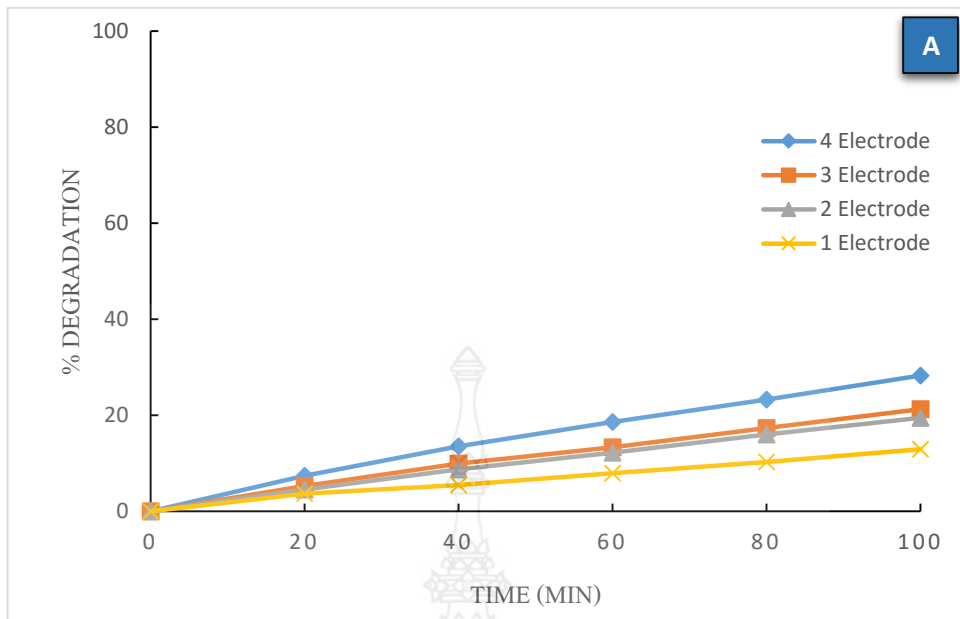
รูปที่ 4.10 XPS spectra ของ O 1s บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

4.2 ผลการศึกษาสถานะที่เหมาะสมของการกำจัดสีข้อม

ในการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสีข้อมด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมด้วยวิธี Dip coating โดยได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลการศึกษาจำนวนของขั้วไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม

การทดลองนี้เป็นการศึกษาจำนวนของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเพื่อเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด ซึ่งตามหลักทฤษฎีแล้วเมื่อจำนวนขั้วไฟฟ้ามากขึ้น สารกึ่งตัวนำที่ตรงก็จะมีปริมาณที่มากขึ้น พื้นที่สัมผัสกับสารก็จะมากขึ้นส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้น จากการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสีข้อมของจำนวนขั้วไฟฟ้า ตั้งแต่ 1-4 ขั้วไฟฟ้า ซึ่งผลการทดลองแสดงดัง รูปที่ 4.11 (A) และรูปที่ 4.11 (B) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มจำนวนขั้วไฟฟ้าให้มีจำนวนมากขึ้นประสิทธิภาพในการกำจัดสีข้อมก็จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มจำนวนขั้วไฟฟ้ามากขึ้น จะทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น จึงทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสสารอินทรีย์สีข้อมที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สีข้อมสูงมากขึ้นด้วย ซึ่งผลการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อมเมทิลีนบลูและโรดามีนบีให้ผลไปในทางเดียวกันคือเมื่อเพิ่มขั้วไฟฟ้ามากขึ้นประสิทธิภาพการกำจัดก็จะสูงขึ้น ซึ่งเป็นการยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่าสามารถเพิ่มขนาดสเกลให้ใหญ่ขึ้นได้โดยการเพิ่มจำนวนขั้วไฟฟ้าได้เพื่อให้เหมาะสมกับขนาดของระบบต่อไป

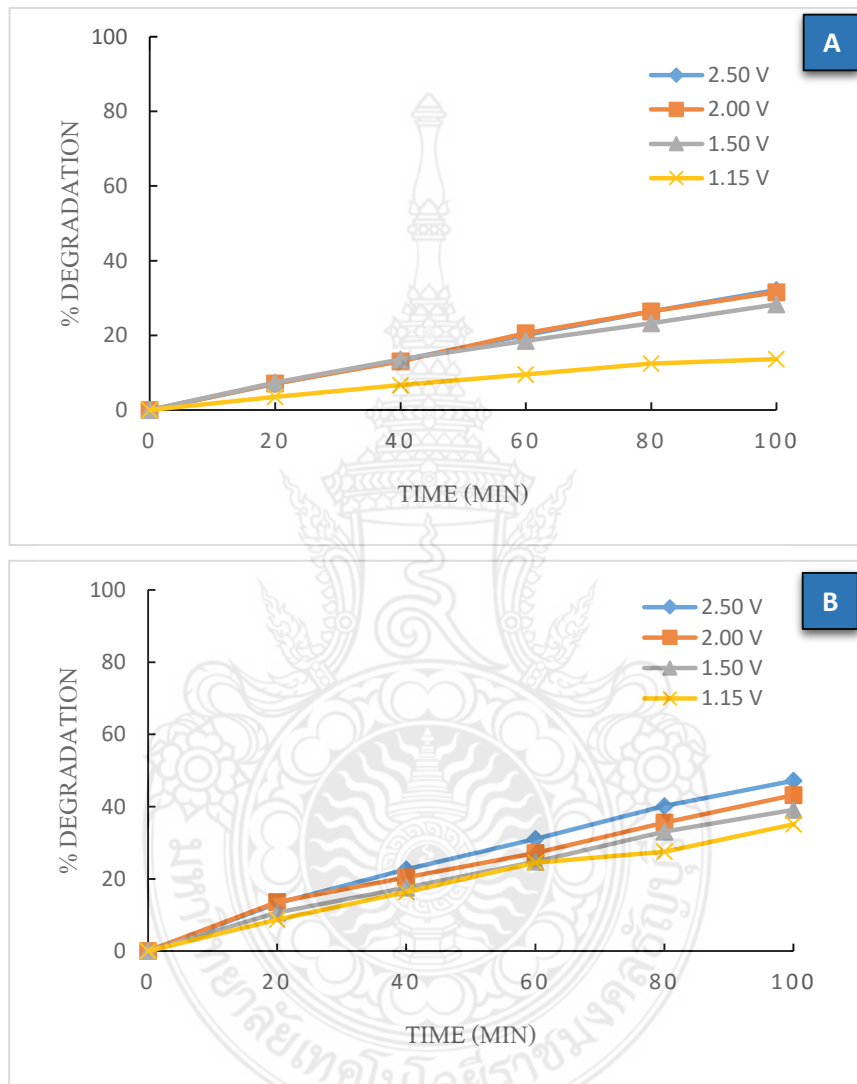


รูปที่ 4.11 กราฟเปรียบเทียบร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม (A) เมทิลีนบลูและ (B) โรดามีนบี ของจำนวนขั้วไฟฟ้า 1, 2, 3 และ 4 ขั้ว

4.2.2 ผลการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

ในการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกนั้นศักย์ไฟฟ้ามีความสำคัญเป็นอย่างมากเนื่องจากสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ต่างกัน ดังนั้นถ้าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีค่ามากกว่าศักย์ไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยา

ออกซิเดชันของสารก็จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้อย่างเต็มที่และช่วยในการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าทำให้การกำจัดเพิ่มมากขึ้น จากผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สามารถทำให้เกิดการกำจัดสีข้อม ในการทดลองเราได้ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 1.15V, 1.5V, 2.0V และ 2.5V ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.12 (A) และรูปที่ 4.12 (B)



รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม (A) เมทิลีนบลูและ (B) โรดามินบี ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆกับเวลาที่ใช้

ซึ่งแสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีข้อม โดยเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากขึ้นจะเป็นการเร่งการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ดีขึ้นทำให้เหนี่ยวนำให้เกิด h^+ จำนวนมากที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนดและส่งผลให้

