

การพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีโอดี
ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

DEVELOPMENT OF COD SENSOR PROTOTYPE
BY PHOTOELECTROCATALYTIC TECHNIQUE

นิภาวรรณ แข็งขัน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอดี
ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

นิภาวรรณ แข็งขัน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทโรคะตะไลติก
Development of COD Sensor Prototype by Photoelectrocatalytic Technique.

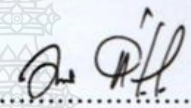
ชื่อ-นามสกุล นางสาวนิภาวรรณ แข็งขัน

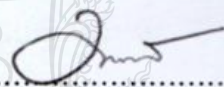
สาขาวิชา เคมีประยุกต์

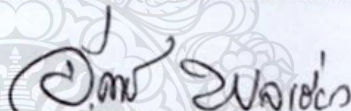
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ฉัตรชัย พลเชื้อว, D.Eng.

ปีการศึกษา 2561


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์มดี ห่อประทุม, Ph.D.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์เนตรนภิส แก้วช่วย, Ph.D.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชื้อว, D.Eng.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท


.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, Ph.D.)

วันที่ 18 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2561

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาชุดค้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวนิภาวรรณ แจ่มจันทร์
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.
ปีการศึกษา	2561

บทคัดย่อ

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) เป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการบ่งชี้สภาพเน่าเสียของน้ำ โดยใช้แสดงปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำเพื่อใช้คาดการณ์การบำบัดน้ำเสียได้เป็นอย่างดี วิธีการตรวจวัดค่าซีโอดี ที่ง่าย รวดเร็ว และปลอดภัยจากสารพิษ จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกด้วยการพัฒนาขั้วไฟฟ้าและออกแบบเซลล์เพื่อให้มีคุณสมบัติที่สามารถครอบคลุมกับลักษณะเด่นดังกล่าวในการตรวจวัดค่าซีโอดีได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็นสองส่วนดังต่อไปนี้

ส่วนแรก คือการศึกษาและพัฒนา การเตรียมฟิล์มบาง WO_3 และ BiVO_4 ลงบนกระจกนำไฟฟ้า (Fluorine-doped tin oxide, FTO) ด้วยเทคนิคการตรึงแบบไฟฟ้าเคมี โดยการตรึง WO_3 เป็นชั้นแรกบนตัวรองรับ FTO หลังจากนั้นตรึง BiVO_4 ขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 ด้วยวิธีการให้ศักย์ไฟฟ้าร่วมกับแสง หลังจากการเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ 500°C จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 จากนั้นได้ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ศึกษาคุณสมบัติทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electrode microscope (SEM) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy และความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) จากผลการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 ที่มีคุณสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันสมบัติต่างๆของขั้วไฟฟ้าที่สอดคล้องกับสมบัติความเป็น โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก พบว่ามีความเหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในการตรวจวัดค่าซีโอดีในสารละลายน้ำในขั้นตอนต่อไป

ส่วนที่สองเป็นการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้ เพื่อการตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ได้ออกแบบขึ้น ที่สภาวะเหมาะสมคือใช้ศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ ความเข้มแสง 100 W พบว่าสามารถตรวจวัดค่าซีโอดีได้ในช่วงความเข้มข้น 0 - 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ซีโอดี มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด(LOD) ที่ 28 มิลลิกรัมต่อลิตรซีโอดี เทคนิคดังกล่าวนี้มีความเที่ยงตรงและความแม่นยำสูงซึ่งยืนยันด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%RSD) และ ร้อยละการคืนกลับของวิธีวิเคราะห์ (%Recovery) เท่ากับ 2.03 และ 98% ตามลำดับและเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่พัฒนาขึ้นเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการตรวจติดตามค่าซีโอดีระบบบำบัดน้ำเสียต่อไป

คำสำคัญ: เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ การตรวจวัดค่าซีโอดี



Thesis Title	Development of COD Sensor Prototype by Photoelectrocatalytic Technique
Name - Surname	Miss Niphawan Kangkun
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng.
Academic Year	2018

ABSTRACT

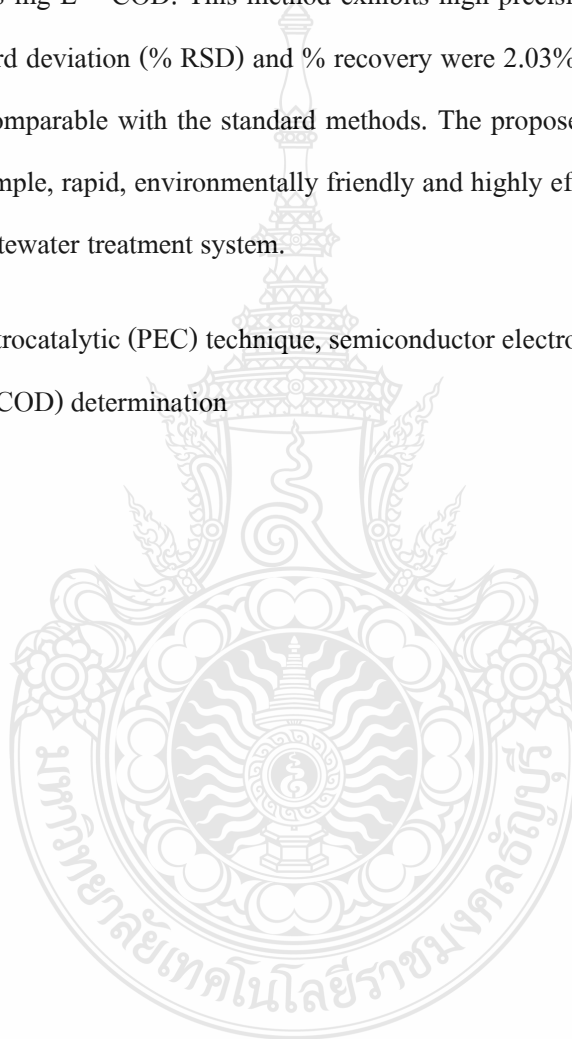
Chemical Oxygen Demand (COD) is one of the most extensively used parameters for water quality monitoring with the presence of organic level as it can be used to predict the wastewater treatment. The COD determination method based on a simple, rapid and non-toxicity method has attracted interest. This research is focused on the photoelectrocatalytic (PEC) technique development which covered the previously mentioned advantage and is an efficient method for the determination of COD. The research is divided into two parts as follows.

The first part is the study and development of the preparation for WO_3 and BiVO_4 thin films on conducting glass fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate by electrodeposition technique. WO_3 was deposited on FTO substrate as the first layer, and then BiVO_4 was immobilized as the second layer on the FTO/ WO_3 electrode by photo-electro deposition method, respectively. The FTO/ WO_3 / BiVO_4 electrode was completely fabricated after annealing at the optimal temperatures of 500 °C. The X-ray diffraction (XRD) was used to study the crystalline structure of the fabricated FTO/ WO_3 / BiVO_4 electrode. A scanning electron microscope (SEM) was used to study the morphology of the electrode surface. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to confirm the chemical composition of the surface electrode. The optical properties were studied by UV-vis spectroscopy. The electrochemical resistance properties at the interfacial of electrode surface were investigated by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the fabricated FTO / WO_3 / BiVO_4 electrode had excellent properties for oxidation reaction in aqueous solution under the light and applied potential catalytic conditions. Moreover, the electrode characterization studies could confirm and give a better understanding of the properties of

electrodes related to the photoelectrocatalytic activity and suitability for the use as the working electrode for COD determination in the next step.

Secondly, the fabricated FTO/WO₃/BiVO₄ electrode was applied for COD determination by using the designed photoelectrocatalytic cell. At the optimum condition of 1.0 V. and 100 watt light intensity was found to be able to detect COD in the range of 0-300 mg L⁻¹ COD. The limit of detection (LOD) is 28 mg L⁻¹ COD. This method exhibits high precision and accuracy confirmed by the relative standard deviation (% RSD) and % recovery were 2.03% and 98%, respectively and analysis results are comparable with the standard methods. The proposed PEC technique for COD sensor represents a simple, rapid, environmentally friendly and highly efficient method for the COD monitoring in the wastewater treatment system.

Keywords: Photoelectrocatalytic (PEC) technique, semiconductor electrode, Chemical Oxygen Demand (COD) determination



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.จักรชัย พล เชี่ยว อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.มติ ห่อปทุม ประธานกรรมการสอบ และ ผศ.ดร.เนตรนภิส แก้วช่วย กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์นี้สมบูรณ์ ผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้ ขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ทูพัฒนา นักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ) และ บริษัท อัลลายแอนซ์ เอ็นไวรอนเมนทอล คอนเซอร์เวชัน จำกัด ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณ นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาเคมี คณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ ช่วยเหลือ และให้คำปรึกษาการดำเนินงานวิจัยและวิทยานิพนธ์ สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกๆท่านที่เกี่ยวข้อง ที่ให้กำลังใจ และช่วยให้ความรู้คำปรึกษาเสมอมา ขอขอบคุณคณาจารย์ทุกๆท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัย และวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ไชยโตะ โนบุโอะ และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาคาโอกะ จังหวัดนีกาตะ ประเทศญี่ปุ่น ที่ทำให้ผู้วิจัยได้เพิ่มพูนประสบการณ์ในการทำงานวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการชั้นสูง ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

นิภาวรรณ แข็งขัน



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(10)
สารบัญรูปภาพ.....	(11)
บทที่	
1 บทนำ.....	15
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	15
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	17
1.3 ขอบเขตวิทยานิพนธ์.....	17
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	17
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	19
2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	20
2.1 ความสำคัญของค่าซีไอดี.....	20
2.2 วิธีการตรวจวัดค่าซีไอดี.....	20
2.3 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ.....	25
2.4 เทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำ.....	29
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3	วิธีการดำเนินการวิจัย..... 35
3.1	เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี..... 36
3.2	การทดลอง..... 38
4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล..... 47
4.1	ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO ₃ 47
4.2	ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ 57
4.3	ผลการออกแบบเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีไอดี ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะโรสโคปี..... 66
4.4	ผลการทดสอบความใช้ได้ของวิธี (method validation)..... 69
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... 74
5.1	สรุปผลงานวิจัย..... 74
5.2	ข้อเสนอแนะ..... 75
	บรรณานุกรม..... 76
	ประวัติผู้เขียน..... 80

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย.....	35
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย.....	36
ตารางที่ 4.1 ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า (C) และค่าความต้านทานการส่งผ่าน อิเล็กตรอน (R_{ct}) ของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/ WO_3 , FTO/ WO_3 และ FTO/ WO_3 /BiVO ₄	63
ตารางที่ 4.2 แสดงค่ากระแสที่ได้จากการวัดกลูโคส 100 ppm ซ้ำ 7 ครั้ง.....	70
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าซีไอดีที่วัดจากตัวอย่างน้ำจริงและค่าความคลาดเคลื่อน.....	72



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์ค่า ซีไอดี ด้วยวิธีแบบรีฟลักซ์แบบปิดโดยการไตเตรด.....	22
ภาพที่ 2.2 วิธีการรีฟลักซ์แบบปิดโดยการวัดสี.....	23
ภาพที่ 2.3 วิธีวัด ซีไอดี โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (PC).....	24
ภาพที่ 2.4 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดค่าซีไอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	24
ภาพที่ 2.5 ปริมาณแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	26
ภาพที่ 2.6 กลไกแสดงการแยกไฮโดรเจนจากน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด $Pt/SrTiO_3:Rh$ ภายใต้แสงวิสิเบิล.....	26
ภาพที่ 2.7 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้า.....	28
ภาพที่ 2.8 การส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำ $FTO/WO_3/BiVO_4$	28
ภาพที่ 2.9 การเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง.....	30
ภาพที่ 2.10 การเตรียมฟิล์มด้วยวิธี spin coating บนผิวของวัสดุรองรับ.....	30
ภาพที่ 2.11 การเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า.....	31
ภาพที่ 2.12 วิธีการตรึงฟิล์มแบบจุ่มเคลือบ (Dip Coating process).....	32
ภาพที่ 2.13 วิธีการตรึงฟิล์มแบบไฮโดรเทอร์มอล.....	33
ภาพที่ 3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยวิธี Electrodeposition.....	39
ภาพที่ 3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า $FTO/WO_3/BiVO_4$ ด้วยวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง	41
ภาพที่ 3.3 การจัดอุปกรณ์เซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะติกสำหรับการตรวจวัดค่า COD.....	43
ภาพที่ 3.4 ชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอดี.....	44
ภาพที่ 4.1 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่ตรึงด้วยปริมาณของโซเดียมทังสเตนไดไฮเดรต (a) 6.25 mM, (b) 12.5 mM, (c) 18.75 mM (d) 25.0 mM และ (e) 37.5 mM.....	48
ภาพที่ 4.2 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกต่างๆ คือ (a) 0.16 M, (b) 0.32 M, (c) 0.48 M และ (d) 0.64 M.....	49
ภาพที่ 4.3 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่ตรึงด้วยศักย์ไฟฟ้า (a) -0.5, (b) -0.47, (c) -0.45 และ (d) -0.40 V.....	50
ภาพที่ 4.4 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่ตรึงด้วยศักย์ไฟฟ้าต่างๆ คือ (a) -0.4, (b) -0.45, (c) -0.47 และ (d) -0.5 V vs. $Ag/AgCl$	51

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

หน้า

<p>ภาพที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้เวลาในการตรึงที่ (a) 10 ,(b) 20, (c) 30 และ (d) 40 min</p>	51
<p>ภาพที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า (a) FTO และขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้เวลาตรึงต่างๆคือ (b) 10, (c) 20, (d) 30 และ (e) 40 min.....</p>	52
<p>ภาพที่ 4.7 Amperograms การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้เวลาในการ ตรึงที่ (a) 10 , (b) 20, (c) 30 และ (d) 40 min.....</p>	53
<p>ภาพที่ 4.8 แสดงลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 300 °C ,400 °C , 500 °C และ 600 °C.....</p>	54
<p>ภาพที่ 4.9 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 300 °C ,400 °C ,500 °C และ 600 °C</p>	54
<p>ภาพที่ 4.10 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ หลังจาก การเผาที่อุณหภูมิ (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C และ (d) 600 °C.....</p>	55
<p>ภาพที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a) FTO และ FTO/WO₃ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C และ (e) 600 °C.....</p>	56
<p>ภาพที่ 4.12 ลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃, (b) FTO/WO₃/BiVO₄ ก่อนเผา, และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄ หลังเผา.....</p>	58
<p>ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃ และ (b) FTO/WO₃/BiVO₄</p>	59
<p>ภาพที่ 4.14 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄</p>	59
<p>ภาพที่ 4.15 กราฟค่าการดูดกลืนแสงของ (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄</p>	60
<p>ภาพที่ 4.16 Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃ และ (b) FTO/WO₃/BiVO₄.....</p>	61
<p>ภาพที่ 4.17 Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄.....</p>	63
<p>ภาพที่ 4.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ในสารละลายน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง และศักย์ไฟฟ้า.....</p>	64
<p>ภาพที่ 4.19 XPS สเปกตรัมของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄.....</p>	65
<p>ภาพที่ 4.20 ชุดเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....</p>	66
<p>ภาพที่ 4.21 Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส (a) Blank ,(b) 40 ppm, (c) 80 ppm, (d) 120 ppm, (e) 160 ppm, (f) 200 ppm และ (i) 240 ppm.....</p>	67
<p>ภาพที่ 4.22 กราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแส Q_{ox}(A) กับความเข้มข้นของกลูโคส (COD/ppm)</p>	68

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.23 แอมโพลแกรมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสที่ค่า COD เท่ากับ 100 ppm 7 ชั่วโมง.....	70
ภาพที่ 4.24 แอมเพอโรแกรมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Blank 7 ชั่วโมง.....	71
ภาพที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ของค่าซีไอดีระหว่างวิธีมาตรฐานกับค่าซีไอดีที่จากเซลล์ต้นแบบด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก.....	72
ภาพที่ 4.26 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ก่อนใช้งานและ (b) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ หลังใช้งานการตรวจวัดค่า COD จำนวน 50 ครั้ง	73



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

1.1.1 ความสำคัญการวิเคราะห์คุณภาพน้ำเชิงอุตสาหกรรม

ปัญหามลภาวะทางน้ำเชิงอุตสาหกรรมคือ ปัญหาเกี่ยวกับการลักลอบปล่อยน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ตามแม่น้ำ ลำคลอง เป็นปัญหาที่มีมานานกว่า 30 ปี นับตั้งแต่อุตสาหกรรมในประเทศไทยได้มีการขยายตัวมากขึ้น และยังไม่มีความมาตรการที่เข้มงวดที่จะมาบังคับใช้และกำกับดูแลอย่างจริงจัง อีกทั้งยังขาดเครื่องมือที่ใช้วัดคุณภาพน้ำเสียจากระบบบำบัดภายในโรงงานที่มีการผลิตก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำ พารามิเตอร์ที่สำคัญในการตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำคือ ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้สภาพน้ำว่ามีแนวโน้มจะเสียหรือไม่จากระบวนการใช้ออกซิเจนในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งการตรวจวัดค่าซีโอดีจะเป็นวิธีที่ใช้ระยะเวลาในการตรวจวัดที่รวดเร็วกว่าการตรวจวัดค่า บีโอดี (Biological oxygen demand, BOD) ที่ใช้ระยะเวลาการตรวจวิเคราะห์อย่างน้อย 5 วัน อย่างไรก็ตามวิธีตรวจวัดค่าซีโอดีที่ใช้กันปัจจุบันก็ยังมีขีดจำกัด คือ จะต้องไปเก็บตัวอย่างมาเข้ากระบวนการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการ ซึ่งต้องใช้เวลาประมาณครึ่งวันกว่าจะทราบผล และกระบวนการวิเคราะห์ทดสอบก็ยังมีความยุ่งยาก รวมถึงมีค่าใช้จ่ายสูง จึงเป็นปัญหาหนึ่งที่ทางโรงงานอุตสาหกรรมมีความต้องการเทคโนโลยีการตรวจวัดค่าซีโอดี ที่มีความสะดวกรวดเร็ว เพื่อให้ทันต่อการนำข้อมูลมาออกแบบวางแผนเพื่อบำบัดน้ำเสียให้ทันช่วงที่ก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ถึงแม้จะมีรายงานการจำหน่ายเครื่องมือตรวจวัดค่าซีโอดีที่สามารถรายงานผลได้รวดเร็วจากบริษัทต่างชาติก็ตาม อย่างไรก็ตามก็คิดว่าราคาของเครื่องดังกล่าวจะสูงมากซึ่งทางโรงงานอุตสาหกรรมถือว่าสูงเกินไปไม่คุ้มค่ากับการลงทุน จากปัญหาดังกล่าวทำให้โรงงานอุตสาหกรรมขาดการตรวจติดตามค่าซีโอดีอย่างมีประสิทธิภาพจึงเกิดปัญหาการลักลอบปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำตามมานั่นเอง ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นในการลักลอบปล่อยน้ำเสียที่ไม่ได้มาตรฐานลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาตินั้น มีสาเหตุหลักมาจาก อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้วัดค่าคุณภาพน้ำ มีราคาสูงมาก ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และยังไม่มียุติผลผลิตในประเทศไทย และที่สำคัญคือขาดการส่งเสริมการพัฒนาเครื่องมือวัดคุณภาพดังกล่าว จากหน่วยงานภาครัฐ และต้องใช้การพัฒนา คิดค้น และสร้างเครื่องมือวัดคุณภาพน้ำ ให้มีราคาที่ไม่สูงมาก รวมถึงปัจจุบันได้มีกฎหมาย และ พรบ.ว่าด้วยการรายงาน COD Real Time กับกรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นการพัฒนาและส่งเสริมนโยบายในการเข้ามาแก้ไขปัญหาดังกล่าวต่อไป

ดังนั้นการพัฒนาเครื่องมือตรวจวัดค่าซีโอดี ที่มีประสิทธิภาพ ที่สามารถรายงานผลได้รวดเร็ว วิธีการไม่ยุ่งยาก และที่สำคัญราคาถูก จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะมาช่วยแก้ปัญหาลักลอบปล่อยน้ำเสียที่ไม่ได้มาตรฐานของโรงงานอุตสาหกรรมดังกล่าวได้ ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้หลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เพื่อสร้างชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีโอดี ให้สามารถรายงานผล ณ จุดที่เก็บตัวอย่างได้โดย และในอนาคตสามารถพัฒนาต่อยอกร่วมกับการส่งข้อมูลออนไลน์จากจุดที่เก็บตัวอย่างไปยังศูนย์ควบคุมน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งจะเป็นการแก้ปัญหาที่ตรงจุด และมีประสิทธิภาพ โดยโรงงานอุตสาหกรรมจะสามารถตรวจติดตามค่าซีโอดีได้ตลอดเวลา เป็นการลดขั้นตอน และงบประมาณรายจ่ายกับกระบวนการวิเคราะห์ดังกล่าวได้เป็นอย่างดี และที่สำคัญจะเน้นที่ราคาของเครื่องต้องไม่แพงที่สถานประกอบจะสามารถลงทุนในส่วนดังกล่าวนี้ได้ ซึ่งจะเป็นการช่วยแก้ปัญหาลักลอบปล่อยน้ำเสียของสถานประกอบการได้เป็นอย่างดีในอนาคตต่อไป

1.1.2 ที่มาและความสำคัญของการพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ค่า COD ในการศึกษาเชิงลึก

ค่าความต้องการออกซิเจนทางเคมีหรือซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) เป็นตัวแปรหนึ่งที่ใช้ในการบ่งชี้ความสกปรกของน้ำ โดยวัดปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการออกซิไดซ์ทางเคมีของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ซึ่งวิธีมาตรฐานที่ใช้ในการหาปริมาณซีโอดีจะใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตเพื่อออกซิไดซ์สารอินทรีย์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดรุนแรง ที่อุณหภูมิสูง และใช้เมอร์คิวรีเพื่อยับยั้งสารรบกวนที่สำคัญ ซึ่งวิธีนี้ต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์ ใช้สารเคมีที่มีราคาแพง มีฤทธิ์กัดกร่อนและความเป็นพิษสูง เป็นอันตรายต่อผู้ปฏิบัติการวิเคราะห์และสิ่งแวดล้อม ซึ่งจะต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายในการบำบัดของเสียอันตรายจากห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดังกล่าว ได้มีรายงานการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แบบใหม่ในการหาปริมาณค่าซีโอดี เช่น วิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกออกซิเดชันสารอินทรีย์ด้วยขั้วไฟฟ้าแพลทินัมที่ปรับแปรด้วยตะกั่วออกไซด์ ขั้วไฟฟ้าทองแดงซึ่งพบว่าวิธีการเหล่านี้เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยตรงที่รวดเร็ว และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่ยังคงมีข้อจำกัดเกี่ยวกับความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ยังไม่สมบูรณ์ จากการศึกษาของกลุ่มวิจัยต่างๆ พบว่า การประยุกต์ใช้วัสดุนาโนและสารกึ่งตัวนำ เช่น นาโนไททานเนียมไดออกไซด์(TiO_2) บิสมัทวานาเดต (BiVO_4) และทังสเตนออกไซด์(WO_3) เป็นต้น ทำงานภายใต้การเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สารอินทรีย์เพื่อทำการวิเคราะห์ค่าซีโอดีได้เป็นอย่างดี โดยเรียกวิธีการดังกล่าวว่า “โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic)” ด้วยหลักการดังกล่าวจะทำให้

สามารถตรวจวัดค่าซีไอดีได้รวดเร็ว และมีประสิทธิภาพสูง เมื่อทำการพัฒนาสร้างชุดต้นแบบได้จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดค่าซีไอดีจากแหล่งน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงการพัฒนาต่อยอดกับระบบส่งข้อมูลออนไลน์ก็จะทำให้ได้ประโยชน์สูงสุดของโรงงานอุตสาหกรรมที่สามารถตรวจติดตาม และวางแผนการบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับวิเคราะห์ค่าซีไอดีด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าภายใต้หลักการเทคโนโลยีใหม่คือ โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีประสิทธิภาพสูงสุด เพื่อแก้ปัญหาเรื่องการตรวจติดตามคุณภาพของเสียของโรงงานอุตสาหกรรมต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับการตรวจวัดค่าซีไอดี

1.2.2 เพื่อสร้างชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอดี ให้มีประสิทธิภาพ สะดวก รวดเร็ว และราคาถูก

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 พัฒนาเทคนิคการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาศึกษาสภาวะที่เหมาะสม และทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าในการวิเคราะห์ค่าซีไอดี ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.3.2 ออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์ค่าซีไอดี โดยเน้นที่ความสะดวก รวดเร็ว และราคาประหยัด

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

งานวิจัยดังกล่าวนี้ได้แบ่งหัวข้อในการศึกษาเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการตรวจวัดค่าซีไอดี ส่วนที่ 2 คือการพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอดี โดยเน้นที่ความสะดวก รวดเร็ว และราคาถูก เพื่อการนำไปใช้งานจริง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ส่วนที่ 1 การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับตรวจวัดค่าซีไออดี

