

การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคร่วม
เพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTOR ELECTRODES FOR
TETRACYCLINE DEGRADATION BY PIEZOELECTRIC-
PHOTOELECTROCATALYTIC COOPERATION TECHNIQUES

จียรรัตน์ ลุนคำ

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเทคนิคร่วม
เพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

จिरรัตน์ ลุนคำ

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก
Development of Semiconductor Electrodes for Tetracycline Degradation by Using Piezoelectric-Photoelectrocatalytic Cooperation Techniques

ชื่อ - นามสกุล นางสาวจิรารัตน์ ลุนคำ
สาขาวิชา เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเขียว, D.Eng.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.
ปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ชุมพล บุชบง, Ph.D.)

..... กรรมการ

(อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น, Ph.D.)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกลเชมฤทัย, Ph.D.)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเขียว, D.Eng.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)

วันที่ 23 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2563

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวจิรารัตน์ ลุนคำ
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ปิยาลักษณ์ เงินชุกลิน, Ph.D.
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริกเพื่อกำจัดเตตราไซคลินในสารละลายที่เป็นน้ำ

การพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์ โดยใช้วิธีโซลเจลิกโวลแทมเมตรีลงบนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ ศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์บนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ ภายใต้การคนและไมคนสารละลายสารตั้งต้น การเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์บนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ที่สภาวะที่เหมาะสมสามารถยืนยันประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าและทดสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก สมบัติทางแสง สัณฐานวิทยาซึ่งสอดคล้องกับสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ พบว่าขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์บนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ที่เตรียมโดยไม่มีการคนสารละลายสารตั้งต้นมีความเสถียรในการกำจัดเตตราไซคลินมากกว่าวิธีที่มีการคนสารละลาย ได้ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์บนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ที่สภาวะที่เหมาะสมภายใต้ระบบที่ไม่คนสารละลายตั้งต้นสามารถกำจัดเตตราไซคลินได้มากถึง 51 เปอร์เซ็นต์ ภายใน 1 ชั่วโมง โดยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริกมีประสิทธิภาพมากกว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกอย่างเดียวถึงสองเท่า ใช้ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์บนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ที่สภาวะที่ดีที่สุดกับเซลล์ต้นแบบ พบว่า เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริกและเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกอย่างเดียวสามารถกำจัดเตตราไซคลิน ได้ถึง 62 และ 53 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ภายในเวลา 3 ชั่วโมง

ผลการวิจัยนี้สรุปได้ว่าประสบความสำเร็จในการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดซิงค์ออกไซด์บนฟลูออรีนโอบทีนออกไซด์ ด้วยวิธีโซลเจลิกโวลแทมเมตรี และยืนยันผลของการคนสารละลายตั้งต้นกับปัจจัยที่สภาวะเหมาะสมที่สุดมีผลต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

สามารถเข้าใจกลไกการเร่งปฏิกิริยาและสามารถนำไปใช้ในการพัฒนาเซลล์ต้นแบบขนาดใหญ่สำหรับการกำจัดเตตราไซคลิน ซึ่งเหมาะสำหรับการพัฒนาต่อไปสำหรับกำจัดยาปฏิชีวนะที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย

คำสำคัญ: โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ เพียโซอิเล็กทริก การกำจัดเตตราไซคลิน



Thesis Title	Development of Semiconductor Electrodes for Tetracycline Degradation by Using Piezoelectric-Photoelectrocatalytic Cooperation Techniques
Name – Surname	Miss Chirarat Lunkham
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng.
Thesis Co-Advisor	Ms. Piyalak Ngernchuklin, Ph.D.
Academic Year	2019

ABSTRACT

This research was focused on the development of photoelectrocatalytic (PEC) technique cooperating with PZT piezoelectric technique to remove tetracycline in aqueous solutions.

ZnO semiconductor thin films were developed by using a cyclic voltammetric deposition (CVD) method on the fluorine-doped tin oxide (FTO). The optimum parameters to prepare FTO/ZnO electrodes under both stirring and non-stirring precursor solution were studied. The preparation of FTO/ZnO electrodes with optimum parameters that could confirm the performance was carried out and the chemical composition, crystal structure, optical properties, and morphology which corresponds to high efficiency of photoelectrocatalytic properties for water oxidation under visible light of such electrodes were tested. It was found that the prepared FTO/ZnO electrode from non-stirring precursor solution was more stable after tetracycline degradation testing than the stirring method. The FTO/ZnO anode electrode with optimum conditions under the non-stirring precursor was able to eliminate tetracycline up to 51% within 1 hour by using PEC technique together with piezoelectric technique. Such efficiency was over twice as much as that using only PEC technique. When the best FTO/ZnO electrode mentioned above was used in prototype cell, it was found that within 3 hours, 62% and 53% of tetracycline were removed by using PEC technique together with piezoelectric technique, and using only PEC technique, respectively.

To sum up, an anode FTO/ZnO electrode from CVD method was successfully developed and it could be confirmed that stirring precursor solution with various optimum factors affected the

photoelectrocatalytic activities for water oxidation reaction. Hence, understanding of its catalytic mechanism could be drawn from the research and a large scale prototype for tetracycline degradation could be developed for further development to remove antibiotics contaminated in wastewater.

Keywords: photoelectrocatalytic, ZnO thin films, piezoelectric, tetracycline degradation



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชี่ยว อาจารย์ที่ปรึกษาหลักวิทยานิพนธ์ ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ดร.ชุมพล บุชบก ประธานกรรมการสอบ และ ผศ.ดร.สิงห์โต สุกุลเชมฤทัย กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ศูนย์โครงการภาคีบัณฑิต ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการโฟโตอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ไซโตะ โนบุโอะ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาคาโอกะ จังหวัดนีกาตะ ประเทศญี่ปุ่น ที่ตอบรับผู้วิจัยในการเป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยนทำให้ผู้วิจัยได้ประสบการณ์และความรู้ในการทำงานวิจัยเพิ่มมากยิ่งขึ้น รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว และเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจและความช่วยเหลือต่างๆ เสมอมา ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัยและวิทยานิพนธ์ ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

จิรรัตน์ ลุนคำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(16)
สารบัญภาพ.....	(17)
บทที่ 1 บทนำ.....	24
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	24
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	25
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	25
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	25
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	27
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
2.1 เตตราไซคลีน (Tetracycline).....	28
2.1.1 กลุ่มยาปฏิชีวนะเตตราไซคลีน.....	29
2.1.1.1 เตตราไซคลีนจากธรรมชาติ.....	29
2.1.1.2 เตตราไซคลีนกึ่งสังเคราะห์.....	29
2.1.1.3 แบ่งตามระยะเวลาการออกฤทธิ์.....	29
2.1.2 การดูดซึมและการกระจายของตัวยาทเตตราไซคลีนในร่างกาย.....	29
2.1.3 กลไกการออกฤทธิ์.....	29
2.1.4 ผลข้างเคียงของเตตราไซคลีน.....	30
2.1.4.1 อาการระคายค้ต.....	30
2.1.4.2 กระจกและฟันหมองคล้ำ.....	30
2.1.4.3 พิษต่อไต.....	30
2.1.4.4 ปฏิกริยาที่ผิวหนัง.....	30

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.1.5 ผลกระทบเมื่อเตตราไฮคลีนปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม.....	30
2.2 การกำจัดเตตราไฮคลีน.....	31
2.2.1 กระบวนการบำบัดทางด้านฟิสิกส์ (Physical treatment).....	31
2.2.1.1 กระบวนการเมมเบรน (Membrane Process).....	31
2.2.1.2 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process).....	32
2.2.2 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation processes).....	33
2.2.2.1 กระบวนการโฟโตเคมี (Photochemical process).....	33
2.2.2.2 กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process).....	34
2.2.2.3 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process).....	34
2.2.2.4 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic process).....	35
2.3 เทคนิคเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	35
2.4 การพัฒนาชีวไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ.....	37
2.4.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง.....	37
2.4.2 การพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน.....	39
2.4.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของชีวไฟฟ้า.....	41
2.5 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ.....	41
2.5.1 วิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating).....	41
2.5.2 วิธีการหมุนเคลือบ (Spin coating).....	41
2.5.3 วิธีอโนไดเซชัน (Anodization).....	42
2.5.4 วิธีตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition).....	43
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	44
3.1 สารเคมี และ เครื่องมือ อุปกรณ์.....	44
3.1.1 สารเคมี.....	44
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	45

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 การทดลอง.....	46
3.2.1 การเตรียมชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด (FTO/ZnO).....	46
3.2.1.1 เทคนิคการจุ่มเคลือบ (Dip coating).....	46
3.2.1.2 เทคนิคการตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition).....	47
3.2.2 ศึกษาสมบัติของชั้นไฟฟ้า.....	48
3.2.2.1 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง.....	48
3.2.2.2 ศึกษาสมบัติโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก.....	48
3.2.2.3 ศึกษาความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า.....	49
3.2.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบไม่คนสารละลาย.....	50
3.2.3.1 ศึกษาผลของอัตราการในการสแกน.....	50
3.2.3.2 ศึกษาผลของจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้า.....	51
3.2.3.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น.....	51
3.2.3.4 ศึกษาอุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO.....	51
3.2.3.5 ศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น.....	51
3.2.3.6 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์เบื้องต้น.....	51
3.2.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบคนสารละลาย.....	51
3.2.4.1 ศึกษาผลของอัตราการในการสแกน.....	52
3.2.4.2 ศึกษาผลจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า.....	52
3.2.4.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น.....	52
3.2.4.4 ศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น.....	52
3.2.4.5 ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO.....	52
3.2.5 ศึกษาความเสถียรของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO.....	52
3.2.6 การเตรียมชั้นไฟฟ้าแคโทด.....	53

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.6.1 การเตรียมสารเคมี.....	53
3.2.6.2 การทำความสะอาดตัวรองรับ FTO.....	53
3.2.6.3 การตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu ₂ O ลงบนตัวรองรับ.....	53
3.2.7 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไฮคลีน.....	54
3.2.7.1 ศึกษาผลของความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ.....	54
3.2.7.2 ศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายเตตราไฮคลีน.....	54
3.2.7.3 ศึกษาผลของขั้วไฟฟ้าแคโทด.....	54
3.2.7.4 ศึกษาผลของขนาดแรงดันที่ให้แก่ระบบ.....	54
3.2.7.5 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการ กำจัดเตตราไฮคลีน.....	54
3.2.7.6 ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ.....	56
3.2.7.7 ศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบ.....	56
3.2.7.8 ศึกษาผลของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light).....	57
3.2.7.9 ศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า.....	57
3.2.7.10 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่มีผลต่อการขยาย ขนาดของขั้วไฟฟ้า.....	58
3.2.8 ศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮคลีน.....	58
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	59
4.1 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ (Dip coating) และ เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD).....	59
4.1.1 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง.....	59
4.1.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันใน สารละลายน้ำ.....	60
4.1.3 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า.....	61

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบไม่คนสารละลาย.....	62
4.2.1 ผลการศึกษาอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า.....	62
4.2.1.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์ที่เคลือบไว้บนพื้นผิวของสารละลายน้ำ.....	62
4.2.2 ผลการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้า.....	63
4.2.2.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์ที่เคลือบไว้บนพื้นผิวของสารละลายน้ำ.....	63
4.2.2.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	64
4.2.3 ผลของการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น.....	65
4.2.3.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์ที่เคลือบไว้บนพื้นผิวของสารละลายน้ำ.....	65
4.2.4 ผลของการศึกษาอุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO.....	66
4.2.4.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์ที่เคลือบไว้บนพื้นผิวของสารละลายน้ำ.....	66
4.2.4.2 ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึก.....	67
4.2.4.3 ผลการศึกษามิติการดูดกลืนแสง.....	68
4.2.4.4 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	68
4.2.5 ผลของการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น.....	70
4.2.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์ที่เคลือบไว้บนพื้นผิวของสารละลายน้ำ.....	70
4.2.6 ผลของการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์เบื้องต้น.....	71
4.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบคนสารละลาย.....	72
4.3.1 ผลการศึกษาอัตราการสแกน.....	72

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.1.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์นำไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ.....	72
4.3.2 ผลการศึกษาจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า.....	73
4.3.2.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์นำไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ.....	73
4.3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง.....	74
4.3.2.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	75
4.3.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น.....	76
4.3.3.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์นำไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ.....	76
4.3.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น.....	77
4.3.4.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์นำไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ.....	77
4.3.4.2 ผลการศึกษสมบัติการดูดกลืนแสง.....	78
4.3.4.3 ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึก.....	79
4.3.4.4 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	81
4.3.5 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO.....	82
4.3.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าของโพลีเมอร์นำไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ.....	82
4.3.5.2 ผลการศึกษสมบัติการดูดกลืนแสง.....	83
4.3.5.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	84
4.3.5.4 ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึก.....	85
4.3.5.6 ผลของการศึกษาองค์ประกอบทางเคมี.....	86
4.4 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนและคนสารละลายตั้งต้น.....	87

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4.1 ศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าโดยกำจัดเตตราไฮดราไซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC).....	87
4.4.2 ศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าโดยกำจัดเตตราไฮดราไซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT).....	89
4.5 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกที่เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ในการกำจัดเตตราไฮดราไซคลิน.....	90
4.5.1 ผลการศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ.....	90
4.5.2 ผลการศึกษาค่า pH ของสารละลายเตตราไฮดราไซคลิน.....	91
4.5.3 ผลการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด.....	92
4.5.4 ผลการศึกษาขนาดแรงดันที่ให้แก่ระบบ.....	93
4.5.5 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไฮดราไซคลิน.....	94
4.5.6 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ.....	95
4.5.7 ผลการศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบ.....	96
4.5.7.1 สภาวะไม่ให้แสง.....	96
4.5.7.2 สภาวะให้แสง.....	96
4.5.7.3 สภาวะให้แรงดันสะท้อน.....	96
4.5.8 ผลการศึกษาแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light).....	97
4.5.9 ผลการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า.....	97
4.6 ผลการศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮดราไซคลิน.....	99
4.6.1 ผลการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินด้วยเซลล์ต้นแบบ.....	100
4.6.2 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นที่ลดลงของเตตราไฮดราไซคลิน.....	100
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	102
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	102
บรรณานุกรม.....	104

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	111
ประวัติผู้เขียน.....	123



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี.....	44
ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์.....	45
ตารางที่ 3.3 การศึกษาคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้า.....	50
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) และ เทคนิค Dip coating.....	62
ตารางที่ 5.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO ด้วยเทคนิค CVD.....	102



สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1 แสดงกลไกการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริกและ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	26
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของเตตราไซคลิน.....	28
ภาพที่ 2.2 กระบวนการรีเวอร์ส ออสโมซิส (Reverse Osmosis).....	31
ภาพที่ 2.3 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process).....	32
ภาพที่ 2.4 กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process).....	34
ภาพที่ 2.5 กระบวนการเพียโซอิเล็กทริก/โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์ ในน้ำ.....	36
ภาพที่ 2.6 ปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์.....	37
ภาพที่ 2.7 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง.....	38
ภาพที่ 2.8 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ.....	39
ภาพที่ 2.9 แสดงการเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเร่งการส่งผ่านช่องว่าง (h^+).....	40
ภาพที่ 2.10 แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ.....	41
ภาพที่ 2.11 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเคลือบ.....	42
ภาพที่ 2.12 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีไอโอดีเซชัน.....	42
ภาพที่ 2.13 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า.....	43
ภาพที่ 3.1 การตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบ.....	47
ภาพที่ 3.2 การตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคการตรึงด้วย เคมีไฟฟ้าแบบ Cyclic Voltammetry deposition (CVD).....	48
ภาพที่ 3.3 การจัดอุปกรณ์เพื่อศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า.....	49
ภาพที่ 3.4 แสดงการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu ₂ O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคการตรึง ด้วยเคมีไฟฟ้าแบบ Electrodeposition.....	53

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.1 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค Dip coating (c) ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD..	59
ภาพที่ 4.2 แสดง Amperograms ของชั่วไฟฟ้า (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียม ด้วยเทคนิค Dip coating (c) ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD.....	60
ภาพที่ 4.3 แสดง Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD จาก (a) การให้แสงยูวี (UV light) (b) การให้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light).....	61
ภาพที่ 4.4 แสดง Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่อัตราในการสแกน (b) 10 mV/s (c) 25 mV/s (d) 50 mV/s (e) 100 mV/s และ (f) 200 mV/s.....	63
ภาพที่ 4.5 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายตั้งต้นที่จำนวนรอบในการสแกน (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) 10 cycles (c) 20 cycles และ (d) 30 cycles.....	64
ภาพที่ 4.6 ลักษณะทางสัญญาณวิทยาด้านข้าง (a) 10 cycles (b) 20 cycles และ (c) 30 cycles.....	64
ภาพที่ 4.7 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายตั้งต้นที่ความเข้มข้น (b) 0.05 M (c) 0.075 M และ (d) 0.1 M.....	65
ภาพที่ 4.8 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (b) ก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิในการเผาชั่วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ที่ (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, และ (f) 500 °C.....	66

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.9 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (b) ก่อนเผา และหลังเผา ที่อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, และ (f) 500 °C.....	67
ภาพที่ 4.10 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (b) ก่อนเผา และหลังเผา ที่อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, และ (f) 500 °C.....	68
ภาพที่ 4.11 ภาพ SEM ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (a) ก่อนเผา และหลังเผา ที่อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (b) 300 °C (c) 350 °C และ (d) 500 °C.....	69
ภาพที่ 4.12 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C และ (e) 80 °C	70
ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C และ (e) 80 °C.....	71
ภาพที่ 4.14 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยกลไกที่แตกต่างกันโดยใช้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วย เทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย.....	72
ภาพที่ 4.15 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อัตราในการสแกนที่แตกต่างกันที่ (b) 25 mV/s, (c) 50 mV/s, (d) 100 mV/s, และ (e) 200 mV/s.....	73

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.16 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบ คนสารละลายที่จำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกัน (b) 1 cycle, (c) 5 cycles, (d) 10 cycles, และ (e) 20 cycles.....	74
ภาพที่ 4.17 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่จำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า แตกต่างกันที่ (b) 1 cycle, (c) 5 cycles, (d) 10 cycles, และ (e) 20 cycles.....	75
ภาพที่ 4.18 ลักษณะสัญญาณวิทยาต้านข้างของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO เตรียมได้จากการศึกษา จำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ (a) 1 cycle, (b) 5 cycles, (c) 10 cycles, และ (d) 20 cycles.....	76
ภาพที่ 4.19 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่ความเข้มข้นสารละลายตั้งต้นแตกต่างกันที่ (b) 0.025 M, (c) 0.05 M, (d) 0.075 M, (e) 0.1 M, และ (f) 0.125 M.....	77
ภาพที่ 4.20 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกันที่ (b) อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C (d) 60 °C และ (e) 80 °C.....	78
ภาพที่ 4.21 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่ แตกต่างกันที่ (b) อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C, และ (e) 80 °C.....	79
ภาพที่ 4.22 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียม ด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่ แตกต่างกันที่ (b) อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C, และ (e) 80 °C.....	80