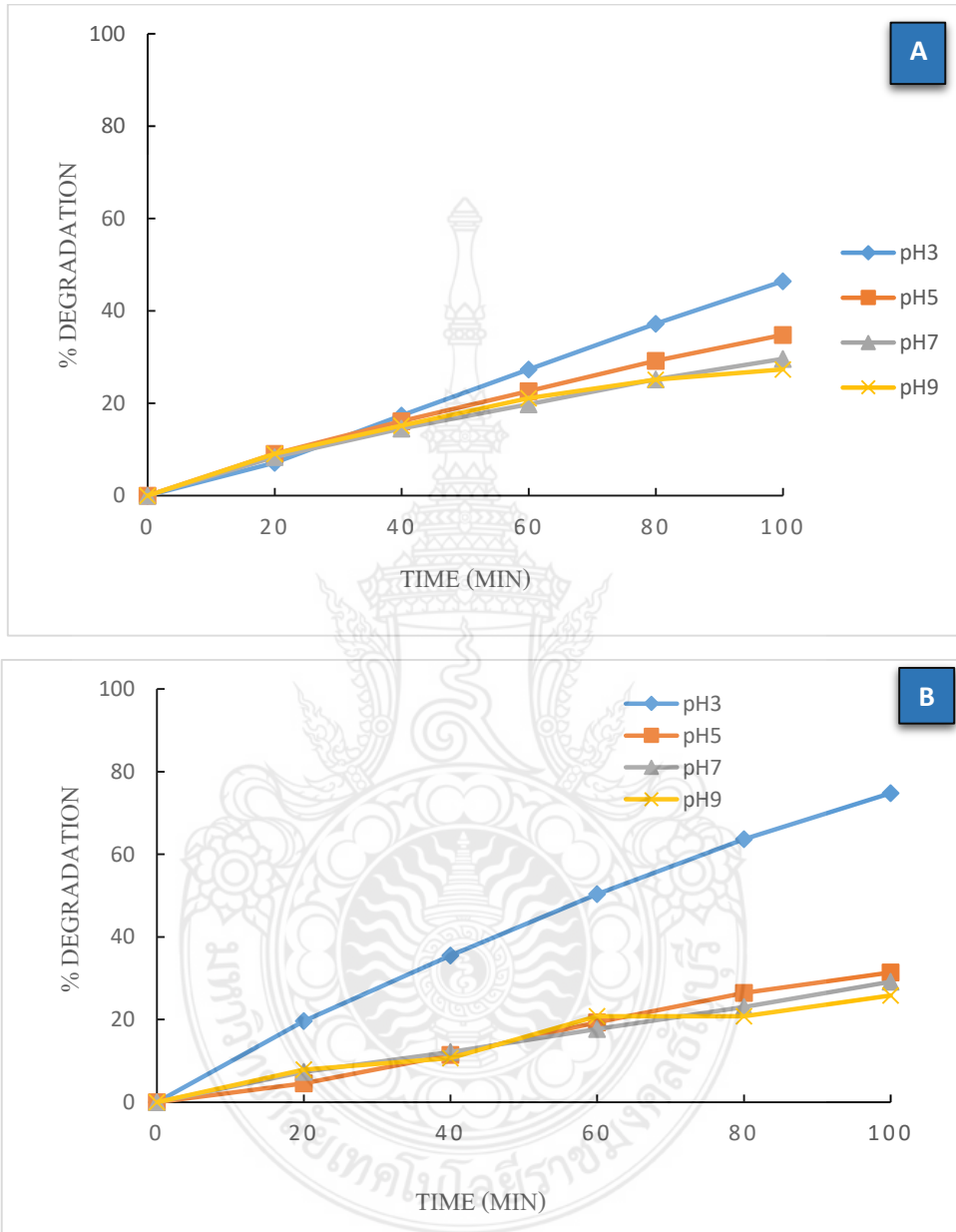
เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสีย้อมได้มากขึ้น ซึ่งผลการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูและโรดามินบีให้ผลที่เหมือนกันคือยิ่งเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากยิ่งขึ้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้ดี แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากเกินไปจะส่งผลกระทบต่อขั้วไฟฟ้า เช่น ขั้วไฟฟ้าถูกทำลาย หรือทำให้อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าสั้นลงกว่าปกติและนอกจากนี้ยังสิ้นเปลืองพลังงานอีกด้วย ดังนั้นการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่ระบบในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจะทำให้มีประสิทธิภาพสูงและยังช่วยลดพลังงานอีกด้วย

จากรูปที่ 4.12 จะเห็นว่าเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้นจาก 1.15 V - 2.50 V ประสิทธิภาพการกำจัดเมทิลีนบลู และ โรดาบินบีจะมากขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบที่ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V และ 2.5 V จะมีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกันในช่วงการกำจัด 100 นาที ทั้งประสิทธิภาพการกำจัดเมทิลีนบลู และ โรดาบินบี ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V จะสามารถกำจัดได้มากกว่าเพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาถึงอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าในระยะยาว ศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V อาจจะทำให้อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานที่สั้นลงเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่สูงมากเกินไปอาจจะทำลายสารกึ่งตัวนำที่เคลือบอยู่บนกระจกหรือทำให้ขั้วไฟฟ้าเกิดการไหม้ได้ ดังนั้นจึงเลือกศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ 2.0 V เพราะว่านอกจากจะรักษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าแล้วยังเป็นการลดพลังงานอีกด้วย

4.2.3 ผลการศึกษาผลของ pH ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

ค่าความเป็นกรด-เบสของสารอินทรีย์สีย้อมถือว่ามีความจำเป็นอย่างมากในการกำจัดด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นมานั้นจะต้องมีความทนต่อสภาวะความเป็นกรด-เบส จากผลการศึกษาค่า pH ของสารอินทรีย์สีย้อมที่เหมาะสม ที่มีประสิทธิภาพกำจัดสีย้อม ในการทดลองได้ทำการศึกษา pH ที่เป็นกรด กลาง และ เบส คือศึกษา pH ที่ 3, 5, 7 และ 9 แสดงดังรูปที่ 4.13 (A) และ รูปที่ 4.13 (B) แสดงให้เห็นว่าการกำจัดสีย้อมจะมีประสิทธิภาพดีขึ้นเมื่อสารละลายมีสภาพเป็นกรดมากขึ้น ดังแสดงร้อยละการกำจัดสีย้อม (% Dye degradation) กับเวลาที่ใช้ เนื่องจากบนผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำมีประจุบวกเป็นจำนวนมาก เมื่อสารละลายที่นำมากำจัดเป็นกรดมากจึงมีประสิทธิในการกำจัดสูง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อให้สารละลายเป็นกรดที่มากเกินไปจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า คือ เมื่อให้สารละลายเป็นกรดที่ pH1 และ pH2 จะส่งผลให้สารกึ่งตัวนำที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าหลุดลอก ทำให้อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้านั้นสั้นลง ดังนั้นจึงเลือกสภาวะ pH

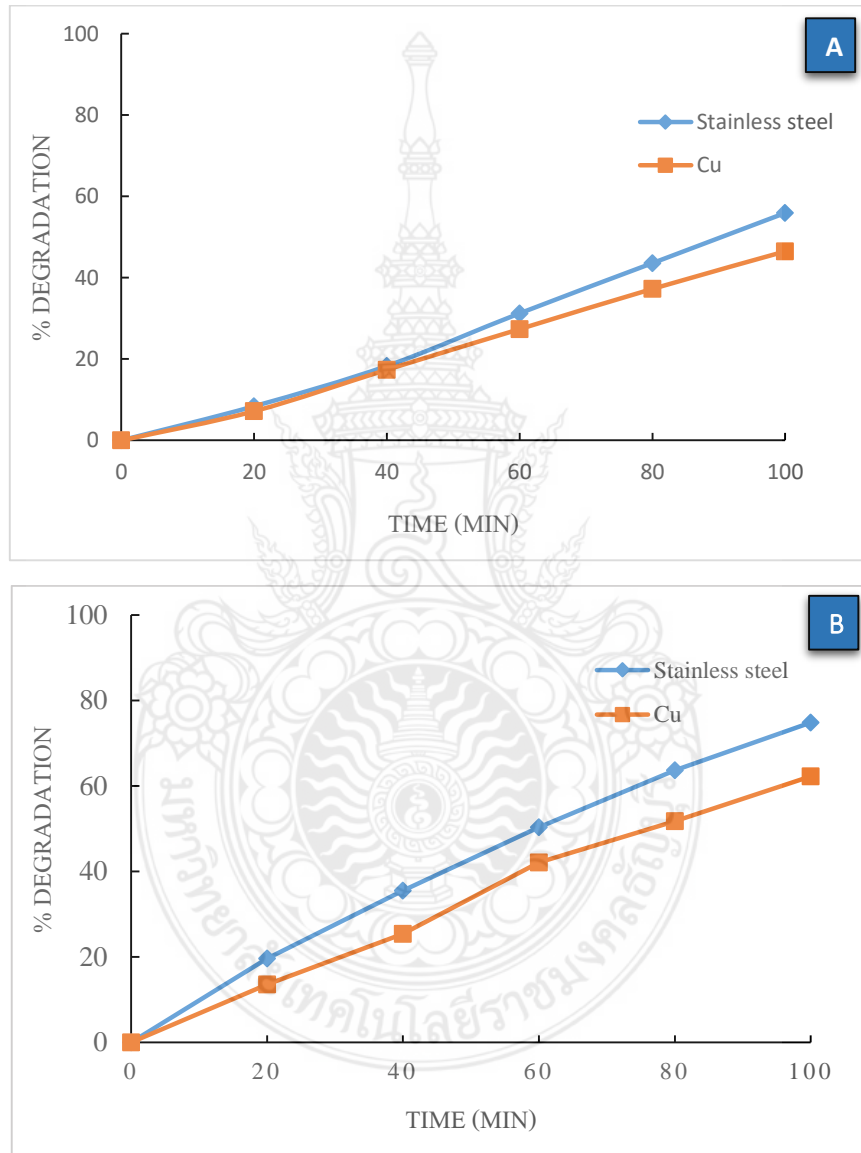
เหมาะสมที่ pH = 3 เพราะนอกจากที่มีประสิทธิภาพที่สูงอย่างเห็นได้ชัดแล้วนั้น สารกึ่งตัวนำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ายังไม่หลุดอีกด้วย



รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดสีย้อม (A) เมทิลีนบลู และ (B) กำจัดโรดามีนบี ที่ pH ต่างๆกับเวลาที่ใช้

4.2.4 ผลการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทดต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม

ขั้วไฟฟ้าแคโทดถือว่ามีความจำเป็นอีกปัจจัยหนึ่ง เนื่องจากขั้วไฟฟ้าแคโทดที่ใช้จะต้องเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี จากผลการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เหมาะสม ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม ในการทดลองผู้วิจัยได้ทำการศึกษา ขั้วไฟฟ้า Stainless steel และขั้วไฟฟ้าทองแดง แสดงดังรูปที่ 4.14

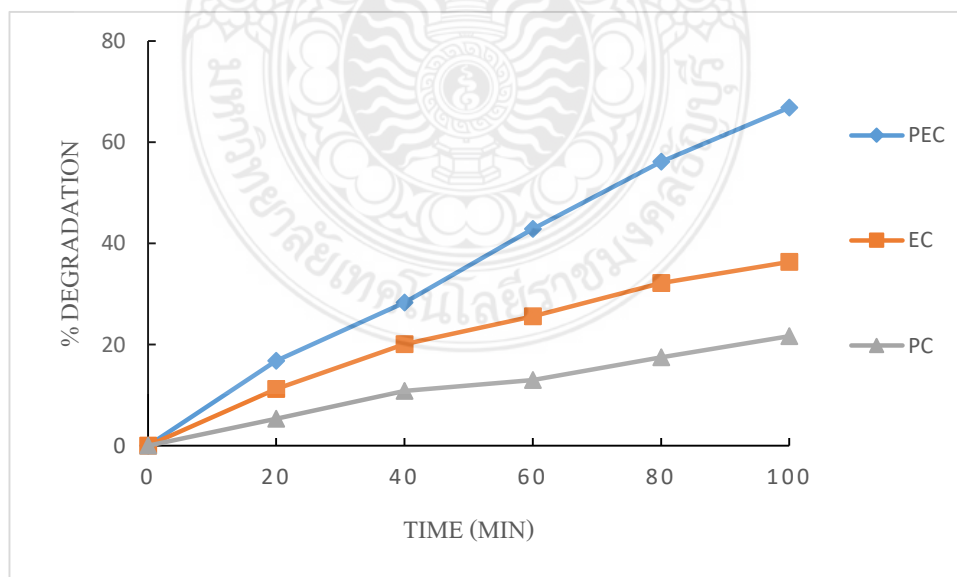


รูปที่ 4.14 กราฟเปรียบเทียบ ชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด ระหว่าง ขั้วไฟฟ้า Stainless steel และ ขั้วไฟฟ้าทองแดง ในการกำจัดสีข้อม (A) เมทิลีนบลู และ (B) โรดามีนบี

จากรูปแสดงให้เห็นว่าชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทดก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม ซึ่งขั้วไฟฟ้า Stainless steel มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนมากกว่าขั้วไฟฟ้าทองแดง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมดีขึ้น ซึ่งผลการกำจัดเมทิลีนบลูและโรดามีนบีให้ผลที่เหมือนกัน ถึงแม้ว่าขั้วไฟฟ้า Stainless steel จะมีราคาที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าทองแดง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้า Stainless steel จะมีอายุการใช้งานที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าทองแดงเป็นอย่างมาก ซึ่งขั้วไฟฟ้าทองแดงเมื่อใช้งานเป็นเวลานานจะเกิดสนิมบริเวณขั้วซึ่งตรงข้ามกับขั้วไฟฟ้า Stainless steel เมื่อใช้งานเป็นเวลานานก็ยังคงสภาพเดิม ดังนั้นจึงเลือกขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด เนื่องจากมีอายุการใช้งานที่ยาวนานและมีประสิทธิภาพการกำจัดที่สูงกว่า

4.3 ผลการศึกษากลไกการกำจัดสีย้อม

ในการศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ได้ทำการศึกษากลไกการกำจัดสีย้อม 3 กลไก ดังนี้ Photocatalytic (PC) , Electrocatalytic (EC) และ Photoelectrocatalytic (PEC) โดยติดตามร้อยละการลดลง (% degradation) ของสีย้อม Rhodamine B ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 554 nm ซึ่งผลการทดลองเป็นดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ผลของกลไกในการเร่งการกำจัดสีย้อม โรดามีนบี

PEC ; Photoelectrocatalytic เป็นสถานะที่มีการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงช่วงตามองเห็น โดยให้ศักย์ไฟฟ้า 2.0 vs. Ag/AgCl และเร่งสถานะด้วยแสงช่วงตามองเห็น 20 W

EC ; Electrocatalytic เป็นสถานะที่มีการเร่งเฉพาะศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเร่งสถานะที่ 2.0 V vs. Ag/AgCl