โดยเริ่มตั้งแต่การพัฒนาการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า งานวิจัยนี้สนใจพัฒนาสารกึ่งตัวนำผสมของ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ตรึงลงบนกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) ด้วยเทคนิคการตรึงทางเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition technique) ได้ทำการศึกษาสมบัติการเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ทั้งสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV/visible spectrophotometer สมบัติด้านสัณฐานวิทยา ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) สมบัติด้านโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) สมบัติด้านเคมีไฟฟ้าและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ด้วยเครื่อง potentiostat ความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเครื่อง Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) เป็นต้น เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าที่มีสมบัติที่ดี และสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว จากนั้นทำการศึกษาการตรวจวัดค่าซีไออดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น (visible light) และทำการตรวจวัดค่ากระแสจากการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี โดยใช้สารอินทรีย์ Potassium hydrogen phthalate (KHP) และกลูโคส เป็นสารมาตรฐานในการเตรียมกราฟมาตรฐานเพื่อการตรวจวัดค่าซีไออดี ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ค่าซีไออดี เช่น แหล่งต้นกำเนิดแสงวิธีเปิด ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ขนาดขั้วไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่า pH เป็นต้น โดยพิจารณาผลจากการสร้างกราฟมาตรฐานในการตรวจวัดค่าซีไออดีเป็นหลัก รวมถึงการหาค่าคุณลักษณะทางเคมีวิเคราะห์ เช่น ความเป็นเส้นตรง (linear range) ความไววิเคราะห์ (sensitivity) ความแม่นยำ (accuracy) และเที่ยงตรง (precision) เพื่อประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการหาปริมาณซีไออดีในตัวอย่างน้ำ และเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ต่อไป

ส่วนที่ 2 การพัฒนาเซลล์ต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไออดี

ได้ทำการออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เพื่อใช้สำหรับการตรวจวัดค่า ซีไออดี โดยเน้นที่ความสะดวก รวดเร็ว และราคาประหยัด ที่สำคัญคือสามารถตรวจวัดค่าซีไออดีที่จุดเก็บตัวอย่างน้ำได้ ซึ่งจะศึกษาตัวแปรต่างๆ เช่น ค่า pH ค่าศักย์ไฟฟ้า โดยประเมินประสิทธิภาพของระบบด้วยค่าคุณลักษณะทางเคมีวิเคราะห์ และรวมถึง ความสะดวก รวดเร็ว และราคา เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดค่าซีไออดีในตัวอย่างจริงของโรงงานอุตสาหกรรมได้ต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้องค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาข้าวไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับการตรวจวัดค่าซีไอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิสิเบิล รวมถึงองค์ความรู้ในการสร้างเซลล์ต้นแบบการตรวจวัดค่าซีไอดี

1.5.2 ได้เซลล์ต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.5.3 ได้ผลงานตีพิมพ์ในระดับชาติหรือนานาชาติ รวมถึงอนุสิทธิบัตรจากงานวิจัยที่ได้พัฒนาขึ้น



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความสำคัญของค่าซีโอดี

ค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand ; COD) เป็นค่าความต้องการออกซิเจนในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำ ที่หาได้โดยวิธีการทางเคมี หรือเป็นค่าที่แสดงถึงความสกปรกของน้ำเสีย ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดใน น้ำทิ้งที่จุลินทรีย์ย่อยสลายได้และย่อยสลายไม่ได้ ค่าซีโอดี เป็นที่นิยมใช้กันมากในการวิเคราะห์คุณภาพของน้ำเสีย เนื่องจากเป็นวิธีที่ให้ผลการวิเคราะห์ใน เวลาอันสั้น (3-5 ชั่วโมง) เมื่อเทียบกับการวัดในรูปแบบของค่า BOD ซึ่งต้องใช้ระยะเวลาถึง 5 วัน ทำให้สามารถแก้ไขข้อผิดพลาดและควบคุมระบบได้อย่างทันที่ ทั้งนี้การวิเคราะห์ค่าซีโอดี ยังสามารถวิเคราะห์ได้ในน้ำตัวอย่างทุกชนิด แม้จะเป็นน้ำตัวอย่างในกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารพิษหรือ สารที่มี คุณสมบัติในการฆ่าเชื้อเจือปนอยู่ ซึ่งในกรณีดังกล่าว จึงไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ สารอินทรีย์ปนเปื้อนได้ ด้วยการวิเคราะห์ BOD (อาจวิเคราะห์ได้แต่มีขั้นตอนยุ่งยากในการเตรียมเชื้อ สำหรับใช้ในขั้นตอนการ วิเคราะห์) โดยค่าซีโอดีมาตรฐาน กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและ สิ่งแวดล้อม ลงวันที่ 29 มีนาคม 2559 โดยกำหนดคุณภาพน้ำจะต้องไม่เกิน 120 mg/L หรืออาจ แตกต่างแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่ คณะกรรมการควบคุมมลพิษ เห็นสมควร แต่ไม่เกิน 400 mg/L

2.2 วิธีการตรวจวัดค่าซีโอดี

หลักการของวิธีการวิเคราะห์ค่า ซีโอดี ด้วยวิธีมาตรฐาน คือ การใช้สารเคมีซึ่งมีอำนาจใน การออกซิไดส์สูง เช่น โพแทสเซียมไดโครเมตในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด อย่างรุนแรง โดยใช้ซิลเวอร์ซัลเฟต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันจำพวก straight chain aliphatic และใช้ เมอคิวรีซัลเฟตเป็นตัวยับยั้ง คลอไรด์ซึ่งเป็นสารรบกวนที่สำคัญ ปฏิกิริยาการออกซิไดส์จะ เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึง จำเป็นต้องใช้การรีฟลักซ์ (Reflux) เพื่อป้องกันการ สูญหายไปของสารเคมีและสารที่ระเหยได้ โดยระหว่างการ รีฟลักซ์ สารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ใน ตัวอย่างจะถูกออกซิไดส์ด้วยไดโครเมต โดยสารประกอบคาร์บอนจะถูก เปลี่ยนเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ในขณะที่ไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนเป็นน้ำ (H₂O) จากนั้นปริมาณ

โคโรเมตที่เหลือนอยู่หลังจากการรีฟลักซ์จะวัดด้วยวิธีการไทเทรต หรือตรวจวัดด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [1] การรีฟลักซ์ที่นิยมใช้โดยทั่วไปมี 2 แบบ คือ Opened Reflux และ Closed Reflux

2.2.1 วิธีมาตรฐานแบบรีฟลักซ์

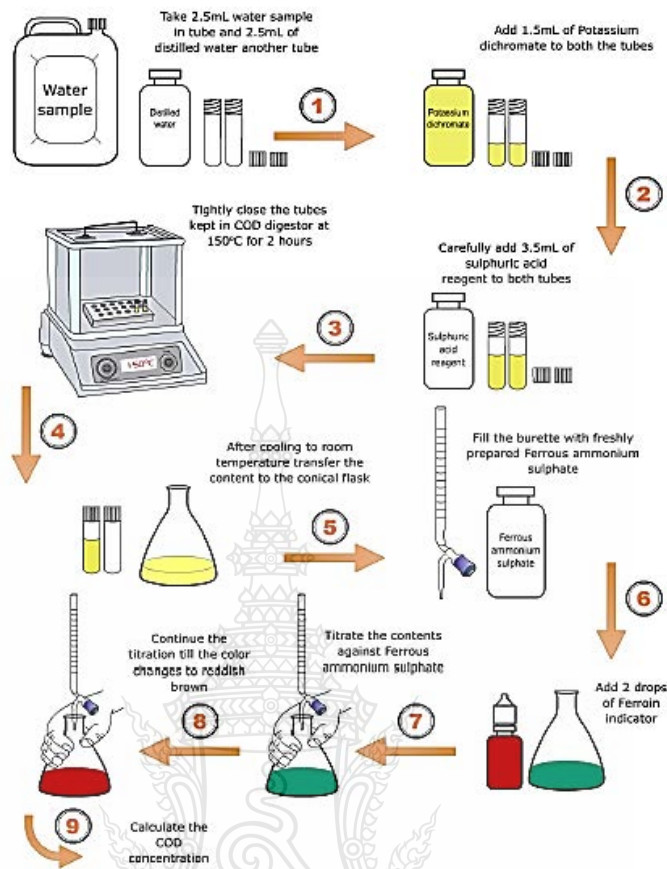
เป็นวิธีมาตรฐานในการตรวจวัดค่าซีโอดี ที่ใช้วัดความสกปรกของน้ำ โดยคิดเปรียบเทียบในรูปของปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยหลักการคือ ใช้สารเคมีซึ่งมีอำนาจในการออกซิไดส์สูงที่นิยมใช้กันมากคือ โคโรเมต ไปออกซิไดส์สารอินทรีย์คาร์บอนในสถานะที่เป็นกรดอย่างแรง ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงใช้การ รีฟลักซ์ (reflux) เพื่อป้องกันการสูญหายไปของสารที่ระเหยได้ วิธีการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่เป็นวิธีมาตรฐานแบบรีฟลักซ์ มี 3 วิธีคือ วิธีการรีฟลักซ์แบบเปิดโดยการไทเทรต (Open Reflux, Titrimetric Method) วิธีการรีฟลักซ์แบบปิดโดยการไทเทรต (Close Reflux, Titrimetric Method) และวิธีการรีฟลักซ์แบบปิดโดยการวัดสี (Close Reflux, Colorimetric Method) ดังนี้

- วิธีการรีฟลักซ์แบบเปิดโดยการไทเทรต (Open Reflux, Titrimetric Method)

วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์ของเสียนิตต่างๆ ที่สามารถเก็บตัวอย่าง จำนวนมากได้ และถือเป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูง แต่เนื่องจากเป็นวิธีการที่ยุ่งยาก และมีข้อจำกัดในกรณีที่มีจำนวนตัวอย่างมาก อีกทั้งยังมีของเสียเหลือทิ้งใน ปริมาณที่สูง ดังนั้น ในห้องปฏิบัติการที่ต้องการความรวดเร็วและไม่มีปัญหาเรื่องน้ำตัวอย่างที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันจึงไม่นิยมใช้วิธีดังกล่าว

- วิธีการรีฟลักซ์แบบปิดโดยการไทเทรต (Close Reflux, Titrimetric Method)

เป็นวิธีที่ประหยัดกว่า opened reflux เพราะใช้ปริมาณตัวอย่างและ สารเคมีน้อยกว่า แต่ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ควรเป็นตัวอย่างที่เป็นเนื้อเดียวกัน มิฉะนั้นจะทำให้ค่าที่ได้ คลาดเคลื่อน แต่สามารถแก้ไขได้โดยการนำตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์มาปั่นให้ละเอียดก่อนการวิเคราะห์ ทั้งนี้วิธีนี้ทำให้สารอินทรีย์ที่ระเหยสามารถถูกออกซิไดส์ได้มากกว่าในระบบเปิด เพราะมีเวลาสัมผัสกับสารออกซิไดส์ได้นานกว่า และสะดวกในกรณีที่มีปริมาณตัวอย่างจำนวนมาก เนื่องจากเตาย่อยที่ใช้ในการรีฟลักซ์สามารถ บรรจุหลอดสำหรับรีฟลักซ์ได้จำนวนมาก (15-30 ตัวอย่าง) จึงเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว ลดปริมาณของเสีย และ ที่สำคัญคือช่วยลดการสัมผัสกับกรดและสารเคมีที่เป็นอันตราย โดยได้แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ค่าซีโอดีแบบรีฟลักซ์แบบปิดโดยการไทเทรต ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์ค่า ซีโอดี ด้วยวิธีแบบรีฟลักซ์แบบปิดโดยการไตเตรต
ที่มา *Testing of COD in wastewater - Experimentation*

- วิธีการรีฟลักซ์แบบปิดโดยการวัดสี (Close Reflux, Colorimetric Method)

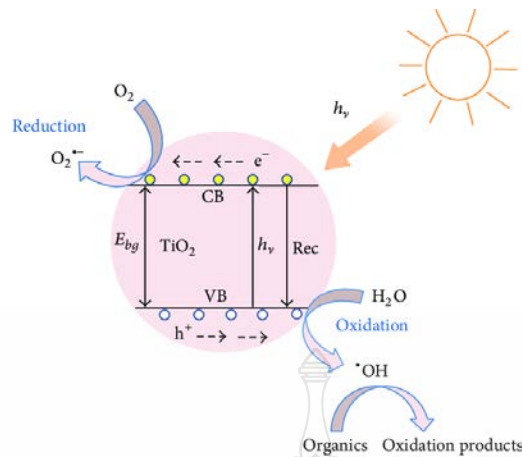
การวัดปริมาณ โปแตสเซียมไดโครเมตที่เหลือสามารถทำได้อีกวิธีหนึ่งวิธีคือ การใช้เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตริวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของโปแตสเซียมไดโครเมตที่เหลือ ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ดังแสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ในภาพที่ 2.2 เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน และในการทดลองทุกครั้งจะต้องทำการรีฟลักซ์แบบลงค์ ที่มีสารละลายของรีเอเจนต์ทุกตัว เช่นเดียวกับสถานะของ สารละลายตัวอย่างน้ำ เพื่อให้ทราบว่าเป็นสถานะเดียวกันกับการออกซิไดส์ตัวอย่างน้ำ การที่สารละลายแบบลงค์มีแต่ โมเลกุลของน้ำและรีเอเจนท์โปแตสเซียมไดโครเมตจะลดลงเหลือเป็นปริมาณเท่าใดภายหลังการรีฟลักซ์แล้ว เนื่องจากโปแตสเซียมไดโครเมตสามารถสลายตัวได้ในน้ำที่อุณหภูมิสูง



ภาพที่ 2.2 วิธีการรีฟลักซ์แบบปิดโดยการวัดสี

2.2.2 วิธีโฟโตคะตะไลติก

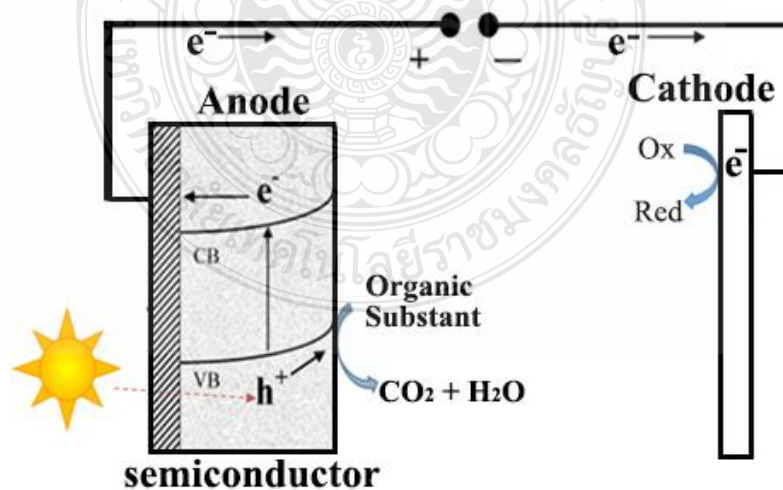
วิธีการวิเคราะห์ค่าซีโอดี โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (Photocatalytic; PC) เป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงความเป็นพิษและต้นทุนต่ำ โดยใช้อนุภาคสารกึ่งตัวนำนาโนไททาเนียม (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ภายใต้การฉายรังสี Ultra violet UV เพื่อกระตุ้นอนุภาค TiO_2 ทำให้อิเล็กตรอนและโฮล (e^- / h^+) แยกชั้นกัน เมื่อกระตุ้นด้วยโฟตอนที่มีพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานแถบ (Band gap energy) ของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ (Valent band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ของ TiO_2 ดังภาพที่ 2.3 โดย h^+ ที่แถบวาเลนซ์จะมีประสิทธิภาพสูงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ ทำให้เกิดการย่อยสลายของสารอินทรีย์และมีผลทำให้เกิดการลดลงของออกซิเจนที่ละลายน้ำ ดังนั้นสามารถวิเคราะห์ค่า ซีโอดี ของตัวอย่างน้ำที่ได้โดยการวัดการลดลงของการละลายออกซิเจนภายใต้สภาพแสง แม้ว่าเทคนิคโฟโตคะตะไลติกได้แสดงให้เห็นถึงข้อดีหลายอย่างก็ยังมีข้อจำกัดในการเกิด Recombination ที่ง่ายของคู่ e^- / h^+ ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง [2]



ภาพที่ 2.3 วิธีวัด ซีไอดี โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (PC)

2.2.3 วิธีโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำที่ตรึงอยู่บนขั้วไฟฟ้าด้วยแสง และศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) และจะเกิดช่องว่างหรือโฮล (hole; h^+) กับอิเล็กตรอน (e^-) ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่แถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าแอโนด ประจุบวกดังกล่าว จะมีความสามารถสูงในการออกซิไดส์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชัน ส่วนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นก็จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่อไป [3]



ภาพที่ 2.4 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดค่าซีไอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

จากภาพที่ 2.4 สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดีได้ดังนี้คือ เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้านแอนโนด (FTO/WO₃/BiVO₄) ถูกกระตุ้นด้วยแสงวิลิเบิล จะเกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e⁻) กับช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (hole, h⁺) เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกกับขั้วไฟฟ้าแอนโนดจะเกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด ทำให้เกิดการแยกกันของ e⁻ กับ h⁺ ซึ่ง h⁺ ที่เกิดขึ้นที่ชั้นวาเลนซ์ (Valence band, VB) จะไหลไปบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอนโนด ด้วยค่าศักย์ที่เหมาะสมและปริมาณที่มากของ h⁺ ที่ชั้น VB จะมีประสิทธิภาพสูงมากในกระบวนการออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทดใช้ Pt เป็นโลหะ เพื่อช่วยเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนให้ไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดมายังขั้วไฟฟ้าแคโทด ส่งผลให้เกิดการเหนี่ยวนำการไหลของ e⁻ จากขั้วไฟฟ้าแอนโนดมายังขั้วไฟฟ้าแคโทด ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่ขั้วไฟฟ้าแอนโนด และเกิดการไหลของ e⁻ จากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด เราจะสามารถตรวจวัดค่ากระแสจากระบบที่แปรผันตรงกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะนำไปคำนวณเป็นค่า ซีโอดีได้ต่อไป โดยเทคนิคดังกล่าวนี้ถือเป็นเทคโนโลยีใหม่ในการตรวจวัดค่าซีโอดีที่มีประสิทธิภาพ ใช้สารเคมีน้อยมาก ที่สำคัญคือสะดวกและรวดเร็ว เมื่อพัฒนาเทคนิคการตรวจวัดค่าซีโอดีได้อย่างมีประสิทธิภาพ

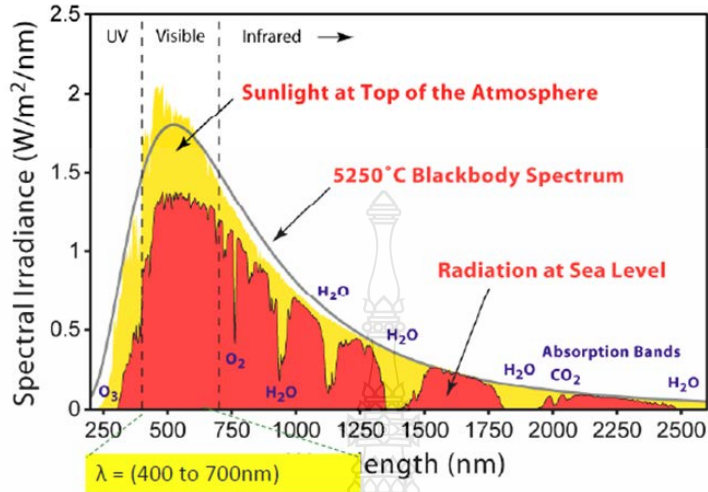
2.3 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ

การพัฒนาเทคนิคการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าให้มีสมบัติที่ดีมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพในเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เนื่องจากการเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงาน เช่นเพิ่มความคงทนต่อสภาวะต่างๆ เพิ่มอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนและเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอนโนด ทำให้ขั้วไฟฟ้าสามารถใช้งานได้หลากหลายการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.3.1 การเติมไอออนโลหะ

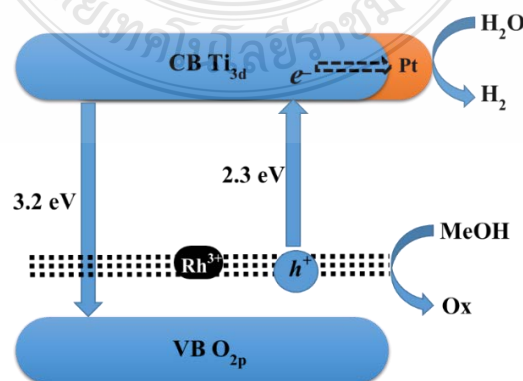
การเติมไอออนโลหะร่วมลงไปบนขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ พบว่าเป็นวิธีเพิ่มความสามารถในการตอบสนองพลังงานแสงในช่วงวิลิเบิลของสารกึ่งตัวนำให้ดีขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นการออกแบบวาเลนซ์แบนด์ใหม่ของสารกึ่งตัวนำด้วยการเติมโลหะลงไป (VB-control metal oxide) การเติมไอออนโลหะ จะทำให้พลังงานแถบ (Band gap energy, E_g) ของสารกึ่งตัวนำลดลงเกิดจากวาเลนซ์แบนด์ที่สูงขึ้น มีการตอบสนองต่อแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible light) ซึ่งมี

พลังงานน้อยกว่าช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) โดยแสงวิสิเบิลเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 – 800 nm ซึ่งมีมากที่สุด ในแสงธรรมชาติ ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 ปริมาณแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ทำให้ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าการไม่โคปไอออนโลหะ ยกตัวอย่าง การโคปโลหะลงบนสารกึ่งตัวนำ เช่น SrTiO₃ ที่โคปด้วย Rh และ Pt พบว่าให้ประสิทธิภาพที่ดีในการแยกไฮโดรเจน ภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็นจะเห็นว่าประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้น เกิดจากการที่ Rh ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (อิเล็กตรอนจาก 4d ออร์บิทัล) แก่คอนดักชันแบนด์ของ SrTiO₃ (ระดับพลังงาน 3d ออร์บิทัล) และพลังงานแถบมีค่าลดลงจาก 3.2 eV เป็น 2.3 eV ดังภาพที่ 2.6 โดยการโคป Rh ประมาณ 1% การโคป Pt จะทำให้ประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนยิ่งสูงขึ้น เนื่องจากจะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากชั้นคอนดักชันแบนด์ของ SrTiO₃ มาไว้ ที่ผิวหน้า ทำให้โมเลกุลน้ำมารับอิเล็กตรอนดังกล่าวได้มากขึ้น [4]



ภาพที่ 2.6 กลไกแสดงการแยกไฮโดรเจนจากน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด Pt/SrTiO₃:Rh ภายใต้แสงวิสิเบิล

จากรูปดังกล่าวสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เมทานอล จะเติมอิเล็กตรอนให้แก่ไฮไลต์เกิดขึ้นในวาเลนซ์แบนด์ได้ง่ายขึ้น เกิดเป็น CH₃O[•] และ H⁺ ผลของการโคปโละร่วมอีกประการหนึ่งคือ จะทำให้เกิดการกระจายของประจุและการผิดรูปของผลึกทำให้ตำแหน่งที่มีการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน-ไฮไลต์ ลดน้อยลง การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการโคปโละออกไซด์โลหะทรานซิชันบนผิวของสารกึ่งตัวนำซึ่งมีชื่อเรียกว่า Visible-light-driven catalyst ในที่นี้ การโคปโละ หมายถึงการแทนที่อะตอมใดอะตอมหนึ่งในผลึกของสารกึ่งตัวนำด้วยอะตอมชนิดอื่น อย่างไรก็ตาม การโคปโละออกไซด์โลหะอาจเพิ่มประสิทธิภาพการแยกไฮโดรเจนได้ไม่มากนัก ถ้าไอออนโลหะโคปโละบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนข้างสมบูรณ์ ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งด้วยแสงจึงจะสูงขึ้น จากผลการศึกษาการโคปโละออกไซด์โลหะลงบนสารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ รวมถึงโลหะซัลไฟด์ จะแสดงประสิทธิภาพในการแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ดีภายใต้แสงวิสิเบิลในสถานะที่มีสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา [5-10]