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.23 กราฟความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (Full width at half maximum-FWHM) ของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่ระนาบ (101) ที่สภาวะอุณหภูมิสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 40, 60, และ 80 °C.....	81
ภาพที่ 4.24 แสดงภาพ SEM ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 °C, (c) 60 °C, และ (d) 80 °C.....	82
ภาพที่ 4.25 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลาย หลังเผาที่อุณหภูมิการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (b) ก่อนเผา (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 350 °C (f) 400 °C และ (g) 500 °C.....	83
ภาพที่ 4.26 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลาย หลังเผาที่อุณหภูมิการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (b) ก่อนเผา (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 350 °C (f) 400 °C และ (g) 500 °C.....	84
ภาพที่ 4.27 ภาพ SEM ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลาย ที่อุณหภูมิการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (a) ก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิ (b) 200 °C (c) 350 °C และ (d) 500 °C.....	85
ภาพที่ 4.28 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (b) ก่อนเผา (c) 200 °C (d) 350 °C และ (e) 500 °C.....	86
ภาพที่ 4.29 XPS spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่สภาวะที่ดีที่สุด (a) Sn 3d (b) Zn 2p และ (c) O 1s.....	87
ภาพที่ 4.30 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลาย ตั้งต้นในการกำจัดเตตราไฮดรอลีนด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC).....	88

สารบัญญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.31 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบคนสารละลาย ตั้งต้นในการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (PEC).....	88
ภาพที่ 4.32 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลาย ตั้งต้นในการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ร่วมด้วย เทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT).....	89
ภาพที่ 4.33 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบคนสารละลาย ตั้งต้นในการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ร่วมด้วย เทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT).....	90
ภาพที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินที่ค่าความเข้มแสงต่างๆ.....	91
ภาพที่ 4.35 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินที่ค่า pH ต่างๆ.....	92
ภาพที่ 4.36 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินที่มีขั้วไฟฟ้าแคโทด ที่แตกต่างกัน.....	93
ภาพที่ 4.37 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินที่ขนาดแรงสั่นต่างๆ.....	93
ภาพที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินภายใต้กลไกที่แตกต่างกัน....	94
ภาพที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ.....	95
ภาพที่ 4.40 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินที่พารามิเตอร์ที่ควบคุม ให้แก่ระบบ.....	96
ภาพที่ 4.41 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลินในการฉายแสงอัลตรา ไวโอเล็ต (UV light) และ แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light).....	97
ภาพที่ 4.42 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลิน (%Degradation) ที่มีความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน.....	98
ภาพที่ 4.43 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮดราไซคลิน (%Degradation) ที่มีขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน.....	99
ภาพที่ 4.44 แสดงเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮดราไซคลิน.....	99

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 4.45 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลีนของเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (PEC) และ เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ทำงานร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT).....	100
ภาพที่ 4.46 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นก่อนและหลังกำจัดเตตราไซคลีนด้วยเครื่อง HPLC.....	101
ภาพที่ 4.47 แผนภูมิแท่งแสดงร้อยละก่อนและหลังการกำจัดเตตราไซคลีน.....	101



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันงานวิจัยด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมกำลังได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างต่อเนื่อง เพื่อหาแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดมลภาวะต่างๆ โดยการใช้พลังงานทางเลือกที่เหมาะสม โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหามลภาวะทางน้ำซึ่งเป็นปัญหาหลักที่ควรมีมาตรการหรือวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการบำบัด เนื่องจากมีการปล่อยของเสียในรูปแบบต่างๆลงสู่แหล่งน้ำ ทั้งที่ของเสียทั่วไปซึ่งจะมีผลต่อปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำโดยตรงและที่ความเป็นพิษ ซึ่งถือว่าเป็นของเสียอันตรายที่ต้องมีการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำของเสียประเภทหนึ่งที่น่าสนใจในการบำบัดเป็นพิเศษคือของเสียประเภทที่มียาปฏิชีวนะปนเปื้อนอยู่เพราะนอกจากจะเป็นพิษแล้ว ยังสามารถทำให้เกิดผลข้างเคียงในการกลายพันธุ์ของเชื้อโรคต่างๆ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพอย่างมาก เมื่อเชื้อโรคที่มีความต้านทานสูงกลับมาสู่สัตว์และมนุษย์อีกครั้ง เตตราไซคลินเป็นหนึ่งในยาปฏิชีวนะที่ใช้กันแพร่หลาย ในการรักษาการติดเชื้อแบคทีเรียในระบบทางเดินหายใจ เช่น หลอดลมอักเสบ และโรค/ภาวะติดเชื้ออื่นๆ เนื่องจากเตตราไซคลินมีการดูดซึมที่ไม่ดีจึงถูกขับออกมาในรูปแบบของอุจจาระและปัสสาวะ และนอกจากนี้ภาชนะหรืออุปกรณ์ที่ใช้ยังเป็นอีกช่องทางหนึ่งที่ทำให้เกิดการปนเปื้อนของเตตราไซคลินสู่สิ่งแวดล้อม ผลกระทบที่เป็นอันตรายที่สุดในสิ่งแวดล้อมคือการพัฒนาสายพันธุ์แบคทีเรียหลายสายพันธุ์ซึ่งไม่สามารถรักษาได้ด้วยยาที่รู้จักกันในปัจจุบัน ดังนั้นการพัฒนาวิธีการบำบัดน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพสำหรับกำจัดเตตราไซคลินก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยปกติวิธีการบำบัดน้ำโดยวิธีที่ใช้สารเคมีวิธีทางชีวภาพ และการดูดซับ แบบเดิม ยังไม่สามารถกำจัดยาปฏิชีวนะได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งจากรายงานการวิจัยในช่วงที่ผ่านมาการพัฒนาวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ทำงานภายใต้การเร่งด้วยแสง หรือโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic ; PC) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพราะเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสามารถกำจัดสารอินทรีย์ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการตรึงสารกึ่งตัวนำไวบนขั้วไฟฟ้าเพื่อให้ทำงานภายใต้การเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าหรือเรียกว่า โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคดังกล่าวยังต้องมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการประยุกต์ใช้กับงานด้านต่างๆอย่างเหมาะสม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมี

วัตถุประสงค์หลักคือเน้นการเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดเตตราไฮคลีนในน้ำเสียโดยอาศัยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ด้วยการเพิ่มสมบัติด้านเพียโซอิเล็กทริกภายใต้การเร่งเชิงกล โดยมีสมมุติฐานงานวิจัยว่าการเพิ่มสมบัติด้านเพียโซอิเล็กทริกจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทั้งด้านการแยกประจุและการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำที่จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในการกำจัดสารเตตราไฮคลีน และสามารถใช้เป็นแนวทางในการกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำต่างๆต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนาระบบเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ในสารละลายน้ำ

1.2.2 เพื่อศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเทคนิคร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

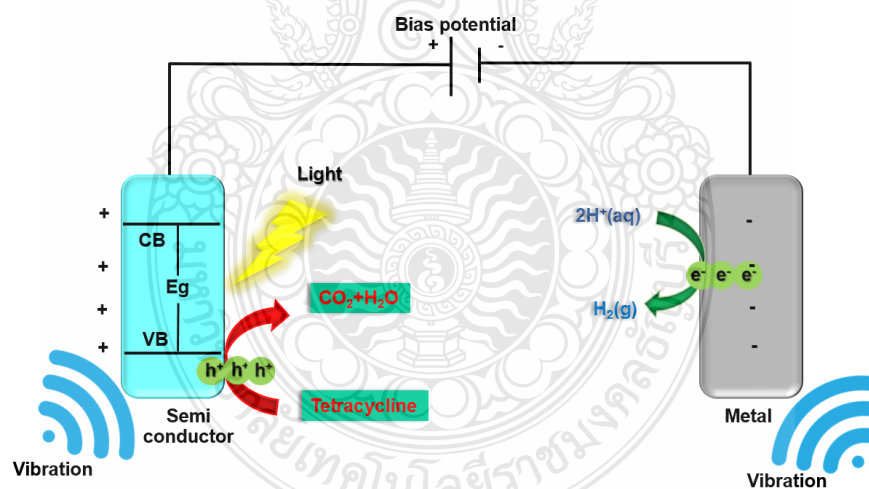
1.3.1 ศึกษาและพัฒนาระบบเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดสารกึ่งตัวนำ ZnO เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ในสารละลายน้ำด้วยเทคนิคทางกายภาพ และ ทางเคมี

1.3.2 ศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าหาสภาวะที่เหมาะสมและออกแบบชุดต้นแบบสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเทคนิคร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

กระบวนการเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric; PZT) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำด้วยการให้แรงกระทำด้วยการสั่น โดยเมื่อได้รับแรงกล (Mechanical force) จะให้แรงดันไฟฟ้า (Voltage) ที่เรียกว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) สมบัติเพียโซอิเล็กทริก จะเกิดขึ้นในวัสดุที่มีสภาพเป็นขั้วทางไฟฟ้าเท่านั้นทำให้เกิดอิเล็กทริกไดโพลโมเมนต์ (Electric dipole moment) ซึ่งจะทำให้แถบวาเลนซ์จะมีประจุเป็นบวกและมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ ทำให้เกิดกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ (Organic decomposition process) ได้เป็นอย่างดีที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ส่วนประจุลบที่เกิดขึ้นที่แถบการนำจะไหลจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด

เป็นลำดับต่อไป และเมื่อนำหลักการดังกล่าวมาทำงานร่วมกับกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำด้วยแสง ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) และจะเกิดช่องว่าง (hole; h^+) ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่แถบวาเลนซ์ ประจุบวกดังกล่าว จะมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้เช่นกันและที่สำคัญ คือ เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบเข้าไปจะช่วยให้พลังงานการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี เราเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการเร่งทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เกิดประสิทธิภาพสูงในกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ (Organic decomposition process) ได้เป็นอย่างดีที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด จากกระบวนการเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) และกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) จะทำให้ที่แถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำมีประจุบวกมากยิ่งขึ้น ฉะนั้นจะทำให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ จากกระบวนการดังกล่าว เมื่อเกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด อิเล็กตรอนที่มีประจุลบก็จะไหลไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดทำให้เกิดการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังแสดงสมมุติฐานการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองในภาพที่ 1



ภาพที่ 1.1 กลไกการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

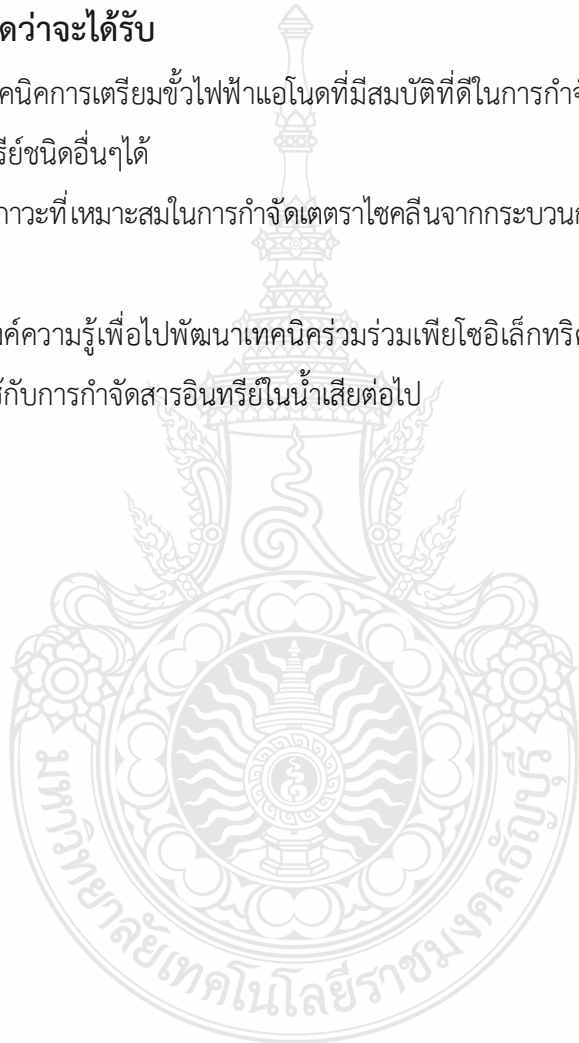
ดังนั้นระบบดังกล่าวนี้จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นอย่างดีในการกำจัดสารอินทรีย์ โดยเฉพาะยาปฏิชีวนะเตตราไซคลินที่เป็นสารอินทรีย์อันตรายที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่น่าสนใจที่สามารถใช้ทรัพยากรที่มีอยู่ในธรรมชาติคือแสงอาทิตย์เพื่อนำมากำจัดสารมลพิษในน้ำ จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจอย่างยิ่ง ในการพัฒนางานวิจัยด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมในอนาคตต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้เทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดที่มีสมบัติที่ดีในการกำจัดเตตราไซคลินและสามารถประยุกต์ใช้กับสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆได้

1.5.2 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลินจากกระบวนการร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.5.3 ต้องค้ความรู้เพื่อไปพัฒนาเทคนิคร่วมร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียต่อไป

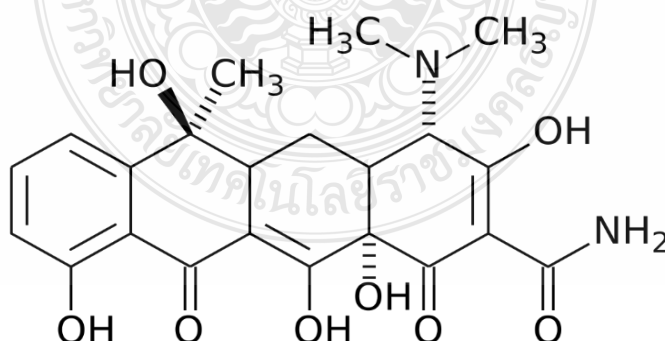


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เตตราไซคลิน (Tetracycline)

“เตตรา (tetra-)” แปลว่า สี่ ส่วน “ไซคลิน (-cycline)” แปลว่า วงโครงสร้างโมเลกุลของสารดังกล่าวนี้ มีลักษณะเป็นวงหกเหลี่ยมเรียงติดกัน 4 วง ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ได้รับการค้นพบครั้งแรกในปี 1945 ปีเดียวกับที่สงครามโลกครั้งที่ 2 สิ้นสุดลง สกัดจากแบคทีเรียกลุ่มสเตรปโตมัยซิส (Streptomyces) ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกาคัดแยกมาจากตัวอย่างดินจำนวนมาก จนกระทั่งพบว่าแบคทีเรียกลุ่มนี้สามารถยับยั้งเชื้อก่อโรคบนจานทดลองได้ทุกชนิดที่ใช้ทดสอบ รวมถึงเชื้อใช้รากสาตใหญ่ (scrub typhus) และเชื้อกลุ่มริกเก็ตเซีย (rickettsia) ซึ่งเตตราไซคลินถูกผลิตขึ้นเพื่อใช้รักษาโรคในผู้ป่วยที่มีการติดเชื้อแบคทีเรียและมีการใช้ยาตัวนี้ยาวนานเกือบ 70 ปี ในอดีตถูกนำไปใช้รักษาอหิวาตกโรค วงการแพทย์ยังนำยานี้มาใช้รักษาสิว หลอดลมอักเสบ กามโรค เช่น ชิฟิลิส เตตราไซคลินยังใช้เป็นทางเลือกสำหรับผู้ที่แพ้ยากลุ่มเพนิซิลลิน ทั้งนี้ รูปแบบของยาที่มีวางขายตามร้านขายยาและในสถานพยาบาล เช่น ยาซีผึ้ง ยาเม็ด ยาแคปซูล รูปแบบที่นิยมใช้กันคือ ชนิดแคปซูล ใช้กินมีสูตรหลายแบบ เช่น เตตราไซคลิน ไฮโดรคลอไรด์ เตตราไซคลิน ฟอสเฟตคอมเพล็กซ์ ออกซีเตตราไซคลิน ออกซีเตตราไซคลินไฮโดรคลอไรด์ เป็นต้น เตตราไซคลินได้รับการขึ้นทะเบียนยาในปี ค.ศ. 1953 และวางจำหน่ายในท้องตลาดในปีค.ศ. 1978 ยาเตตราไซคลิน เป็นยาที่อยู่ในบัญชียาหลักขององค์การอนามัยโลก ปัจจุบันมีจำหน่ายในรูปแบบยาสามัญ



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของเตตราไซคลิน

ที่มา : <https://th.wikipedia.org/wiki/เตตราไซคลิน>

2.1.1 กลุ่มยาปฏิชีวนะเตตราไซคลินแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม

2.1.1.1 เตตราไซคลินจากธรรมชาติ ได้แก่ คลอเตตราไซคลิน คลอร์เตตราไซคลิน อ็อกซีเตตราไซคลิน

2.1.1.2 เตตราไซคลินกึ่งสังเคราะห์ ได้แก่ เตตราไซคลิน ด็อกซีไซคลิน เมนทรามายซิน ไมโนไซคลิน

2.1.1.3 แบ่งตามระยะเวลาการออกฤทธิ์

- 1) หมดฤทธิ์เร็ว ได้แก่ เตตราไซคลิน อ็อกซีไซคลิน คลอเตตราไซคลิน
- 2) ระยะเวลาปานกลาง ได้แก่ เมธาไซคลิน
- 3) ออกฤทธิ์นาน ได้แก่ ด็อกซีไซคลิน ไมโนไซคลิน

2.1.2 การดูดซึมและการกระจายของตัวยาเตตราไซคลินในร่างกาย

เตตราไซคลินชนิดกินดูดซึมได้บางส่วนที่กระเพาะอาหารและลำไส้เล็ก การดูดซึมขณะท้องว่างจะดีกว่าเวลาที่มีอาหารอยู่ปนกันในกระเพาะอาหารหรือลำไส้ นั่นคือถ้ากินเวลาท้องว่างยาจะเข้าสู่ร่างกายได้มากกว่าถ้ากินพร้อมอาหารหรือหลังอาหาร ยาลดกรดในกระเพาะอาหาร ยาบำรุงเลือด วิตามินพวกแคลเซียมและนมจะขัดขวางการดูดซึมของยาเตตราไซคลิน ดังนั้นถ้าต้องกินเตตราไซคลิน ควรเว้นระยะห่างจากยาเหล่านี้หรือนานประมาณ 1 ชั่วโมงเป็นอย่างน้อย เมื่อเตตราไซคลินเข้าสู่ร่างกายแล้ว มันสามารถแทรกซึมเข้าสู่เนื้อเยื่อต่างๆ แพบทุกส่วนของร่างกายได้ดี ยกเว้นน้ำหล่อสมองและไขสันหลัง ยาี้ผ่านรกไปสู่ทารกในครรภ์ได้และปะปนออกมาในน้ำนมแม่ด้วยเช่นกัน