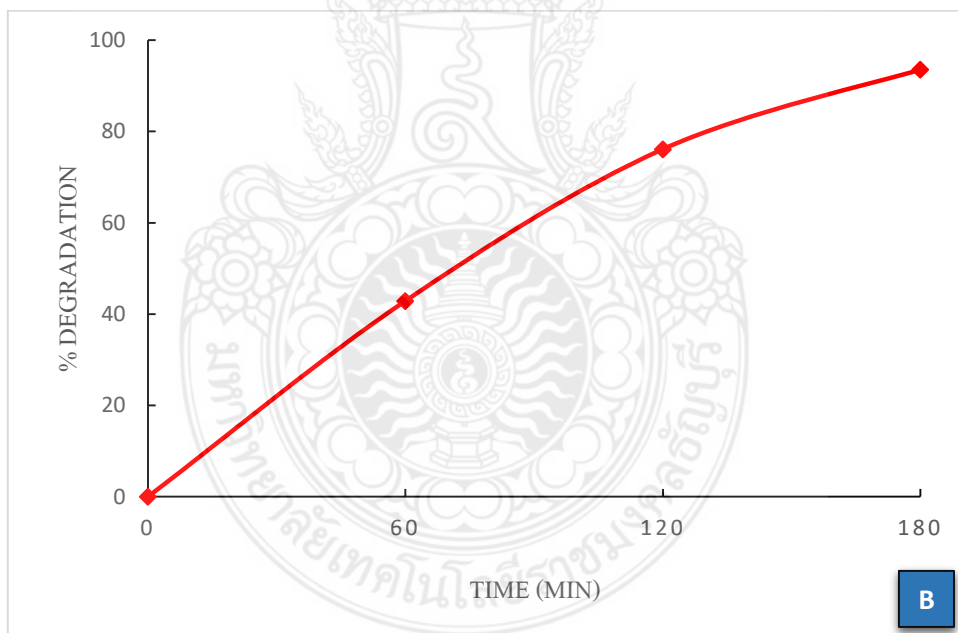
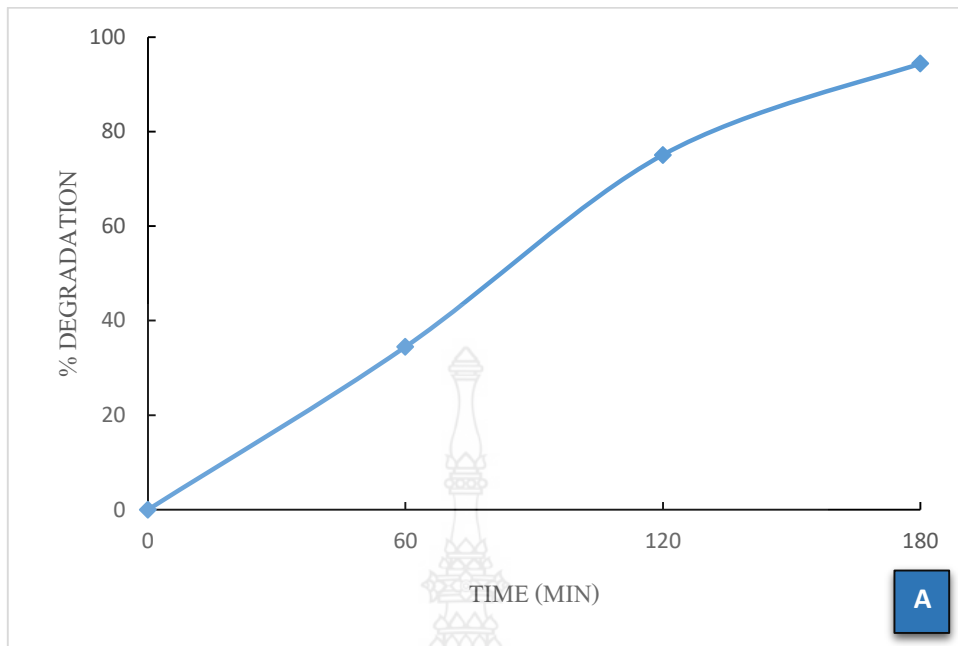
PC ; Photocatalytic เป็นสถานะที่เร่งด้วยแสงเพียงอย่างเดียว โดยใช้แสงช่วงตามองเห็น 20 W

จากรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบ PEC มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมที่ดีที่สุด เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด รองลงมาคือ EC เป็นกระบวนการที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำ e^- รองลงมาคือ PC เป็นกระบวนการให้แสงในการกระตุ้น e^- จากแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการการนำ (conduction band, CB) ของสารกึ่งตัวนำ แต่เนื่องจากไม่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำ จึงทำให้ e^- กลับลงมายังแถบวาเลนซ์ได้ เรียกว่า Recombination effect

ดังนั้นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสีย้อม จำเป็นที่จะต้องเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสง จึงจะทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้ดีที่สุด ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

4.4 ผลการศึกษาประสิทธิภาพกำจัดสีย้อมโดยใช้สถานะที่ดีที่สุด

เมื่อได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่สถานะที่ดีที่สุดแล้ว จึงได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม ณ สถานะที่ดีที่สุด โดยใช้ขั้วไฟฟ้า 4 ขั้วไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า 2.0V ปรับค่า pH = 3 และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้สถานะเร่งด้วยแสง ซึ่งสามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมเมทิลีนบลูได้ถึง 94% ในเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูป 4.16 (A) โดยจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของสีย้อมจากสีน้ำเงินเข้ม จนกลายเป็นสารละลายใส ดังแสดงในรูปที่ 4.17 (A) และนอกจากนี้เมื่อนำไปกำจัดโรดามีนบีโดยใช้สถานะที่ดีที่สุด สามารถกำจัดได้ถึง 93% ในเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.16 (B) โดยจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของสีย้อมจากสีชมพูเข้ม จนกลายเป็นสีชมพูอ่อน ดังแสดงในรูปที่ 4.17 (B)



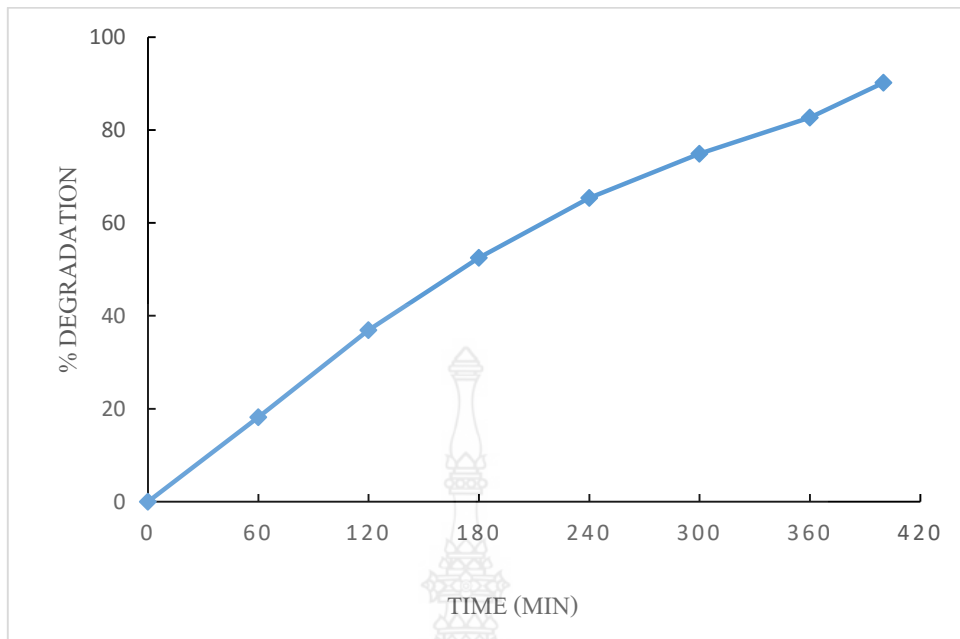
รูปที่ 4.16 ประสิทธิภาพการกำจัดสีของ (A) เมทิลีนบลู และ (B) กำจัดโรดามีนบี โดยใช้สภาวะที่ดีที่สุดที่เวลา 180 นาที



รูปที่ 4.17 ลักษณะสีของน้ำเสียประเภทสีข้อม (A) ก่อนและหลังบำบัดเมทิลินบลู (B) ก่อนและหลังบำบัดโรดามีนบี

4.5 ผลการนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสีข้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม

การนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสีข้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม เมื่อได้ทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่สภาวะที่ดีที่สุดแล้ว จึงได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีข้อม ณ สภาวะที่ดีที่สุด โดยใช้ขั้วไฟฟ้า 4 ขั้วไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า 2.0V ปรับค่า pH = 3 และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง ซึ่งสามารถกำจัดสีข้อมได้ถึง 90 % ในเวลา 420 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.18 โดยจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของสีข้อมจากสีน้ำเงินเข้ม จนกลายเป็นสีฟ้าอ่อน ดังแสดงในรูปที่ 4.19



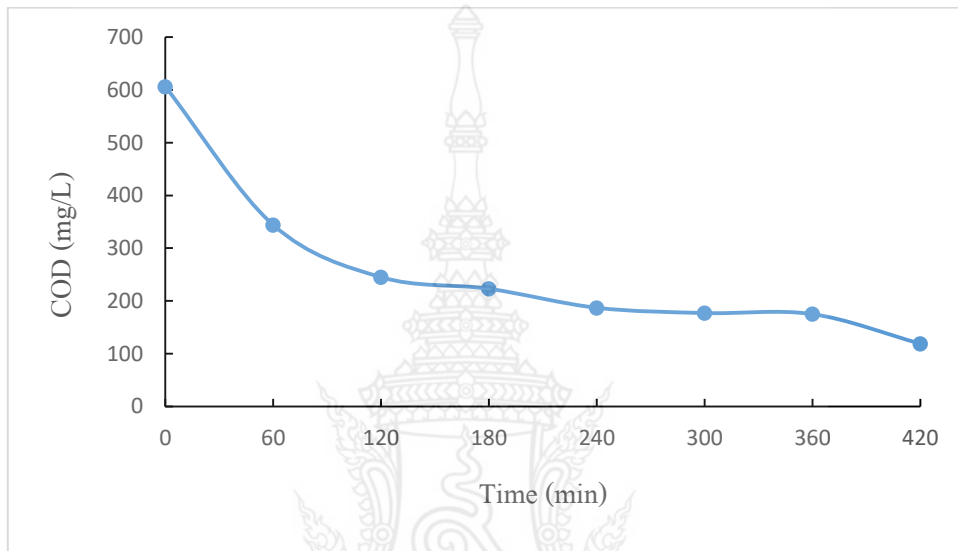
รูปที่ 4.18 ประสิทธิภาพการกำจัดน้ำเสียประเภทสี้อมจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยใช้สภาวะที่ดีที่สุด เวลา 420 นาที