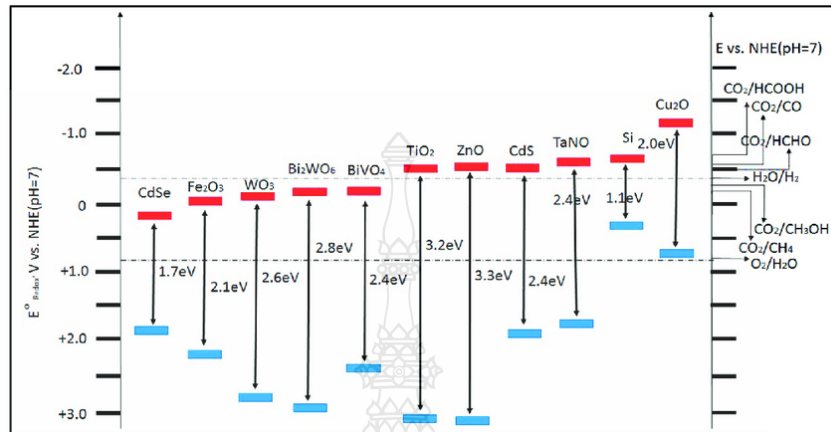
2.3.2 การเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า

เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงจะทำให้มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่มากขึ้น จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ได้มาก เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงมากๆ จะมีผลทำให้ความหนาแน่นสถานะ (density of state) ของสารเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสารนั้นทำให้สมบัติบางอย่างของสารเปลี่ยนแปลงไป เช่น จุดหลอมเหลว จุดเดือด และการนำไฟฟ้า เป็นต้น โดยสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปนี้เป็นสิ่งที่น่าสนใจ และสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ อาทิเช่น นำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์เซนเซอร์ และอุปกรณ์ทางแสง เป็นต้น นอกจากนี้ การเพิ่มพื้นที่ผิวยังช่วยเพิ่มพื้นที่ในการสัมผัสกับสารละลายในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายได้มากขึ้น โดยมีงานวิจัยได้เลือกการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยทำการเตรียมฟิล์มเป็นลักษณะของแท่งนาโนเพิ่มเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพ คือการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์

2.3.3 การเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอน

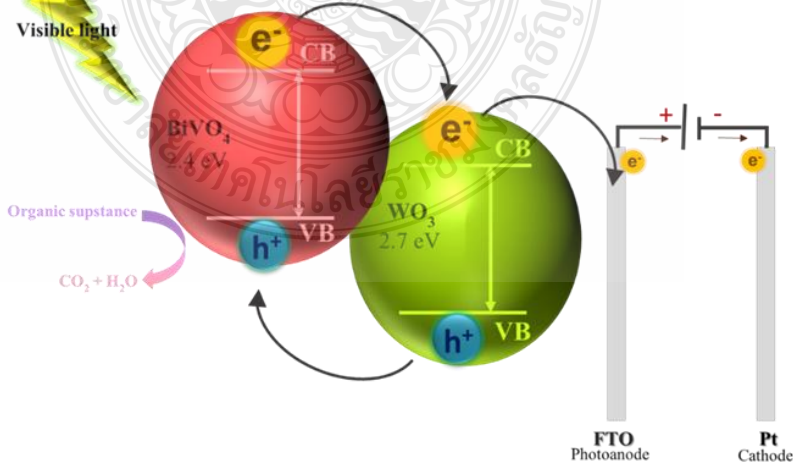
การเลือกใช้สารกึ่งตัวนำเป็นสิ่งที่สำคัญมากในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าในเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก สารกึ่งนำที่สมควรมีการตอบสนองต่อแสงในช่วงตามองเห็นเพราะแสงช่วง

ดังกล่าวมีปริมาณมากที่สุดในธรรมชาติ ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าควรมีค่าพลังงานแถบ (Band gap energy, E_g) น้อยกว่า 3.1 eV นอกจากนี้ระดับของแถบวาเลนส์แบนด์กับแถบการนำก็มี ความสำคัญในการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำ ดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้า

อย่างไรก็ตามการพัฒนาสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนสามารถทำได้โดยการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมตรึงลงบนขั้วไฟฟ้าอีกหนึ่งชั้น ซึ่งจะพิจารณาจากแถบวาเลนส์แบนด์และแถบการนำ เช่นการนำเอา WO_3 และ BiVO_4 มาผสมกันดังภาพที่ 2.8 ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดส์น้ำเป็นออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียว



ภาพที่ 2.8 การส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำ FTO/ WO_3 / BiVO_4

จากภาพที่ 2.8 สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดค่าซีไอดีได้ดังนี้คือ เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้านแอนโนด (FTO/WO₃/BiVO₄) ถูกกระตุ้นด้วยแสงช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งจะเกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e⁻) กับช่องว่างที่มีประจุบวก (hole, h⁺) ทั้งในชั้นของ WO₃ และ BiVO₄ จึงทำให้มีปริมาณของช่องว่างที่มีประจุบวก (hole, h⁺) มีจำนวนมากทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มาก เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกกับขั้วไฟฟ้าแอนโนดจะเกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด ทำให้เกิดการแยกกันของ e⁻ กับ h⁺ ซึ่ง h⁺ ที่เกิดขึ้นที่ชั้นวาเลนซ์ (Valence band, VB) จะไหลไปบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอนโนดด้วยค่าศักย์ที่เหมาะสมและปริมาณที่มากของ h⁺ ที่ชั้น VB จะมีประสิทธิภาพสูงมากในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ (Organic substance) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าแคโทด (Pt) จะเกิดการเหนี่ยวนำการไหลของ e⁻ จากขั้วไฟฟ้าแอนโนดมายังขั้วไฟฟ้าแคโทด ได้อย่างมีประสิทธิภาพนั่นเอง [11-15]

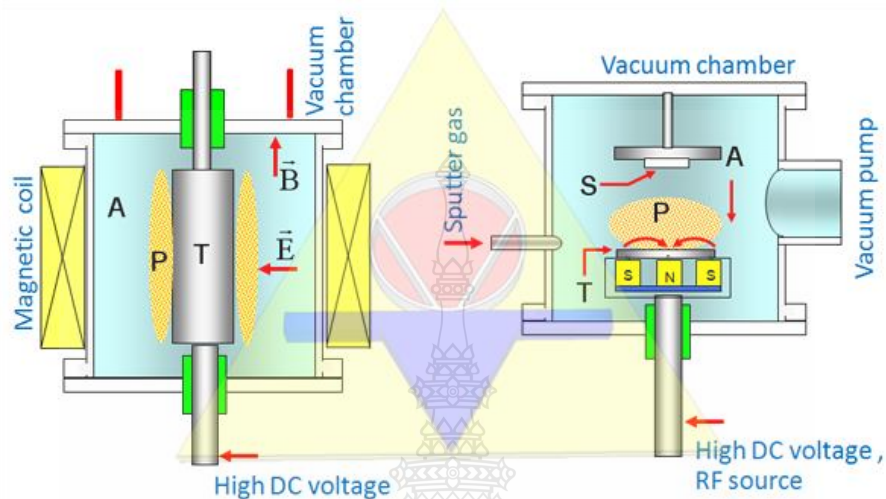
2.4 เทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำ

ในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำมีหลายวิธีซึ่งแต่ละวิธีมีผลทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะและคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวแปรของเทคนิคการเตรียม ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกันไปดังนี้

2.4.1 วิธีการสปัตเตอริง (Physical vapor deposition ; PVD)

เป็นกระบวนการที่ทำให้สารตั้งต้นระเหยกลายเป็นไอ โดยให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น เช่น ใช้ไฟฟ้า ใช้ลำอิเล็กตรอน (E-Beam) และแคโทดิกอาร์ค (cathodic arc) เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2.9 ไอของสารตั้งต้นจะฟุ้งกระจายไปกระทบสับสเตรทแล้วเกิดการควบแน่น เกาะพอกเป็นชั้นเคลือบลักษณะคล้ายกับวิธีการสปัตเตอริง ไอของสารตั้งต้นที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงจะมีพลังงานสูงกว่าการระเหยสารมากจึงสามารถฝังในเนื้อสับสเตรทได้ดี ทำให้การยึดติดของฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงดีกว่าวิธีการระเหยสารมาก หากแรงยึดติดของฟิล์มบางกับสับสเตรทต่ำจะทำให้ฟิล์มบางหลุดออกง่าย เทคนิค PVD มีวิธีที่ทำให้เกิดไอของสารตั้งต้นได้หลายระบบ แต่ละระบบต่างมีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันไปจึงต้องเลือกใช้ให้เหมาะสมกับงาน การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเคลือบฟิล์มบางแบบ PVD มีมานานแล้ว และในปัจจุบันอุตสาหกรรมให้ความสนใจ เพราะการเคลือบฟิล์มบางแบบ PVD มีข้อเด่นหลายประการ เช่น ชิ้นงานที่ต้องการเคลือบไม่จำเป็นต้องนำไฟฟ้าทำให้เคลือบชิ้นงานประเภทพลาสติกได้ ในกระบวนการเคลือบอาจใช้หรือไม่ใช้ความร้อนก็ได้ ในกรณีที่ไม้อใช้ความร้อนก็สามารถเคลือบชิ้นงานที่อ่อนไหวต่อความร้อนได้ ชั้นเคลือบที่ได้มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง มีความหนาในระดับไมโครเมตรทำให้ขนาดของชิ้นงานหลังการเคลือบไม่เปลี่ยนแปลงไปจาก

เดิม และที่สำคัญคือ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะทำในระบบสุญญากาศและไม่ใช้สารเคมี แต่ราคาเครื่องสเป็คเตอรืงมีราคาที่สูง และต้องใช้ความชำนาญในการเตรียมสภาวะการเตรียมฟิล์ม



ภาพที่ 2.9 การเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีสเป็คเตอรืง

ที่มา <http://www.vt-sun.com>

2.4.2 วิธีสปินโคทติง (Spin coating process)

การเตรียมฟิล์มโดยการนำสารละลายที่ต้องการตรึงหยดลงบนฐานและหมุนเหวี่ยง จากนั้นนำไปเผาตามอุณหภูมิที่ต้องการ ความหนาของฟิล์มสามารถควบคุมได้โดยกำหนดรอบในการหมุนเหวี่ยง ฟิล์มที่เตรียมได้จะค่อนข้างหนา ดังแสดงในรูปที่ 2.10 วิธีนี้เป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ขั้นตอนไม่ยุ่งยากแต่ในการขยายสเกลค่อนข้างยากต้องใช้เครื่องสปินที่มีขนาดใหญ่

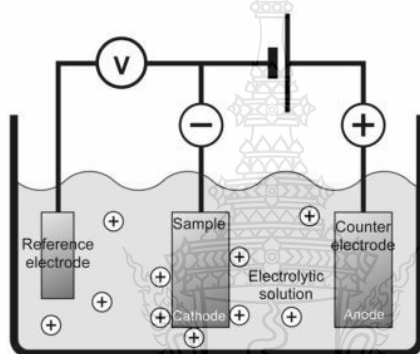


ภาพที่ 2.10 การเตรียมฟิล์มด้วยวิธี spin coating บนผิวของวัสดุรองรับ

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

2.4.3 วิธีเรียงด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยการทำให้โลหะหรือสารที่มีประจุไฟฟ้าไปพอกพูนอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงาน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า ทำให้ไอออนของโลหะหรือสารเป้าหมายที่อยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไอออนโลหะหรือสารเป้าหมายจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วลบของอิเล็กโทรดและเปลี่ยนสภาพเป็นโลหะที่เป็นของแข็งพอกพูนอยู่ที่ขั้วไฟฟ้านิยมใช้ในการเตรียมท่อนาโน ฟิล์มบางนาโน ข้อดีของวิธีนี้คือได้ฟิล์มที่มีการกระจายตัวดี ฟิล์มมีความสม่ำเสมอ ซึ่งสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้โดยความเข้มข้นของสาร ระยะเวลาในการเรียง ส่วนข้อเสียของวิธีนี้คือต้องมีทักษะและความรู้ทางด้านเคมีไฟฟ้าเบื้องต้น



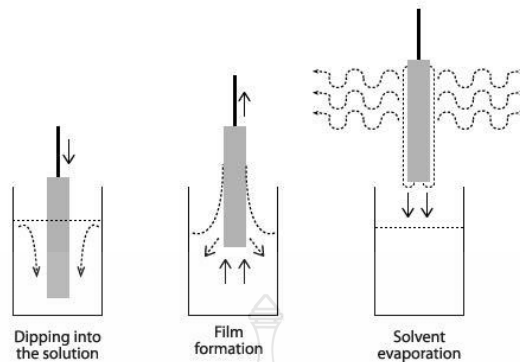
ภาพที่ 2.11 การเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า

ที่มา <http://www.intechopen.com>

2.4.4 การเคลือบแบบจุ่ม (Dip Coating process)

การเคลือบแบบจุ่ม (Dip Coating) เป็นวิธีการหนึ่งของการประยุกต์ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง โดยอาศัยหลักการเคลือบสารละลายบนพื้นผิวอย่างช้าๆ การจุ่มจะนำสารละลายมาเคลือบบนพื้นผิวดำรงรับอย่างช้าๆ ซึ่งต้องควบคุมความเร็วในการเคลื่อนที่ตัวรองรับให้คงที่ เพื่อให้ผิวของวัสดุมีความเรียบสม่ำเสมอ โดยในการควบคุมความหนาของฟิล์มนั้นจะขึ้นอยู่กับเวลาในการจุ่มจำนวนครั้งในการจุ่ม ถ้าจุ่มด้วยความรวดเร็วฟิล์มก็จะมีบาง ถ้าจุ่มเป็นเวลานานฟิล์มก็จะหนา

ข้อดีของวิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถเตรียมฟิล์มได้ง่าย ขั้นตอนในการทดลองไม่ซับซ้อน ไม่ต้องใช้ความชำนาญในการเตรียม แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือการควบคุมความหนาของฟิล์มที่ต้องการความเฉพาะเจาะจงสูงเป็นไปได้ยาก ผิวหน้าของฟิล์มไม่ค่อยมีความเรียบและสม่ำเสมอ



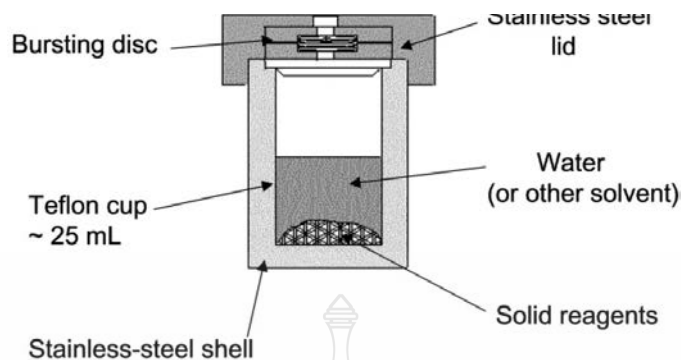
ภาพที่ 2.12 วิธีการตรึงฟิล์มแบบจุ่มเคลือบ (Dip Coating process)

ที่มา <http://hosting.umons.ac>.

2.4.6 วิธีการตรึงฟิล์มแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process)

การตรึงฟิล์มโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process) เป็นวิธีการสังเคราะห์สารหรือการทำให้เกิดผลึก ในสภาวะที่ใช้อุณหภูมิ และความดันสูง ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ (hydrothermal) การปลูกผลึกโดยวิธีนี้จะใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า Autoclave or Teflon lined Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor โดยทั่วไป autoclave นี้จะประกอบด้วย ครอบและฝาปิดอย่างหนาที่ทำด้วยสแตนเลสสตีล (Stainless steel) ซึ่งยึดกันด้วยเกลียวของฝาและครอบสแตนเลส หรือใช้เนื้อเหล็กเคลือบที่มีเกลียวยึดฝาและครอบ สแตนเลส ภายในครอบสแตนเลสจะมีภาชนะที่มีลักษณะเป็นครอบมีฝาปิดเช่นเดียวกัน ใช้สำหรับใส่สารเคมีและตัวทำละลายต่างๆ วัสดุที่ใช้จะต้องทนกรด-ด่าง รวมถึงทนความร้อนและความดันสูงได้ ซึ่งวัสดุนี้จะทำมาจากเทฟลอน (Teflon) และจะมียางที่ทนความร้อน (O-ring) ประกบระหว่างฝาปิดและครอบเทฟลอน เพื่อป้องกันไอของสารรั่วออกมา ดังแสดงในภาพที่ 2.13

ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้คือสามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว ผลึกวัสดุที่มีความดันไอสูงใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลว สามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้ โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และผลึกที่ได้ยังมีคุณภาพดีอีกด้วย ส่วนข้อเสีย คือ ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาสูง และ ไม่สามารถสังเกตเห็นกระบวนการเกิดผลึกในขณะที่ทำการทดลองได้



ภาพที่ 2.13 วิธีการตรึงฟิล์มแบบไฮโดรเทอร์มอล
ที่มา <http://glasswarechemical.com>

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องเกี่ยวกับการพัฒนาเทคนิคการตรวจวัดค่าซีไอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้มีการศึกษาการใช้อนุภาคนาโนไททานเนียมสำหรับการประยุกต์ใช้ในงานวิเคราะห์มีหลากหลายเช่น การเตรียมและประยุกต์ใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นเซ็นเซอร์ สำหรับระบบโฟลอินเจกชันเพื่อวิเคราะห์ค่าซีไอดีในตัวอย่างน้ำ [12-14] โดยเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี sol-gel dip coating พบว่าได้ไททานเนียมไดออกไซด์ มีโครงสร้างแบบอนาเทส เซ็นเซอร์แสดงค่าซีไอดี ของสารละลาย D-Glucose เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.5-235 mg/L เมื่อนำมาทดสอบการหา ซีไอดี ในตัวอย่างน้ำเสียที่เตรียมในห้องปฏิบัติการ พบว่า เซ็นเซอร์ชนิดนี้มีศักยภาพในการนำมาวิเคราะห์ ซีไอดี เมื่อเทียบกับวิธีการมาตรฐานไดโครเมต (Dichromate method) นอกจากนี้ได้มีรายงานการทำการเตรียม One-dimension uniform-sized TiO₂ nanofiber (TNFs) เพื่อใช้เป็น working electrode ใน microfluidic device ที่เตรียมจาก Poly dimethyl siloxane (PDMS) สำหรับใช้วิเคราะห์ปริมาณ ซีไอดี ในการตรวจวัดสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของ TNFs ภายใต้สภาวะการส่องด้วยแสงยูวี พบว่า TNFs มีศักยภาพในการตรวจวัด ซีไอดี เป็นอย่างดีด้วยขีดจำกัดการตรวจวัด 0.95 mg/L ซีไอดี ภายในช่วง working range 0-250 mg/L นอกจากนี้แล้วยังมีรายงานการศึกษาและพัฒนาสารกึ่งตัวนำ TiO₂ สำหรับการประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดค่าซีไอดีอีกมากมาย [11] อย่างไรก็ตามเทคนิคดังกล่าวยังมีข้อจำกัดในเรื่องของช่วงการนำไปใช้งาน และผลของตัวรบกวน และยังไม่เด่นชัดในเรื่องของพื้นที่ผิว และกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าที่ชัดเจน และ

ที่สำคัญคือ สำหรับสารกึ่งตัวนำ TiO_2 จะมีช่วงแถบพลังงานที่กว้างจะต้องกระตุ้นด้วยแสงยูวี ซึ่งจะเกิดความยุ่งยากและความปลอดภัยในการเตรียมแหล่งต้นกำเนิดแสง

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้ศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่มีค่าแถบพลังงานที่แคบ เพื่อให้ตอบสนองกับแสงในช่วงวิสิเบิล ซึ่งมีมากที่สุดในการแสงธรรมชาติ และหลอดไฟต่างๆไป ทำให้เกิดความสะดวกในการเตรียมแหล่งต้นกำเนิดแสง และได้ประสิทธิภาพของสารกึ่งตัวนำมากที่สุด โดยได้ศึกษาการเตรียม $WO_3/BiVO_4$ เพื่อออกซิไดส์น้ำให้กลายเป็นออกซิเจน และกำจัดสารประเภทสีย้อม และยังได้ศึกษาผลของพื้นที่ผิวโดยการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสำหรับออกซิไดส์น้ำเป็นก๊าซออกซิเจนด้วยการตรึงอนุภาคนาโนทองบนสารกึ่งตัวนำผสม $BiVO_4/WO_3$ พบว่าอนุภาคนาโนทองสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการเกาะติดของโมเลกุลน้ำทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิชันของน้ำได้มากขึ้น นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาการตรึงอนุภาคระดับนาโนเมตรของเงินบนขั้วไฟฟ้า Cu_2O ที่ฝั่งขั้วแคโทด เพื่อเร่งการการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนด $WO_3/BiVO_4$ ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [16-17] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำผสมของ $WO_3/BiVO_4$ เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) หรือขั้วแอโนด สำหรับการตรวจวัดค่า ซีไอ

โดยเทคนิคดังกล่าวนี้ถือเป็นเทคโนโลยีใหม่ในการตรวจวัดค่าซีไอดีที่มีประสิทธิภาพ ใช้สารเคมีน้อยมาก ที่สำคัญคือสะดวกและรวดเร็ว เมื่อพัฒนาเทคนิคการตรวจวัดค่าซีไอดีได้อย่างมีประสิทธิภาพแล้ว จะศึกษาการออกแบบชุดต้นแบบเครื่องวัดซีไอดีที่สามารถพกพาหรือติดตั้งได้ที่จุดเก็บตัวอย่าง ซึ่งก่อนหน้านี้ได้มีการศึกษาการใช้เทคนิคการตรวจวัดค่าซีไอดีแบบพกพา [17] แต่ยังมีข้อจำกัดที่ช่วงการวิเคราะห์ที่ยังแคบ คือ 0-120 ppm ซึ่งในการนำไปใช้งานจริงจะไม่ครอบคลุมกับตัวอย่างน้ำเสียที่มีค่าซีไอดีหลากหลาย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาทั้งสองส่วนคือ การพัฒนาเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการตรวจวัดค่าซีไอดี และการพัฒนาชุดต้นแบบในการตรวจวัดค่าซีไอดี ณ จุดเก็บตัวอย่าง จากสมมุติฐานดังกล่าวนี้ ผู้วิจัยมีความมั่นใจเป็นอย่างยิ่งว่าเทคนิคที่นำเสนอจะมีประสิทธิภาพสูง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดค่าซีไอดีในน้ำได้เป็นอย่างดี

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. คอปเปอร์(II)ซัลเฟต (Copper(II)sulfate; $\text{Cu}(\text{SO}_4)$)	Analytical reagent	Univar
2. กรดทาร์ทาริก (Tartaric acid; $(\text{CHOHCOOH})_2$)	Analytical reagent	Univar
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	Univar
4. เอทานอล (Ethanol; $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$)	Analytical reagent	ACL Lab scan
5. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4)	Analytical reagent	Univar
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	Univar
7. เอทานอล (Ethanol; $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$)	Analytical reagent	ACL Lab scan
8. บิสมัท (III) ไนเตรท เพนตะไฮเดรต (Bismuth (III) nitrate pentahydrate; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Analytical reagent	Sigma- Aldrich

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
9. วานาเดียม (IV) ออกไซด์ ซัลเฟต (Vanadium (IV) oxide sulfate; VOSO ₄ ·xH ₂ O)	Analytical reagent	Sigma- Aldrich
10. กรดไนตริก (Nitric acid; HNO ₃)	Analytical reagent	Univar
11. โซเดียมอะซิเตท (Sodium acetate; CH ₃ COONa)	Analytical reagent	Sigma- Aldrich
12. โซเดียมทังสเตตทั้งสแตนดีไฮเดรต (Sodium tungstate dehydrate)	Analytical reagent	EMSURE

3.1.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย

เครื่องมือ/อุปกรณ์	เกรด	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

เครื่องมือ/อุปกรณ์	เกรด	ยี่ห้อ
5. เตาเผา (Furnace)	-	Wisd
6. ตู้ดูดควัน (Hood)	-	VATIGUL
7. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Referance electrode)	Ag/AgCl	-
8. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	Pt	-
9. หลอดไฟ	-	Panasonic
10. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	FG2-I	Mettler Toledo
11. ตู้สำหรับการทดลอง (Experimental bo		-
12. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	UV-2401PC	SHIMADZU Japan
13. เครื่องวิเคราะห์ความเป็นผลึก (X-ray diffractometer)	JDX-3530	JEOL Japan
14. เครื่องวิเคราะห์ห่องค์ประกอบทางเคมี (X-ray photoelectron spectrometer)	JPS-9010TR	JEOL Japan

เครื่องมือ/อุปกรณ์	เกรด	ยี่ห้อ
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope)	S-5000	Hitachi Japan
16. เครื่องวิเคราะห์ทางไฟฟ้า (Electrical analysis)	Polarization unit PS 07	TOHO technical research Japan
17. เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis)	VersaSTAT 3	Ametek USA

3.2 วิธีการทดลอง

ในการตรวจวัดค่าซีไอดีจะใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดในการเกิดปฏิกิริยา โดยได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/ WO₃/BiVO₄ เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ในงานวิจัยนี้จะศึกษาและเปรียบเทียบการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO₃/BiVO₄ ทั้งวิธีดั้งเดิมแบบ สปินโคตรดิ้ง [16] และวิธีที่พัฒนาขึ้นคือวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า โดยมีขั้นตอนรายละเอียดการเตรียมดังต่อไปนี้