2.1.3 กลไกการออกฤทธิ์

กลไกการออกฤทธิ์ ของยา คือ เตตราไซคลินเป็นยายับยั้งแบคทีเรียในกลุ่มเตตราไซคลิน ออกฤทธิ์ควบคุมการเจริญของแบคทีเรียโดยเข้าจับกับไรโบโซมชนิดย่อย 30S แบบผันกลับได้ เป็นผลให้เกิดการยับยั้งการสังเคราะห์โปรตีนและหยุดการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย เตตราไซคลินเป็นยาที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อกว้าง ประกอบด้วยเชื้อกลุ่ม *Chlamydiaceae*, *Mycoplasma spp.*, *Rickettsia spp.*, *spirochetes* แบคทีเรียทั้งกลุ่มที่ใช้และไม่ใช้ออกซิเจน ทั้งกลุ่มแกรมบวกและแกรมลบรวมไปถึงฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อโปรโตซัวบางชนิด

2.1.4 ผลข้างเคียงของเตตราไซคลีน

2.1.4.1 อาการระคายคั่ง

ในราว 1 ใน 10 ของคนที่เคยกินยาชนิดนี้มักเกิดอาการมวนท้อง พะอืดพะอม คลื่นไส้ หรือบางรายถึงกับอาเจียนท้องเดินยังกินตอนท้องว่างยังมีอาการมาก

2.1.4.2 กระจกและฟันหมองคล้ำ

เด็กตั้งแต่ช่วงยังอยู่ในครรภ์ จะทำให้เกิดความผิดปกติของกระจกและฟัน กล่าวคือ กระจกและฟันจะหมองคล้ำ การเจริญเติบโตอาจผิดปกติ ฟันผุง่าย จะรุนแรงเพียงใดขึ้นอยู่กับว่าได้รับยามากน้อยแค่ไหน นานแค่ไหน เพราะฉะนั้นหญิงมีครรภ์ หญิงในระยะให้นมบุตรและเด็กวัยต่ำกว่า 8 ปี ไม่ควรใช้ยา

2.1.4.3 พิษต่อไต

1) กลุ่มอาการแพนโคนิ เกิดจากการได้รับยาเตตราไซคลีนที่หมดอายุ (สังเกตได้จากผงที่ปกติสีเหลืองอ่อน เปลี่ยนเป็นสีเหลืองคล้ำหรือสีน้ำตาล) กลุ่มอาการนี้ประกอบด้วย ภาวะที่มีสารโปรตีน น้ำตาล กรดอะมิโน และฟอสฟอรัสรั่วออกมาในปัสสาวะมากผิดปกติ มีอาการอ่อนเพลีย มีภาวะเลือดเป็นกรด หายใจหอบ

2) โรคเบาจืด มีอาการปัสสาวะมากผิดปกติ ความถ่วงจำเพาะของปัสสาวะน้อยกว่าปกติ เกิดจากการได้ยาดีเมธิลคอล เตตราไซคลีน เมื่อหยุดยาอาการจะหายได้เอง

2.1.4.4 ปฏิกริยาที่ผิวหนัง

- 1) ผื่นลมพิษ ผื่นดำเป็นวงกลมเฉพาะที่
- 2) ภาวะภูมิไวเกินต่อแสงแดด ปรากฏอาการที่ผิวหนังบริเวณที่ถูกแสงแดด หรือมีรอยไหม้เกรียม

2.1.5 ผลกระทบเมื่อเตตราไซคลีนปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม

ในทศวรรษที่ผ่านมาการใช้ยาปฏิชีวนะเตตราไซคลีนแพร่หลายมากในการป้องกันและรักษาโรคติดเชื้อแบคทีเรียในสัตว์แพทย์และในมนุษย์ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนด้วยสารดังกล่าวเพิ่มมากขึ้น ในแต่ละปีเตตราไซคลีนถูกผลิตทั่วโลกหลายพันตัน ส่วนใหญ่น้ำเสียจากโรงพยาบาลและโรงงานเภสัชกรรมมักปล่อยลงสู่แหล่งน้ำและสะสมในสภาพแวดล้อมซึ่งเป็นแหล่งปนเปื้อนโดยตรงเป็นผลให้สะสมตกค้างทำให้เกิดปัญหาทางระบบนิเวศและสิ่งแวดล้อม เช่น มลพิษทางน้ำและสิ่งแวดล้อม การ

เพิ่มขึ้นของความต้านทานต่อเชื้อแบคทีเรียหรือเรียกว่าภาวะการดื้อยา และส่งผลต่อการแลกเปลี่ยนพันธุกรรม ดังนั้นต้องมีวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไซคลีนก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม

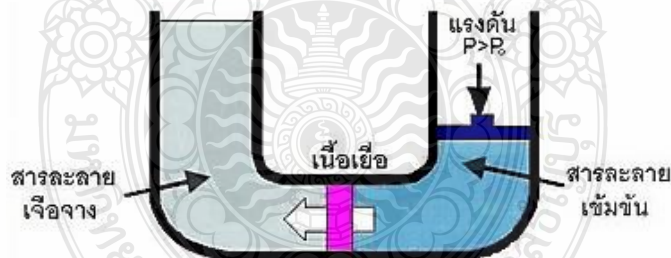
2.2 การกำจัดเตตราไซคลีน

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาเทคนิคการกำจัดเตตราไซคลีน มีหลากหลายวิธีที่นิยมกัน ดังต่อไปนี้

2.2.1 กระบวนการบำบัดทางด้านฟิสิกส์ (Physical treatment)

2.2.1.1 กระบวนการเมมเบรน (Membrane Process) เป็นกระบวนการต่างๆ ที่อาศัยเยื่อเมมเบรน (Selective Semipermeable) ในการแยกเตตราไซคลีนออกจากน้ำหรือของเหลว [1], [2], [3], [4] โดยกระบวนการเมมเบรนที่นิยมใช้กันแพร่หลายมีดังนี้

1) รีเวอร์ส ออสโมซิส (Reverse Osmosis, RO) เป็นกระบวนการที่น้ำจากสารละลายที่มีความเข้มข้นซึมผ่านเยื่อ (Membrane) ไปยังสารละลายเจือจาง ซึ่งเป็นกระบวนการผันธรรมชาติ ทำได้โดยการเพิ่มแรงดันด้านสารละลายเข้มข้น จนกระทั่งน้ำซึมย้อนไปด้านสารละลายเจือจาง แสดงดังภาพที่ 2.2



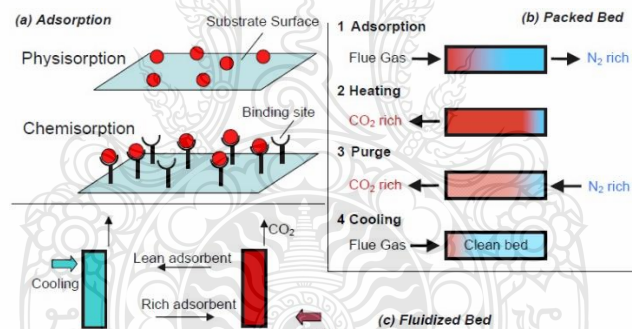
ภาพที่ 2.2 กระบวนการรีเวอร์ส ออสโมซิส (Reverse Osmosis)

ที่มา:http://www.neutron.rmutphysics.com/news/index.php?option=com_content&task=view&id=1057

2) อิเล็กโทรไดอะไลซิส (Electrodialysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดการแยกสารเจือปนที่แตกตัวเป็นไอออนได้ออกจากน้ำ แต่ไม่สามารถแยกสารอินทรีย์ได้

3) อัลตราฟิลเทรชัน (Ultrafiltration) เป็นกระบวนการที่คล้ายกับรีเวอร์สออสโมซิส คือการใช้แรงดันให้ของเหลวเคลื่อนที่ผ่านเยื่อบาง แต่แตกต่างกันที่การใช้แรงดันที่ต่ำกว่า และใช้กรองอนุภาคขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ดี

2.2.1.2 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสารหรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใด ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent) [5], [6], [7], [8] แสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะ เรียกว่า การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)

1) การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล และสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้านี้ โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2) การดูดซับทางเคมี การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีมีข้อแตกต่างกันหลายอย่าง สำหรับข้อจำกัดของกระบวนการเมมเบรนและกระบวนการดูดซับ คือ วิธีการดังกล่าวไม่สามารถทำลายสารมลพิษเพียงแต่เป็นการถ่ายโอนสารมลพิษจากกระยะหนึ่งไปสู่อีกกระยะหนึ่ง

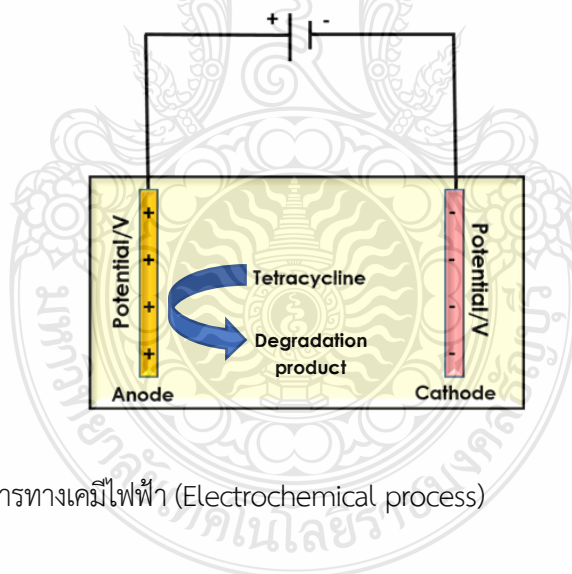
2.2.2 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation processes)

กระบวนการนี้เป็นการผลิตอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radical, OH[•]) ในน้ำซึ่งเป็นสารออกซิเดนต์ที่มีประสิทธิภาพมากสามารถออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ได้หลายชนิดที่มีพันธะคู่และพันธะเดี่ยว อนุมูลไฮดรอกซิลเกิดจากสารออกซิไดซ์ เช่น โอโซน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมักใช้ร่วมกับ รังสียูวี หรือ สารกึ่งตัวนำ/โลหะ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงนั้นมีหลากหลาย ดังนี้

2.2.2.1 กระบวนการโฟโตเคมี (Photochemical process) การใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตในการย่อยสลายยาปฏิชีวนะเตตราไซคลินเป็นหนึ่งในแนวทางที่ถูกใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากเตตราไซคลินมีความไวต่อการฉายรังสี กระบวนการโฟโตไลซิส (photolysis) เป็นกระบวนการที่ง่าย สะอาด ราคาไม่แพง โดยจะใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตโดยตรงในการย่อยสลายเตตราไซคลิน รังสีอัลตราไวโอเล็ตจะถูกดูด

ซึ่งโดยโมเลกุลของ H_2O ซึ่งจะสร้างสายพันธุ์ออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพ เช่น อนุมูลไฮดรอกซิล (OH^\bullet) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) แต่ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตไลซิสในการบำบัดน้ำเสียก็ยังคงได้รับผลกระทบจากหลายปัจจัย เช่น สเปกตรัมการดูดซึมของสารเป้าหมาย ชนิดของเมทริกซ์ ความเข้มของรังสี และค่าใช้จ่ายด้านพลังงานไฟฟ้ายังเป็นปัจจัยที่จำกัด สำหรับการในระบบอัลตราไวโอเล็ตในการบำบัดน้ำเสีย [9], [10], [11], [12]

2.2.2.2 กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process) เป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในด้านสิ่งแวดล้อม เป็นเทคนิคที่สะอาด ยืดหยุ่น และมีประสิทธิภาพสำหรับการบำบัดน้ำและน้ำเสีย เมื่อเทียบกับการเกิดออกซิเดชันทางเคมีกระบวนการนี้ไม่มีการเติมสารเคมีลงในกระบวนการย่อยสลายด้วยเคมีไฟฟ้า ในกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีไฟฟ้าสารมลพิษจะถูกกำจัดด้วยวิธี anodic oxidation ซึ่งเป็นสารก่อมลพิษที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวขั้วบวกและถูกทำลายจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน แสดงดังภาพที่ 2.4 กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าดูเหมือนจะเหมาะสำหรับการบำบัดน้ำเสียแม้ว่าจะมีประสิทธิภาพสูงแต่การใช้กระบวนการนี้ยังคงใช้เวลายาวนานและมีต้นทุนที่สูงมาก [13], [14], [15], [16]



ภาพที่ 2.4 กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical process)

2.2.2.3 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process) เป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย สะอาด ราคาไม่แพง ซึ่งจะอาศัยการใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง สารกึ่งตัวนำจะมีพลังงานแถบ หรือ band gap energy เมื่อได้รับพลังงานแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่มากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานแถบนั้นจะทำให้อิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบวาเลนซ์ (Valent band ; VB) จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (conduction band ; CB) เกิดช่องว่างหรือโฮล (hole ; h^+) ที่มีประจุบวกที่ชั้นวาเลนซ์

ซึ่งจะผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโฮล (hole ; h^+) ซึ่งมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงและไปออกซิไดซ์เตตราไฮดรอลินได้ [17], [18], [19], [20] แต่กระบวนการนี้ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการเกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล (recombination effect) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลงและอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายลงสู่แหล่งน้ำเสียทำให้การเก็บตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ค่อนข้างยาก

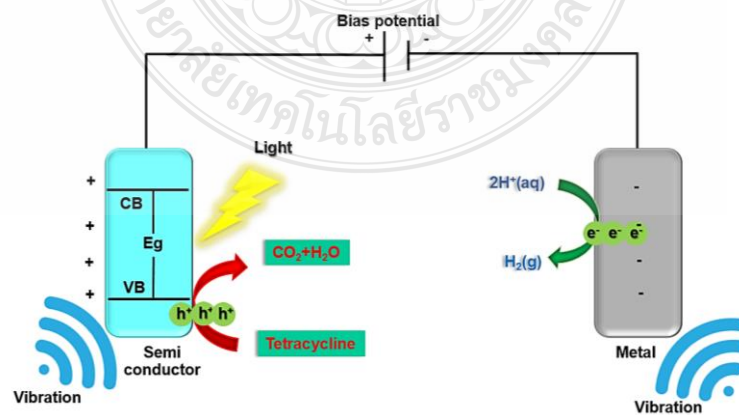
2.2.2.4 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic process) เป็นการปรับปรุงกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการรวมตัวเร่งปฏิกิริยากับกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีไฟฟ้าที่มีชื่อเรียกว่า กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic) กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยตรึงสารกึ่งตัวนำที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกให้แก่ขั้วไฟฟ้าแอโนด เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับการกระตุ้นจากพลังงานแสงที่ตามองเห็นเมื่อได้รับพลังงานมากกว่าค่าแถบพลังงาน (Band gap energy ; E_g) อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำ (conduction band ; CB) ทำให้เกิดช่องว่าง (hole ; h^+) ที่แถบวาเลนซ์ (Valent band ; VB) ซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดซ์เตตราไฮดรอลินได้อย่างมีประสิทธิภาพและป้องกันการเกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล (Recombination effect) เพราะเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กตรอนจะถูกเหวี่ยงนำไปที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงไม่กลับมารวมกับโฮลและกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกยังสามารถกำจัดเตตราไฮดรอลินได้ในขั้นตอนเดียว ซึ่งเทคนิคนี้ถือว่าเป็นวิธีที่ง่ายและประหยัดค่าใช้จ่ายในการกำจัดเตตราไฮดรอลินในน้ำเสียที่สำคัญไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [21], [22], [23], [24]

แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไฮดรอลินเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุดโดยได้นำอีกหนึ่งกระบวนการเข้ามาร่วม คือ กระบวนการเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ซึ่งเรียกกระบวนการรวมนี้ว่า กระบวนการเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Piezoelectric-Photoelectrocatalytic)

2.3 เทคนิคเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

เป็นกระบวนการที่อาศัยการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบคือสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติพิเศษ เมื่อสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าได้รับพลังงานกลโดยการสั่นสะเทือนจะให้แรงดันไฟฟ้า (Voltage) ที่เรียกว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) สมบัติ

เพียโซอิเล็กทริก จะเกิดขึ้นในวัสดุที่มีสภาพเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเท่านั้นทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์ (Electric dipole moment) ซึ่งแถบวาเลนซ์จะมีประจุเป็นบวกมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์ สารอินทรีย์ทำให้เกิดกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ได้ดี และเมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสง ในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valance band ; VB) เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำ (Conduction band ; CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (Hole; h^+) ที่แถบวาเลนซ์ และเมื่อมีการให้ศักย์ที่เหมาะสมเข้าไป ทำให้เกิดการส่งผ่านประจุของอิเล็กตรอนและช่องว่าง ได้ดีมากขึ้นและจากการนำทั้งสองกระบวนการมารวมกันทำให้ได้ช่องว่างหรือโฮล (hole, h^+) ที่มีประจุบวกจะมากยิ่งขึ้นทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้มีประสิทธิภาพสูง ในขณะเดียวกันอิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำจะมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ด้วยหลักการดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้เทคนิคเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นยาปฏิชีวนะเตตราไซคลินได้ดังนี้คือ เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยการสั่นสะเทือนและแสงที่มีพลังงานมากพอ ทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำ ทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวกที่แถบวาเลนซ์เป็นจำนวนมาก เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุได้ดี โดยช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (h^+) จะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารที่อยู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดี และที่ฝั่งขั้วแคโทดจะมีอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมากไฮโดรเจนไอออนก็จะเข้ามาจับอิเล็กตรอนและถูกรีดิวซ์กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน สิ่งสำคัญที่สุดของเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก คือ การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะการสั่นสะเทือนการเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ดังนั้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำจึงเป็นหัวใจสำคัญในการทำให้เทคนิคดังกล่าวมีประสิทธิภาพมากขึ้นตามที่ต้องการ [25], [26], [27], [28]



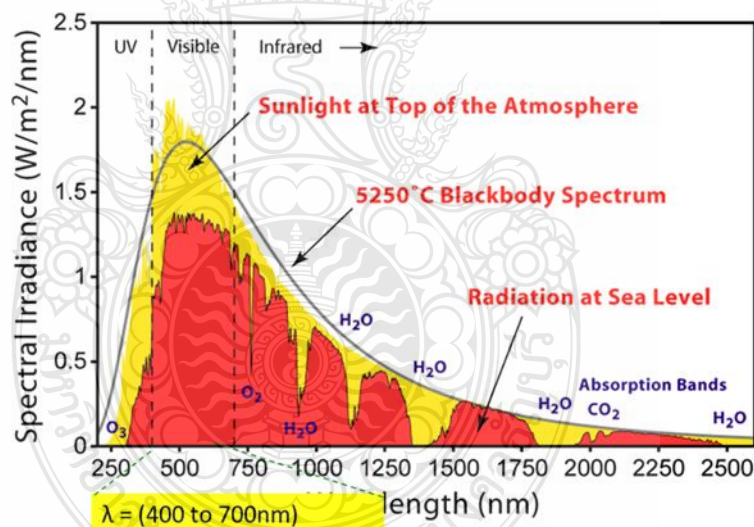
ภาพที่ 2.5 กระบวนการเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ

2.4 การพัฒนาข้าวไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ

สำหรับการพัฒนาข้าวไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อให้เพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการเพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกนั้น มีอยู่ด้วยกันหลากหลายวิธี ดังต่อไปนี้