รูปที่ 4.19 ลักษณะสีของน้ำเสียประเภทสี้อมก่อนและหลังบำบัดจากโรงงานอุตสาหกรรม

4.6 ผลการศึกษาการลดลงของค่า COD

เพื่อยืนยันว่าการกำจัดสีข้อมซึ่งเป็นสารอินทรีย์สามารถเปลี่ยนจากสารสีข้อมจนกลายเป็นก๊าซ CO_2 และ H_2O โดยไม่กลายเป็นสารอินทรีย์อื่น โดยพิจารณาจากค่า COD ซึ่งสามารถลดค่า ซีโอดี (COD) ได้ถึง 80 % ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดน้ำเสียประเภทสีข้อมดังแสดงในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 การลดลงของค่าซีโอดี ณ สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดน้ำเสียประเภทสีข้อม ภายในเวลา 420 นาที

4.7 ประโยชน์ของชุด Solar cell ต่อระบบบำบัดน้ำเสียสีข้อม

การนำชุด Solar cell เข้ามาใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียเป็นการลดต้นทุนในการใช้พลังงาน คือ ชุดโซลาร์เซลล์มีความสามารถในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้า จากนั้นพลังงานที่ได้จะถูกจัดเก็บในแบตเตอรี่อย่างเหมาะสมสำหรับใช้ในเวลาที่จำเป็น เช่น เวลาไม่มีแสงอาทิตย์หรือเวลากลางคืน ซึ่งชุด Solar cell สามารถให้ศักย์ได้ตั้งแต่ 1.15-12 V ซึ่งสามารถให้ศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้กับหลอดไฟสำหรับทดแทนไฟบ้าน ซึ่งคุณสมบัติเด่นของชุดโซลาร์เซลล์คือ สามารถให้ศักย์ไฟฟ้าและแสงและยังสามารถใช้งานได้ทั้งกลางวันและกลางคืนโดยไม่สิ้นเปลืองพลังงานและสามารถจัดเก็บพลังงานไว้ใช้ในเวลาที่จำเป็นได้อีกด้วย และที่สำคัญชุด Solar cell ที่ให้ศักย์และแสงแก่ระบบบำบัดน้ำเสียสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพเหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในระบบอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีข้อมจากระบบอุตสาหกรรมและศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีข้อม ภายใต้การให้ศักย์และกระตุ้นด้วยแสงช่วงตามองเห็น โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ที่ได้พัฒนาการตรึงด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ สามารถเตรียมได้จากเทคนิคการจุ่ม (Dip coating) โดยพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือ การนำขั้วไฟฟ้า FTO จุ่มในสารละลาย WO₃ 1 ชั้น แล้วอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 5 นาที แล้ว จุ่มอีกครั้งในสารละลาย BiVO₄ แล้วอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 5 นาที ในขั้นตอนสุดท้ายนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำขั้วไฟฟ้าไปศึกษาการสมบัติดูดกลืนแสง พบว่าเมื่อตรึง BiVO₄ ลงบน WO₃ ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นมากขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเนื่องจากการให้แสงในช่วงตามองเห็นสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอน (e⁻) จากแถบวาเลนซ์ (Valance band ; VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band ; CB) บริเวณแถบวาเลนซ์จึงถูกเหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่าง (hole ; h⁺) ที่มีประจุบวกที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากเทคนิคการจุ่มไปศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกพบว่าขั้วไฟฟ้าสามารถตอบสนองต่อแสงได้ดีเยี่ยมเมื่อเทียบกับเทคนิค Spin coating เมื่อนำขั้วไฟฟ้ามาศึกษาลักษณะต่างๆ คือ โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry ; XRD) จากผล XRD สามารถยืนยันโครงสร้างผลึก WO₃ และ BiVO₄ ว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก (monoclinic) เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่ 550 °C และจากการศึกษาสัณฐานวิทยาและความขรุขระของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope ; AFM) สามารถแสดงให้เห็นถึงอนุภาคขนาดเล็กของ WO₃ บนพื้นผิว FTO และเมื่อตรึง BiVO₄ ไว้บนขั้วไฟฟ้า FTO/ WO₃ ความขรุขระของผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้น และยืนยันองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy ;

XPS) พบว่าสามารถยืนยันเลขออกซิเดชัน V^{5+} Bi^{3+} และ W^{6+} บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า WO_3 และ $BiVO_4$ ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่ามีสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ ติดอยู่บนขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบและ ซึ่งในการพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ สีย้อมจากระบบอุตสาหกรรม โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น และศักย์ไฟฟ้า ที่สภาวะที่ดีที่สุดพบว่าจากระบบที่ได้พัฒนาขึ้นสามารถกำจัดเมทิลีนบลูได้ถึง 94% ในเวลา 3 ชั่วโมงและกำจัดโรดามีนบีโอดีถึง 93% ในเวลา 3 ชั่วโมง ที่สภาวะขั้วไฟฟ้า 4 ขั้ว, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, pH = 3 และ stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น และนอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม ได้ถึง 90% ในเวลา 7 ชั่วโมง สามารถลดค่า ซีโอดี ได้ถึง 80% ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดน้ำเสียประเภทสีย้อม และที่สำคัญเป็นกระบวนการกำจัดที่เสร็จสิ้นในขั้นตอนเดียว โดยการพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับเซลล์สุริยะสามารถช่วยลดการใช้พลังงานจากอาคารและยังสามารถเก็บสะสมพลังงานด้วยแบตเตอรี่เพื่อใช้ในสภาวะที่ไม่มีแสงได้ ซึ่งเหมาะกับการพัฒนาต่อยอดเพื่อขยายขนาดสเกลในการประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียในระบบอุตสาหกรรมประเภทสีย้อมต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรตรวจเช็คแบตเตอรี่อย่างสม่ำเสมอขณะที่โซลาร์เซลล์ทำงานในที่ที่ไม่มีแสงว่ามีจำนวนพลังงานไฟเหลือเท่าไร และต้องมีการเปลี่ยนแบตเตอรี่ทุกทุก 1 ปี