3.2.1 เตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิค สปินโคตรดิ้ง

3.2.1.1 การเตรียมสารละลาย 0.1 M WO₃

เตรียมสารละลาย 0.1 M WO₃ จากกรดทังสติก (H₂WO₄) 1.2492 กรัม ละลายใน 30% v/v NH₄OH ปริมาตร 50 ml จากนั้นนำสารละลายไป reflux โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ต้องควบคุมปริมาตรให้คงที่ที่ 50 ml โดยการเติม 30% v/v NH₄OH)

3.2.1.2 การเตรียมสารละลาย 0.05 M BiVO₄

ได้เตรียมสารละลาย 0.05 M BiVO₄ จาก Bi(NO₃)₃·5H₂O 1.2127 กรัม ละลายใน CH₃COOH ปริมาตร 25 ml คนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาผสมกับสารละลาย 0.1 M C₁₀H₁₄O₅V จาก C₁₀H₁₄O₅V 0.6622 กรัม ละลายใน acetyl acetone ปริมาตร 25 ml คนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.2.1.3 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิคสปินโคตติง

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO₃/BiVO₄ จะใช้วิธีการตรึงฟิล์มแบบสปินโคตติง โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนขั้วไฟฟ้า FTO ที่มีขนาดด้านกว้าง 2 เซนติเมตร และด้านยาว 4 เซนติเมตร โดยมีรายละเอียดขั้นตอนต่อไปนี้

นำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วไปวางบนเครื่องหมุนเหวี่ยง และยึดให้แน่น จากนั้นหยดสารละลาย 0.1 M WO₃ ให้ทั่วผิวหน้ากระจกนำไฟฟ้า FTO จากนั้นทำการหมุนเหวี่ยง ด้วยความเร็ว 1,000 รอบต่อนาที (round per minus; rpm) เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำมาอบที่ อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็น แล้วนำขั้วไฟฟ้าที่เย็นแล้วไปวางบนเครื่อง หมุนเหวี่ยงและยึดให้แน่นแล้วหยดสารละลาย 0.1 M BiVO₄ ให้ทั่วผิวหน้ากระจกนำไฟฟ้า FTO/WO₃ จากนั้นทำการหมุนเหวี่ยง ด้วยความเร็ว 1,000 rpm เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำมาอบที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 5 นาที แล้วตั้งทิ้งให้เย็นลง แล้วทำการตรึงฟิล์ม BiVO₄ ซ้ำอีก 4 ครั้ง จนได้ชั้น BiVO₄ 5 ชั้น บน FTO/WO₃ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 60 นาที ทิ้งขั้วไฟฟ้าให้เย็นลง แล้วต่อสาย ไปและปิดทับด้วย Epoxy resin และรอให้แห้ง จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

3.2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า

3.2.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ด้วยวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า

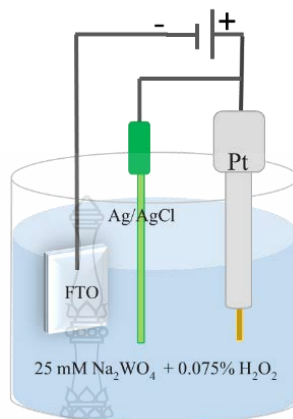
มีขั้นตอนตามลำดับดังนี้

1. การเตรียมสารละลาย : ชั่ง Sodium tungstate dehydrate 0.0125 M และ Hydrogen peroxide 0.015 M ใน ปริมาตร 50 ml จากนั้นปรับ pH 0.5 ด้วย กรดไนตริกเข้มข้น คนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

2. การเตรียมขั้วไฟฟ้ารองรับ : ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยนำกระจกนำไฟฟ้า ที่มีขนาด กว้างxยาว เท่ากับ 2x3 เซนติเมตร ไป Sonicate กับ ethanol, acetone, 1:1 Ammonia : Hydrogen peroxide และน้ำกลั่น เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเช็ดให้แห้ง

3. กระบวนการตรึง : นำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ต่อขั้วไฟฟ้าแล้วมาตรึงสารกึ่งตัวนำลงไป โดยใช้เทคนิค Amperometry และกำหนดให้กระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ต่อขั้วไฟฟ้าเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้ว ในสารละลายที่เตรียมไว้ ที่ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -0.47 V เป็นระยะเวลา 30 นาที ดังแสดงการจัด อุปกรณ์ในภาพที่ 3.1

4. นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 30 นาที เสร็จแล้วจะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃

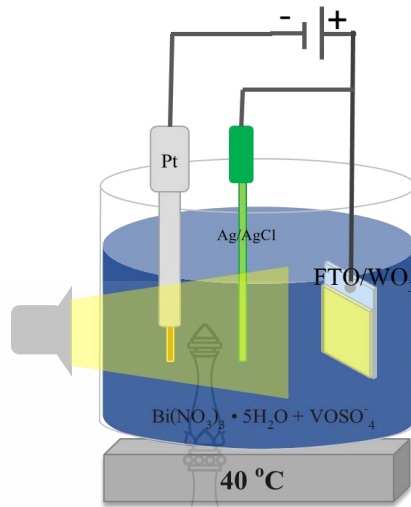


ภาพที่ 3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ด้วยวิธี Electrodeposition

3.2.3.2 ขั้นตอนการตรึง BiVO₄ ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ด้วยวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า[20]

มีขั้นตอนตามลำดับดังนี้

1. เตรียมสารละลาย BiVO₄ จากการละลาย 10 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O 0.2854 g ใน 10 ml ของสารละลาย 35 mM VOSO₄·xH₂O 0.2425 g ปรับ pH ด้วยกรดไนตริก จนได้ pH < 0.5 จนกว่าสารจะละลายทั้งหมด แล้วปรับ pH ต่อด้วย 2 M CH₃COONa ให้ได้ pH ~ 4.5 สุดท้ายเติมน้ำกลั่นจนครบปริมาตร 50 ml จะได้สารละลายสีฟ้าอมเขียว
2. นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ต่อสายไฟแล้วไปตรึงกับสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ทำการตรึงด้วยเครื่อง Potentiostat ใช้กระจกานาไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) แสดงดังภาพที่ 3.2 โดยตรึง BiVO₄ ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ในช่วงศักย์ +1.5 ถึง +2.5 ให้อัตราการสแกน (Scan rate) 50 mV/s และจำนวนรอบต่อการสแกน (number cycle of scan) 1 รอบ ในขณะที่ตรึงมีการให้แสง LED และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/ BiVO₄



ภาพที่ 3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง

3.2.4 การศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าแอนโนด FTO/WO₃/BiVO₄

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าแต่ละชั้นตอนแล้ว จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่สภาวะต่างๆแล้ว ทำการศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.4.1 ศึกษาโครงสร้างผลึก และ สัณฐานวิทยา ของขั้วไฟฟ้า

ศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึกสารกึ่งตัวนำที่ตรึงอยู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถใช้ยืนยันองค์ประกอบของสารที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้อีกด้วย และทำการศึกษาสัณฐานวิทยา ทั้งลักษณะพื้นผิวและความหนาของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) เพื่อใช้เป็นข้อมูลประกอบการอธิบายสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้าในสารละลายน้ำต่อไป

3.2.4.2 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า

ทำการศึกษสมบัติการดูดกลืนแสงและคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy, E_g) ของขั้วไฟฟ้าในแต่ละสภาวะการศึกษา โดยใช้เครื่อง UV-vis spectrophotometry ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-1,000 nm และคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงาน

(Band gap energy, E_g) จากสมการ $E_g = \frac{1240}{\lambda}$ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการสนับสนุนสมบัติการดูดกลืนแสงและยืนยันชนิดของสารกึ่งตัวนำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อไป

3.2.4.3 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารที่ตรึงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จะนำมายืนยันองค์ประกอบของธาตุ รวมถึงเลขออกซิเดชันของธาตุที่ผิวขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ซึ่งจะวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยจะสามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดของธาตุองค์ประกอบ และสถานะออกซิเดชันของแต่ละธาตุ เป็นต้น

3.2.4.4 ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

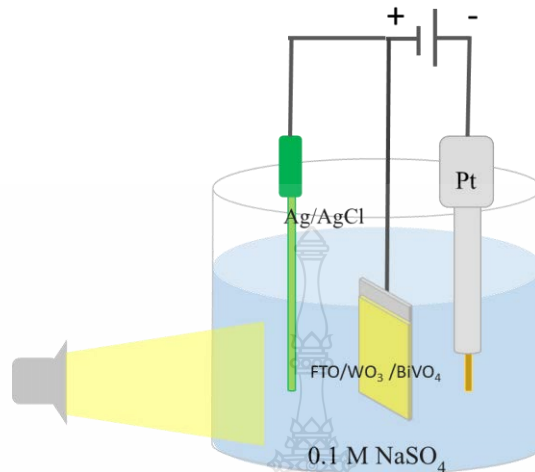
ในการศึกษาการตอบสนองกับแสงและศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือ สมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ได้ทำการศึกษา โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ด้วยเทคนิค Amperometry พร้อมกับสลับสถานะให้แสงและไม่ให้แสงทุกๆ 10 วินาทีจนถึง 90 วินาที ภายใต้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็น $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ขั้วไฟฟ้าช่วยเป็น Pt และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl

3.2.4.5 ศึกษาความต้านทาน และความจุทางเคมีไฟฟ้า

ใช้เทคนิค Electrochemical spectroscopy (EIS) เป็นเครื่องมือในการศึกษาความต้านทาน และความจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ เพื่อยืนยันประสิทธิภาพการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนและลักษณะความพูนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.5 การศึกษาการตรวจวัดค่า COD โดยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

เมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในการตรวจวัดค่า COD และศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 ปริมาตร 4 ml ควบคุมศักย์ไฟฟ้า 0.5 V. ทำการให้แสงแก่ระบบโดยใช้หลอด LED 80 W ใช้ขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ดังแสดงการจัดอุปกรณ์ในภาพที่ 3.3 โดยทำการเติมสารอินทรีย์กลูโคสที่คำนวณค่า COD



ภาพที่ 3.3 การจัดอุปกรณ์เซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะติกสำหรับการตรวจวัดค่า COD

3.2.6 ศึกษาการตรวจวัดค่า COD โดยวิธีมาตรฐาน Colorimetric Method

การตรวจวัดค่า COD ด้วยวิธีมาตรฐาน Colorimetric Method ทำโดยการเตรียมสารมาตรฐาน KHP 100 ppm เพื่อเป็นตัวมาตรฐาน จากนั้นปีเปิดสารมาตรฐาน KHP และนำตัวอย่างปริมาตร 2 ml ในหลอดทดลอง COD นำไปให้ความร้อนอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำหลอดทดลองพักให้สารละลายอุ่น นำไปวัดด้วยเครื่อง UV-vis spectroscopy

3.2.7 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดค่า COD ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

ในการตรวจวัดค่า COD จะใช้สารกลูโคส เป็นสารมาตรฐานในการเตรียมกราฟมาตรฐานเพื่อการตรวจวัดค่าซีไอดี จะศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการวิเคราะห์ค่าซีไอดี

3.2.7.1 ศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้า

การศึกษาค่าผลของศักย์ไฟฟ้าโดยควบคุมการให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ กับ ขั้วไฟฟ้าแคโทด Pt และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ในช่วง 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 V โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต้องจุ่มอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็น 0.5 M Na₂SO₄ และใช้ตัวอย่างสารกลูโคส เพื่อให้ขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่เสมอพร้อมคนสารละลายตลอดเวลาด้วย Magnetic stirrer ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 0.5x1.0 cm โดยทำการต่อขั้วไฟฟ้า เข้ากับเครื่อง Potentiostat แล้ว

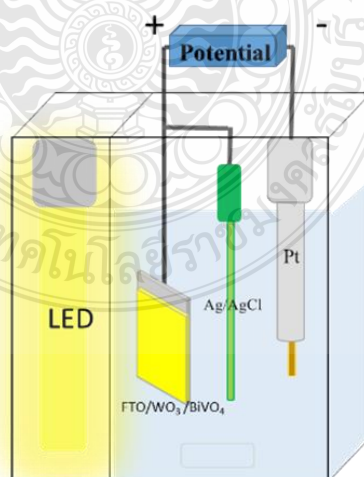
ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆตามสภาวะที่ศึกษาแล้ววัดค่ากระแสเพื่อนำไปสร้างกราฟมาตรฐานการวิเคราะห์ค่า COD โดยพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจากค่า สมการเส้นตรง และ ค่า r

3.2.7.2 ศึกษาผลของค่า pH

การศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการปรับค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH ต่างๆในช่วง กรด กลาง เบส คือ 2,4,6,8 และ 10 ในสภาวะการให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO/WO}_3/\text{BiVO}_4$ กับ ขั้วไฟฟ้าแคโทด Pt ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.3 V โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต้องจุ่มอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 และเพื่อให้ขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่เสมอพร้อมคนสารละลายตลอดเวลาด้วย Magnetic stirrer ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 0.5x 1.0 cm โดยทำการต่อขั้วไฟฟ้า เข้ากับเครื่อง Potentiostat ศึกษาที่สภาวะค่า pH ต่างๆแล้ววัดค่ากระแสเพื่อนำไปสร้างกราฟมาตรฐานการวิเคราะห์ค่า COD โดยพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจากค่า สมการเส้นตรง และ ค่า r

3.2.8 การพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอโอดี

การออกแบบเซลล์ชุดต้นแบบมีจุดประสงค์ให้มีขนาดเล็กกะทัดรัด สามารถพกพาออกนอกสถานที่ มีความสะดวก ใช้งาน และรวดเร็วในการวิเคราะห์หาค่าซีไอโอดีได้ออกแบบเซลล์ให้ให้มีขนาด กว้าง x ยาว x สูง เท่ากับ 2 cm x 2 cm x 4 cm และมีการประยุกต์ใช้หลอดไฟ LED ขนาดเล็กในการให้แสงในการกระตุ้น



ภาพที่ 3.4 ชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีไอโอดี

ในการพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีโอดีจะใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว คือขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ขนาด 0.5 x 1 cm กับขั้วไฟฟ้าแคโทด Pt และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl โดยจะออกแบบภาชนะให้มี 2 ช่อง ช่องแรกเพื่อใส่น้ำตัวอย่างหรือสารอิเล็กโทรไลต์ปริมาตร 4 ml และอีกช่องจะไว้ใส่หลอดไฟโดยหลอดไฟที่ใช้จะเป็นหลอดไฟ LED 80 วัตต์ โดยทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่อง Potentiostat ซึ่งเป็นเทคนิคที่ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้า และวัดค่ากระแส ดังแสดงการจัดอุปกรณ์ในภาพที่ 3.4

3.2.9 การทดสอบ ความใช้ได้ของวิธี (method validation)

3.2.9.1 ศึกษาความแม่นยำ (accuracy) และเที่ยงตรง (precision)

ศึกษาโดยใช้ชุดเซลล์ต้นแบบวิเคราะห์หาค่า COD จากสารละลายมาตรฐานกลูโคส ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกกับขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ณ สภาวะการศึกษาการวิเคราะห์ค่า COD ที่เหมาะสมที่สุด โดยเลือกที่ความเข้มข้น ในช่วงค่า COD เท่ากับ 100 ppm ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ในเกณฑ์กำหนดมาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรม ทำการวัด 10 ซ้ำ และนำค่ากระแสที่ได้มาคำนวณเป็นค่าซีโอดีจากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน การทดสอบความแม่นยำ (accuracy) โดยใช้เครื่องมือทางสถิติ คือ % recovery และเที่ยงตรง (precision) โดยใช้เครื่องมือทางสถิติ คือ ค่า % RSD

$$\% \text{ recovery} = \frac{(\text{ความเข้มข้นของ spiked sample} - \text{ความเข้มข้นของตัวอย่างเริ่มต้น}) \times 100}{\text{ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป}}$$

*เกณฑ์การยอมรับ : 90-110 %

$$\% \text{ RSD} = \text{SD} \times 100 / \bar{X}$$

เมื่อ SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการตรวจวัดค่ากระแสของสายละลายตัวอย่างกลูโคส

\bar{X} คือ ค่าเฉลี่ยของจากการตรวจวัดค่ากระแสของสายละลายตัวอย่างกลูโคส

3.2.9.2 ศึกษาขีดจำกัดการวิเคราะห์ (Limit of Detection, LOD)

ทดสอบ sample blank ที่เตรียมจากน้ำกลั่นกับสารละลายรีเอเจนท์ทุกตัวยกเว้นสารตัวอย่างเป็นจำนวน 7 ครั้ง จากนั้นนำค่ากระแสที่ได้ไปคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) เนื่องจากทดสอบ

ไม่พบ blank ใน sample blank ดังนั้น LOD จะเท่ากับสามเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดสอบที่มีการเติม standard ปริมาณน้อยๆ ลงใน sample blank จะได้ว่า

$$LOD = \bar{X} + 3SD$$

เมื่อ LOD คือ ปริมาณต่ำสุดของสารที่สามารถตรวจวัดได้

SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Blank

\bar{X} คือ ค่าเฉลี่ยของสัญญาณจาก Blank

3.2.9.3 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ (Linearity range)

ศึกษาความเป็นเส้นตรงโดยการเตรียมสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่ความเข้มข้นต่างเพื่อให้ได้ค่าซีไอดีในแต่ละช่วงความเข้มข้น แล้วพิจารณาความเป็นเส้นตรงโดยดูจากค่า r จากสร้างกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ที่ค่าซีไอดีต่างๆ

3.2.10 ศึกษาเปรียบเทียบการวิเคราะห์ค่าซีไอดีของวิธีที่พัฒนาและวิธีมาตรฐาน

เพื่อเป็นการยืนยันประสิทธิภาพและความถูกต้องของค่าซีไอดีที่วัดด้วยชุดเซลล์ต้นแบบด้วยเทคนิคโฟโตอเล็กโตรเคตะไลติก โดยใช้ชุดเซลล์ต้นแบบวัดกลูโคสความเข้มข้น 50,100,150,200 และ 250 ppm COD ปริมาตร 4 ml และนำค่ากระแสที่ได้มาคำนวณเป็นค่าซีไอดี ศึกษาด้วยเทคนิค Regression liner เป็นเทคนิคทางสถิติที่ใช้กำหนดความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง 2 ตัวแปร โดยสร้างเส้นตรงด้วยค่าซีไอดีที่วัดได้จากวิธีมาตรฐานเป็นแกน (X) และค่าซีไอดีที่วัดด้วยชุดเซลล์ต้นแบบเป็นแกน (Y) เพื่อหาค่าความชันจะต้องมากกว่า 75 % จากสูตร ($R^2 \times 100$) $\geq 75\%$ ถึงจะอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ โดยค่า R^2 คือค่าความเป็นเส้นตรงซึ่งหาได้จากการสร้างสมการเส้นตรง

3.2.11 ศึกษาการวิเคราะห์ค่าซีไอดีในตัวอย่างน้ำจริง

ในการวิเคราะห์ค่าซีไอดีในตัวอย่างน้ำจริงในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวอย่างจริงจำนวน 4 ตัวอย่าง ซึ่งเป็นน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติและน้ำที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยทำการปิเปตน้ำตัวอย่าง 2 ml และสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (0.5M Na_2SO_4) 2 ml ลงในชุดเซลล์ต้นแบบ

ทำการวัด 3 ซ้ำ และนำน้ำตัวอย่างไปวิเคราะห์ค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐาน แล้วเปรียบเทียบ % error จาก
การวิเคราะห์ของทั้งสองวิธี

3.2.12 การศึกษาความคงทนต่อการใช้งานของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาความคงทนต่อการใช้งานของขั้วไฟฟ้า โดยการนำขั้วไฟฟ้าก่อนใช้งาน
และขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการใช้งานมากกว่า 50 ครั้งไปศึกษาสมบัติโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการ
เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ จากนั้นนำมาเปรียบเทียบค่ากระแสที่ได้ก่อนและหลังใช้งาน



บทที่ 4

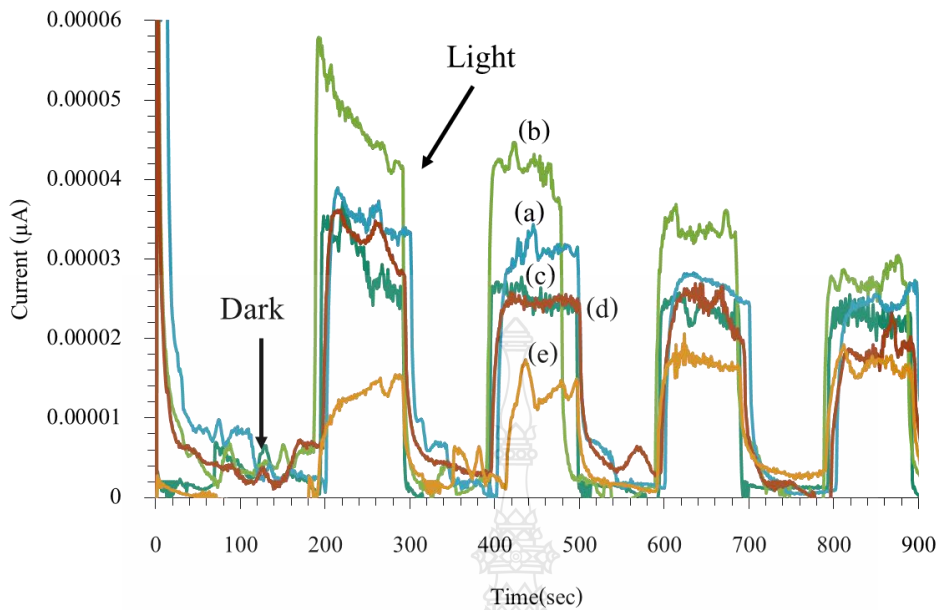
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดและออกแบบชุดเซลล์ต้นแบบ เพื่อตรวจวัดค่าซีไอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยพัฒนาวิธีการตรึงสารกึ่งตัวนำ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ด้วยวิธีการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรึงสารกึ่งตัวนำ คุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ตรึงได้ และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดค่าซีไอดี โดยได้ลำดับผลการทดลองดังนี้

4.1 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO_3

4.1.1 ผลการศึกษาผลของความเข้มข้น Na_2WO_4 ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3

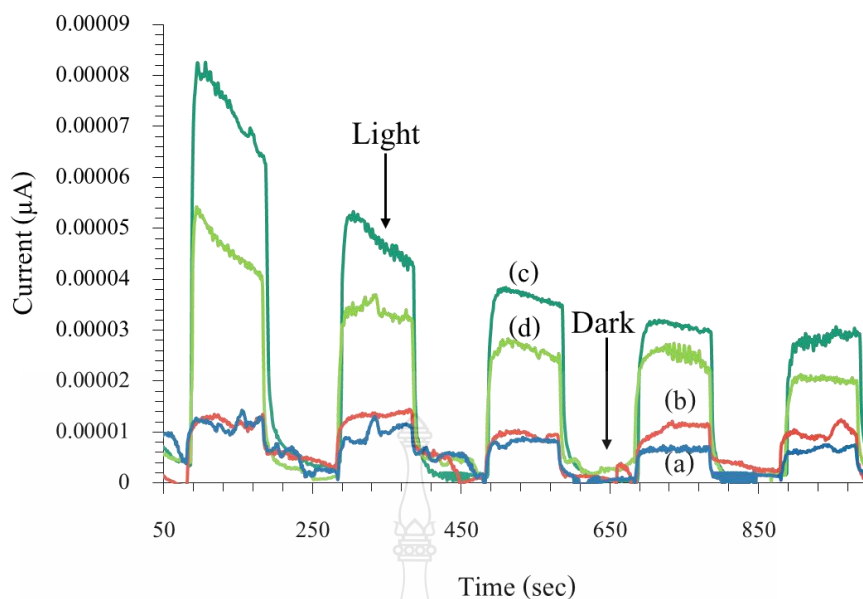
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ประกอบด้วย โซเดียมทังสเตตไดไฮดรตและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตตไดไฮดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม WO_3 6.25 mM, 12.5 mM, 18.75 mM, 25.0 mM และ 37.5 mM จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของโซเดียมทังสเตตไดไฮดรต ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าคือ สีของฟิล์ม WO_3 จะมีความเข้มข้นอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้น Na_2WO_3 มากขึ้น ที่ความเข้มข้น 37.5 mM ประสิทธิภาพในการเกาะติดของฟิล์มจะลดน้อยลง คือจะเกิดการหลุดของฟิล์มบาง WO_3 ออกจากวัสดุรองรับ เมื่อนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมได้จากสภาวะของความเข้มข้นของ โซเดียมทังสเตตไดไฮดรต ที่ค่าต่างๆ ไปศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า ได้ผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นโซเดียมทังสเตตไดไฮดรตมากขึ้น จาก ความเข้มข้น (a) – (e) 6.25 mM, 12.5 mM, 18.75 mM, 25.0 mM และ 37.5 mM ตามลำดับ และ ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำจะลดลงเมื่อความเข้มข้นมากกว่า 12.5 mM (b) คือ ตั้งแต่ความเข้มข้น 18.75 - 37.5 mM (c-d) ทั้งนี้เกิดจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย Na_2WO_4 ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า มีผลต่อความหนาของฟิล์มสารกึ่งตัวนำมากขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นโซเดียมทังสเตตไดไฮดรตมากขึ้น และเมื่อความหนาของฟิล์มมากเกินไปจะส่งผลให้อิเล็กตรอนไหลผ่านเข้าขั้วไฟฟ้าได้ยากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้น้อยลง