2.4.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง

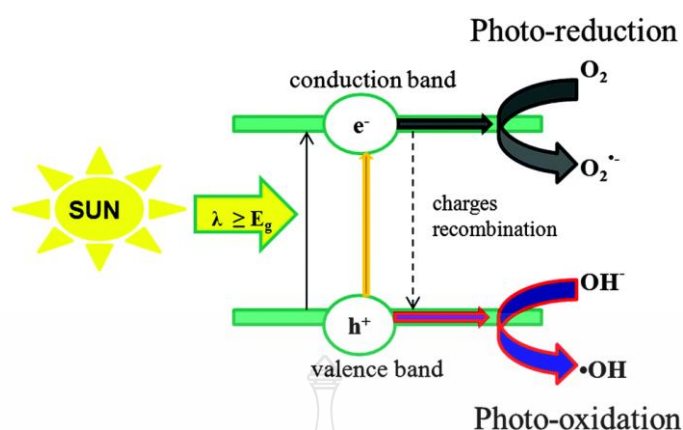
แสงอาทิตย์ซึ่งเป็นแสงธรรมชาติที่พบมากที่สุด ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ส่วนตามช่วงความยาวคลื่นแสง ได้แก่ แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet; UV) แสงช่วงที่ตามองเห็น (visible light) แสงอินฟราเรด (Infra-red; IR) ดังแสดงภาพที่ 2.6 แสงที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400 -700 nm (visible light) มีปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับช่วงแสงอื่นๆ เช่น แสงช่วงอัลตราไวโอเล็ต (200-400 nm) และ อินฟราเรด (>700 nm) ดังนั้นเพื่อให้กระบวนการกระตุ้นด้วยแสงมีประสิทธิภาพมากที่สุด การเลือกใช้สารกึ่งตัวนำจึงมีความสำคัญเพราะสารกึ่งตัวนำต้องสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้



ภาพที่ 2.6 ปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์

ที่มา: <https://www.quora.com>

โดยสามารถพิจารณาความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำได้จากค่าพลังงานแถบ (Band gap energy ; E_g) ซึ่งค่าพลังงานแถบเป็นช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของแถบวาเลนซ์ (Valence band) กับแถบการนำ (Conduction band) ของสารกึ่งตัวนำดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง

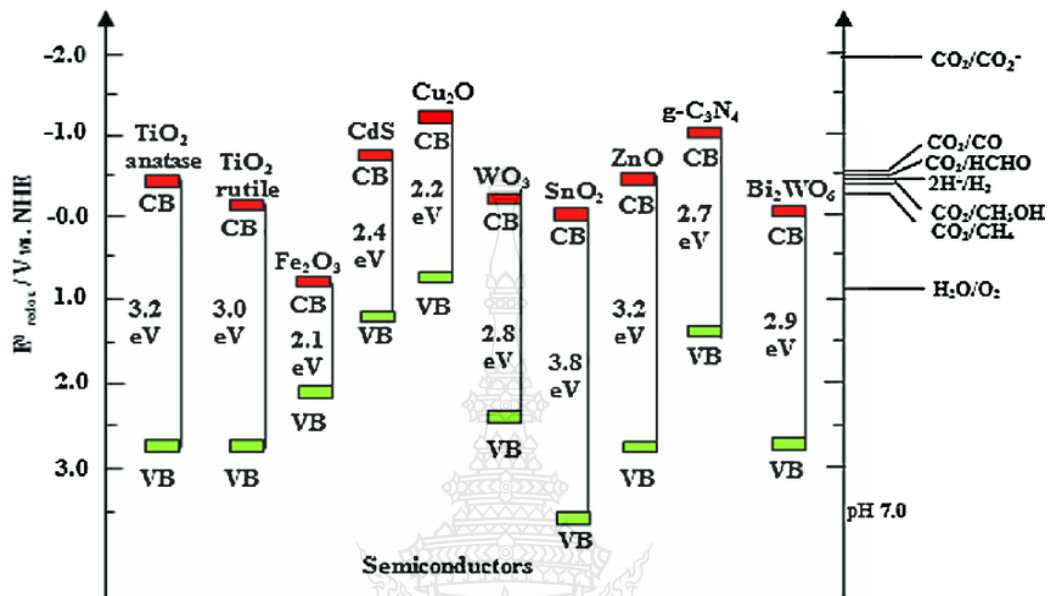
ที่มา : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cs/c3cs60262a>

จากภาพที่ 2.7 แสดงการกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำต้องใช้พลังงานแสงที่มากพอ อิเล็กตรอนจึงจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำได้ เมื่อให้พลังงานแสงไปกระตุ้นที่สารกึ่งตัวนำ เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานงานแถบของสารกึ่งตัวนำนั้นจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ โดยสมการที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแถบพลังงาน (Band gap energy ; E_g) ของสารกึ่งตัวนำกับค่าความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ (λ) ซึ่งเราสามารถใส่สมการเพื่อทำนายความสามารถในการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดในช่วงความยาวคลื่นแสงต่างๆ

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (2.1)$$

จากสมการข้างต้นทำนายได้ว่าสารกึ่งตัวนำที่ตอบสนองต่อแสงในช่วงตามองเห็น (400-700 nm) ควรมีค่าแถบพลังงานน้อยกว่า 3.1 eV นอกจากนี้ระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์กับแถบการนำก็มีความสำคัญในการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของน้ำด้วย ภาพที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของน้ำ โดยสารกึ่งตัวนำควรมีระดับแถบการนำที่สูงกว่าหรือไปด้านลบมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ (0 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน Normal Hydrogen Electrode; NHE) และระดับแถบวาเลนซ์ควรมีระดับต่ำกว่าหรือไปด้านบวก

มากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (1.23 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน NHE)



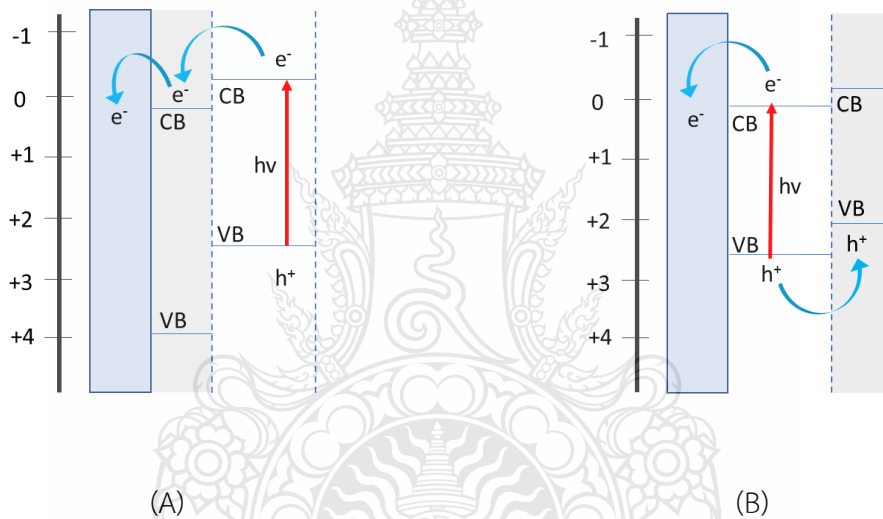
ภาพที่ 2.8 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ

ที่มา : https://www.researchgate.net/figure/Band-gap-of-some-photocatalysts-with-respect-to-the-redox-potential-of-different-chemical_fig2_279636361

2.4.2 การพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม จะทำให้เกิดการแยกแยะระหว่างอิเล็กตรอน (e^-) กับโฮล (hole; h^+) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำและเกิดช่องว่างหรือโฮลที่แถบวาเลนซ์ โดยธรรมชาติอิเล็กตรอนจากแถบการนำและโฮลจากแถบวาเลนซ์จะเกิดการดึงดูดกันด้วยแรงคูลอมบ์และเกิดการรวมตัวกันที่เรียกว่า Recombination effect ดังนั้นเพื่อลดหรือแก้ไขปัญหาดังกล่าว สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกได้ โดยพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีได้หลากหลายวิธี ดังต่อไปนี้

1) การใช้สารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดหรือมากกว่า 2 ชนิด ซึ่งมีหลายรูปแบบ เช่น p-n junctions n-n junctions และ Z-scheme junctions เป็นต้น โดยมีหลักการของการจับคู่สารกึ่งตัวนำดังนี้ ถ้าต้องการพัฒนาเซลล์ไฟฟ้าด้านแอนโนด ต้องให้แถบการนำของสารกึ่งตัวนำด้านใน ต่ำกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำด้านนอก เพื่อให้หลังจากที่มีการกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำจะเกิดการส่งผ่าน e^- จากที่สูงลงสู่ที่ต่ำแล้วเข้าสู่อิเล็กตรอนไป ส่วนแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำด้านในจะต้องอยู่ต่ำกว่าหรือไปในทางศักย์ที่เป็นบวกมาก ๆ เพื่อให้เกิดการส่งผ่านช่องว่าง (h^+) ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าเซลล์ไฟฟ้าต่อไป แสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 แสดงการเรียงการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเรียงการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเรียงการส่งผ่านช่องว่าง (h^+)

2) การเติมโลหะ เช่น Pt Au และ Ag เป็นต้น โดยให้ตำแหน่ง Fermi ของโลหะอยู่ต่ำกว่าชั้นแถบการนำของสารกึ่งตัวนำเพื่อช่วยในส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น

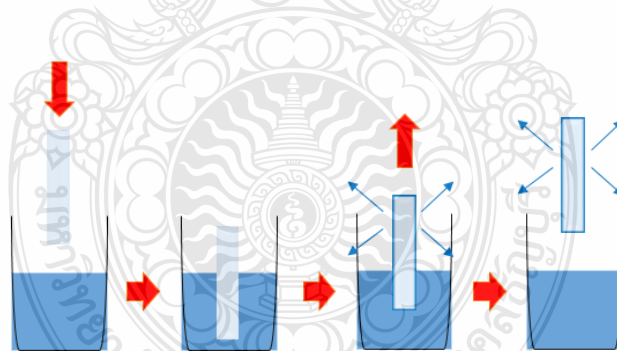
2.4.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า

การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าซึ่งเกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวในการเกาะติดของสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เนื่องจากเป็นบริเวณที่สารจะเข้ามาเกาะติดและถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้แก่ขั้วไฟฟ้า จะเกิดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยเมื่อลักษณะผิวหน้าที่มีความขรุขระหรือมีพื้นที่ผิวมากจะเพิ่มประสิทธิภาพในการเกาะติดของสารที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งสามารถพัฒนาได้หลากหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการพัฒนาการเตรียมสารกึ่งตัวนำให้มีลักษณะฟิล์มต่าง ๆ เช่น ลักษณะเป็นท่อนาโน เป็นต้น หรือแม้แต่การตรึงสารกึ่งตัวนำร่วมกันเพื่อทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

2.5 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ

2.5.1 วิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating)

เป็นการเตรียมฟิล์มวัสดุโดยการนำสารละลายที่เตรียม มาทำการจุ่มเคลือบตัวกลางที่ต้องการ ทำให้เกิดการเรียงตัวของอนุภาคบนพื้นผิวของตัวกลางที่ต้องการจึงเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้น จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปให้ความร้อนเพื่อทำให้ฟิล์มสามารถยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับได้ดี แสดงดังภาพที่ 2.10 สำหรับกระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ง่าย สะดวกแก่การเพิ่มขนาดได้ดี แต่ยังคงควบคุมความหนาของฟิล์มได้ยาก [29], [30], [31], [32]

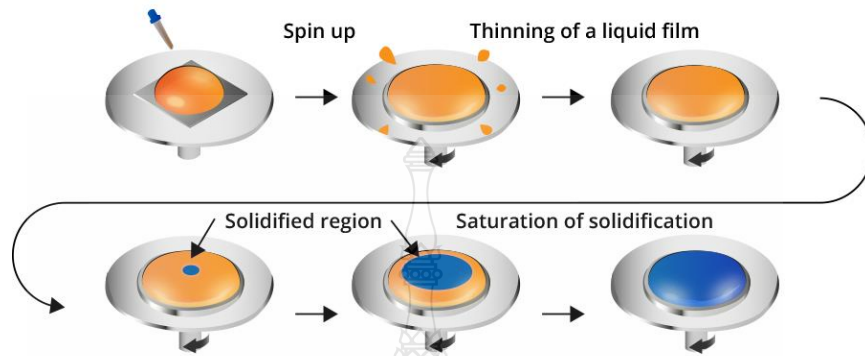


ภาพที่ 2.10 แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ

2.5.2 วิธีการหมุนเคลือบ (Spin coating)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยการหมุนตัวรองรับ โดยขณะที่หมุนด้วยความเร็วจะหยดสารละลายลงบนตัวรองรับ ซึ่งจะมีสารละลายบางส่วนเกาะติดบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับ สารละลายบางส่วนจะกระเด็นออกไปตามแรงหมุนที่ให้แก่ระบบ แสดงดังภาพที่ 2.11 ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้คือ

เป็นวิธีที่เตรียมได้ง่าย ควบคุมความหนาได้จากความเร็วในการหมุนตัวรองรับ แต่อย่างไรก็ตาม กระบวนการดังกล่าวนี้ยังมีข้อจำกัดในการขยายขนาดสเกลเพื่อการใช้งานในระบบที่ใหญ่ขึ้น [33], [34], [35], [36]

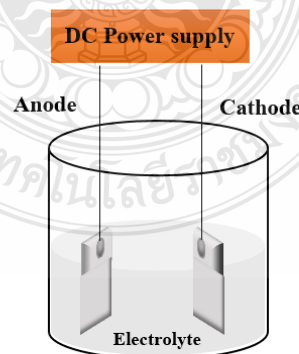


ภาพที่ 2.11 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเคลือบ

ที่มา : <https://www.spincoating.com/en/featured-items/how-to-do-a-sol-gelcoating-using-spin-coating-technique/205/>

2.5.3 วิธีอโนไดเซชัน (Anodization)

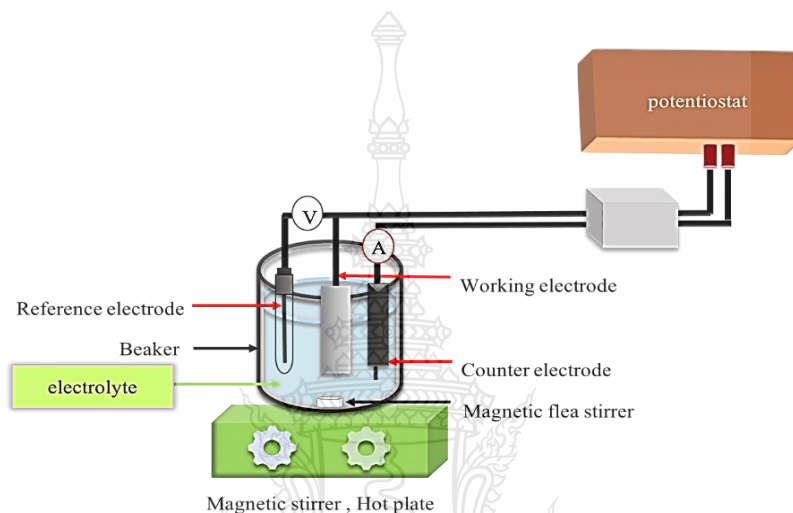
เป็นการใช้กระแสไฟฟ้าทำให้ผิวหน้าของโลหะกลายเป็นโลหะออกไซด์แล้วโลหะออกไซด์นั้นจะเคลือบผิวของโลหะไม่เกิดการผุกร่อน ดังภาพที่ 2.12 ข้อดีของวิธีนี้คือ เป็นวิธีที่ราคาถูกและขยายสเกลได้ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวยังใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงมาก [37], [38], [39], [40]



ภาพที่ 2.12 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีอโนไดเซชัน

2.5.4 วิธีตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางวัสดุโดยการทำให้โลหะหรือสารกึ่งตัวนำไปพอกพูนอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงาน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า ทำให้โลหะไอออนที่อยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยโลหะไอออนจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วลบของอิเล็กโทรดและเปลี่ยนสภาพเป็นฟิล์มบางโลหะหรือโลหะออกไซด์ที่เป็นของแข็งพอกพูนอยู่ที่ขั้ว แสดงดังภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า

เนื่องจากข้อดีของกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า คือมีประสิทธิภาพสูง เป็นวิธีที่ง่าย สามารถควบคุมความหนาได้ง่ายจากเวลาที่ใช้ในการเตรียม รวมถึงสามารถเพิ่มขนาดของฟิล์มบางได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก-โพโตอิเล็กโตรคะตะดิกที่ได้รับความนิยมอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้กับงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม โดยการพัฒนาการตรึงวัสดุสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านแอโนด เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่เป็นที่นิยมและเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์ เช่น มีความเสถียรทางความร้อน มีความเสถียรทางเคมี และ ค่าคงตัวเพียโซอิเล็กทริกที่มาก [41], [42] ซึ่งมีค่าแถบวาเลนซ์ที่มีศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากเหมาะแก่การออกซิไดซ์สารได้ดี โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือการประยุกต์ใช้กับงานด้านการกำจัดเตตราไฮคลีน โดยใช้น้ำสังเคราะห์รวมไปถึงการเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น และออกแบบระบบเซลล์เพียโซอิเล็กทริก-โพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อใช้เป็นชุดต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮคลีน

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี และ เครื่องมือ อุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. เอทานอล (Ethanol; C_2H_5OH)	Analytical reagent	ACL Lab scan
2. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4)	Analytical reagent	Univar
3. ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc acetate dihydrate; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)	Analytical reagent	Univar
4. ซิงค์ไนเตรต (Zinc nitrate; $Zn(NO_3)_2$)	Analytical reagent	Univar
5. ดีเทอร์เจน (Detergent)	-	-
6. คอปเปอร์ซัลเฟต (Copper(II) sulfate; $CuSO_4$)	Analytical reagent	Univar
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; $NaOH$)	Analytical reagent	Univar
8. กรดทาร์ทาริก (Tartaric acid; $(CHOH.COOH)_2$)	Analytical reagent	Univar
9. เตตราไซคลีน (Tetracycline; $C_{22}H_{25}ClN_2O_8$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich

ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
10. เมทิลีนบลู (Methylene blue; $C_6H_{18}ClN_3S$)	Analytical reagent	Unilab

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	เกรด	ยี่ห้อ
1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide; FTO)	-	Sigma-Aldrich
2. สายไฟลวดทองแดง (Copper wire)	-	-
3. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin)	DURO 20	Petttex
4. เตาเผา (Furnace)	-	Wisd
5. เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)	-	Wisd
6. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)	-	-
7. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)	Ag/AgCl	-
8. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	Pt	-
10. เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis)	VersaSTAT 3	Ametek
11. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	UV-1601	Shimadzu

ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	เกรด	ยี่ห้อ
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)	TM3030Plus	HITACHI
13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectrophotometer)	JDX 3530	JEOL
14. เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	JPS-9010TR	JEOL