บรรณานุกรม

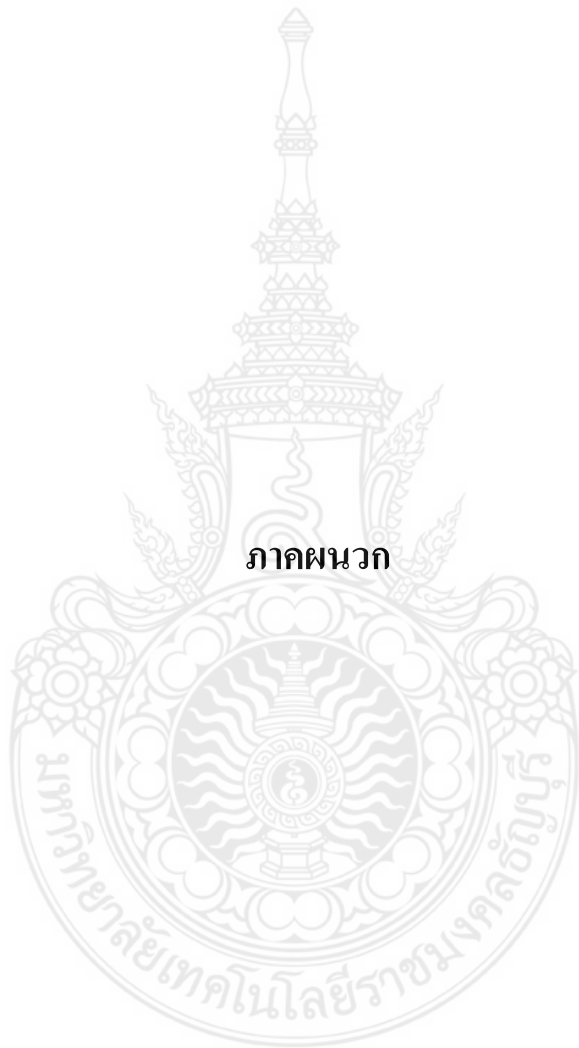
- [1] C. Kim, J. T. Kim, K. S. Kim, S. Jeong, H. Y. Kim, Y. S. Han “Immobilization of TiO₂ on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant” *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5715-5720.
- [2] L. Yu, Z. Wang, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang, W. Deng “Photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotube arrays”, *Appl. Catal. B- Environ.* 113 (2012) 318-325.
- [3] M. Hepel, S. Hazelton “Photoelectrocatalytic degradation of diazo dye on nanostructured WO₃ electrodes” *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5278-5291.
- [4] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang “CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation” *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 194-199.
- [5] P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka “Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation” *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1147-1152.
- [6] P. Chatchai, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka. “Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO₃/BiVO₄ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation” *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 592-596.
- [7] P. Chatchai, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka “Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation” *Electrochim. Acta.* 94 (2013) 314-319.
- [8] Y. Xua, J. Jia, D. Zhongb and Y. Wanga “Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO₂/Ti anode” *Chem. Eng. J* 150 (2009) 302–307.
- [9] S. Horikoshi, Y. Satou, H. Hidaka, N. Serpone, “Enhanced photocurrent generation and photo oxidation of benzene sulfonate in a continuous flow reactor using hybrid TiO₂ thin films immobilized on OTE electrodes” *J. Photo chem. Photo biol., A:Chem.* 146 (2001) 109–119.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] X. Zhao, J. Qu, H.Liu, C. Wang, S.Xiao, R. Liu, P. Liu, H. Lan and C. Hu, "Photo-electrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor" *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 865–869.
- [11] X. Mengb, Z. Zhanga and X. Li "Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review" *J. Photoch. Photobio. A : Photoch. Reviews* 24 (2015) 83–101.
- [12] S.V. Mohite, V.V. Ganbavle, K.Y. Rajpure "Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO_3 photo electrode" *J. Alloy. Compd.* 655 (2016) 106–113.
- [13] M. E. Olya, A. Pirkarami, M. Soleimani and M. Bahmaei "Photoelectrocatalytic degradation of acid dye using $NiTiO_2$ with the energy supplied by solar cell: Mechanism and economical studies" *J. Environ. Manage.* 121 (2013) 210-219.
- [14] Ponchio Chatchai, Shin-ya Kishioka , Yoshinori Murakami, Atsuko Y. Nosaka, Yoshio Nosaka "Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/ WO_3 /BiVO₄ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation" *Electrochimica Acta* 55 (2010) 592–596.
- [15] Yunlan Xu, Jinping Jia, Dengjie Zhong, Yalin Wang "Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO_2 /Ti anode" *Chem. Eng. J* 150 (2009) 302–307
- [16] Ye Yao, Kan Li, Si Chen , Jinping Jia , Yalin Wang , Haowei Wang "Decolorization of Rhodamine B in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO_2 nanotubes electrode" *Chem. Eng. J* 187 (2012) 29–35
- [17] Standard Methods for the examination of water & wastewater 21st Edition 2005, Part 5220 Chemical Oxygen Demand (COD)
- [18] Y. O. Kim, S.-H. Yu, K.-S. Ahn, S. K. Lee, and S.H. Kang, "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO_3 film: Structure and thickness effect", *J. Electroanal. Chem.* 752 (2015) 25-32,.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] 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*, 317 (2014) 126-134.
- [19] S.V. Mohite, V.V. Ganbavle, K.Y. Rajpure “Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO₃ photoelectrode,” *Journal of Alloys and Compounds* 655 (2016) 106-113.
- [20] Nuanlaor Kiama, Chatchai Ponchio “IMPROVEMENT THE BIVO₄ PHOTOANODE FABRICATED FOR WATER OXIDATION BY ELECTRODEPOSITION TECHNIQUE” *International of GEOMATE*. 14 (2018) 76-81
- [21] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai, Y. Wu, “Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol over Co₃O₄/BiVO₄ Composite under Visible Light Irradiation” *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20211–20216.
- [22] P. Cheng, C. Deng, X. Dai, B. Li, D. Liu, J. Xu, “Enhanced energy conversion efficiency of TiO₂ electrode modified with WO₃ in dye-sensitized solar cells” *J. Photochem. Photobiol.* 195 (2008) 144-150.
- [23] J.N. Yao, P. Chen, A. Fujishima, “Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films” *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 223-226.
- [24] L. Ge, Mater. “Novel Pd/BiVO₄ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation” *J. Chem. Phys.* 107 (2008) 465-470.
- [25] G. Leftheriontis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, “Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO₃ films” *J. Thin Solid Films* 384 (2001) 298-306.



ภาคผนวก




ในระหว่างการศึกษาได้เป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยนที่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาระ โอคะ เมืองนิกาคะ ประเทศญี่ปุ่น เป็นเวลา 2 เดือนระหว่างวันที่ 1 ธันวาคม 2560 ถึงวันที่ 31 มกราคม 2561 ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากทาง Assoc. Prof. Dr. Nobuo Saito ซึ่งได้ทำงานวิจัยในหัวข้อเรื่อง STUDY OF PREPARE DOPED NANO DISPERSION STRUCTURE ON Ce_2O และนอกจากนี้ยังได้นำวิชาไฟฟ้า FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากวิธีจุ่มเคลือบ ไปศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น XRD, XPS, AFM ประโยชน์ที่ได้รับจากการไปแลกเปลี่ยนในครั้งนี้คือ ได้รู้จัก เรียนรู้ และทดลองใช้เครื่องมือใหม่ๆ และยังสามารถฝึกฝนทักษะในการสนทนาภาษาอังกฤษ




เข้าร่วมงานประชุม International Conference of GEOMATE ณ เมือง Mie ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 21-24 พฤศจิกายน 2560 โดยนำเสนองานวิจัยในรูปแบบ Oral presentation ในหัวข้อเรื่อง DEVELOPMENT AND DESIGN OF PHOTOELECTROCATALYTIC REACTOR FOR DYE REMOVAL FROM INDUSTRIAL SYSTEMS



เข้าร่วมงานการนำเสนอความก้าวหน้าของทุนวิจัยโครงการพัฒนานักวิจัยโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ที่จัดขึ้นในวันศุกร์ที่ 23 กุมภาพันธ์ 2561 ณ ห้องประชุมชั้น M โรงแรมพทุมวันปริ้นเซส กรุงเทพมหานคร ในรูปแบบ Poster presentation

MSD 5910017





DEVELOPMENT OF A PHOTOELECTROCATALYTIC CELL PROTOTYPE COMBINING WITH SOLAR CELL FOR DYE WASTE WATER TREATMENT

Watcharapong Narejan¹, Chatchai Ponchio*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology
Thanyaburi, Pathumtani 12110, Thailand

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



1. INTRODUCTION

The textile industry has been released the wastewater containing a variety of organic content, toxic and carcinogenic compounds to the environment. The high-efficiency method to remove this dye wastewater has been expected considering with a simple and low-cost process [1]. Photoelectrocatalytic (PEC) method is one of the most interesting choices to overcome this advantage requirement. The key factors to improve the efficiency of PEC method are electrode development and PEC reactor design. The previous work a WO₃/BiVO₄ electrode was developed to enhance the photoelectrocatalytic activities of water oxidation [2] and dye degradation under visible light irradiation [3]. However, the previous work just studied only laboratory level. The development of the prototype of PEC cell was expected to study for the scaling up with industrial application. Therefore, the PEC reactor designing is required to improve the efficiency of the PEC cell. This research focuses on the development of visible light PEC reactor for dye degradation with the high efficiency, simple and short time operation method.

2. EXPERIMENTAL

□ WO₃/BiVO₄ electrode preparation




Fig. 1 Dip-coating technique of FTO/WO₃/BiVO₄ deposition

The WO₃/BiVO₄ thin films were deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) substrate by dip coating technique. The WO₃ solution was deposited at first layer by dip coating method and covered with 1 layers of BiVO₄. Each layer deposition was dried at 150°C for 5 minutes. The FTO/WO₃/BiVO₄ film electrode was calcinated at 550°C for 1 hour.