ภาพที่ 4.1 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ตรึงด้วยปริมาณของโซเดียมทังสเตนไดไฮดรต (a) 6.25 mM, (b) 12.5 mM, (c) 18.75 mM, (d) 25.0 mM และ (e) 37.5 mM

4.1.2 ผลการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ประกอบด้วย โซเดียมทังสเตนไดไฮดรตและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรด HNO₃ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้มีรายงานการเกิดฟิล์มบาง WO₃ จากวิธีดังกล่าวนี้จะเกิดได้ดีในสถานะที่เป็นกรดมากๆ [21] แต่อย่างไรก็ตามในสถานะที่มีความเป็นกรดมากเกินไป จะส่งผลต่อเครื่องมือที่ใช้วัด pH ไม่สามารถจะวัดค่า pH ที่มีความต่ำมากได้ ดังนั้นจะได้ศึกษาปริมาณของกรดที่เติมลงไป ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อเตรียมฟิล์ม WO₃ ได้ทำการศึกษาค่า ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบาง WO₃ โดยพิจารณาการเลือกสถานะที่เหมาะสมจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่เกิดจากขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้กรดความเข้มข้นต่างๆ และได้ผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 แอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นของกรดไนตริกต่างๆ คือ (a) 0.16 M, (b) 0.32 M, (c) 0.48 M และ (d) 0.64 M

จากภาพที่ 4.2 จะเห็นว่ายิ่งสารละลายมีความเป็นกรดมากจะยิ่งเกิดฟิล์ม WO₃ ได้ดีโดยพิจารณาจากการเติมสารละลายกรดไนตริกในปริมาณที่มากขึ้นจาก 0.16 M – 0.64 M (ภาพที่ 4.2 a-c) อธิบายตามหลักของสมดุลเคมีจากการพิจารณาสมการ 1 และ 2 จะเห็นได้ว่าเมื่อมี H⁺ (ในสถานะที่เป็นกรดมากขึ้น) จะเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ WO₃ ได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อมีความเป็นกรดมากเกินไป อาจจะทำให้เกิดจุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ซึ่งจะทำให้ได้ฟิล์มไม่สมบูรณ์และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงดังแสดงการลดลงของค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำดังภาพที่ 4.2d



4.1.3 ผลการศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃

4.1.3.1 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการตรึงขั้วไฟฟ้า กับ ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า

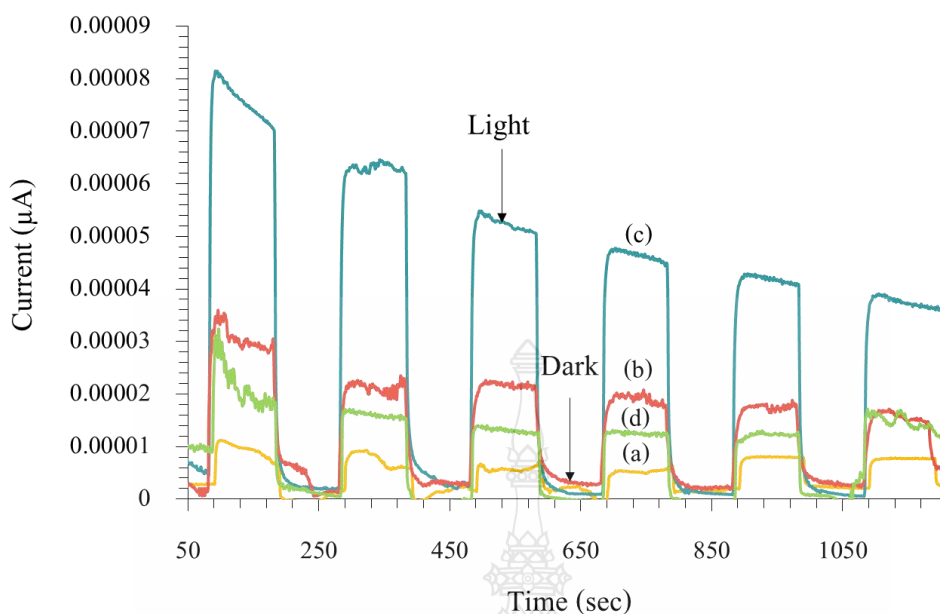
การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition method) โดยใช้เทคนิคย่อยคือ Amperometry ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบถือได้ว่ามีความสำคัญอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการตรึงฟิล์ม ในงานวิจัยได้ศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการตรึงฟิล์มบาง WO₃ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ในช่วง -0.4 V ถึง -0.5 V vs. Ag/AgCl ซึ่งเป็นช่วงที่สามารถเกิดฟิล์ม WO₃ [21] จากภาพที่ 4.3 แสดงลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม WO₃ ที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในการตรึงที่แตกต่างกัน ซึ่งพบว่าที่ศักย์ไฟฟ้า -0.47 V. สีของฟิล์ม WO₃ มีสีเหลืองชัดเจนและเนียนเรียบมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่ศักย์ไฟฟ้าอื่นๆ ซึ่งลักษณะฟิล์มสีเหลืองสอดคล้องกับสีของสารกึ่งตัวนำ WO₃ เป็นการยืนยันได้ว่าสามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ WO₃ บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO ได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4.3 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ตรึงด้วยศักย์ไฟฟ้า (a) -0.5, (b) -0.47, (c) -0.45 และ (d) -0.40 V

4.1.3.2 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการตรึงขั้วไฟฟ้า กับ สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ผลการศึกษาค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่เตรียมได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกัน พบว่าในการตรึง FTO/WO₃ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.47 V. ให้ค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับจากผลทางกายภาพที่ศักย์ไฟฟ้า -0.47 V. ให้ฟิล์มสีเหลืองของ WO₃ ที่ชัดเจนที่สุดซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าการให้ศักย์ที่เฉพาะเจาะจงส่งผลต่อคุณภาพของฟิล์ม WO₃ บนผิวขั้วไฟฟ้ารองรับ FTO และสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้ามีความสอดคล้องกับคุณลักษณะทางกายภาพ คือ เมื่อลักษณะฟิล์มที่ได้มีความสมบูรณ์สม่ำเสมอจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้เช่นกัน

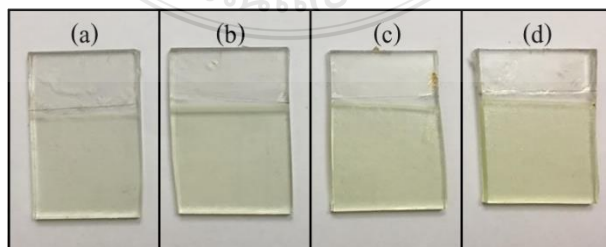


ภาพที่ 4.4 แอมเพโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ตรึงด้วย ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ คือ (a) -0.4, (b) -0.45, (c) -0.47 และ (d) -0.5 V vs. Ag/AgCl

4.1.4 ผลการศึกษาผลเวลาที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃

4.1.4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า

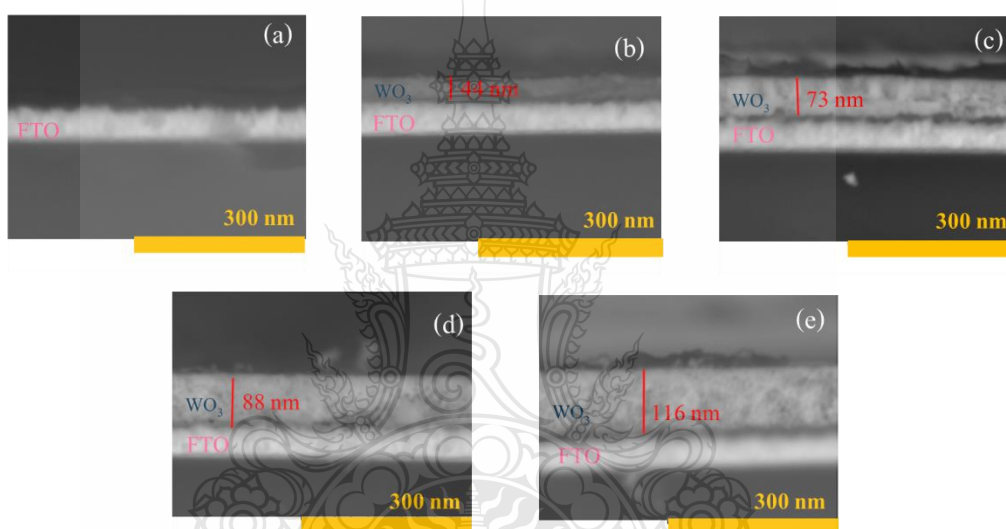
ในการเตรียมฟิล์มบาง WO₃ เวลาที่ใช้ในการตรึงมีผลต่อประสิทธิภาพและสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ในงานวิจัยได้ทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการตรึงที่ 10, 20, 30 และ 40 นาที จากลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ตรึงโดยใช้เวลาที่ต่างกันจะเห็นว่ายิ่งใช้เวลานานมากขึ้นสีของฟิล์ม WO₃ ก็จะมีสีเข้มขึ้น แสดงให้เห็นถึงฟิล์มที่หนาขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.5 แต่อย่างไรก็ตามเพื่อให้การศึกษามีความชัดเจนขึ้น จะต้องศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาเพื่อยืนยันความหนาของขั้วไฟฟ้าที่แน่นอนต่อไป



ภาพที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้เวลาในการตรึงที่ (a) 10, (b) 20, (c) 30 และ (d) 40 min

4.1.4.2 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) ได้ผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาในการตรึงเพิ่มขึ้นความหนาของฟิล์ม WO_3 จะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ที่เวลาตรึง 10, 20, 30 และ 40 min จะมีความหนาประมาณ 44, 73, 88, และ 116 nm ตามลำดับ นั้นแสดงว่าระยะเวลาในการตรึงฟิล์มแปรผันโดยตรงกับความหนาของฟิล์มที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งความหนาของฟิล์มสารกึ่งตัวนำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะมีผลต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นข้อมูลดังกล่าวนี้สามารถนำไปใช้ในการอธิบายสมบัติการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี

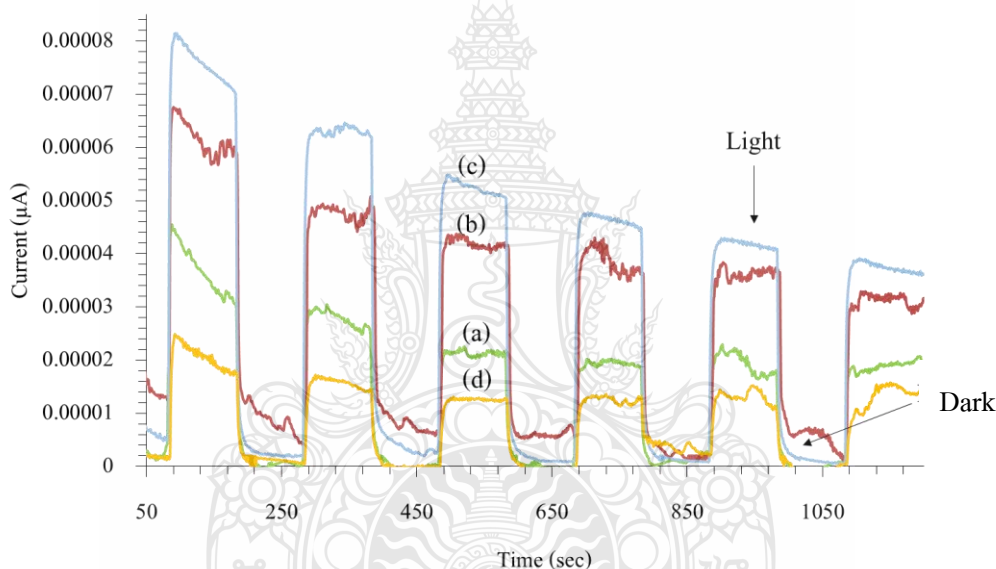


ภาพที่ 4.6 สัณฐานวิทยาข้างของขั้วไฟฟ้า (a) FTO และขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 ที่ใช้เวลาตรึงต่างๆ คือ (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, และ (e) 40 min

4.1.4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากผลแอมเพอโรแกรมในภาพที่ 4.7 แสดงค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการตรึงมากขึ้นจาก 10-30 min จะได้ค่ากระแสมากขึ้น และเมื่อเพิ่มเวลาในการตรึงมากกว่า 30 min คือ ที่เวลา 40 min จะได้ค่ากระแสลดลง แสดงให้เห็นว่า ความหนาที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 คือ เมื่อ ฟิล์มมีความหนาที่เกิดจากชั้นของสารกึ่งตัวนำน้อยเกินไปก็จะเกิดการดูดกลืนแสง

เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาได้น้อยเกินไป แต่เมื่อฟิล์มที่มีความหนาเกินไปแสงจะไม่สามารถส่องผ่านไปยังสารกึ่งตัวนำได้ทั้งหมด และมีผลต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากชั้นสารกึ่งตัวนำไปยังขั้วไฟฟ้า ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง แสดงให้เห็นว่าความหนาของฟิล์มที่ตรงบนวัสดุรองรับมีความสำคัญทั้งต่อสมบัติการดูดกลืนแสงและการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพและสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ สำหรับงานวิจัยนี้พบว่า การตรึงฟิล์ม WO₃ ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าดังกล่าว ระยะเวลาที่เหมาะสมที่สุดคือ 30 min ซึ่งทำให้ได้ความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำเท่ากับ 88 นาโนเมตร ซึ่งจะทำให้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ



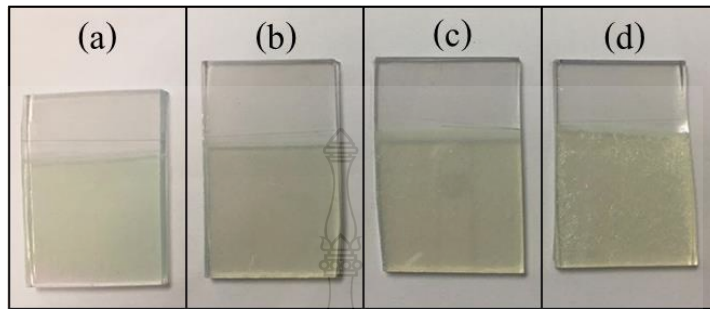
ภาพที่ 4.7 แอมเพอโรแกรมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้เวลาในการตรึงที่ (a) 10 , (b) 20, (c) 30 และ (d) 40 min

4.1.5 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃

4.1.5.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า

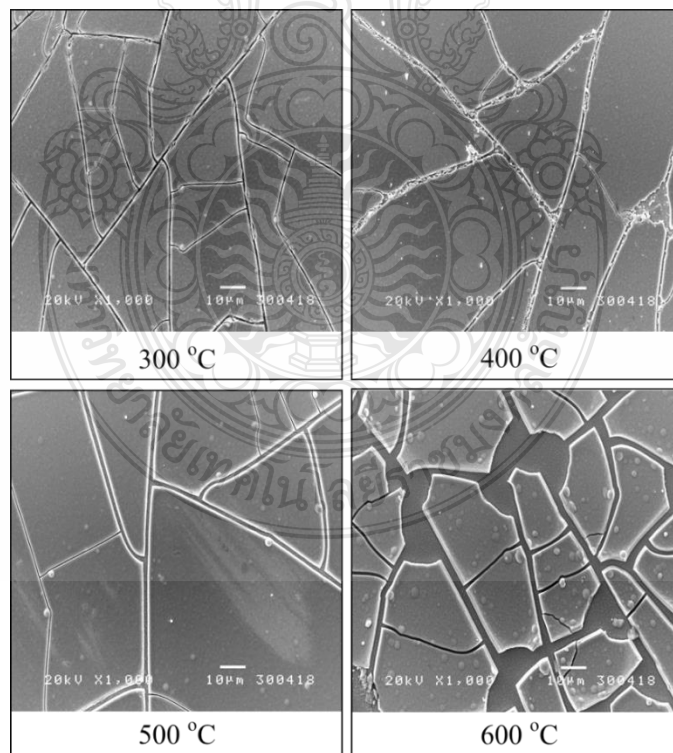
ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ โดยทำการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO₃ ลงบนวัสดุรองรับ (substrate) กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide ; FTO) ด้วยเทคนิค Electrodeposition เมื่อทำงานตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO แล้วจะนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆเพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ เพื่อให้มีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยศึกษาอุณหภูมิในการเผา (Calcination temperature) ที่ 300 °C ,400 °C

,500 °C และ 600 °C จากภาพที่ 4.8 แสดงถึงลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม WO₃ ที่อุณหภูมิเผาต่างๆ จะเห็นว่าลักษณะของฟิล์มจะเป็นฟิล์มที่แตกกระแหง แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นการแตกของฟิล์มจะเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จึงได้นำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาในภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.8 แสดงลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 300 °C ,400 °C , 500 °C และ 600 °C

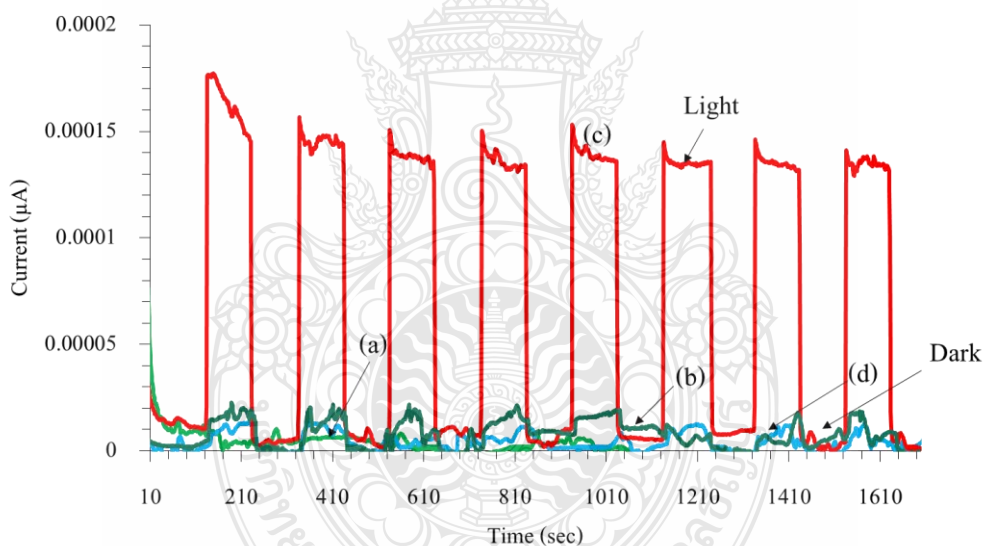
4.1.5.2 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า



ภาพที่ 4.9 สัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 300 °C ,400 °C ,500 °C และ 600 °C

จากผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาและการศึกษาลักษณะรูปร่างของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่เตรียมด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่ 300 °C ,400 °C ,500 °C และ 600 °C ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) จากภาพที่ 4.9 จะเห็นว่ายิ่งอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นลักษณะของฟิล์มจะมีความแตกมากและหลุดออกจากวัสดุรองรับ จะเห็นฟิล์ม WO₃ เป็นลักษณะฟิล์มแตกซึ่งเกิดจากกระบวนการเผาทำให้ฟิล์มเกิดการหดตัว[21] ที่อุณหภูมิสูงขึ้น และพบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C ลักษณะของฟิล์มมีความเรียบและรอยแตกที่ชัดเจนที่สุด และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 600 °C จะเห็นการแยกของฟิล์มชัดเจนขึ้น ซึ่งจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้างดแสดงในหัวข้อถัดไป

4.1.5.3 ผลการศึกษาอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าต่อสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



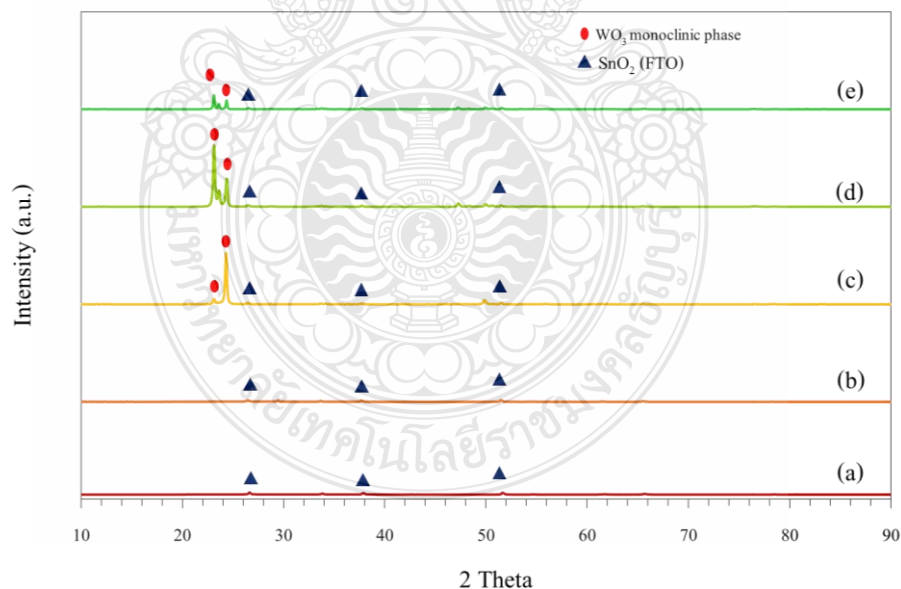
ภาพที่ 4.10 แอมเพโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C และ (d) 600 °C

จากผลแอมเพโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C และ (d) 600 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.10 ผลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก พบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C ได้ค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำมากกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ อย่าง

เห็นได้ชัด แสดงถึงผลของอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้า มีความสัมพันธ์กับ ประสิทธิภาพและสมบัติ โฟโตอิเล็กโทคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ เป็นอย่างมาก ซึ่งอุณหภูมิจะต้องมีความ เฉพาะเจาะจงอย่างมากจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติสัณฐานวิทยาในหัวข้อ ที่ผ่านมาคือที่อุณหภูมิ 500 °C ลักษณะผิวหน้าฟิล์ม WO₃ มีความสม่ำเสมอและเรียกว่า ที่อุณหภูมิการ เผาอื่นๆ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิเผาขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ที่อุณหภูมิ 500 °C เพื่อเป็นการยืนยันผล ของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer ; XRD)

4.1.5.4 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาหัวข้อที่ผ่านมาขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ หลังจากการเผา ที่ อุณหภูมิ 500 °C ได้ค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่มากที่สุดแสดงถึงการมีสมบัติ โฟโตอิเล็กโทคะตะไลติกที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง เพื่อเป็นการ ยืนยันผลของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา จึงได้ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่ผิวหน้า ขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer ; XRD) ได้ผลการศึกษาดัง แสดงในภาพที่ 4.11



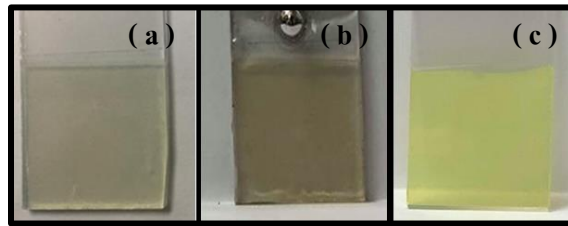
ภาพที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a) FTO และ FTO/WO₃ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C , (e) 600 °C

จากภาพที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารกึ่งตัวนำที่อยู่บนผิวกระจกนำไฟฟ้า วัสดุรองรับ (FTO) พบพีคหลัก ของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal ตามค่ามาตรฐานอ้างอิง JCPDS 41-1445 พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 2 theta ตรงกับ 26.1° , 38.2° และ 52.0° และเมื่อเตรียม WO_3 ลงบน FTO เมื่อนำไป เผาที่อุณหภูมิที่ 300°C , 400°C , 500°C และ 600°C โดยโครงสร้างที่เผาที่ อุณหภูมิ 300°C และ 400°C เป็นแบบ hexagonal ตรงกับมาตรฐานอ้างอิง JCPDS 85-2459 พบการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 2 theta เท่ากับ 23.12° และ 24.38° และเปลี่ยนแปลง ไปเป็น monoclinic ที่ 500°C และ 600°C ตรงตามมาตรฐานอ้างอิง JCPDS 43-1035 พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 2 theta เท่ากับ 23.12° , 23.59° และ 24.38° [22-23] จากผล XRD फिल्म WO_3 ที่เผาที่อุณหภูมิ 500°C (d) พีคมีความชัดเจน มากที่สุด มีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic จึงทำให้มีประสิทธิภาพการเป็นโฟโตอิเล็กโทดอะโตนิกสูงมากกว่าที่เผาอุณหภูมิต่ำๆ ที่เผาอุณหภูมิต่ำๆ (e) ก็มีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic เช่นกัน แต่ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาสูงเกินไปส่งผลให้ฟิล์มมีการหดตัวมากทำให้ฟิล์มหลุดร่อนออกจากวัสดุ รองรับ FTO ดังแสดงในผลทางสัณฐานวิทยา ทำให้ฟิล์มในเส้น (e) ที่แสดงพีคมีความต่ำกว่าเส้น (d) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาฟิล์ม WO_3 ใช้อุณหภูมิต่ำๆ 500°C