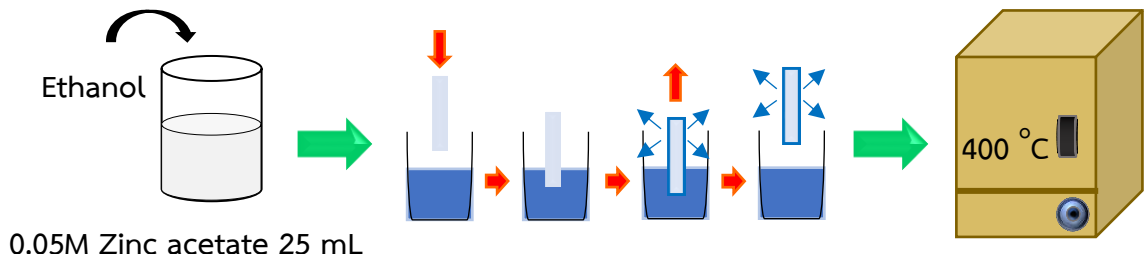
3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด (FTO/ZnO)

ในการออกซิไดส์น้ำเป็นออกซิเจนและการกำจัดเตตราไฮดราซีนจะใช้ชั้นไฟฟ้าแอนโนดในการเกิดปฏิกิริยาโดยจะทำการพัฒนาชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/ZnO เพื่อใช้เป็นชั้นไฟฟ้าแอนโนด โดยมีขั้นตอนการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO จะใช้วิธีการตรึง ZnO ด้วยเทคนิค การจุ่มเคลือบ (Dip coating) [43] และเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition) [44] โดยมีรายละเอียดขั้นตอนต่อไปนี้

3.2.1.1 เทคนิคการจุ่มเคลือบ (Dip coating)

- 1) เตรียมสารละลายตั้งต้น โดยเตรียมสารละลาย 0.05 โมลต่อลิตร Zinc acetate ด้วยการชั่ง Zinc acetate 0.27 กรัม ละลายให้เป็นเนื้อเดียวใน Ethanol 25 มิลลิลิตร
- 2) ทำความสะอาดตัวรองรับกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มีขนาดความกว้าง x ยาวเท่ากับ 2 x 3 เซนติเมตร โดยนำเอาไป Sonicate ในสารละลาย Ethanol เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำให้แห้งแล้วต่อชั้นไฟฟ้ากับสายไฟและปิดทับรอยต่อด้วย Epoxy resin ขนาดความกว้าง x ยาวเท่ากับ 2 x 1 เซนติเมตร รอจนกว่า Epoxy resin แห้งสนิทจะได้ชั้นไฟฟ้า FTO
- 3) ตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนตัวรองรับ FTO โดยนำ FTO ที่ทำความสะอาดแล้วจุ่มลงในสารละลายที่เตรียมไว้จากข้อที่ 1 เป็นเวลา 2 นาที และนำชั้นไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ชั้นไฟฟ้า FTO/ ZnO ดังแสดงขั้นตอนในการเตรียมชั้นไฟฟ้าด้วยวิธีการจุ่มเคลือบในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 การตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบ

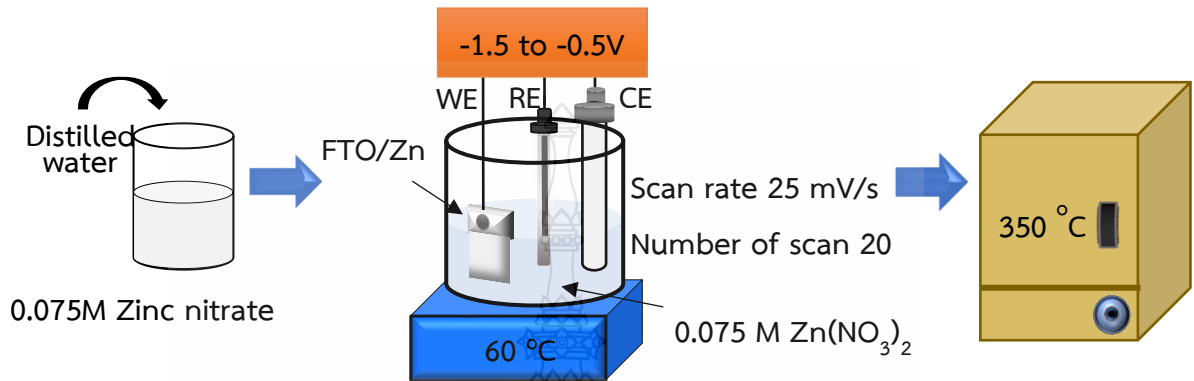
3.2.1.2 เทคนิคการตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition)

1) เตรียมสารละลายตั้งต้น เตรียมสารละลาย 0.075 โมลต่อลิตร Zinc nitrate โดยชั่ง Zinc nitrate 1.1155 กรัม แล้วละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร

2) ทำความสะอาดตัวรองรับกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มีขนาดมีขนาดความกว้างยาวเท่ากับ 2 x 3 เซนติเมตร โดยนำเอาไป Sonicate ในสารละลายดีเทอร์เจนเป็นเวลา 10 นาที แล้ว Sonicate NaOH ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 30 นาที จากนั้น Sonicate ด้วย Ethanol ความเข้มข้น 99.9% เป็นเวลา 10 นาที และ Sonicate ด้วย DI water เป็นเวลา 10 นาที รองกระจกนำไฟฟ้าแห้งสนิทและนำกับสายไฟและปิดทับรอยต่อด้วย Epoxy resin ขนาดความกว้าง x ยาวเท่ากับ 2x1 เซนติเมตร จนกว่า Epoxy resin แห้งสนิทจะได้ตัวรองรับ FTO

3) ตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนตัวรองรับ FTO โดยใช้เทคนิค Cyclic Voltammetry deposition (CVD) ด้วยเครื่อง Potentiostat ใช้กระจกนำไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) โดยเปรียบเทียบสภาวะการเตรียมแบบคนและไม้คนสารละลาย ซึ่งแต่ละสภาวะจะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดแล้วเปรียบเทียบสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO โดยพบว่า การตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO แบบไม้คนสารละลายตั้งค่าศักย์ไฟฟ้า ที่ -0.5 โวลต์ ถึง -1.5 โวลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลาย 60 องศาเซลเซียส อัตราในการสแกน 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวนรอบในการสแกน 20 รอบ และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และการตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO แบบคนสารละลายตั้งค่าศักย์ไฟฟ้า ที่ -0.5 โวลต์ ถึง -1.5 โวลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลาย 60 องศาเซลเซียส อัตราในการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวนรอบในการสแกน 10 รอบ และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ

350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า ในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 การตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคการตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า แบบ Cyclic Voltammetry deposition (CVD)

3.2.2 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า โดยนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละพารามิเตอร์ไปศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า ดังต่อไปนี้

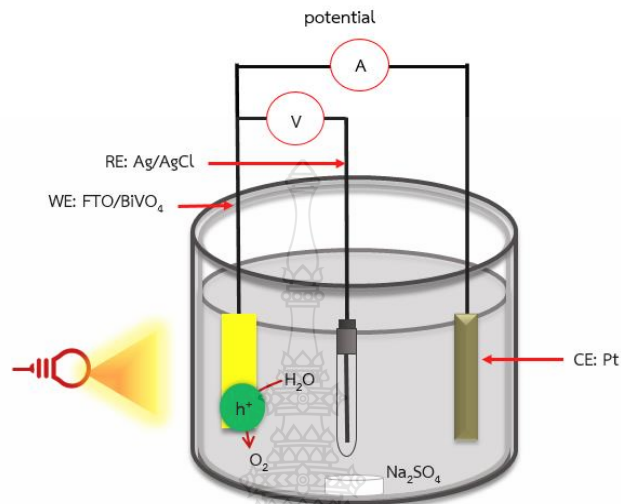
3.2.2.1 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาศึกษาการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV/visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร และคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากสูตร $E_g = \frac{1240}{\lambda}$ โดย E_g คือค่าช่องว่างพลังงานแถบ และ λ คือค่าความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

3.2.2.2 ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

นำขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้ มาวัดค่ากระแสที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1 V ด้วยเทคนิค Amperometry พร้อมกับให้แสงสลับไม่ให้แสงทุก ๆ 10 วินาที จนครบ 90 วินาที ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate ใช้ขั้วไฟฟ้า

FTO/ZnO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 การจัดอุปกรณ์เพื่อศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า

3.2.2.3 ศึกษาความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้มาเชื่อมต่อกับเครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า และศึกษาหาความต้านทานและความจุทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) โดยให้ศักย์คงที่ 1 V ความถี่ 100,000 – 0.1 เฮิร์ต ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate ภายใต้สภาวะการให้แสงอัลตราไวโอเล็ต ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) เพื่อยืนยันการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า

นอกจากนี้ยังได้นำขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากวิธี Cyclic Voltammetry deposition (CVD) ไปศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 การศึกษาคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้า

พารามิเตอร์	เครื่องมือ
1. ศึกษาสมบัติเชิงแสง	UV-Visible spectrophotometer
2. ศึกษาสมบัติโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก	Potentiostat (Amperometry)
3. ศึกษาความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า	Potentiostat (EIS)
4. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา	Scanning electron microscope (SEM)
5. ศึกษาโครงสร้างผลึก	X-ray diffraction spectrophotometer (XRD)
6. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
7. ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น	High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

3.2.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบไม่คนสารละลาย

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO แบบไม่คนสารละลายด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่อให้มีสมบัติความเป็นโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ (Water oxidation) โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่เป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าแล้วติดตามคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยพิจารณาสมบัติโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเป็นหลัก ซึ่งมีรายละเอียดปัจจัยที่ศึกษาดังต่อไปนี้

3.2.3.1 ศึกษาผลของอัตราในการสแกน

การศึกษามลของอัตราในการสแกนจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยได้ศึกษาอัตราในการสแกน ที่ 10, 25, และ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

3.2.3.2 ศึกษาผลของจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้า

การศึกษาจำนวนรอบที่ใช้ในการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ได้ศึกษาจำนวนรอบในการตรึงที่ 10, 20 และ 30 รอบ

3.2.3.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น

การศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้นจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยได้ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่ 0.05, 0.075, และ 0.1 โมลต่อลิตร

3.2.3.4 ศึกษาอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO

การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ได้ศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่ 300, 350, 400, 500 องศาเซลเซียส และ ก่อนเผา

3.2.3.5 ศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น

การศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยได้ศึกษา ที่อุณหภูมิห้อง, 40, 60, และ 80 องศาเซลเซียส

3.2.3.6 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์เบื้องต้น

การศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์เบื้องต้น โดยเลือกใช้สีย้อมเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ด้วยกลไกโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก-เพียโซอิเล็กทริก (Photoelectrocatalytic-Piezoelectric ; PEC/PZT) โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic ; PEC) โฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic ; PC) และอิเล็กโตรคะตะไลติก (Electrocatalytic ; EC) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอนโนด ZnO ที่เตรียมได้และใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ให้ศักย์ 1 โวลต์ ภายใต้แสงยูวีและติดตามผลการลดลงของเตตราไซคลินทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบคนสารละลาย

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO แบบคนสารละลายด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่อให้มีสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ (Water oxidation) โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่เป็นปัจจัยที่

มีผลต่อการเตรียมชั้นไฟฟ้าแล้วติดตามคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยพิจารณาสมบัติโพโตอิเล็กทรอนิกส์ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเป็นหลัก ซึ่งมีรายละเอียดปัจจัยที่ศึกษาดังต่อไปนี้

3.2.4.1 ศึกษาผลของอัตราในการสแกน

การศึกษาผลของอัตราในการสแกนจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยได้ศึกษาอัตราในการสแกน ที่ 25, 50, 100, และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

3.2.4.2 ศึกษาผลจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า

การศึกษาจำนวนรอบที่ใช้ในการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ได้ศึกษาจำนวนรอบในการตรึงที่ 1, 5, 10, และ 20 รอบ

3.2.4.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น

การศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้นจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยได้ศึกษาความเข้มข้นสารละลายตั้งต้นที่ 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, และ 0.125 โมลต่อลิตร

3.2.4.4 ศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น

การศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยได้ศึกษา ที่อุณหภูมิห้อง, 40, 60, และ 80 องศาเซลเซียส

3.2.4.5 ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO

ในการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ได้ศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่ 200, 300, 350, 400, 500 องศาเซลเซียส และ ก่อนเผา

3.2.5 ศึกษาความเสถียรของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO

ศึกษาความเสถียรของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO โดยนำชั้นไฟฟ้าไปกำจัดเตรสโซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กทรอนิกส์ที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) และเทคนิคโพโตอิเล็กทรอนิกส์ (PEC) จากสภาวะการเตรียมแบบคนกับไม่คนสารละลายตั้งต้น

3.2.6 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด

3.2.6.1 การเตรียมสารเคมี

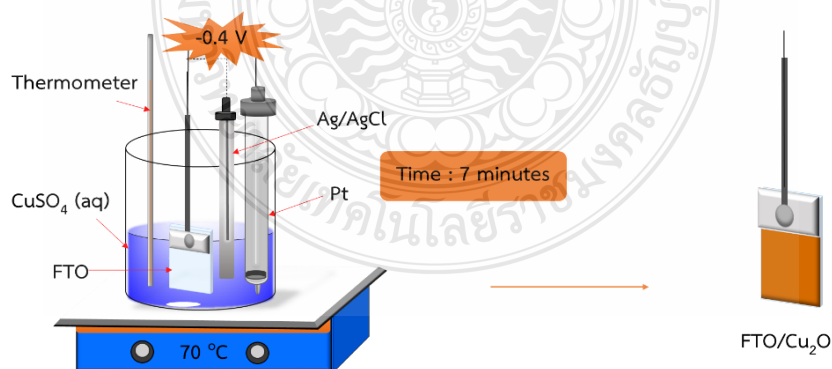
เตรียม 0.1 โมลต่อลิตร CuSO_4 ชั่ง 1.25 กรัม กับ 0.1 กรัม Tartaric acid ชั่ง 0.75 กรัม แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 50 มิลลิลิตร จากนั้นปรับ pH 9 ด้วย 0.1 โมลต่อลิตร NaOH จะได้สารละลายที่มีสีน้ำเงินเข้มและให้อุณหภูมิจนถึง 70 องศาเซลเซียส

3.2.6.2 การทำความสะอาดตัวรองรับ FTO

ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มีขนาดมีขนาดความกว้างยาวเท่ากับ 2×3 เซนติเมตร โดยนำไป Sonicate ในสารละลาย Ethanol เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำให้แห้ง และนำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ทำความสะอาดแล้วไปต่อขั้วไฟฟ้ากับสายไฟและปิดท้ายรอยต่อด้วย Epoxy resin ขนาดความกว้างยาวเท่ากับ 2×1 เซนติเมตร จากนั้นรอจนกว่า Epoxy resin แห้งสนิท จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO

3.2.6.3 การตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนตัวรองรับ

ตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยวิธี Electrodeposition ด้วยเครื่อง Potentiostat ใช้กระจกนำไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) โดยตั้งค่าศักย์ไฟฟ้า ที่ -0.4 โวลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลาย 80 องศาเซลเซียส เวลาในการตรึง 7 นาที ดังแสดงขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการตรึงด้วยเคมีไฟฟ้าในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 แสดงการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคการตรึงด้วยเคมีไฟฟ้าแบบ Electrodeposition [45]

3.2.7 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลิน

การศึกษาการกำจัดเตตราไซคลิน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอนโนด ZnO และใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด สแตนเลสสตีลที่เตรียมได้ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และติดตามผลการลดลงของเตตราไซคลินทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer โดยจะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลิน ดังนี้

3.2.7.1 ศึกษาผลของความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ

การศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบทำการทดลองในระยะห่างจาก แหล่งกำเนิดแสงที่เท่ากันโดยศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบที่ 1.0, 2.5, และ 3.0 วัตต์ต่อตาราง เซนติเมตร เพื่อศึกษาผลของความเข้มแสงมีผลต่อการกำจัดเตตราไซคลินภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น

3.2.7.2 ศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายเตตราไซคลิน

การศึกษาค่า pH ของสารละลายเตตราไซคลิน ได้ศึกษาค่า pH ของ สารละลายที่ค่า pH = 2, 4, 8, 10, และค่า pH เริ่มต้นของสารละลายเพื่อให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสม กับการกำจัดเตตราไซคลินภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น

3.2.7.3 ศึกษาผลของขั้วไฟฟ้าแคโทด

การศึกษาขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ทำการศึกษาขั้วไฟฟ้า ทองแดง แพลตตินัม สแตนเลสสตีล และ FTO/Cu₂O เพื่อให้ทราบว่าผลของขั้วไฟฟ้าแคโทดมีผลต่อการกำจัดเตตราไซ คลินภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็นหรือไม่

3.2.7.4 ศึกษาผลของขนาดแรงดันที่ให้แก่ระบบ

การศึกษาขนาดของแรงดันที่ให้แก่ระบบได้ทำการศึกษาที่ 20, 30, 40, และ 50 แอมพลิจูด เพื่อให้ทราบว่าผลของขนาดแรงดันที่ให้แก่ระบบว่ามีผลต่อการกำจัดเตตราไซคลินภายใต้ แสงวิสิเบิลหรือไม่

3.2.7.5 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไซคลิน

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไซ คลิน ได้ทำการศึกษากลไกทั้งหมด 7 กลไก ดังนี้

1) ศึกษากลไกโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic ; PC)

เป็นกลไกที่ให้แสงแต่ไม่ให้ศักย์ไฟฟ้าโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไฮคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการเชื่อมขั้วไฟฟ้าเข้าด้วยกัน จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

2) ศึกษากลไกโฟโตคะตะไลติก-เพียโซอิเล็กทริก (Photocatalytic-Piezoelectric)

เป็นกลไกที่ให้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกและแสงโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไฮคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการเชื่อมขั้วไฟฟ้าเข้าด้วยกัน จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3) ศึกษากลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic ; PEC)

เป็นกลไกให้ทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้าโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไฮคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่อง DC Power supply จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

4) ศึกษากลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก-เพียโซอิเล็กทริก (Photoelectrocatalytic-Piezoelectric)

เป็นกลไกที่ให้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกให้แสงและศักย์ไฟฟ้าโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไฮคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่อง DC Power supply จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

5) ศึกษากลไกอิเล็กโทรคะตะไลติก (Electrocatalytic ; EC)

เป็นกลไกที่ไม่ให้แสงแต่ให้ศักย์ไฟฟ้าโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไซคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่อง DC Power supply จากนั้นทำการ sampling สารละลายทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไซคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

6) ศึกษากลไกอิเล็กโทรคะตะไลติก-เพียโซอิเล็กทริก (Electrocatalytic-Piezoelectric)

เป็นกลไกที่ไม่ให้แสงแต่ให้ศักย์ไฟฟ้าและการสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไซคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการเชื่อมขั้วไฟฟ้าเข้าด้วยกัน จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไซคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

7) ศึกษากลไกเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

เป็นกลไกที่ให้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิคตลอดเวลาโดยต่อขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO กับขั้วไฟฟ้าแคโทดสแตนเลสสตีลเข้าด้วยกัน โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่ต่อกันนี้จะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ 20 มิลลิกรัม/ลิตร เตตราไซคลีน กับ 0.1 โมลต่อลิตร 100 มิลลิลิตร Sodium sulfate ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 ตารางเซนติเมตร ทำการเชื่อมขั้วไฟฟ้าเข้าด้วยกัน จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไซคลีนด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.7.6 ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ

การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้า ได้ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.0, 0.5, 0.1, และ 5 โวลต์ vs Ag/AgCl เพื่อให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สามารถกำจัดเตตราไซคลีนภายใต้แสงวิสิเบิลที่มีประสิทธิภาพและประหยัดพลังงานมากที่สุด

3.2.7.7 ศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบ

การศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไซคลิน ได้ทำการศึกษาทั้งหมด 3 พารามิเตอร์ ดังนี้

1) สภาวะไม่ให้แสง

ไม่ให้แสงแก่ระบบที่มีเพียงสารละลาย 20 มิลลิกรัมต่อลิตร เตตราไซคลิน และ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

2) สภาวะให้แสง

ให้แสงแก่ระบบที่มีเพียงสารละลาย 20 มิลลิกรัมต่อลิตร เตตราไซคลิน และ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3) สภาวะให้แสงสะท้อน

ไม่ให้แสงแต่ให้แสงสะท้อนจากเครื่องอัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียวแก่ระบบและในระบบมีเพียงสารละลาย 20 มิลลิกรัมต่อลิตร เตตราไซคลิน และ 0.1 โมลต่อลิตร Sodium sulfate 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการ sampling สารละลาย ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดประสิทธิภาพการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.7.8 ศึกษาผลของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light)

ได้ทำการศึกษาการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) เปรียบเทียบกับแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด

3.2.7.9 ศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

ในการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำการศึกษาที่ 1, 4, และ 16 ตารางเซนติเมตร เพื่อให้ทราบว่าขนาดของพื้นที่ผิวมีผลต่อการกำจัดเตตราไซคลินภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็นหรือไม่

3.2.7.10 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่มีผลต่อการขยายขนาดของ ขั้วไฟฟ้า

ในการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเมื่อเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้าเป็น 16 ตารางเซนติเมตร ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นไม่เพียงพอ ดังนั้นจึงต้องเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นโดยศึกษาที่ความเข้มข้น 0.075, 0.1, 0.125, และ 0.15 โมลต่อลิตร และนำไปกำจัดเตตราไซคลินภายใต้แสงแสงในช่วงที่ตามองเห็น

3.2.8 ศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไซคลิน

การออกแบบเซลล์เพียโซอิเล็กทริก-โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อใช้เป็นชุดต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไซคลินจากน้ำสังเคราะห์ โดยเซลล์มีขนาด 350 มิลลิเมตร และ ศึกษาระยะเวลาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไซคลินได้ดีที่สุด โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งทำหน้าที่ออกซิไดซ์เตตราไซคลินให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ และใช้ขั้วไฟฟ้าสแตนเลสสตีลเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดซึ่งทำหน้าที่ในการรีดิวซ์ไฮโดรเจนไอออนให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและทำการกระตุ้นขั้วไฟฟ้าด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า จากนั้น Sampling สารละลายเตตราไซคลินทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้ววัดการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer และนำค่าการดูดกลืนแสงไปคำนวณหาค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลิน (%Degradation) จากสมการที่ (3.1)

$$\% \text{Degradation} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยที่

A_0 = ค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น

A_t = ค่าการดูดกลืนแสง ณ ที่เวลาใดๆ

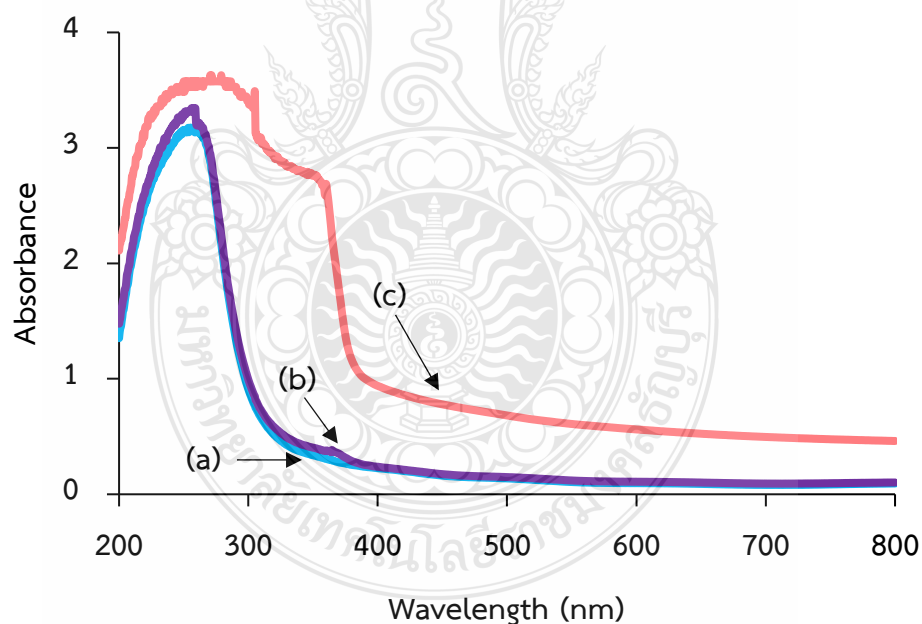
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ (Dip coating) และเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD)

4.1.1 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

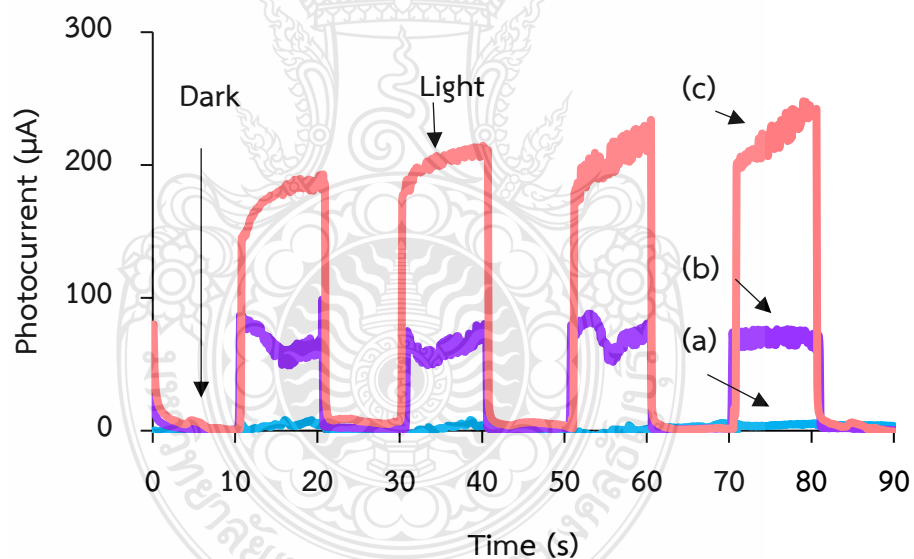
จากผลการเปรียบเทียบเทคนิคในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO เมื่อทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band gap energy ; E_g) เทคนิค dip coating มีค่าพลังงานแถบ (E_g) เท่ากับ 3.18 อิเล็กตรอนโวลต์ เทคนิค Cyclic voltammetry deposition แบบไม่คนสารละลายตั้งต้น มีค่าพลังงานแถบ (E_g) ที่แคบกว่าเทคนิค Dip coating คือ 3.10 อิเล็กตรอนโวลต์ และได้ปริมาณ ZnO มากกว่าเทคนิค Dip coating ทำให้มีคุณสมบัติการดูดกลืนแสงได้มากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.1



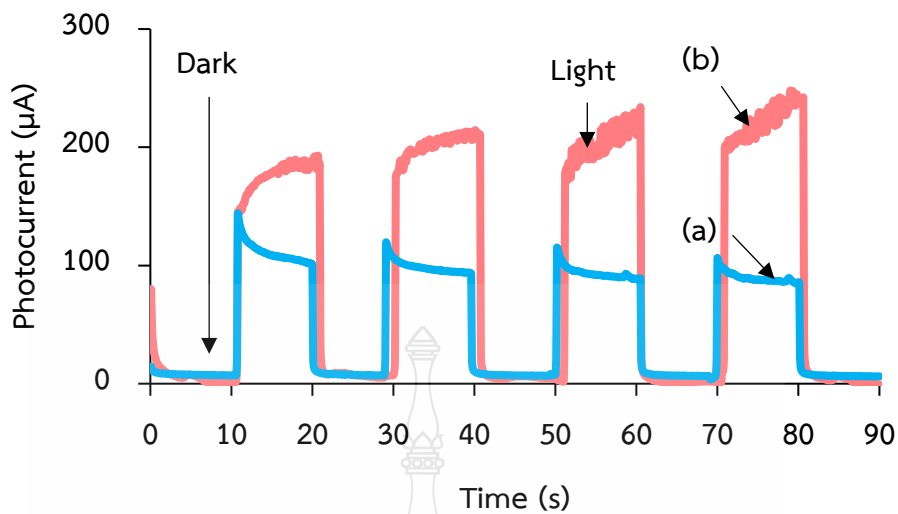
ภาพที่ 4.1 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค Dip coating (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD

4.1.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากผลการเปรียบเทียบเทคนิคในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO เมื่อทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet; UV) เมื่อพิจารณาค่ากระแสที่เกิดขึ้นขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมจากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition ให้ค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่สูงกว่าเทคนิค Dip coating ซึ่งเป็นผลมาจากขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมโดยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition สามารถดูดกลืนแสงได้มากกว่าเทคนิค dip coating ดังแสดงในภาพที่ 4.2 นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมโดยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition ยังแสดงสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้แสงที่ตามองเห็น (Visible light) ดังแสดงในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.2 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียม ด้วยเทคนิค Dip coating (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD



ภาพที่ 4.3 แสดง Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD จาก (a) การให้แสงยูวี (UV light) (b) การให้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light)

4.1.3 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า

จากการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance spectroscopy ; EIS) ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition ให้ค่าความต้านทานในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ (Charge transfer resistance ; R_{ct}) ต่ำกว่าเทคนิค Dip coating ส่งผลให้เพิ่มอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและให้ค่าความจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Constant phase element ; CPE) มากกว่าเทคนิค Dip coating ทำให้มีคุณสมบัติความขรุขระที่หน้าผิวขั้วไฟฟ้าสูง ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า สามารถยืนยันสมบัติของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition มีสมบัติและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าเทคนิค Dip coating

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition และ เทคนิค Dip coating

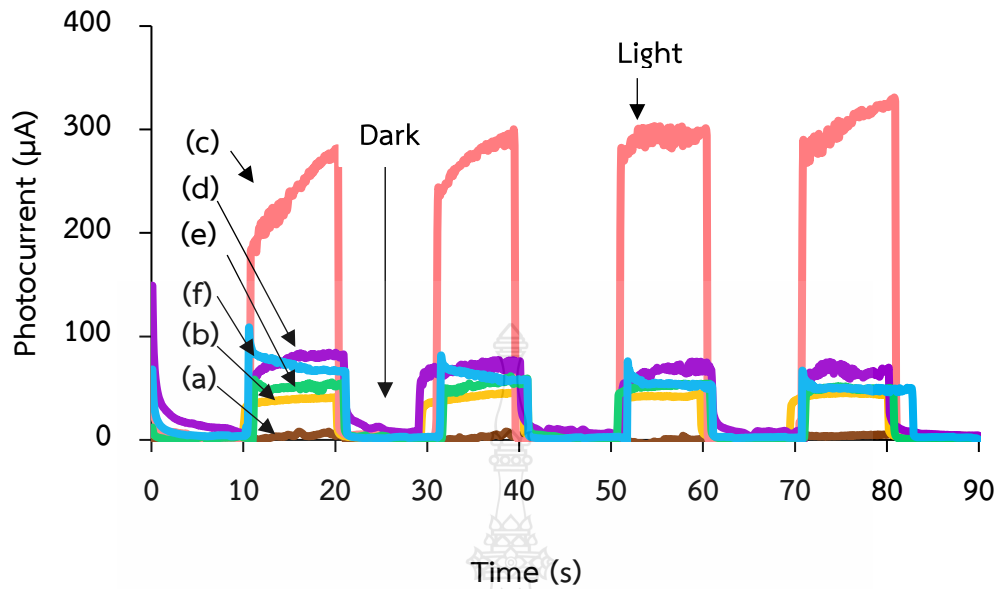
ขั้วไฟฟ้า	ค่าความจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า; CPE (μF)	ค่าความต้านทาน; R_{ct} (Ω)
FTO	7.49×10^{-6}	33,700
FTO/ZnO (CVD)	2.34×10^{-5}	7,907
FTO/ZnO (Dip coating)	6.96×10^{-7}	25,700

4.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบไม่คนสารละลาย

4.2.1 ผลการศึกษาอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า

4.2.1.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสงยูวี ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากการสแกนศักย์ไฟฟ้า เท่ากับ 10, 25, 50, 100, และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ที่อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า เท่ากับ 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงที่สุดแสดงให้เห็นว่าอัตราการสแกนที่ช้าลงส่งผลให้เวลาในการแพร่กระจายสารตั้งต้นของ ZnO ที่ผิวหน้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO มากขึ้น ดังนั้นอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า ที่เหมาะสม คือ 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

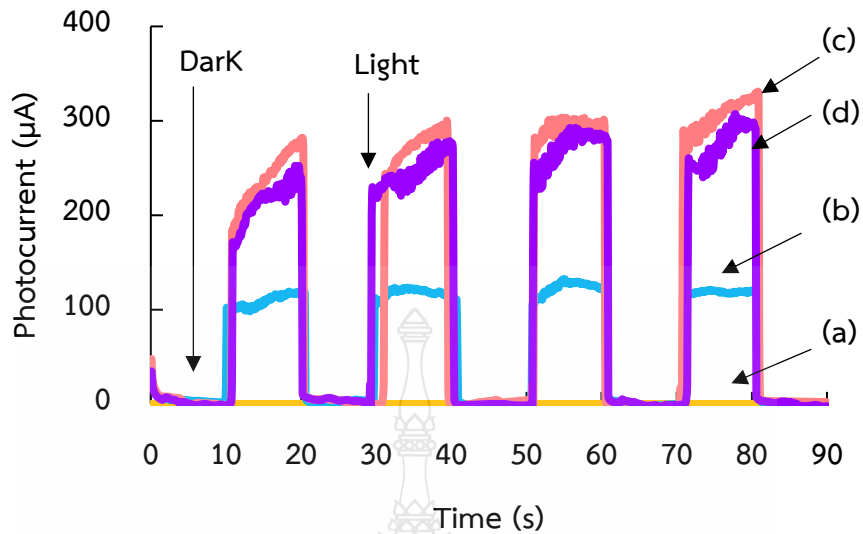


ภาพที่ 4.4 แสดง Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่อัตราในการสแกน (b) 10 mV/s (c) 25 mV/s (d) 50 mV/s (e) 100 mV/s และ (f) 200 mV/s

4.2.2 ผลการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้า

4.2.2.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

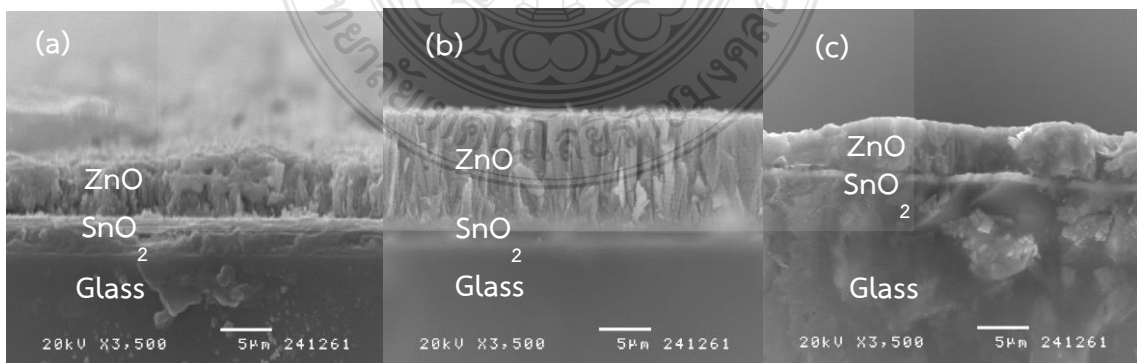
จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากการเตรียมจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 10, 20, และ 30 รอบ ดังแสดงในภาพที่ 4.5 เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการสแกน 10 รอบ ถึง 20 รอบ ทำให้ได้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มี ค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงมากขึ้น แต่เพิ่มจำนวนรอบในการสแกนเป็น 30 รอบ ส่งผลให้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสลดลงต่ำกว่าจำนวนรอบในการสแกน 20 รอบ เพราะฟิล์ม ZnO มีความอึดตัว ดังนั้นจำนวนรอบในการสแกนที่เหมาะสมคือ 20 รอบ



ภาพที่ 4.5 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายตั้งต้นที่จำนวนรอบในการสแกน (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) 10 cycles (c) 20 cycles และ (d) 30 cycles

4.2.2.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

เมื่อศึกษาความหนาของฟิล์มจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบ cross-section ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่จำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 10, 20, และ 30 รอบ ดังแสดงในภาพที่ 4.6 จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าความหนาของฟิล์ม FTO/ZnO เพิ่มขึ้นตามไปด้วยแต่เมื่อจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้ามากเกินไปส่งผลให้ฟิล์มเกิดการอึดตัวและเกิดการหลุดลอก

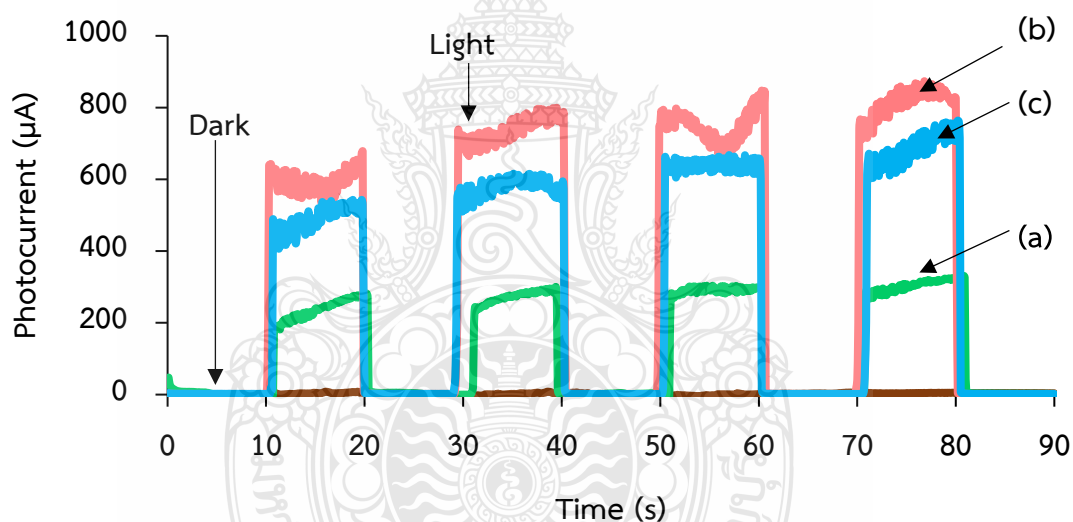


ภาพที่ 4.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้านข้าง (a) 10 cycles (b) 20 cycles และ (c) 30 cycles