□ PEC reactor set up for dye degradation

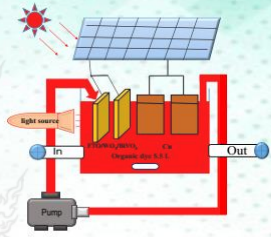


Fig. 2 The schematic diagram of photoelectrocatalytic reactor.

3. RESULTS AND DISCUSSION

□ Characterization of the film fabricated electrode

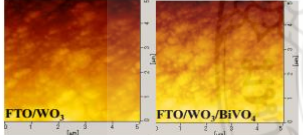


Fig. 3. AFM images of FTO/WO₃ and FTO/WO₃/BiVO₄ thin films electrodes

The AFM images of the electrode surface (Fig.3) shows that the small particle size of WO₃ on FTO substrate and the surface more roughness when deposited BiVO₄ on FTO/WO₃ electrode. XRD result was used to confirm the crystalline structure of WO₃ and BiVO₄ formation on FTO substrate (Fig. 4).

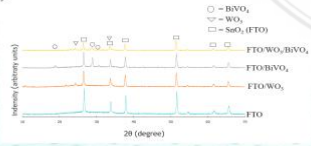


Fig. 4. The XRD patterns for the FTO, FTO/WO₃, FTO/BiVO₄, and FTO/WO₃/BiVO₄ electrodes which are calcined under the same condition at 550 °C

□ Optimization of PEC reactor for dye degradation

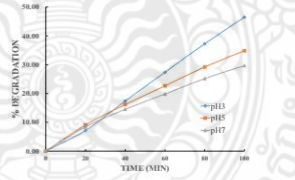


Fig. 5 Effect of pH value for dye degradation in the solution of 5 mg/L of Methylene blue and 0.05 M Na₂SO₄ by using FTO/WO₃/BiVO₄ as photoanode, applied potential of 2.0 V.

Figure 5 shows that the % dye degradation is significantly increasing in the acidic condition. The pH 3 obtained highest methylene blue degradation efficiency due to high adsorption ability of dye at semiconductor surface under light irradiation Figure 6 shows that of the high efficiency of PEC reactor for synthetic methylene blue dye removal at the condition of pH 3 with 2.0V. This optimum condition could be degraded methylene blue dyes up to 94% for 3 hours.

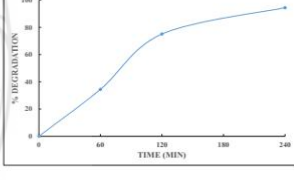


Fig. 6 Decolorization of dye by PEC reactor as a function of degradation time (applied potential of 2.0 V, pH = 3)

4. CONCLUSION

The developed PEC reactor using FTO/WO₃/BiVO₄ photo anode presents high efficiency for 94% synthetic under visible light irradiation. This work demonstrated high efficiency of PEC reactor with a simple and rapid method for dye degradation system suitable to scale up.

REFERENCES

- [1] Akio T, Keiichi K, Takashi N, Ryota S and Hiromu T. "Landfill waste water treatment by application of pulsed high voltage" Int. J. of GEOMATE, Vol. 9 No. 1 (SI No. 17), 2015, pp. 1375-1379
- [2] Ponchio C, Yoshinori M, Shin-ya K, Atsuko Y N, Yoshio N, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation", Electrochim. Acta, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.
- [3] Ponchio C, Atsuko Y N, Yoshio N, "Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation", Electrochim. Acta, Vol. 94, 2013, pp. 314–319.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) and STP Chem Solutions Co., Ltd. (MSD5910017)

DEVELOPMENT AND DESIGN OF PHOTOELECTROCATALYTIC REACTOR FOR DYE REMOVAL FROM INDUSTRIAL SYSTEMS

Watcharapong Nareejun¹, Chatchai Ponchio^{1,2*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumtani 12110, Thailand

²Advance Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumtani 12110, Thailand

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

ABSTRACT

Organic dye is a toxic and carcinogenic substance, it is extensively used as the colorant in industries. There is a need to develop the efficient technique to eliminate the dye wastewater and control this environmental problem. The study is developed and designed the photoelectrocatalytic (PEC) reactor with the high efficiency, rapidity and simple method to remove dye from the industrial systems. The $WO_3/BiVO_4$ electrode was applied as the photoanode under visible light irradiation. The effects of batch and flow system, electrodes size, electrode position, light intensity, applied potential, pH of the solution and mechanism were studied for development and design reactor with the highest dye degradation efficiency. The optimum condition could be degraded methyl red dyes up to 85% for 3 hours. Significantly, this condition also applied to degrade dye wastewater from the industrial factory up to 93% for 3 hours. It could be reduced the chemical oxygen demand (COD) over 50% confirms high efficiency of PEC reactor with simple and short duration of the operation for dye degradation system. It is appropriate to scale up and apply for remove dye from industrial system.

Keywords: Photoelectrocatalytic reactor, Dye degradation, Visible light irradiation, $WO_3/BiVO_4$

1. INTRODUCTION

The textile industry has been released the wastewater containing a variety of organic content, toxic and carcinogenic compounds to the environment. The high-efficiency method to remove this dye wastewater has been expected considering with a simple and low-cost process [1]. Photoelectrocatalytic (PEC) method is one of the most interesting choices to overcome this advantage requirement. The key factors to improve the efficiency of PEC method are electrode development and PEC reactor designation. The previous work, a $WO_3/BiVO_4$ electrode was developed to enhance the photoelectrocatalytic activities of water oxidation [2] and dye degradation [3] under visible light irradiation. However, the previous work just studied only laboratory level. The development of the prototype of PEC reactor was expected to study for the scaling up with industrial application. Therefore, the PEC reactor designing is required to improve the efficiency of the PEC cell [4, 5]. This research focuses on the development of visible light PEC reactor for dye degradation with the high efficiency, simple and short time operation method.

2. EXPERIMENTAL

2.1 $WO_3/BiVO_4$ electrode preparation

The $WO_3/BiVO_4$ electrode fabrication was described in our previous work [2]. A precursor of 0.1 M $BiVO_4$ solution was prepared by the mixing solution of 0.2 M Vanadium (IV) oxide acetylacetonate in acetyl acetone solution and 0.2 M bismuth (III) nitrate penta hydrate in acetic acid solution. A 0.1 M WO_3 solution was prepared by the mixing solution of 0.1 M tungstic acid in 30% NH_4OH solution and then refluxing at 60°C for 1 hour. The $WO_3/BiVO_4$ thin films were deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) substrate by spin coating technique. The WO_3 solution was deposited at first layer by spin coating method and covered with 5 layers of $BiVO_4$. Each layer deposition was dried at 150°C for 5 minutes. The FTO/ $WO_3/BiVO_4$ film electrode was calcinated at 550°C for 1 hour.

2.2 PEC reactor set up for dye degradation study

Figure 1 shows that the PEC reactor set up for dye degradation. The PEC reactor consisted of a beaker 250 mL using the FTO/ $WO_3/BiVO_4$ (35x40 mm) as an anode and Cu sheet (40 x 40 mm) as a cathode

and the electrodes were connected to a DC power supply. An 11W tungsten lamp was placed parallel to the FTO/WO₃/BiVO₄ anode. The synthetic methyl red dyes in 0.05 M NaCl and real dye without adjusting condition from paint industry were introduced to study the efficiency of dye waste water degradation. The wastewater in a container was circulated by a pump to study the effect of flow and batch system. The electrodes size, the angle of electrode position, light intensity, applying potential, pH of the solution and catalytic mechanism process were studied. The dye degradation efficiency was monitored by sampling the treated solution from PEC reactor every 10 minutes and measured an absorbance by UV-Vis spectrophotometer (UV-1601, Shimadzu Co., Ltd, Japan) at 420 nm for methyl red and 660 nm for real dye samples. The percentage of dye degradation was calculated by using:

$$\% \text{ Degradation} = \frac{(A_0 - A_t) \times 100}{A_0}$$

where, A₀= absorbance at t = 0 min, A_t = absorbance at t minutes after the treatment process [3]. In addition, chemical oxygen demand (COD) was determined to confirm the mineralization of dye degradation efficiency using standard dichromate method.