4.2 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4

4.2.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า

ทำการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 เสร็จแล้ว เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของ ขั้วไฟฟ้าจึงได้ทำการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO_4 อีกหนึ่งชั้นด้วยวิธี Electrodeposition ภายใต้สภาวะ กระตุ้นด้วยแสง โดยมีหลักการตรึงสารบนสารกึ่งตัวนำคล้ายกับวิธี ในการตรึงโลหะ Ag ลงบนสารกึ่ง ตัวนำ BiVO_4 อาศัยหลักการใช้แสงกระตุ้นให้เกิด h^+ ให้เกิดปฏิกิริยากับสารกึ่งตัวนำ Ag ทำให้ Ag ตรึงลงบนฟิล์ม BiVO_4 [24] ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้หลักการดังกล่าวมาประยุกต์ใช้กับการตรึงสารกึ่ง ตัวนำ BiVO_4 ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 ซึ่งเลือกใช้วิธีตรึงฟิล์ม BiVO_4 ด้วยวิธี Electrodeposition [21] ได้ผลการศึกษาทางกายภาพเป็นดังแสดงในภาพที่ 4.12



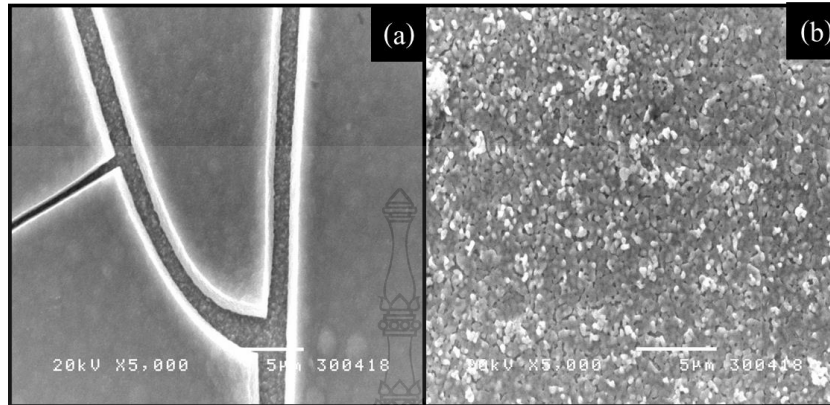
ภาพที่ 4.12 ลักษณะทางกายภาพขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃, (b) FTO/WO₃/BiVO₄ ก่อนเผา,

(c) FTO/WO₃/BiVO₄ หลังเผา

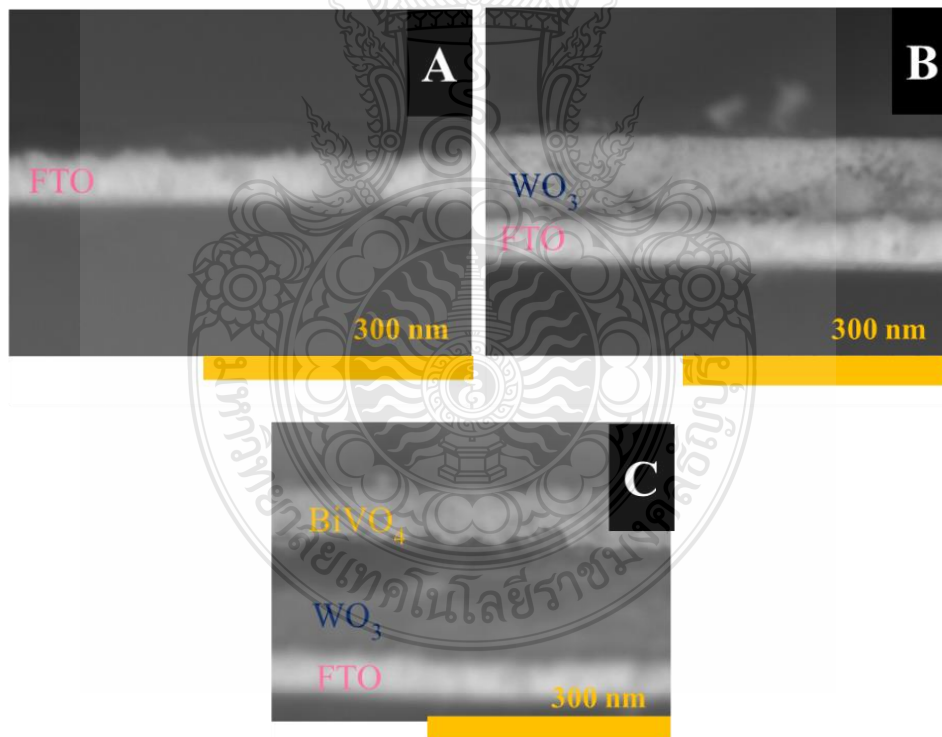
จากภาพที่ 4.12 จะเห็นลักษณะของฟิล์ม WO₃ จะมีสีเหลืองใส และเมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ฟิล์มจะเป็นลักษณะสีน้ำตาลอ่อนและหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ฟิล์มจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองทั่วแผ่นดังภาพที่ 4.12 (c) นั้นแสดงถึงการตรึงการกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงบน FTO/WO₃ ด้วยวิธีการตรึงทางเคมีไฟฟ้า ภายใต้สภาวะที่กระตุ้นด้วยแสงมีประสิทธิภาพในการตรึง BiVO₄ โดยจะแสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ และ FTO/WO₃/BiVO₄ ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของแสงขณะทำการตรึง พบว่าเมื่อให้แสงในขณะที่ตรึงจะสามารถตรึงฟิล์ม BiVO₄ ติดแต่เมื่อไม่ให้แสงกระตุ้นจะไม่สามารถตรึงฟิล์ม BiVO₄ ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการให้แสงกับสารขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/WO₃ ทำให้เกิดการส่งผ่านประจุได้ดีมากขึ้น ส่งผลทำให้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ มีสมบัติเป็นประจุที่เกิดจากสมบัติโฟโตคะตะไลติกจึงเกิดการกระตุ้นให้เกิดการแยกชั้นของอิเล็กตรอนและประจุบวกที่ชั้นของ WO₃ ทำให้เกิดสภาวะที่เหมาะสมกับการเกาะติดของ BiVO₄ ได้ดีกว่าสภาวะที่ไม่ได้กระตุ้นด้วยแสงนั่นเอง เรียกเทคนิคดังกล่าวนี้ว่า “Photoelectrodeposition technique”

4.2.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ จากภาพที่ 4.13 จะเห็นว่าเมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ จะถูกปกคลุมด้วยฟิล์ม BiVO₄ จนเต็มพื้นที่เป็นการยืนยันได้อย่างชัดเจนว่าสามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ นอกจากนี้แล้วเพื่อยืนยันการเพิ่มขึ้นของชั้นสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ บนผิวขั้วไฟฟ้าโดยการศึกษาความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำดังแสดงผลการศึกษาในภาพที่ 4.14 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้านข้างจะเห็นว่าฟิล์มของ WO₃ บนผิวหน้า FTO มีความหนาประมาณ 88 nm และฟิล์มของ WO₃/BiVO₄ หนาประมาณ 217 nm จากผลการศึกษาสามารถยืนยันความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำ WO₃ เท่ากับ 88 nm และ ชั้นของ BiVO₄ ประมาณ 130 nm บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄



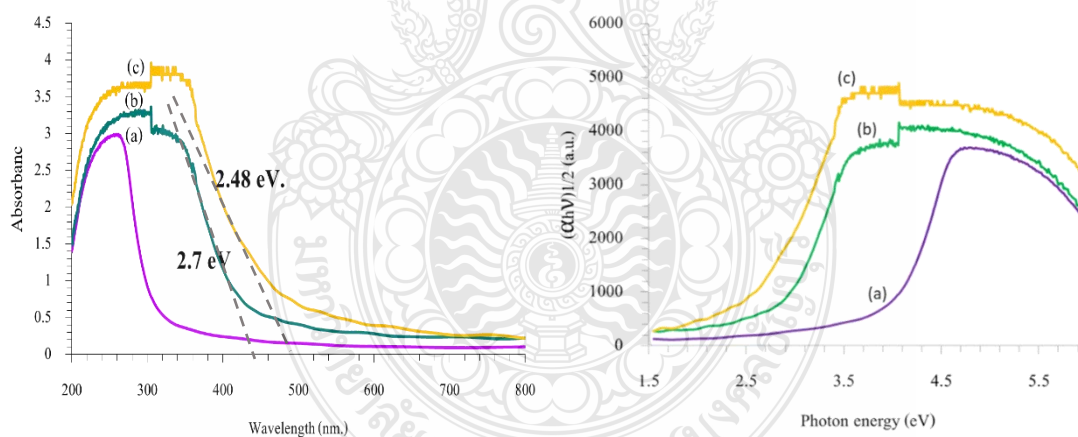
ภาพที่ 4.13 สัณฐานวิทยาด้านบนของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃ และ (b) FTO/WO₃/BiVO₄



ภาพที่ 4.14 สัณฐานวิทยาข้างของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄

4.2.3 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า

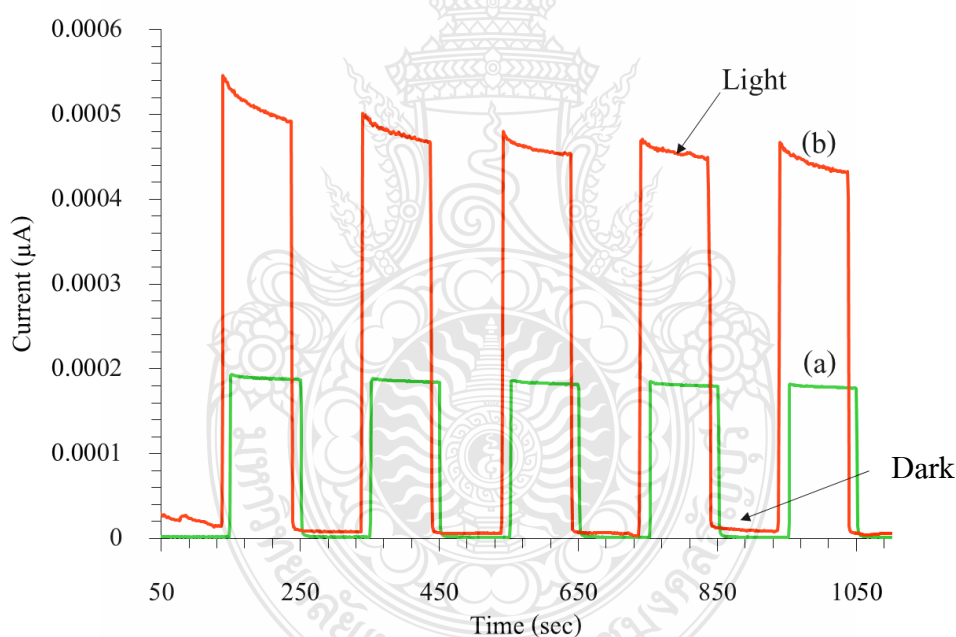
จากภาพที่ 4.15 แสดงสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนา ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ และ FTO/WO₃/BiVO₄ สามารถดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงที่ตามองเห็น ตั้งแต่ความยาวคลื่น 450 - 500 nm เป็นต้นไป จากภาพจะเห็นว่าเมื่อมีการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงไปบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นเพิ่มมากขึ้น และเมื่อคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band gap energy ; Eg) [25] จากความสัมพันธ์ของ $E_g = 1240/\lambda$ พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ มีค่า $E_g = 2.7$ eV. หลังจากตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ค่า E_g ลดลงเป็น 2.48 eV. จากสมบัติการดูดกลืนแสงดังกล่าว ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่พัฒนาขึ้น สามารถเกิดการดูดกลืนแสงได้ทั้งชั้นสารกึ่งตัวนำ WO₃ และ BiVO₄ ซึ่งจะทำให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e⁻) และโฮล (h⁺) ได้ทั้งชั้นสารกึ่งตัวนำ WO₃ และ BiVO₄ และเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชั้นทำให้มีปริมาณของโฮล (h⁺) เพิ่มมากขึ้นที่ชั้นวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ส่งผลไปยังประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น ได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4.15 กราฟค่าการดูดกลืนแสงของ (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄

4.2.3 ผลการศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

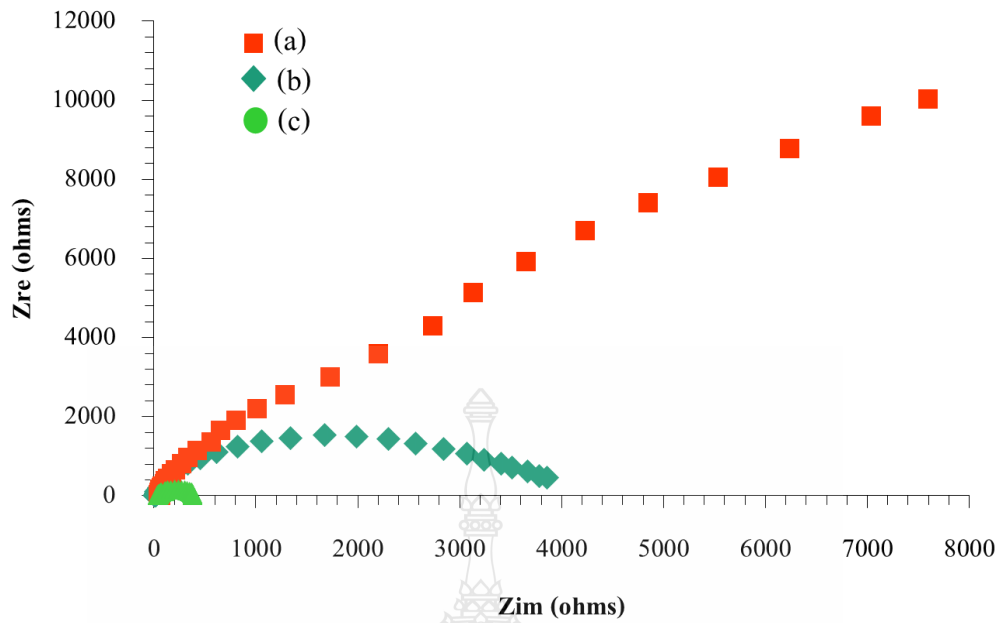
จากภาพที่ 4.16 แสดงผลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงช่วงที่ตามองเห็น จะเห็นได้ว่าค่ากระแสของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ (ภาพที่ 4.16b) ได้ค่ากระแสมากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ (ภาพที่ 4.16a) ประมาณสองเท่า แสดงว่าการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงบน FTO/WO₃ จะช่วยเพิ่มสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ [3] จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายเหตุผลประกอบจากการที่ตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงบน WO₃ จะช่วยเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าส่งผลให้เกิดการสร้างช่องว่าง (h⁺) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจากชั้นของ BiVO₄ ร่วมกับ h⁺ ที่ได้จาก WO₃ เมื่อมีการส่งผ่าน h⁺ จากชั้น WO₃ มาสู่ชั้น BiVO₄ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จึงทำให้เกิด h⁺ ที่มีประจุบวกและศักย์ไฟฟ้าทางบวกมาก จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4.16 แสดงแอมเพโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃ และ (b) FTO/WO₃/BiVO₄

4.2.4 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

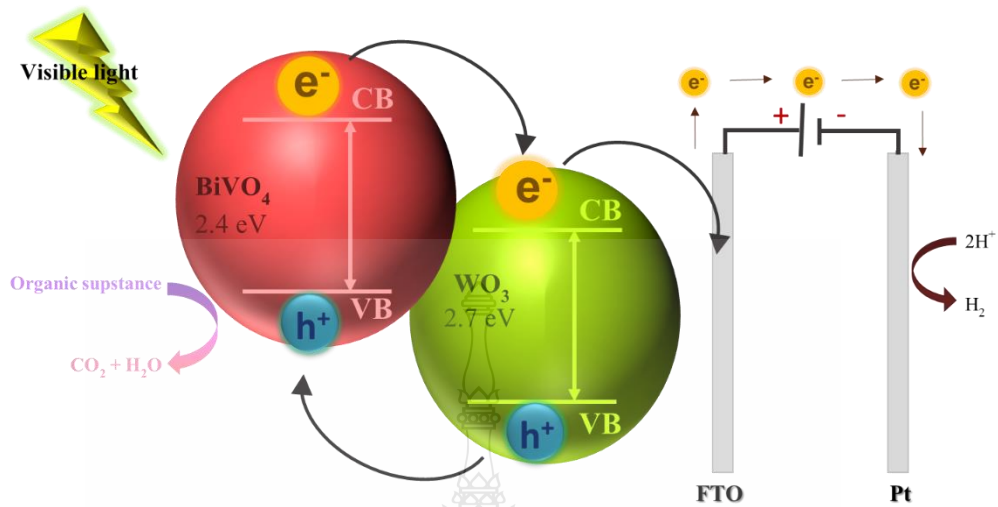
จากผลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO₃, FTO/WO₃/BiVO₄ เพื่อเป็นการยืนยันสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ดีขึ้นของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ นอกจากเหตุผลของการพัฒนาส่วนของการดูดกลืนแสงแล้ว งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO₃, FTO/WO₃/BiVO₄ เพื่อศึกษาและยืนยันเหตุผลของการพัฒนาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในส่วนของ การส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากภาพที่ 4.17 แสดงกราฟ Nyquist ที่แสดงให้เห็นครึ่งวงกลมของขั้วไฟฟ้าต่างๆ จะเห็นว่า FTO/WO₃/BiVO₄ (ภาพที่ 4.17) มีรัศมีครึ่งวงกลมน้อยที่สุดนั้นแสดงถึงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ และ FTO และเมื่อนำข้อมูลไปเทียบกับวงจรไฟฟ้าที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจากโปรแกรมของเครื่อง Electrochemical impedance spectroscopy สามารถคำนวณค่า ความต้านทานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solution resistance, R_s) ค่าความจุทางไฟฟ้า (Capacitance, C) และ ความต้านทานการส่งผ่านประจุ (Charge transfer resistance, R_{ct}) ดังแสดงผลในตารางที่ 4.1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ถึงค่า R_{ct} ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่มีค่าน้อยที่สุดแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ดีที่สุด สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อมีการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงไปบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ทำให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้นและทำให้เกิด h⁺ ส่งผ่านจากชั้นวาเลนซ์ของ WO₃ ไปยัง BiVO₄ ส่งผลทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีที่สุดนั่นเอง นอกจากนี้ จากการพิจารณาค่า C พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่ได้พัฒนาขึ้นมีค่าความจุไฟฟ้ามากที่สุด แสดงให้เห็นถึงความมีรูพรุนของขั้วไฟฟ้าที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุด ซึ่งก็เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่สนับสนุนสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นทั้งสมบัติการดูดกลืนแสง การส่งผ่านประจุ และ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่มากที่สุดจากความมีรูพรุนของขั้วไฟฟ้า [24,25] ซึ่งสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4.18



ภาพที่ 4.17 Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄

ตารางที่ 4.1 ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า (C) และค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอน (Rct) ของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO₃, FTO/WO₃ และ FTO/WO₃/BiVO₄

ชนิดของขั้วไฟฟ้า	C (μF)	Rct (ohms)
FTO	3.03×10^{-5}	3,407
FTO/WO ₃	3.00×10^{-5}	1,507
FTO/WO ₃ /BiVO ₄	8.70×10^{-5}	337

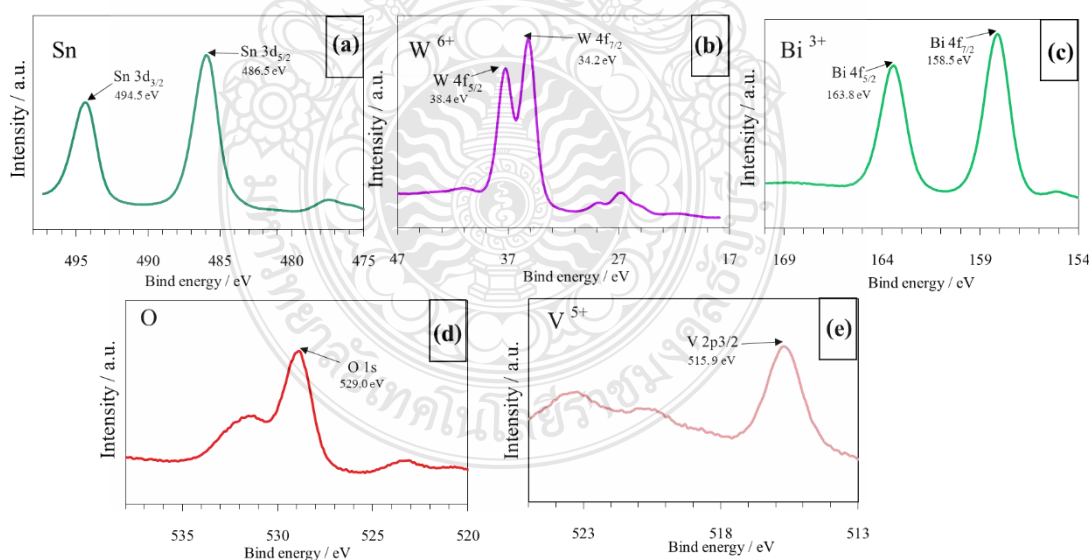


ภาพที่ 4.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ในสารละลายน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง และศักย์ไฟฟ้า

จากภาพที่ 4.18 สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดค่าซีไอดีได้ดังนี้คือ เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้านแอนโนด (FTO/ WO_3 / BiVO_4) ถูกกระตุ้นด้วยแสงช่วงตามองเห็น ซึ่งจะเกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e^-) กับช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (hole, h^+) ทั้งในชั้นของ WO_3 และ BiVO_4 จึงทำให้มีปริมาณของช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (hole, h^+) มีจำนวนมากทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มาก เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกกับขั้วไฟฟ้าแอนโนดจะเกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด ทำให้เกิดการแยกกันของ e^- กับ h^+ ซึ่ง h^+ ที่เกิดขึ้นที่ชั้นวาเลนซ์ (Valence band, VB) จะไหลไปบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอนโนดด้วยค่าศักย์ที่เหมาะสมและปริมาณที่มากของ h^+ ที่ชั้น VB จะมีประสิทธิภาพสูงมากในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ (Organic substance) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าแคโทด (Pt) จะเกิดการเหนี่ยวนำการไหลของ e^- จากขั้วไฟฟ้าแอนโนดมายังขั้วไฟฟ้าแคโทด ได้อย่างมีประสิทธิภาพนั่นเอง

4.2.5 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า

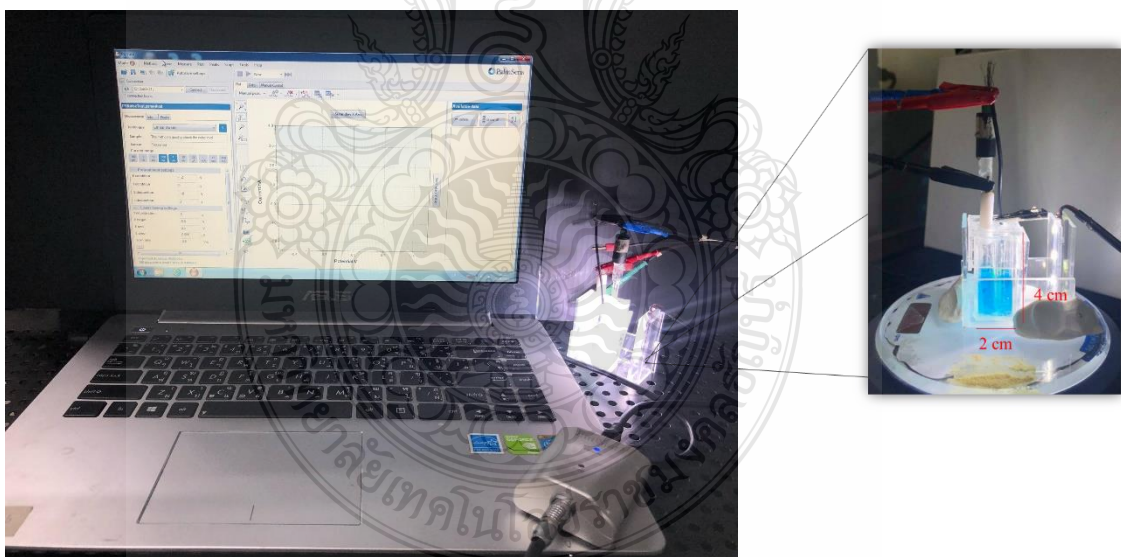
เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและยืนยันเลขออกซิเดชันของธาตุองค์ประกอบที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ จากผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.19 ผล XPS spectra ในภาพที่ 4.19a พบพีกของ Sn⁴⁺ ใน SnO₂ ของ FTO ที่ค่าพลังงานพันธะ (Bind energy) ของ Sn 3d_{3/2} ที่ 494.5 eV และ Sn 3d_{5/2} ที่ 486.5 eV ภาพที่ 4.19b พบพีกของ W 4f_{7/2} ที่ค่าพลังงานพันธะ (Bind energy) เท่ากับ 34.2 eV. และ W 4f_{5/2} ที่ 38.4 eV ซึ่งเป็นการยืนยันสถานะเลขออกซิเดชันของธาตุ W⁶⁺ ที่อยู่ในสารประกอบ WO₃ [9] และพบพีกของ Bi³⁺ ใน BiVO₄ ที่ค่าพลังงานพันธะ (Bind energy) ของ Bi 4f_{7/2} ที่ 158.5 eV. และ Bi 4f_{5/2} ที่ 163.8 eV ดังแสดงในภาพที่ 4.19c ในภาพที่ 4.19e พบพีกของ V⁵⁺ ใน BiVO₄ ที่ค่าพลังงานพันธะ (Bind energy) ของ V 2p_{3/2} ที่ 515.9 eV และในภาพที่ 4.19d พบพีกของ O 1s ที่ค่าพลังงานพันธะ (Bind energy) 529.0 eV [25] ซึ่งเป็นการยืนยันสถานะของออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างผลึกของ WO₃ และ BiVO₄ จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค XPS นี้สามารถยืนยันธาตุและสถานะเลขออกซิเดชันบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4.19 XPS สเปกตรัมของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