4.2.3 ผลของการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น

4.2.3.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น 0.05, 0.075, และ 0.1 โมลต่อลิตร ดังแสดงในภาพที่ 4.7 เมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นมากขึ้นส่งผลให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเพิ่มขึ้นแต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นมากเกินไปส่งผลให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำลดลงเนื่องจากฟิล์มมีความหนาเกินไปส่งผลให้เกิดการส่งผ่านของอิเล็กตรอนลดลง

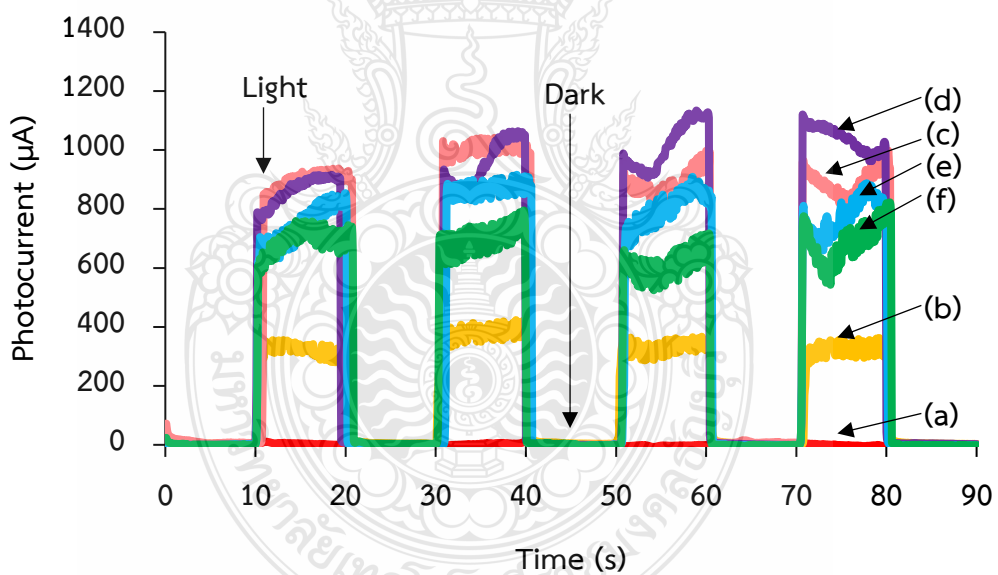


ภาพที่ 4.7 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่ความเข้มข้น (b) 0.05 M (c) 0.075 M และ (d) 0.1 M

4.2.4 ผลของการศึกษาอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO

4.2.4.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

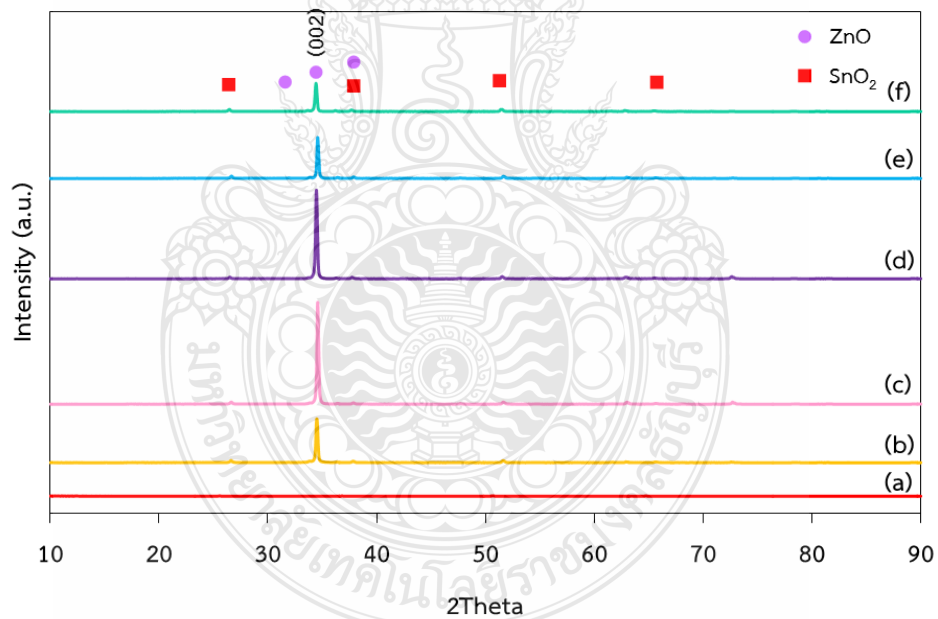
จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO จากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา 300, 350, 400, และ 500 องศาเซลเซียส และก่อนเผา เมื่อให้อุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเพิ่มขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้าส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคและโครงสร้างผลึกของ ZnO แต่เมื่อให้อุณหภูมิในการเผาสูงเกินไปส่งผลให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำลดลง จากภาพที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ 350 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เหมาะสม



ภาพที่ 4.8 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คอนสารละลาย (b) ก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, และ (f) 500 °C

4.2.4.2 ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึก

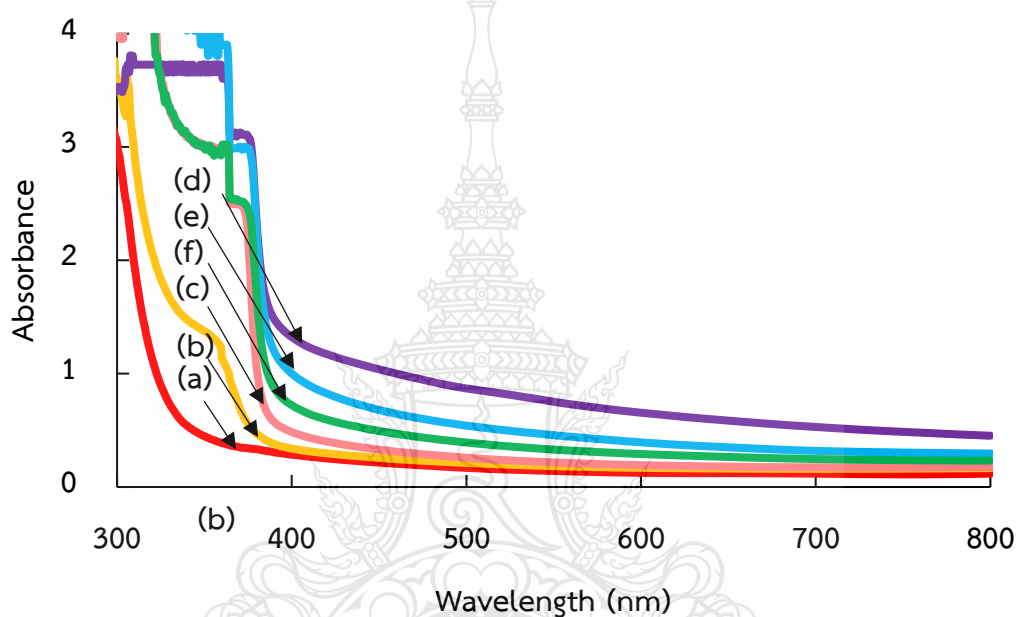
จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เผาในอุณหภูมิที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในภาพที่ 4.9 พบว่ากระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มี SnO₂ เป็นองค์ประกอบมีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2 θ คือ 26.4°, 37.6°, 51.4° และ 65.4° (ICSD 84576) [46], [47] และจากการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 500 องศาเซลเซียส และ ก่อนเผา มีองค์ประกอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ZnO คือ 31.6°, 34.3°, และ 36.1° ซึ่งตรงกับระนาบ (100) (002) และ (101) ของ wurtzite ZnO (JCPDS No. 01-079-026) [48], [49] ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal จากผล XRD pattern ผลึกจัดเรียงตัวแบบมีระเบียบ (Preferred orientation) โดยจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี (c-axis) ตามระนาบ (002) ส่งผลให้ความเข้ม (Intensity) ลดลงและการเลี้ยวเบน (Diffraction) ผิดไปจากความเป็นจริง คือ พิก (100) ที่เป็นพิกหลักหายไป และจากการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 350 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่โครงสร้างผลึกมีสมบัติโพโตคะตะไลติกที่ดีที่สุดซึ่งสอดคล้องกับผลของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ



ภาพที่ 4.9 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (b) ก่อนเผา และหลังเผา ที่อุณหภูมิในการเผา ชั้นไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, และ (f) 500 °C

4.2.4.3 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

จากผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.10 จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้า ส่งผลให้ได้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnOที่มีการดูดกลืนแสงมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้ามากเกินไปทำให้ลักษณะทางกายภาพของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO เกิดการหดตัวและแตกออกส่งผลให้ได้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnOที่มีการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างผลึก

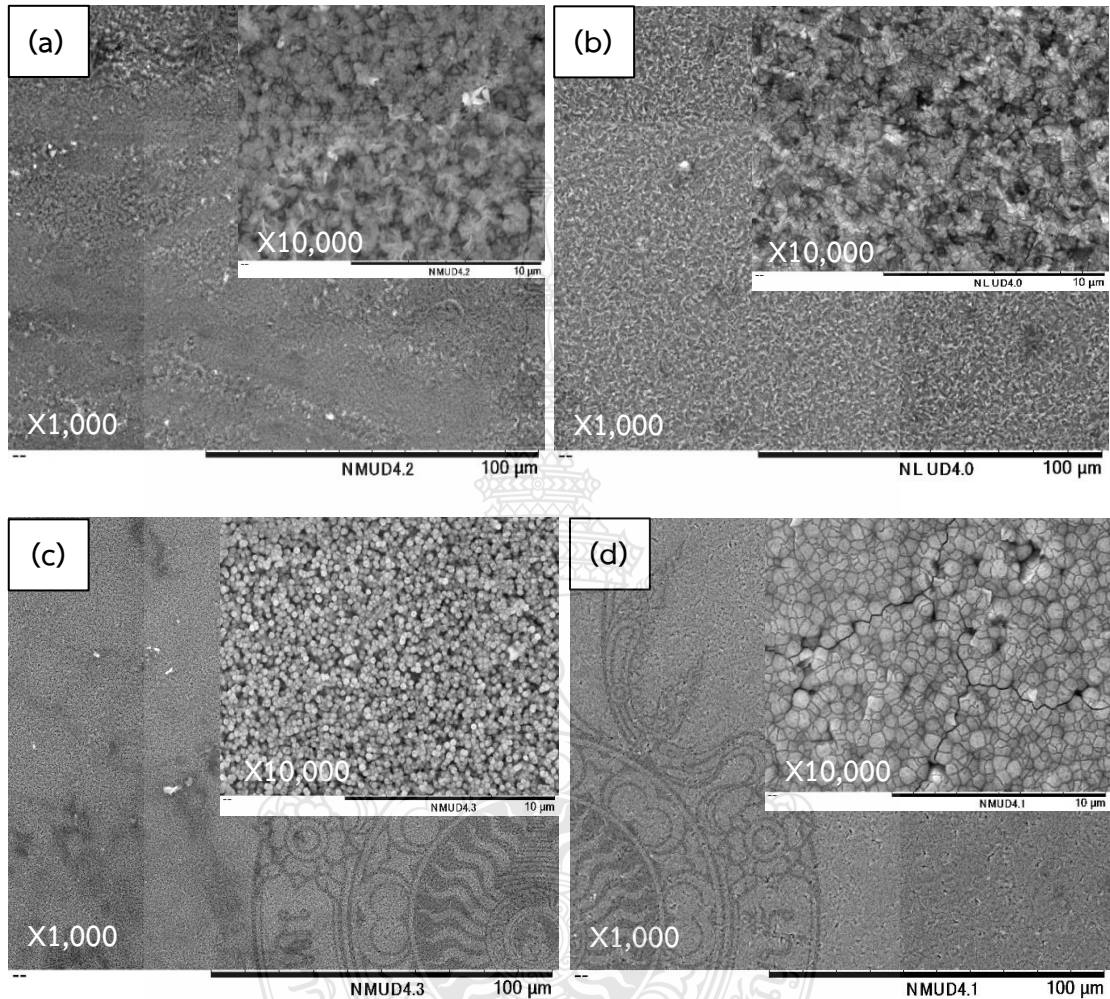


ภาพที่ 4.10 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (b) ก่อนเผา และหลังเผา ที่อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, และ (f) 500 °C

4.2.4.4 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

เมื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ภายใต้การเผาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400, และ 500 องศาเซลเซียส และ ก่อนเผา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องกราด ดังแสดงในภาพที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้ามากขึ้นทำให้พื้นผิวมีรูพรุนมากขึ้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส แสดงถึงอนุภาคบนพื้นผิวชั้นไฟฟ้าที่กระจายตัวเป็นระเบียบ มีขนาดเล็ก และมีความขรุขระมาก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้มาก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้ามากกว่า 350 องศาเซลเซียส ลักษณะของอนุภาคบน

พื้นผิวขั้วไฟฟ้ามีขนาดใหญ่ทำให้มีความขรุขระน้อยหรือมีความเป็นรูพรุนน้อยส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้น้อยกว่า

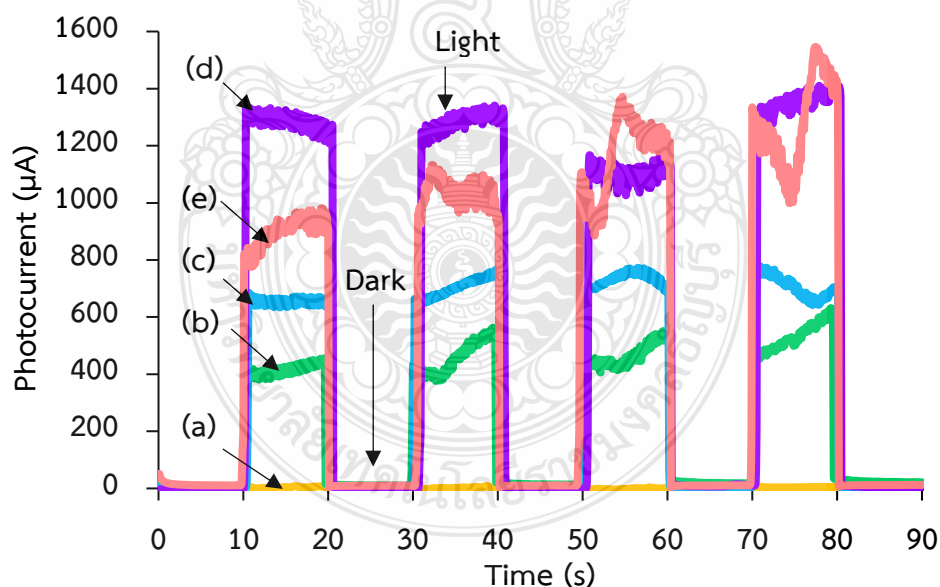


ภาพที่ 4.11 ภาพ SEM ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย (a) ก่อนเผา และหลังเผา ที่อุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ (b) 300 °C (c) 350 °C และ (d) 500 °C

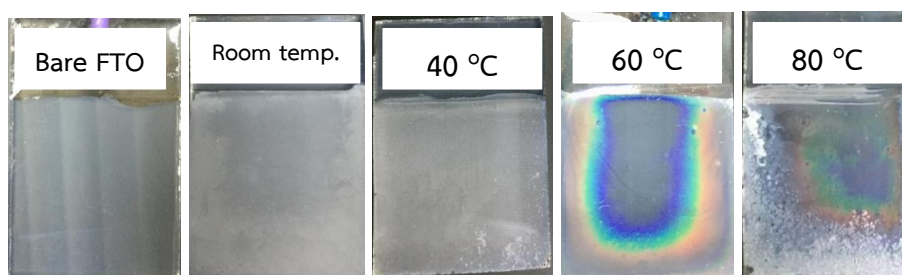
4.2.5 ผลของการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น

4.2.5.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น ที่อุณหภูมิห้อง, 40, 60, และ 80 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.12 เมื่ออุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเพิ่มขึ้นตามไปด้วย จากภาพที่ 4.13 แสดงลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นที่อุณหภูมิต่างๆ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่ 60 องศาเซลเซียส ฟิล์มมีความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกัน แต่เมื่อให้อุณหภูมิจนถึง 80 องศาเซลเซียส ฟิล์มเกิดความอึดตัวส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำไม่แตกต่างกัน ดังนั้นอุณหภูมิในช่วง 60 องศาเซลเซียส จึงเหมาะแก่การตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO



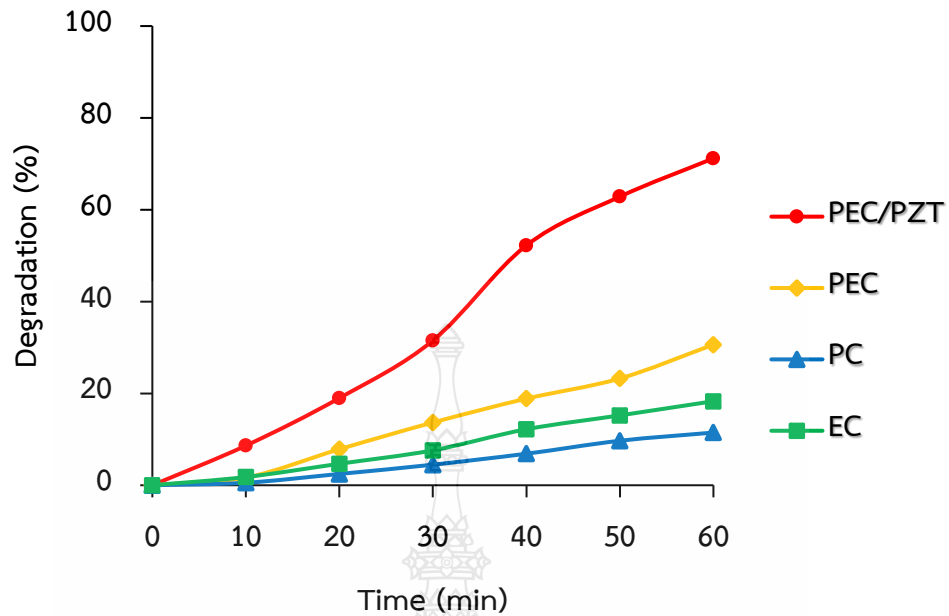
ภาพที่ 4.12 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำ ไฟฟ้า FTO และขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C และ (e) 80 °C



ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C และ (e) 80 °C

4.2.6 ผลของการศึกษาการจัดสารอินทรีย์เบื้องต้น

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่สภาวะที่เหมาะสมแล้วจากนั้นนำไปศึกษาการจัดสารอินทรีย์เบื้องต้นโดยใช้สีย้อมเมทิลีนบลูเป็นตัวตัวแทนของสารอินทรีย์ด้วยกลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกร่วมกับอัลตราโซนิก (Photoelectrocatalytic-piezoelectric ; PEC-PZT) กลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) กลไกโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic; PC) และ กลไกอิเล็กโทรคะตะไลติก (Electrocatalytic; EC) จากภาพที่ 4.14 แสดงกลไก PEC-PZT ที่สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้มากถึง 71% ภายในเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะที่เดียวกันกลไก PEC สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้เพียง 30% กลไก EC กำจัดได้ 18% และ กลไก PC กำจัดได้เพียง 11% เท่านั้น จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มกระบวนการอัลตราโซนิกเข้าไปร่วมกับเทคนิค PEC สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้มากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มอัตราการถ่ายโอนประจุที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4.14 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยกลไกที่แตกต่างกันโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วย เทคนิค CVD แบบไม่คนสารละลาย