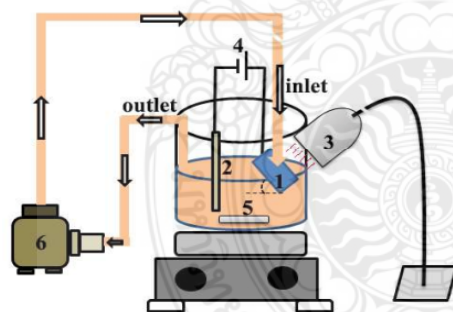


Fig. 1. Schematic diagram of PEC reactor for study dye degradation 1: WO₃/BiVO₄ anode 2: Cu sheet cathode 3: Tungsten lamp 4: DC power supply 5: stirrer 6: flow pump

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Evaluation of the optimum condition on dye degradation

The effects of batch and flow system, electrodes size, electrode position, light intensity, applied potential, pH of the solution and mechanism were studied with the highest dye degradation efficiency. Figure 2 shows that the flow system presents higher dye removal than that the batch system due to the effect of surface refreshing

improves the high oxidizing frequency of organic dye at the electrode surface. The larger electrode size of 35×40 mm shows significant higher % degradation for 9 times than the smaller electrode size of 2×2 cm which demonstrated that the active surface area is the key factor to enhance the dye oxidation efficiency proposes considering for further scaling up.

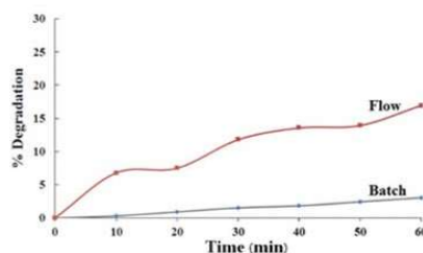


Fig. 2. Comparison % dye degradation between Batch and Flow system. Using FTO/WO₃/BiVO₄ photoanode electrode at 1.0V under 25W tungsten lamp in solution of 5 mg/L Methyl Red and 0.05M NaCl

Based on the effect of the electrode position for dye removal, the degree of electrode placement 30, 45, and 90 degrees were studied. The experiments show that the electrode angle of 45 degrees has the highest removal potential due to at 45 degrees the dye solution flows through contact with the semiconductor surface better than 30 degrees and 90 degrees. The effect of light intensity was studied at 5W, 11W, 20W and 28W that classified by the power of tungsten lamp. The intensity of light is direct depended with the dye removal efficiency due to the fact that high light intensity stimulates semiconductor electrodes induces high hole (h⁺) generated at valence band, resulting in increasing the efficiency of dye oxidation process. However, at high light intensity irradiation may effect with electrode lifetime. Therefore, the suitable condition for high photocatalytic activity, long electrode lifetime and low energy consumption are considered. The light intensity of 11 W was selected with the optimum condition for next step. The effect of applied potential was studied in range of 0.5 to 2.0 V. The % dye degradation on PEC oxidation was significantly enhanced with more positive bias potential. This can be explained by increasing the positive bias potential induce to enhance the electron flow rate from the anode electrode to the cathode electrode, caused the h⁺ increasing at the surface of the anode electrode and resulting in the oxidation reaction. However, increasing the voltage too much affects the lifetime of the electrode. Therefore, the optimum voltage condition was selected of 1.5 V. The initial solution pH is a key factor influencing the dye degradation

process. Figure 3 shows that the dye removal significantly increasing in the acidic condition. The result is related to the researched by Galenda et al. which pH 3 and 4 obtained highest methyl red degradation efficiency due to high adsorption ability of dye at semiconductor surface under light irradiation [6].

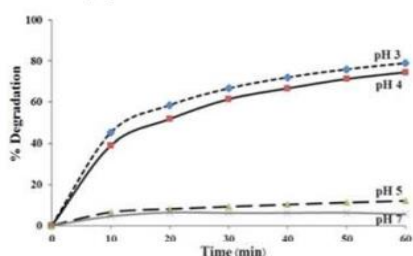


Fig. 3. Effect of pH value in the solution of 5 mg/L of Methyl red and 0.05 M NaCl for dye degradation by using FTO/WO₃/BiVO₄ as photoanode, applied potential of 1.5 V.

The efficiency of synthetic methyl red dye removal was optimized at pH 4 with 11W and 1.5V. This optimum condition could be degraded methyl red dyes up to 85% for 3 hours.

3.2 Catalytic mechanism of FTO/WO₃/BiVO₄ photoelectrode for dye degradation

The dye removed under various catalytic mechanism at FTO/WO₃/BiVO₄ photoelectrode were presented in figure 4 with photoelectrocatalytic (PEC), photocatalytic (PC) and electrocatalytic (EC). It can be clearly observed that the PEC is the most powerful process to degrade the methyl red in aqueous solution. The highest dye removal (75%) is detected after 60 min in PEC method, while only 49% and 40% of the dye degradation at the same degradation time are found in the PC and EC process, respectively.

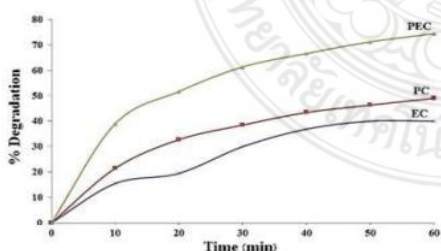


Fig. 4. Methyl red degradation using difference process of FTO/WO₃/BiVO₄ stimulation mechanism (potential 1.5 V, 11 W tungsten lamp, pH 4)

3.3 The performance of PEC reactor for real dye wastewater treatment

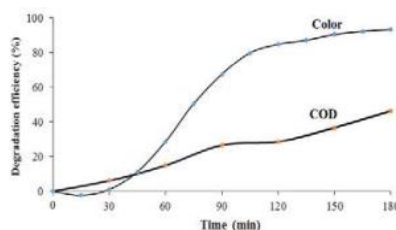


Fig. 5. Decolorization of dye and COD degradation of real dye wastewater effluent treated by WO₃/BiVO₄ thin-film PEC reactor as a function of degradation time (applied potential of 1.5 V, pH = 4 and 11 W of tungsten lamp)

Figure 5 shows the color removal and COD reduction at 180 min intervals during the entire experiment. The optimum condition of PEC reactor was applied for removal the real dye waste water from industry. The developed PEC reactor presents dye removal up to 93% for 180 minutes can be achieved the efficiency for dye decolonization from dark blue until it becomes a clear solution. Especially, the result shows that the COD reduction up to 50% able confirm the mineralization efficiency of this technique. The results demonstrate that the PEC reactor can degrade practical dye wastewater efficiently.

4. CONCLUSIONS

The developed PEC reactor using FTO/WO₃/BiVO₄ photo anode presents high efficiency for 85% synthetic methyl red and 93% real dye degradation under visible light irradiation. This work demonstrated a high efficiency of PEC reactor with a simple and rapid method for dye degradation system suitable to scaling up and apply for dye removal from the industrial system.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) and STP Chem Solutions Co., Ltd. (MSD59I0017)

6. REFERENCES

- [1] Akio T, Keiichi K, Takashi N, Ryota S and Hiromu T. "Landfill waste water treatment by application of pulsed high voltage" Int. J. of GEOMATE, Vol. 9 No. 1 (SI. No. 17), 2015, pp. 1375-1379

- [2] Ponchio C, Yoshinori M, Shin-ya K, Atsuko Y N, Yoshio N, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation", *Electrochim. Acta*, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.
- [3] Ponchio C, Atsuko Y N, Yoshio N, "Photoelectrocatalytic performance of $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ toward the dye degradation", *Electrochim. Acta*, Vol. 94, 2013, pp. 314–319.
- [4] Xua Y, Jia J, Zhongb D, and Y Wanga, "Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO_2/Ti anode" *Chem. Eng. J.* Vol.150, 2009, pp.302–307.
- [5] Mengb X, Zhanga Z, and Li X, "Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review" *J. Photoch. Photobio. A : Photoch. Reviews*, Vol. 24, 2015, pp. 83–101.
- [6] Galenda A, Crociani L, El Habra, Favaro M, Natile M M, Rossetto G, "Effect of reaction conditions on methyl red degradation mediated by boron and nitrogen doped TiO_2 " *Appl. Surf. Sci.* Vol. 314, 2014, pp. 919–930.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์
วัน เดือน ปีเกิด 23 สิงหาคม 2536
ที่อยู่ 3/79 หมู่5 หมู่บ้านปทุมแลนด์ ถนนเลียบคลองสอง ตำบลคลองสอง
อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี
เบอร์โทรศัพท์ 087-457-7121
อีเมล Watcharapong.nare@hotmail.com