4.3 ผลการออกแบบเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

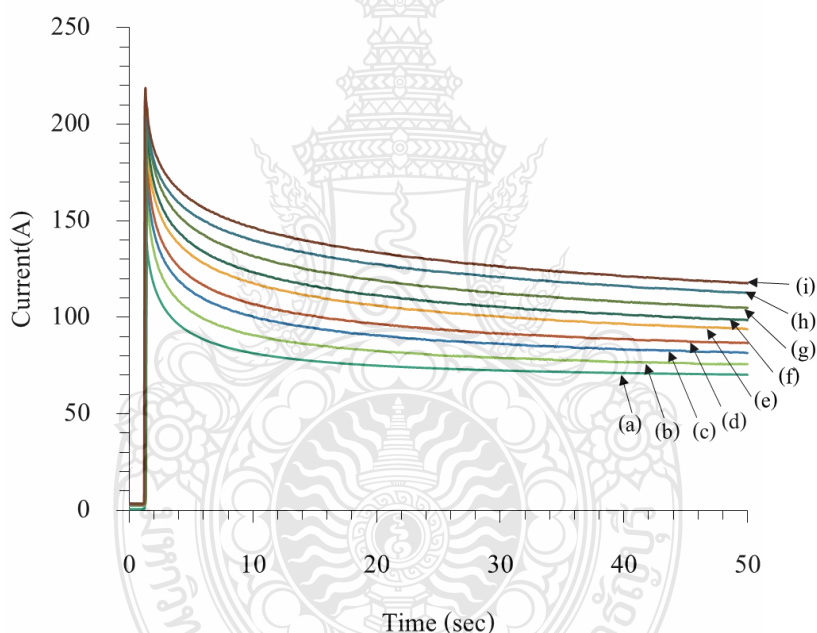
การพัฒนาและออกแบบชุดเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดี ซึ่งได้ออกแบบให้เซลล์มีการใช้ทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) คือขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) คือ Pt และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Referent electrode) ได้ออกแบบเซลล์สำหรับใส่สารละลายตัวอย่าง ให้มีขนาด กว้าง x ยาว x สูง เท่ากับ 2 cm x 2 cm x 4 cm และมีไฟ LED 20 วัตต์ ติดอยู่ที่ตัวเซลล์ โดยต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามเข้ากับเครื่อง Potentiostat พร้อมจัดอุปกรณ์ประกอบต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.20 ในการวิเคราะห์ค่า COD ใช้โหมดการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเป็นแบบ Amperometry คือการควบคุมศักย์ให้คงที่เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน และวัดค่ากระแสที่ได้จากปฏิกิริยาแล้วนำไปคำนวณหาค่า COD เป็นลำดับต่อไป และศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการวิเคราะห์ค่า COD ในสารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่าง โดยมีหลักในการพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมคือ การพิจารณาจากค่า สมการเส้นตรงการวิเคราะห์สารมาตรฐาน คือ $y = mx + c$ และ ความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ คือ ค่า r เป็นหลัก ดังมีรายละเอียดผลการศึกษาดังต่อไปนี้



ภาพที่ 4.20 แสดงชุดเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

4.3.1 การตรวจวัดค่าซีโอดีของเซลล์ต้นแบบด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

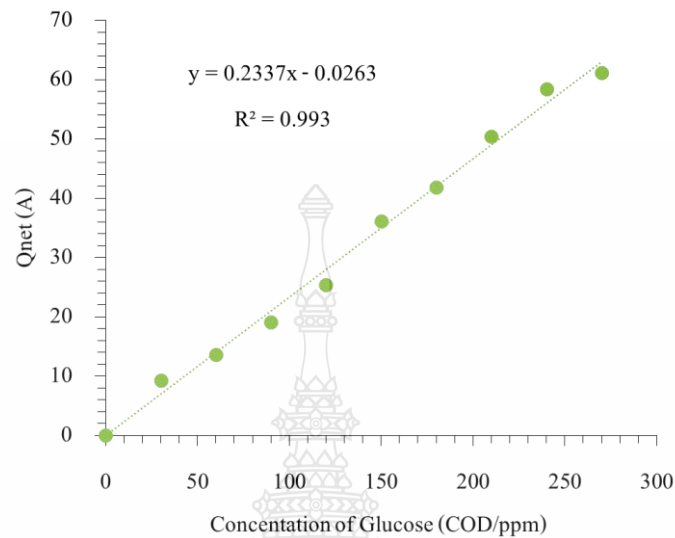
การตรวจวัดค่าความต้องการออกซิเจนทางเคมีหรือซีโอดี (Chemical oxygen demand ; COD) ที่ใช้เป็นตัวแปรหนึ่งที่ใช้ในการบ่งชี้ความสกปรกของน้ำ โดยวัดปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการออกซิไดซ์ทางเคมีของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยตัวแทนของสารอินทรีย์ที่พบในน้ำจะเป็นพวกกลูโคส ไกลซีน ซูโครส กรดแลคติก และ โปแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต ในงานวิจัยนี้ได้เลือกสารอินทรีย์กลูโคสมาเป็นตัวแทนสารอินทรีย์ในน้ำจึงวัดความเข้มข้นแล้วสร้างกราฟมาตรฐาน และหาสมการเส้นตรง โดยนำค่ากระแสที่วัดได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์กลูโคส ที่แปรผันตรงกับค่าซีโอดี ที่คำนวณได้จากปริมาณสารอินทรีย์ที่ใช้ ได้ผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21 แสดงแอมเพอโรแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคส (a) Blank , (b) 40 ppm, (c) 80 ppm, (d) 120 ppm, (e) 160 ppm, (h) 200 ppm และ (i) 240 ppm

จากภาพที่ 4.21 สามารถวัดค่ากระแสที่ได้แต่ละค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์กลูโคสที่คำนวณเป็นค่า COD ที่ค่าต่างๆ โดยให้ค่ากระแสที่วัดได้ คือ Q_{Total} โดยจะนำค่ากระแสที่ตรวจวัดได้จากความเข้มข้นแต่ละค่ามาลบกับค่ากระแสของ Blank คือ Q_{Blank} จะได้ค่ากระแสที่แท้จริง Q_{net}

จากนั้นนำค่า Q_{net} ที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่ากระแส กับ ค่า COD และหาค่าสมการเส้นตรง และ ค่า r [26-27] และได้ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.22



ภาพที่ 4.22 กราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแส Q_{net} (A) กับความเข้มข้นของกลูโคส(COD/ppm)

จากภาพที่ 4.22 เมื่อนำค่า Q_{net} มาสร้างเป็นสมการเส้นตรงได้ $y = 0.2337x - 0.02623$ ค่า $R^2 = 0.993$ จากค่าความเป็นเส้นตรง $r = 0.9964$ ซึ่งสามารถยอมรับได้แสดงถึงความสามารถในการตรวจวัดค่ากระแสที่ได้แปรผันตรงกับค่าซีโอดี โดยจะนำค่ากระแสที่วัดได้ไปคำนวณเป็นค่าซีโอดี โดยใช้สมการเส้นตรง $y = 0.2337x - 0.02623$ นี้เพื่อหาค่า COD ในสารตัวอย่างที่ได้จากวัด ค่า Q_{net} ที่ได้แล้วแทนเป็นค่า y และหาค่า x ก็จะได้ค่าซีโอดีในสารตัวอย่างต่อไป โดยช่วงความเป็นเส้นตรงที่ชุดต้นแบบสามารถตรวจวัดได้อยู่ในช่วง 0 – 300 ppm [28-29] เพื่อให้ประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์ค่า COD ในสารตัวอย่างได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาค่า COD ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ดังมีรายละเอียดดังหัวข้อถัดไป

4.3.1 ผลการศึกษาค่า pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดค่าซีโอดี

ค่า pH มีความสำคัญต่อการตรวจวัดค่าซีโอดี จึงได้ศึกษาค่า pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัด โดยศึกษาในช่วง pH 2,4,6,8 และ 10 พบว่าในช่วง pH ของสารละลายที่ 4 ดีกว่าที่ pH อื่นๆ ในการวัดค่าซีโอดีด้วยเซลล์ต้นแบบ โดยศึกษาจากค่าความเป็นเส้นตรงจากค่าซีโอดีที่วัดได้ที่แปรผันตรงกับค่าซีโอดีทางทฤษฎี-จากสมการเส้นตรงจะใช้ค่า r เป็นค่าความผันแปรที่สามารถอธิบายได้ ซึ่งถ้าค่าเปอร์เซ็นต์ยังมีค่ามาก หมายความว่าตัวแบบสามารถคำนวณค่าได้ใกล้เคียงกับค่าสังเกตมาก

ดังนั้นค่า r ที่มากที่สุดจะแสดงถึงการตรวจวัดที่ดีที่สุด จากผลการทดลองจะเห็นว่าที่ pH 4 ได้ค่า r ที่มากที่สุดแสดงว่าค่าการตรวจวัดใกล้เคียงค่าจริงมาก จึงสรุปได้ว่าที่ pH 4 เหมาะสมกับการวัดค่าซีโอดีที่สุด

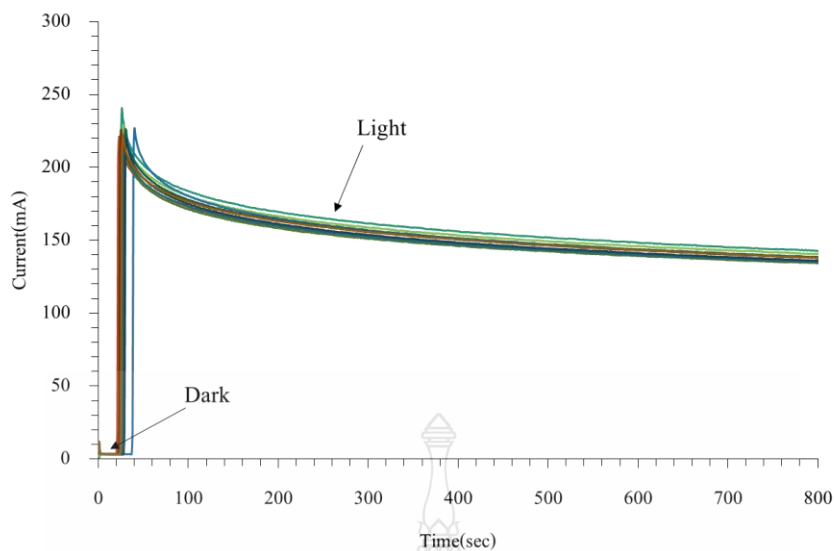
4.3.2 ผลการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการตรวจวัดค่าซีโอดี

จากผลการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการตรวจวัดค่าซีโอดีได้ศึกษาศักย์ไฟฟ้าในช่วงบวก คือ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 และ 1.4 V. โดยนำค่ากระแสที่วัดได้ไปคำนวณเป็นค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นต่างๆมาสร้างสมการเส้นตรงเพื่อเปรียบเทียบ จากสมการเส้นตรงจะใช้ค่า r เป็นค่าความผันแปรที่สามารถอธิบายได้ ซึ่งถ้าค่าเปอร์เซ็นต์ยังมีค่ามาก หมายความว่าตัวแบบสามารถคำนวณค่าได้ใกล้เคียงกับค่าสังเกตมาก ดังนั้นค่า r ที่มากที่สุดจะแสดงถึงการตรวจวัดที่ดีที่สุด จากผลการทดลองจะเห็นว่าที่ศักย์ 1.0 V. ได้ค่า r ที่มากที่สุดแสดงว่าค่าการตรวจวัดใกล้เคียงค่าจริงมาก

4.4 ผลการทดสอบความใช้ได้ของวิธี (method validation)

4.4.1 ผลการศึกษาคความแม่นยำ (accuracy) และเที่ยงตรง (precision)

จากการวัดค่ากระแสของสารละลายกลูโคสที่ค่า COD เท่ากับ 100 ppm จำนวน 7 ซ้ำ แสดงดังภาพที่ 4.23 ซึ่งได้นำค่ากระแสดังกล่าวในสถานะที่กระตุ้นด้วยแสง ไปคำนวณหาค่า % recovery เพื่อทดสอบความแม่นยำ (accuracy) และหา % RSD เพื่อทดสอบความเที่ยงตรง (precision) ของวิธี ภายใต้เงื่อนไขมาตรฐานการยอมรับความแม่นยำ (accuracy) จาก % recovery ให้มีค่าอยู่ในเกณฑ์กำหนด 80 – 110 % และการยอมรับ ความเที่ยงตรง (precision) ที่ % RSD ควรต่ำกว่า 10%



ภาพที่ 4.23 แสดง Amperograms การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสที่ค่า COD เท่ากับ 100 ppm 7 ซ้ำ

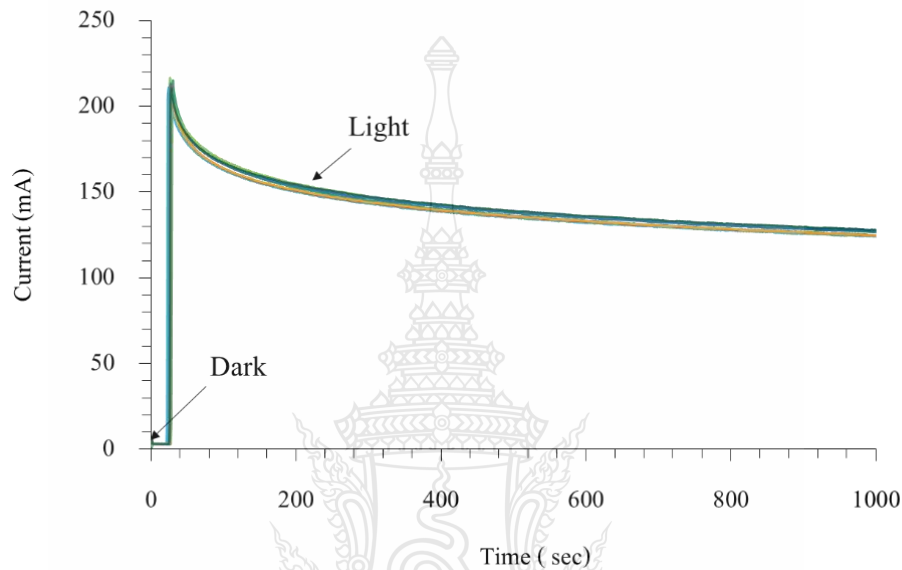
ตารางที่ 4.2 แสดงค่ากระแสที่ได้จากการวัดกลูโคส 100 ppm ซ้ำ 7 ครั้ง

ซ้ำที่	ค่ากระแส (mA)
1	152.2500458
2	154.624939
3	149.8749237
4	153.0001221
5	150.8126221
6	151.1249542
7	154.3750763
\bar{x}	152.294669
SD	1.81
% RSD	2.03

จากผลในภาพที่ 4.23 นำค่ากระแสเฉลี่ยที่ได้มาแทนในค่า y ในสมการ $y = 0.2337x - 0.0263$ โดยได้ค่า COD ที่คำนวณได้ 98.18 ppm เมื่อนำไปคำนวณหา % recovery ได้เท่ากับ 98 % ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ และ % RSD เท่ากับ 2.03 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

4.4.2 ผลการศึกษาค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์ (Limit of Detection, LOD)

ผลค่ากระแสที่ตรวจวัดได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Blank จำนวน 7 ซ้ำ โดยนำค่ากระแสที่ได้ไปคำนวณหาค่าเฉลี่ย \bar{X} และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ไปคำนวณค่า LOD จาก $LOD = \bar{X} + 3SD$ ได้ผลการศึกษาดังตารางที่ 4.5

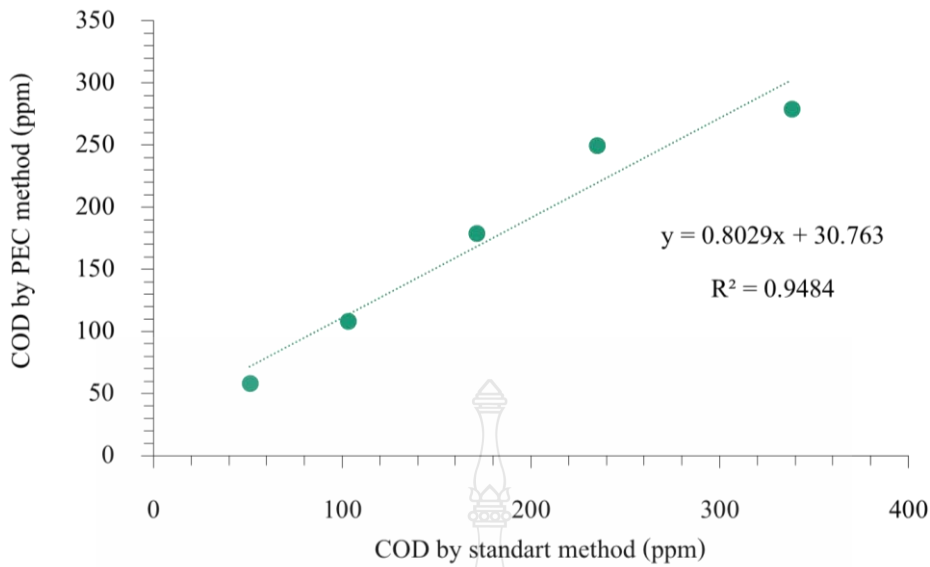


ภาพที่ 4.24 แสดง Amperograms การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Blank 7 ซ้ำ

เมื่อนำค่ากระแสที่วัดได้ไปคำนวณเพื่อหาค่า ขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) ด้วยวิธีที่ได้ พัฒนาขึ้นได้เท่ากับ 28 ppm

4.4.5 ผลการเปรียบเทียบค่าซีไอดีวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

เพื่อเป็นการยืนยันประสิทธิภาพและความถูกต้องของค่าซีไอดีที่วัดด้วยชุดเซลล์ ต้นแบบด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก Regression liner เป็นเทคนิคทางสถิติที่ใช้กำหนด ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง 2 ตัวแปร โดยสร้างเส้นตรงด้วยค่าซีไอดีที่วัดได้จากวิธีมาตรฐาน เป็นแกน (X) และค่าซีไอดีที่วัดด้วยชุดเซลล์ต้นแบบเป็นแกน (Y) แสดงดังภาพที่ 4.25



ภาพที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ของค่าซีโอดีระหว่างวิธีมาตรฐานกับค่าซีโอดีที่จากเซลล์ต้นแบบด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

จากภาพที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ของค่าซีโอดีระหว่างวิธีมาตรฐานกับค่าซีโอดีที่จากเซลล์ต้นแบบด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ได้ค่า $R^2 = 0.9484$ เมื่อนำไปคำนวณด้วยวิธี The linear regression model (LRM) [27] ได้ 95% ซึ่งได้ค่าที่มากกว่า 75% แสดงว่าค่าซีโอดีที่วัดได้จากเซลล์ต้นแบบสามารถยอมรับได้

4.4.6 ผลการศึกษาการตรวจวัดค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำจริง

ในงานวิจัยได้ศึกษาค่าซีโอดีที่วัดจากน้ำตัวอย่างจริงโดยใช้น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ และแหล่งน้ำที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรมผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6

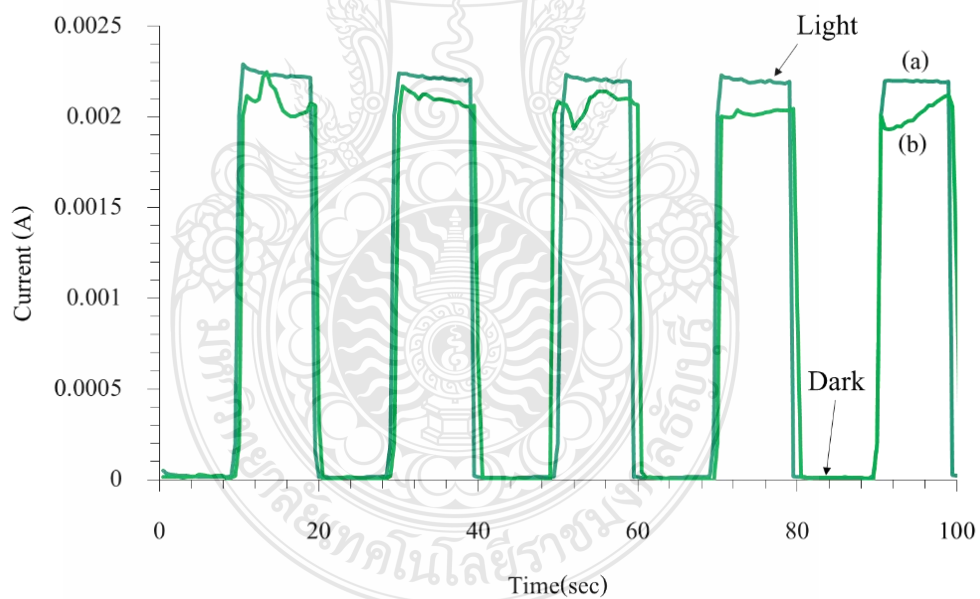
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าซีโอดีที่วัดจากตัวอย่างน้ำจริงและค่าความคลาดเคลื่อน

ตัวอย่าง	COD (ppm) วิธีโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก	COD(ppm) วิธีมาตรฐาน	% Relative error
ตัวอย่าง 1	156	139	13%
ตัวอย่าง 2	105	133	21%
ตัวอย่าง 3	78	101	22%
ตัวอย่าง 4	87	100	13%

จากผลของค่าซีไอดีของน้ำตัวอย่างน้ำจริงที่แสดงดังตาราง 4.6 ซึ่งเปรียบเทียบระหว่างวิธีมาตรฐานกับค่าซีไอดีที่จากเซลล์ต้นแบบด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ซึ่งค่าซีไอดีที่ได้เป็นไปได้ในทางเดียวกันกับวิธีมาตรฐาน ซึ่งคำนวณค่าความคาดเคลื่อนทางสถิติ

4.4.7 ผลการศึกษาความคงทนต่อการใช้งานของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมขึ้น โดยการนำไปตรวจวัดค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ หลังจากให้ตรวจวัดไปมากกว่า 50 ครั้ง จึงนำมาศึกษาโดยการวัดค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำได้เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าฟ้าก่อนและหลังใช้งาน พบว่าหลังใช้งานไปมากกว่า 50 ครั้งประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าลดลงเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ นั่นหมายความว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมมีความคงทนต่อการใช้งาน แสดงดังภาพ 4



ภาพที่ 4.26 Amperograms ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำที่ขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO₃/BiVO₄ ก่อนใช้งานและ (b) FTO/WO₃/BiVO₄ หลังใช้งานการตรวจวัดค่า COD จำนวน 50 ครั้ง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเซลล์ต้นแบบในการตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงที่ตามองเห็น โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมจากวิธีทางเคมีไฟฟ้าและกระตุ้นด้วยแสง

ในส่วนของการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมฟิล์ม WO₃ ด้วยวิธี Electrodeposition มีสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม คือ ความเข้มข้น Na₂WO₃ 0.025 M ความเข้มข้นของกรดไนตริกในการเตรียมที่ 0.48 M ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.47 V. เป็นเวลา 30 min นำขั้วไฟฟ้าไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 30 min จากนั้นทำการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ด้วย Electrodeposition ในสถานะที่กระตุ้นด้วยแสง แล้วนำไฟเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 hr. เมื่อได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ นำไปศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงพบว่าเมื่อมีการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ลงไปบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ทำให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นเพิ่มมากขึ้น ศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ซึ่งเกิดจากการเพิ่มขึ้นของ BiVO₄ ไปช่วยในการดูดกลืนแสงและการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ มากขึ้น สามารถยืนยันลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) ในการตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ปกคลุมลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ได้อย่างสมบัติซึ่งมีผลทั้งลักษณะพื้นผิวหน้าสัมผัสและความหนาของฟิล์ม จากสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ น้อยกว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ แสดงว่าขั้วที่พัฒนาขึ้นมีความต้านทานน้อยแสดงว่าสามารถให้อิเล็กตรอนไหลผ่านได้ดี สามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้าว่าประกอบด้วย WO₃ และ BiVO₄ บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS ได้เป็นอย่างดี ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer ; XRD) ได้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาฟิล์ม WO₃ ใช้อุณหภูมิที่ 500 °C ซึ่งมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์และเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมแล้วจึงออกแบบชุดเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดีที่มีขนาด 2 cm x 2 cm x 4 cm และมีไฟ LED 20 วัตต์ ติดอยู่ที่ตัวเซลล์ โดยต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามเข้ากับเครื่อง Potentiostat โดยสถานะที่

เหมาะสมในการตรวจวัดคือ pH 4 ให้ศักย์ที่ 1 V. เมื่อนำไปตรวจวัดค่าซีโอดี ได้ค่ากระแสหรือ Q_{net} มาสร้างเป็นสมการเส้นตรงได้ $y = 0.2337x - 0.02623$ ค่า $R^2 = 0.993$ ช่วงความเป็นเส้นตรงที่ชุดต้นแบบสามารถตรวจวัดได้อยู่ในช่วง 0 – 300 ppm

เมื่อทดสอบความเที่ยงตรง (precision) ของวิธี ภายใต้เงื่อนไขมาตรฐานการยอมรับความแม่นยำ (accuracy) จาก % recovery ได้เท่ากับ 98 % ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ และการยอมรับความเที่ยงตรง (precision) ที่ % RSD เท่ากับ 2.03 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ สามารถหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดค่าซีโอดี หรือ LOD ได้เท่ากับ 28 ppm สามารถการยืนยันประสิทธิภาพและความถูกต้องของค่าซีโอดีที่วัดด้วยชุดเซลล์ต้นแบบ โดยทำการเปรียบเทียบค่าซีโอดีที่วัดได้จากเซลล์ต้นแบบกับวิธีมาตรฐานไดโครเมตด้วยวิธี The linear regression model (LRM) ได้ 95% แสดงว่าค่าซีโอดีที่วัดได้จากเซลล์ต้นแบบสามารถยอมรับได้ และในงานวิจัยได้ศึกษาค่าซีโอดีที่วัดจากน้ำตัวอย่างจริงโดยใช้น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ และแหล่งน้ำที่ปล่อยออกจากโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งค่าซีโอดีที่ได้เป็นไปในทางเดียวกันกับวิธีมาตรฐาน และผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้าโดยการวัดค่ากระแสจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำได้เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าฟาก่อนและหลังใช้งาน พบว่าหลังใช้งานไปมากกว่า 50 ครั้งประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าลดลงเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ นั้นหมายความว่าขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ที่เตรียมมีความคงทนต่อการใช้งาน โดยการพัฒนาเซลล์ต้นแบบเพื่อตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นวิธีที่สามารถตรวจวัดค่าซีโอดีที่ง่าย รวดเร็ว มีราคาถูก ไม่ใช้สารพิษในการวิเคราะห์ ใช้ปริมาณตัวอย่างน้อย มีประสิทธิภาพสูงและความคงทนต่อการใช้งาน

5.2 ข้อเสนอแนะ

เซลล์ต้นแบบเพื่อนตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเหมาะสมกับการติดตามการลดลงและเพิ่มขึ้นของค่าซีโอดี เพื่อการวางแผนการบำบัดน้ำเสียให้ได้ทันทั่วทั้งที่ เพื่อความสะดวก รวดเร็ว และประหยัด

บรรณานุกรม

- [1] Standard Methods for the examination of water & wastewater 21 st Edition 2005, Part 5220 Chemical Oxygen Demand (COD)
- [2] J.Chena, Jidong Zhang “Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research” J. Chen et al. / Water Research (2005) 39
- [3] J.R.Ding,Kyo-Seon Kim,"1-D WO₃@BiVO₄heterojunctions with highly enhancedphoto electrochemical performance" Chemical Engineering 334 (2018) 1650-1656
- [4] M.Moskovits and A.Kolmakov, “Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Nanostructures,” Annual Review of Materials Research,vol.34,pp.151-180,Aug 2004
- [5] T. Watanabe, H. Hayashi and H. Imai, "An Inexpensive Furnace for Calcination: Simple TiO₂ Synthesis," Sol. Energy Mater, Chemical Education, vol. 90, pp. 640–648, Aug 2006.
- [6] T. Sidali, A. Duchatelet, E. Chassaing and D. Lincot, "Investigation of gallium redistribution processes during Cu(In,Ga)Se₂ absorber formation from electrodeposited/annealed oxide precursor films," Thin Solid Films, vol. 582, pp. 69–73, May 2015.
- [7] T.A. Gessert, S.-H. Wei, J. Ma, D.S. Albin, R.G. Dhere, J.N. Duenow, D. Kuciauskas, A. Kanevce, T.M. Barnes, J.M. Burst, W.L. Rance, M.O. Reese and H.R. Moutinho, "Research stragies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency," Solar Energy Materials and Solar Cells 119 (2013) 149–155.
- [8] L.Y. Yeh , K.W. Cheng, "Preparation of chemical bath synthesized ternaryAg–Sn–S thinfilms as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell" Power Source 275 (2015) 750–759.
- [9] R. Boughalmi, A. Boukhachem, I. Gaied, K. Boubaker, M. Bouhafis and M. Amlouk, "Effect of tin content on the electrical and optical properties of sprayed silver sulfide semiconductor thinfilms," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 16, pp. 1584–1591, Dec 2013.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] J. Chen, J. Zhang, Y. Xian., X. Ying, M. Liu, and L. Jin, "Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research" *Water Research* 39 (2005) 1340-1346.
- [11] Q. Mu, Y. Li, Q. Zhang, and H. Wang, "TiO₂ nanofibers fixed in a microfluidic device for rapid determination of chemical oxygen demand via photoelectrocatalysis" *Sensors and Actuators B: Chemical* 155 (2011) 804-809.
- [12] J. Li, L. Zheng, L. Li, G. Shi, Y. Xian and L. Jin, "Photoelectro-synergistic catalysis combined with a FIA system application on determination of chemical oxygen demand" *Talanta* 72 (2007) 1752–1756.
- [13] C. Wang, J. Wu, P. Wang, Y. Ao, J. Hou, and J. Qian "Photoelectrocatalytic determination of chemical oxygen demand under visible light using Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays electrode" *Sensors and Actuators B: Chemical* 181 (2013) 1– 8.
- [14] Z. Zhang, X. Chang and A. Chen "Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO₂ electrodes" *Sensors and Actuators B: Chemical* 223 (2016) 664–670.
- [15] C. Ponchio, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under light irradiation, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1147-1152.
- [16] C. Ponchio, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation, *Electrochim. Acta*, 94 (2013) 314-319.
- [17] S. Zhang, L. Li , and H. Zhao "A Portable Photoelectrochemical Probe for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewaters" *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7810 – 7815.
- [18] C. Ponchio, S. Y. Kishioka, Y. Murakami, A. Y. Nosaka and 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.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] A.J. More, R.S. Patil, D.S. Dalavi, "Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application" *Mater Lett* 134 (2014) 298–301.
- [20] N. Kiama, C. Ponchio, Improvement the BiVO₄ Photoanode Fabricated for Water Oxidation by Electrodeposition Technique. *J. GEOMATE* 14 (2018) 76-81.
- [21] Y.S. Carl, J.M. Karla, R. Reyes-Gil, "Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO₃ films prepared via spray pyrolysis. *J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8476-8484.
- [22] Y. O. Kim, S.-H. Yu, K.-S. Ahn, S. K. Lee, and S. H. Kang, "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO₃ film: Structure and thickness effect," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 752 (2015) 25-32.
- [23] 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.
- [24] M. R. Hasan, S. B. A. Hamid, and W. J. Basirun, Charge transfer behavior of graphenitania photoanode in CO₂ photoelectrocatalysis process, *J. Applied Surface Science*, 339 (2015) pp. 22-27. [23] H. Zhou, J. Ge, M. Zhang, and S. Yuan, Photoelectrocatalytic properties of TiO₂/ATO composite films, *J. Research on Chemical Intermediates*, 42 (2015) 1929-1941.
- [25] Z. Zhang, M. Wang, W. Cui, Synthesis and characterization of a core-shell BiVO₄@g-C₃N₄ photo-catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *J. RSC Adv* 7 (2017) 8167–8177.
- [26] Xiujie Wang, Shengsen Zhang, Hongjuan Wang, Visible light photoelectrochemical properties of hydrogenated TiO₂ nanorod film and its application in the detection of chemical oxygen demand. *J. RSC Advances* 93 (2013) 1-3.
- [27] L. Lianga, J. Yinb, J. Bao, "Preparation of Au nanoparticles modified TiO₂ nanotube array sensor and its application as chemical oxygen demand sensor" *J. Chinese Chemical Letters* (2018) xxx–xxx.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [28] P.D. Haaland, “Experimental Design in Biotechnology” Marcel Dekker, Inc.; 1989.
- [29] Hu R. Food Product Design: A computer Aided Statistical Approach” Pensylvania: Technomic Publishing Co., Ltd.; 1999.






ภาคผนวก



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



เข้าร่วมงานประชุม International Conference of GEOMATE ในรูปแบบ Poster presentation ณ เมือง Mie ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 21-24 พฤศจิกายน 2560



PHOTOELECTROCATALYTIC DETERMINATION OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND USING WO₃/BiVO₄ PHOTOELECTRODE


Niphawarn Kangkun¹, Chatchai Ponchio^{1,2*}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumtani 12110, Thailand
² Advance 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: nipha@rmutt.ac.th

ABSTRACT

Chemical Oxygen Demand (COD) is one of the most extensively used parameter for water quality monitoring with the presence of organic level as it can be used to predict a wastewater treatment. The COD determination method is based on as simple, rapid and non-toxicity method has been attracted. The photoelectrocatalytic (PEC) technique could covered the previous mentioned advantage and be an efficient method for determination of COD. A visible light responsive WO₃/BiVO₄ photoelectrode as COD sensor was proposed. A COD detection limit (a signal-to noise ratio of 3) of 1.66 mg L⁻¹ COD with a linearity range of 10 –200 mg L⁻¹ COD were achieved at the optimum condition of applied potential of 1.0 V (vs. Ag/AgCl) and 100 W visible light illumination. This method exhibit high precision and accuracy with the percentage of the relative standard deviation and recovery of 3.17 and 100.87, respectively. The proposed PEC technique for COD sensor represents the simple, rapid and environmental friendly method for the COD monitoring in the wastewater system.



INTRODUCTION

Chemical oxygen demand (COD) is widely used for water monitoring as it can be used to represent the organic pollution level in wastewater [1]. The traditional dichromate method for COD determination is obtaining many drawbacks of a long time-consuming process, highly corrosive and toxic reagents in used [2, 3]. The COD determination method is based on as simple, rapid and non-toxicity method has been attracted [4]. The photoelectrocatalytic process (PEC) is one of the candidate methods with the several advantages of high oxidation ability, non-toxicity, and low cost [5]. TiO₂ usually used in PEC with high photocatalytic activity and stable but it only responding with UV light cause low activity in the solar light application. The narrow band gap energy semiconductors have been investigated for the photooxidation under visible light region [6, 7]. In this work, a visible light responsive WO₃/BiVO₄ photoelectrode was performed for COD determination using photoelectrocatalytic process.

RESULTS

3.1 Characterization and photoelectrocatalytic activities of FTO/WO₃/BiVO₄ photoelectrode

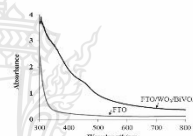


Fig. 1. The absorption spectra of FTO and FTO/WO₃/BiVO₄ electrode

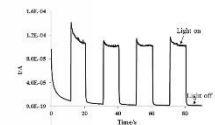
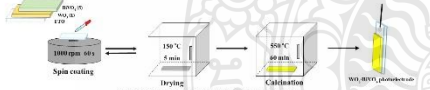



Fig. 2. The photocurrent of FTO/WO₃/BiVO₄ electrode in 0.1 M Na₂SO₄ at an applied potential of 1.0 V vs Ag/AgCl and under the change of visible light irradiation

EXPERIMENTAL


2.1 Preparation of WO₃/BiVO₄ photoelectrode.



2.2 The photoelectrocatalytic activity of FTO/WO₃/BiVO₄ photoelectrode and characterization study



2.3 The photoelectrocatalytic performance of FTO/WO₃/BiVO₄



3.2 Evaluation of the photoelectrocatalytic COD determination using FTO/WO₃/BiVO₄ electrode

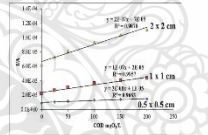


Fig. 3. Standard calibration curve of COD determination by PEC method with the different FTO/WO₃/BiVO₄ electrode size of 0.5x0.5, 1x1 and 2x2 cm

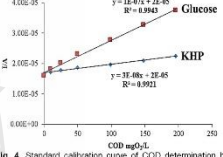


Fig. 4. Standard calibration curve of COD determination by PEC method with the different organic samples of glucose and KHP

At the optimum condition with applied potential of 1.0 V (vs. Ag/AgCl) and 100W visible light illumination could also be applied for COD determination using potassium hydrogen phthalate (KHP) as another organic sample. Fig. 4 shows that this condition can be used for COD determination with several organic samples. However, the sensitivity is depended with the kind of organic sample. The COD detection limit (a signal-to-noise ratio of 3) and linearity ranges were 1.66 mgO₂·L⁻¹ and 10 –200 mgO₂·L⁻¹, respectively. Moreover, the % RSD and % recovery were achieved of 3.17 and 100.87, respectively. The result indicates that the developed PEC method using FTO/WO₃/BiVO₄ photoanode exhibited high performance for COD determination with high precision, accuracy, and low detection limit.

CONCLUSIONS

The proposed PEC method using FTO/WO₃/BiVO₄ electrode represents a good performance for COD determination under visible light irradiation. This method shows a simple, rapid and environment-friendly technologies for the COD monitoring in the wastewater system.

ACKNOWLEDGEMENTS


This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) and Alliance environmental conservation Co., Ltd. (MSD5910016)

REFERENCES

- [1] Jin B.H, He Y, Shen J.C, Zhuang Z.X, Wang X.R, Lee F.S.C, J. Environ. Monit., Vol. 6, 2004, pp. 673-678.
- [2] Dan D.Z, Dou F.L, Xiu D.J, Qin Y.Q, Anal. Chim. Acta, Vol. 420, 2000, pp. 39-44.
- [3] Dharmadhikari D.M, Vanerker A.P, Barhate N.M Environ. Sci. Technol., Vol. 39, 2005, pp. 6198-6201.
- [4] Akio T, Keiichi K, Takashi N, Ryota S, and Hiromu T.J. of GEOMATE, Vol. 9, No. 1, 2015, pp. 1375-1379.
- [5] Chao W, Jiancheng W, Peifang W, Yanhui A, Jun H, and Jin Q, Sensors and Actuators B, Vol. 181, 2015, pp. 1– 8.
- [6] Ponchio C, Yoshinori M, Shin-ya K, Atsuko Y N, Yoshio N, Electrochim. Acta, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.
- [7] Ponchio C, Atsuko Y N, Yoshio N, Electrochim. Acta, Vol. 54, 2010, pp. 314– 319.

เข้าร่วมงานการนำเสนอรายงานความก้าวหน้าของทุนวิจัย โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ในรูปแบบ Poster presentation

MSD 5910016



Alliance environmental conservation Co., Ltd.

การพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับตรวจวัดค่าซีโอดีด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

Development of COD sensor prototype by photoelectrocatalytic technique

ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, ราชภัฏมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, ถนนตมทาม 12110, ประเทศไทย
E-mail address : ghatchoi@rmutt.ac.th

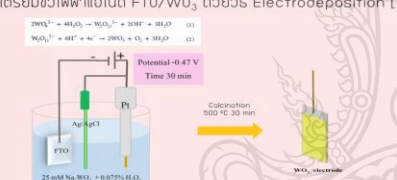
ที่มาและความสำคัญ

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) เป็นตัวแปรหนึ่งที่ใช้บ่งชี้สภาพเน่าเสียของน้ำจากกระบวนการไอออไนซ์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งวิธีตรวจวัดค่าซีโอดีที่ใช้กันในปัจจุบันก็มีชื่อจำกัด คือ ใช้เวลาในการตรวจวิเคราะห์นาน กระบวนการมีความยุ่งยาก รวมถึงมีค่าใช้จ่ายสูง ที่สำคัญคือใช้สารเคมีที่อันตราย ดังนั้นในภาควิชาจึงได้พัฒนาการตรวจวัดค่าซีโอดีโดยใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า ที่มีการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากงานด้วยสารกึ่งตัวนำกึ่งสแตนออกไซด์ (WO₃) ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu₂O เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย หากผลการศึกษาพัฒนาขั้วไฟฟ้าสามารถวิเคราะห์ค่าซีโอดีจากความสามารถระหว่างค่ากระแสที่ได้กับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเป็นเทคโนโลยีใหม่ที่ชื่อว่า โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก สามารถวิเคราะห์ค่าซีโอดีได้ในเวลาเดียวกันกับวิธีวิเคราะห์ซีโอดีแบบมาตรฐาน แต่มีความสะดวกรวดเร็ว ประหยัด และมีความปลอดภัยกว่า ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับวิเคราะห์ค่าซีโอดีด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าภายใต้หลักการเทคโนโลยีใหม่ของเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีประสิทธิภาพสูงที่สุด และแก้ปัญหาเรื่องการตรวจวัดตามคุณภาพของเสียของโรงงานอุตสาหกรรมต่อไป

วัตถุประสงค์ : เพื่อพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการวิเคราะห์ค่าซีโอดี ให้มีความสะดวก รวดเร็ว และปลอดภัย


วิธีการทดลอง

- การเตรียมขั้วไฟฟ้าอินโด FTO/WO₃ ด้วยวิธี Electrodeposition [1]

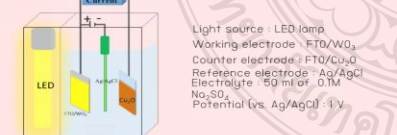


Calcination 500 °C 30 min

- การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/Cu₂O ด้วยวิธี Electrodeposition [2]



- ศึกษาการตรวจวัดค่า COD โดยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก



Light source : LED lamp
Working electrode : FTO/WO₃
Counter electrode : FTO/Cu₂O
Reference electrode : Ag/AgCl
Electrolyte : 50 ml of 0.1M Na₂SO₄
Potential (vs. Ag/AgCl) : 1 V

ผลการทดลอง

- ผลการศึกษาลมดับโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃
- ผลการศึกษาลมดับขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃
- ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃
- ผลการศึกษารวดเร็วค่า COD โดยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

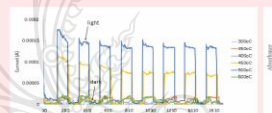


Fig. 1 The photocurrent of FTO/WO₃ electrodes at different temperature annealing

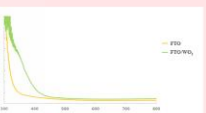


Fig. 2 Optical spectra of FTO and FTO/WO₃ electrodes

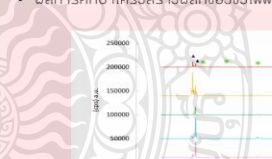


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of FTO/WO₃ prepared by the different temperature annealing




Fig. 4 Standard calibration curve of COD determination by PEC method with the organic samples of glucose.

สรุปผลการทดลอง

สามารถสร้างและทดสอบสมบัติของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO / WO₃ ที่มีประสิทธิภาพในการการตรวจวัดค่า COD ด้วยเทคนิค PEC ภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ ซึ่งวิธีนี้แสดงถึงเทคโนโลยีที่ง่ายรวดเร็วและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมสำหรับการตรวจวัด COD ในระบบบำบัดน้ำเสีย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ บริษัท อีสลายนซ์ เอ็นไวรอนเม้นทอล คอนเซ็ปต์ จำกัด และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนทุนการวิจัยในการดำเนินงาน

เอกสารอ้างอิง

[1] Jin B.H, He Y, Shen J.C, Zhuang Z.X, Wang X.R, Lee F.S.C, J. Environ. Monit., Vol. 6, 2004, pp. 673-678
[2] Ponchio G, Yoshinori M, Shin-ya K, Atsuko Y.N, Yoshio N, Electrochim. Acta, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.

ความก้าวหน้า : งานวิจัยดำเนินการมาได้ ร้อยละ 75

PHOTOELECTROCATALYTIC DETERMINATION OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND USING WO₃/BiVO₄ PHOTOELECTRODE

Nipawarn Kangkun¹, Chatchai Ponchio^{1,2*}

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

² Advance 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: ABSTRACT: Chemical Oxygen Demand (COD) is one of the most extensively used parameter for water quality monitoring with the present of organic level as it can be used to predict a wastewater treatment. The COD determination method is based on a simple, rapid and non-toxicity method has been attracted. The photoelectrocatalytic (PEC) technique could covered the previous mentioned advantage and be an efficient method for determination of COD. A visible light responsive WO₃/BiVO₄ photoelectrode as COD sensor was proposed. A COD detection limit (a signal-to noise ratio of 3) of 1.66 mg L⁻¹ COD with a linearity range of 10–200 mg L⁻¹ COD were achieved at the optimum condition of applied potential of 1.0 V (vs. Ag/AgCl) and 100 W visible light illumination. This method exhibit high precision and accuracy with the percentage of the relative standard deviation and recovery of 3.17 and 100.87, respectively. The test of real sample and standard organic glucose samples were good related results with the standard K₂Cr₂O₇ COD determination method. The proposed PEC technique for COD sensor represents the simple, rapid and environmental friendly method for the COD monitoring in the wastewater system.

Keywords: Chemical oxygen demand, photoelectrocatalytic cell, photoanode, Visible light responsive

1. INTRODUCTION

Chemical oxygen demand (COD) is one of the most widely used parameter for water quality assessment as it can be used to collectively represent the organic pollution level [1]. The standard method for COD determination is defined as the number of oxygen equivalently consumed in the oxidation of organic compounds by dichromate which is a strong oxidant. However, this method has several drawbacks. Firstly, to achieve complete oxidation of organic pollutants, it requires a long time consuming process of refluxing samples in highly acidic medium under high temperature and high pressure. Moreover, it also consumes expensive (Ag₂SO₄), highly corrosive (H₂SO₄), and toxic (K₂Cr₂O₇ and HgSO₄) reagents [2,3].

The photoelectrocatalytic method has some advantages such as high oxidation ability, non-toxicity and low cost [4]. The method utilizes TiO₂ as photocatalyst to oxidize organic compounds under visible light irradiation. The TiO₂ particle has a fully filled valence band separated from a vacant conduction band by a gap whose energy is E_g. When excited by photons with energy higher than the gap energy (E_g), a great number of electrons are promoted from valence band (VB) to the conduction band (CB) of TiO₂ generating electron/hole (e⁻/h⁺) pairs. The highly reductive and oxidative capacity of electron/hole (e⁻/h⁺) pairs can cause degradation of organics and reduction of

dissolved oxygen.[5]

In recent years, studies on chemical oxygen demand (COD) determination by TiO₂ nanotube arrays (NTAs) electrode have been carried out [6,7]. However, TiO₂ still has limitations and TiO₂ film electrode have a fatal practical drawback, and that is the poor utilization of visible light. The band gap of TiO₂ is approximately 3.2 eV (anatase). Only UV light at wavelength shorter than 390 nm can be absorbed by pure TiO₂ [8]. And the UV region just account for 5% of the solar spectrum, whereas the visible light region accounts for 45% of solarspectrum[9]

In this work, a new kind of sensor, a WO₃/BiVO₄ electrode, in conjunction with a thin layer reactor was proposed for application in COD determination. Benefiting from the narrow band gap (2.6 eV) of WO₃ and band gap (2.34 eV) of BiVO₄ [10], a light source in the visible light spectrum could excite the photogenerated electron/hole pairs. In addition, Compared to previous WO₃/BiVO₄ electrodes, the as-prepared WO₃/BiVO₄ electrode displays excellent mechanical stability and possesses larger specific surface area which enhances its light harvesting capability and electrolyte contacting. Due to all of the above-mentioned factors, the WO₃/BiVO₄ sensor represents an improvement in the photoelectrocatalytic degradation of organics.

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ – นามสกุล นางสาว นิภาวรรณ แจ่มจัน

วัน เดือน ปี เกิด 6 สิงหาคม 2536

ที่อยู่ 98/1 ม.2 ตำบลคลองจิก อำเภอบางปะอิน
จังหวัดพระนครศรีอยุธยา 13160

การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี

เบอร์โทรศัพท์ 098-2690452

อีเมล jane_tk396@hotmail.com