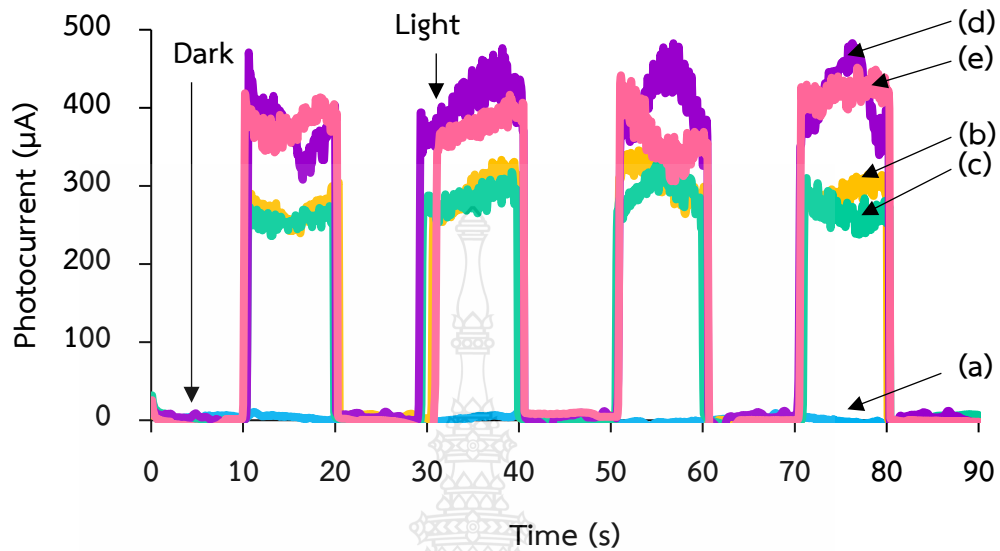
4.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) แบบคนสารละลาย

4.3.1 ผลการศึกษาอัตราการในการสแกน

4.3.1.1 สมบัติทางโพลีโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลต่อลิตร Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากการศึกษาอัตราการในการสแกนที่ 25, 50, 100, และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เมื่อเพิ่มอัตราในการสแกนมากขึ้นทำให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มี ค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงขึ้นเนื่องจากมีระยะเวลาในการสะสมของ ZnO บนผิวหน้ากระจกนำไฟฟ้า FTO ที่เหมาะสมส่งผลให้อัตราในการสแกนที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ให้ค่ากระแสสูงที่สุด แต่เมื่ออัตราในการสแกนมากกว่า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชันในสารละลายน้ำลดลงเพราะมีการสะสมของ ZnO น้อยกว่าเนื่องจากอัตราในการสแกนเร็วเกินไป ดังแสดงในภาพที่ 4.15

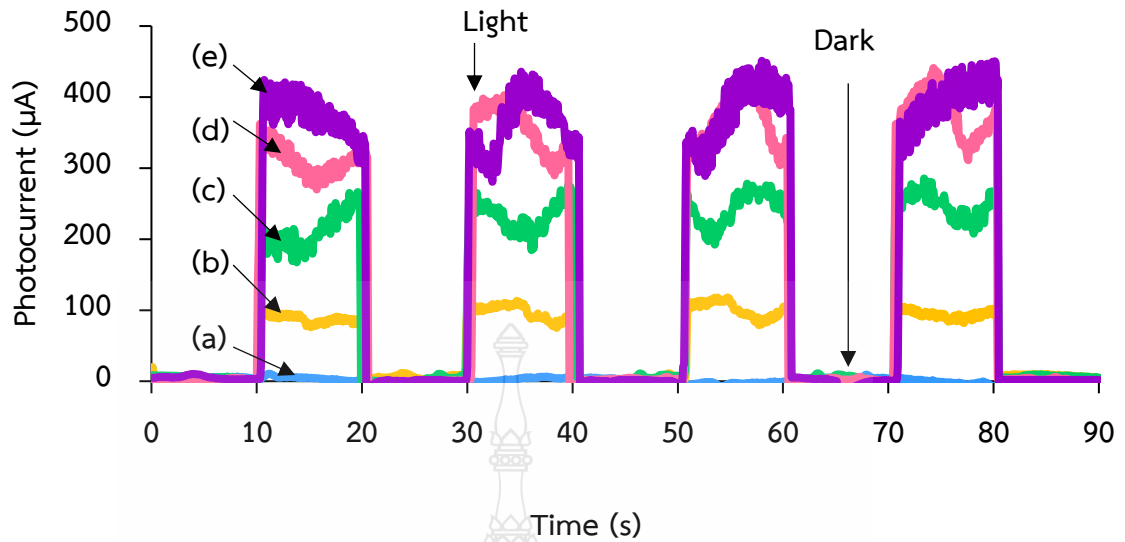


ภาพที่ 4.15 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้าFTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อัตราในการสแกนที่แตกต่างกันที่ (b) 25 mV/s, (c) 50 mV/s, (d) 100 mV/s, และ (e) 200 mV/s

4.3.2 ผลการศึกษาจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า

4.3.2.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

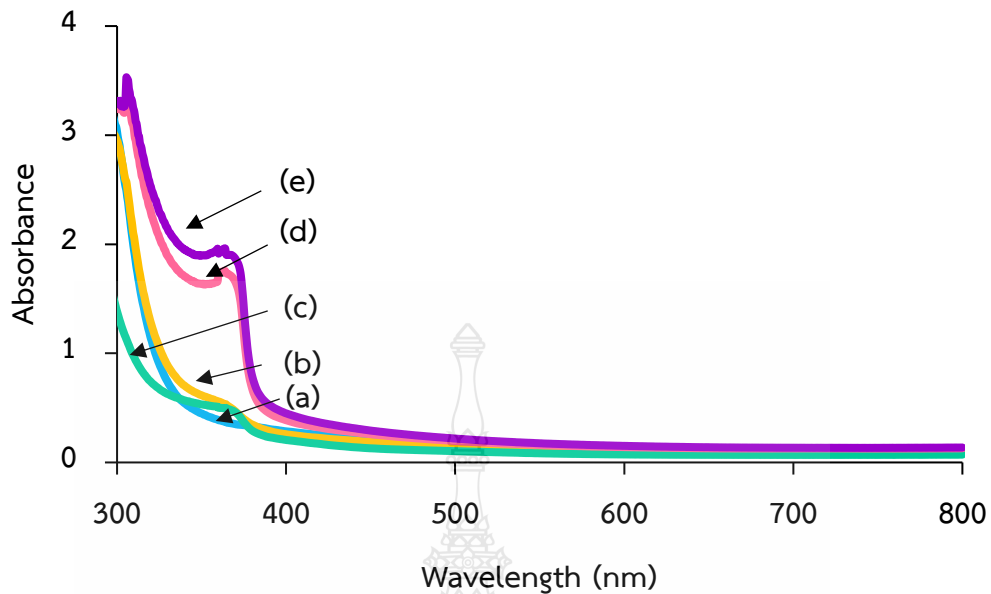
จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลต่อลิตร Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1, 5, 10, และ 20 รอบ จากภาพที่ 4.16 พบว่าชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO แสดงค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่เริ่มคงที่เมื่อจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 รอบขึ้นไป ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความหนาของฟิล์ม ZnO ตั้งแต่ 10 รอบขึ้นไปไม่มีผลต่อค่ากระแสอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 10 รอบจึงมีความเหมาะสมที่สุด



ภาพที่ 4.16 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจก นำไฟฟ้า FTO ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่จำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกัน (b) 1 cycle, (c) 5 cycles, (d) 10 cycles, และ (e) 20 cycles

4.3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

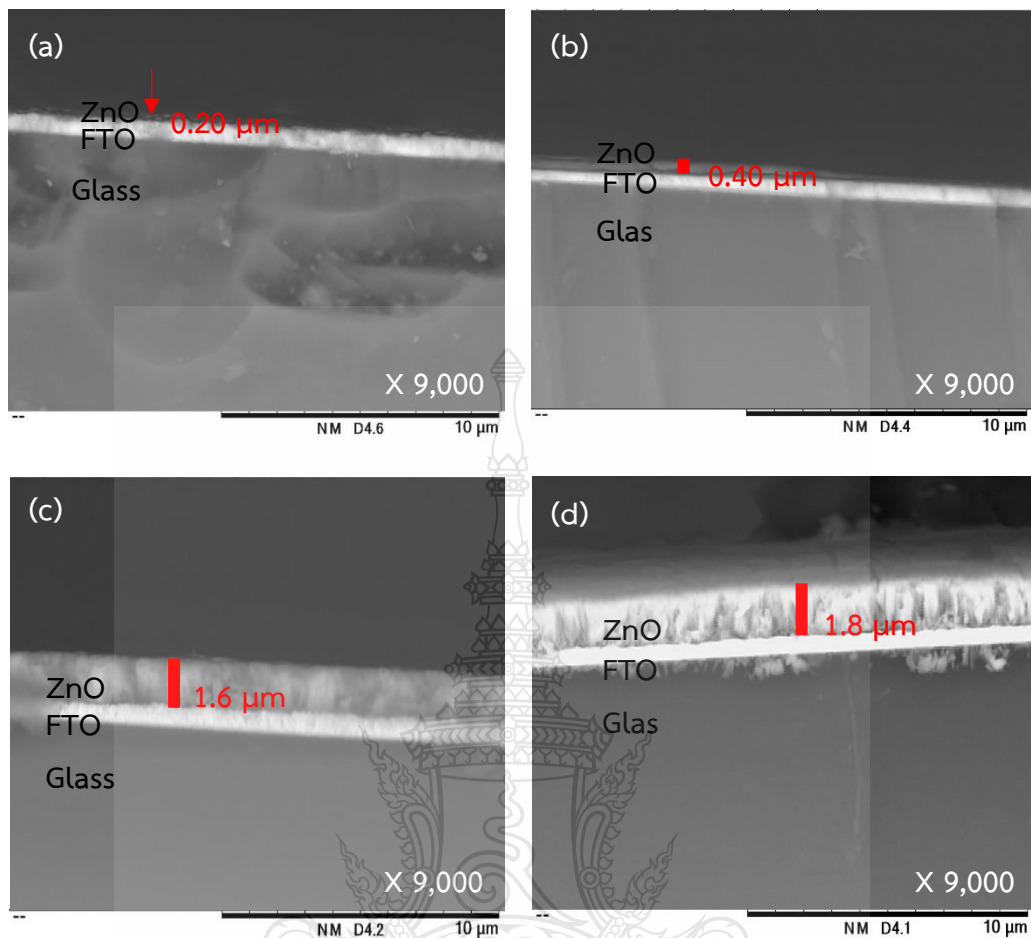
จากผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของชั่วคราวไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ที่เตรียมได้จากการศึกษาจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.17 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าส่งผลให้ชั่วคราวไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ZnO เพิ่มขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้นทำให้มีปริมาณของ ZnO เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 10 รอบ ค่าการดูดกลืนแสงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญซึ่งสอดคล้องกับผลของการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ



ภาพที่ 4.17 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่จำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกันที่ (b) 1 cycle, (c) 5 cycles, (d) 10 cycles, และ (e) 20 cycles

4.3.2.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

เมื่อศึกษาความหนาของฟิล์มจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบ cross-section ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1, 5, 10, และ 20 รอบ เมื่อจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทำให้สารมาเกาะติดที่ผิวชั้นไฟฟ้ามากขึ้นส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น จากภาพที่ 4.18 แสดง cross-section ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO จะเห็นได้ว่าความหนาของฟิล์มแปรผันตรงกับจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าซึ่งความหนาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO



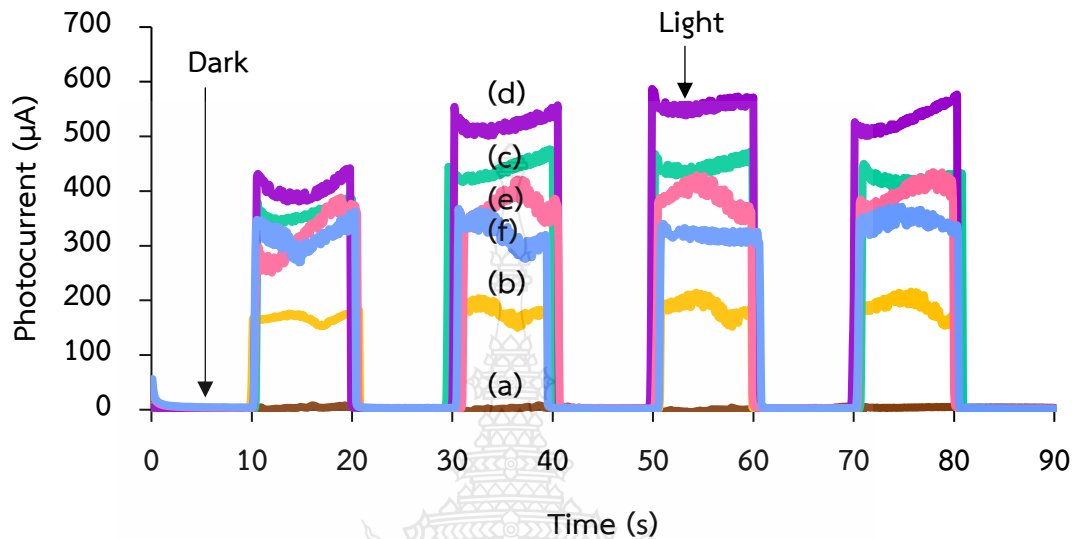
ภาพที่ 4.18 ลักษณะสัณฐานวิทยาด้านข้างของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO เตรียมได้จากการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ (a) 1 cycle, (b) 5 cycles, (c) 10 cycles, และ (d) 20 cycles

4.3.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น

4.3.3.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลต่อลิตร Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากการเตรียมที่สภาวะความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, และ 0.125 โมลต่อลิตร พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นจนถึง 0.075 โมลต่อลิตร ทำให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

มากขึ้น แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นมากเกินไปส่งผลให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนลดลงจึงได้
 ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำลดลง ดังแสดงในภาพ
 ที่ 4.19

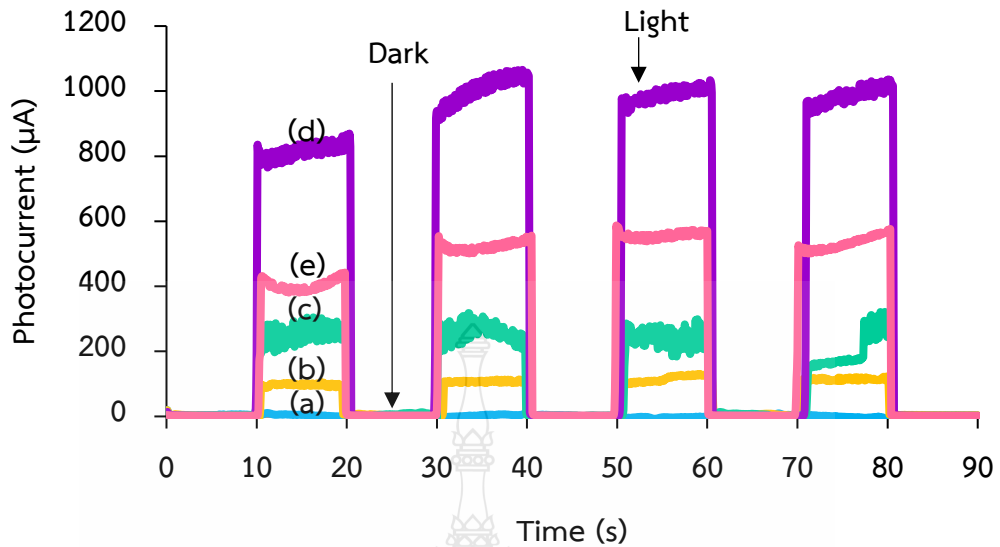


ภาพที่ 4.19 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกน้ำ ไฟฟ้า FTO และ ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่ความเข้มข้น สารละลายตั้งต้นแตกต่างกันที่ (b) 0.025 M, (c) 0.05 M, (d) 0.075 M, (e) 0.1 M, และ (f) 0.125 M

4.3.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น

4.3.4.1 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันใน สารละลายน้ำ

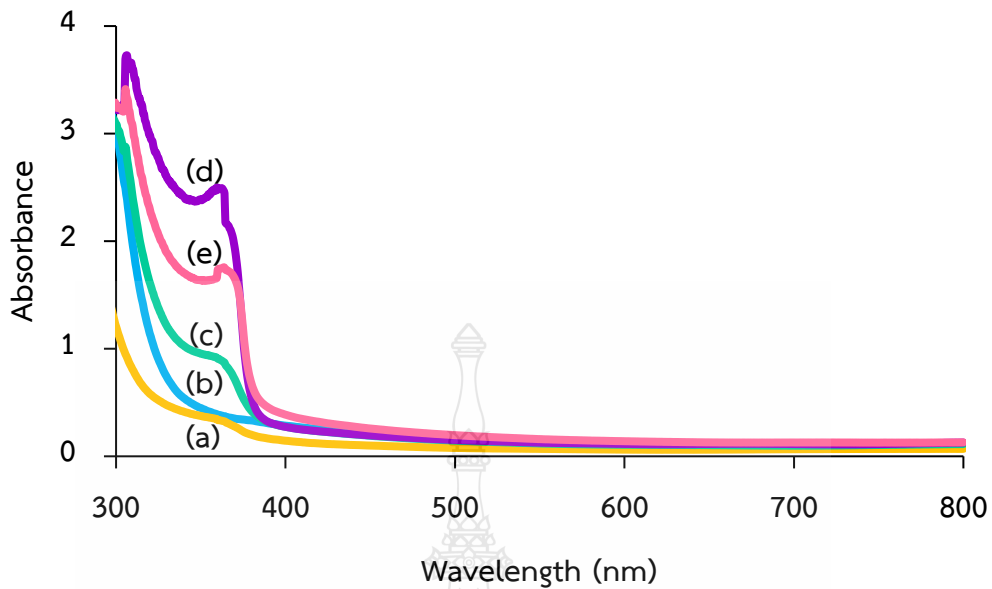
จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลต่อลิตร Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสง UV ของชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น ที่อุณหภูมิห้อง, 40, 60, และ 80 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 4.20 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นส่งผลให้ ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 60 องศาเซลเซียส ชั่วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้มีค่ากระแสในการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำลดลง



ภาพที่ 4.20 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของ สารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกันที่ (b) อุณหภูมิห้อง (c) 40 °C (d) 60 °C และ (e) 80 °C

4.3.4.2 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

จากผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.21 จะเห็นได้ว่าเมื่อให้อุณหภูมิแก่สารละลายตั้งต้นส่งผลให้ฟิล์มของ ZnO ดูดกลืนแสงได้มากขึ้นและได้ค่าพลังงานแถบ (Band gap energy ; E_g) ที่แคบลงส่งผลให้ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นถึง 80 องศาเซลเซียส ทำให้น้ำที่เป็นองค์ประกอบในสารละลายระเหยส่งผลให้ ZnO เกาะติดที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้าที่อิมิต์วจนกระทั่งหลุดออกมาจากผิวหน้า

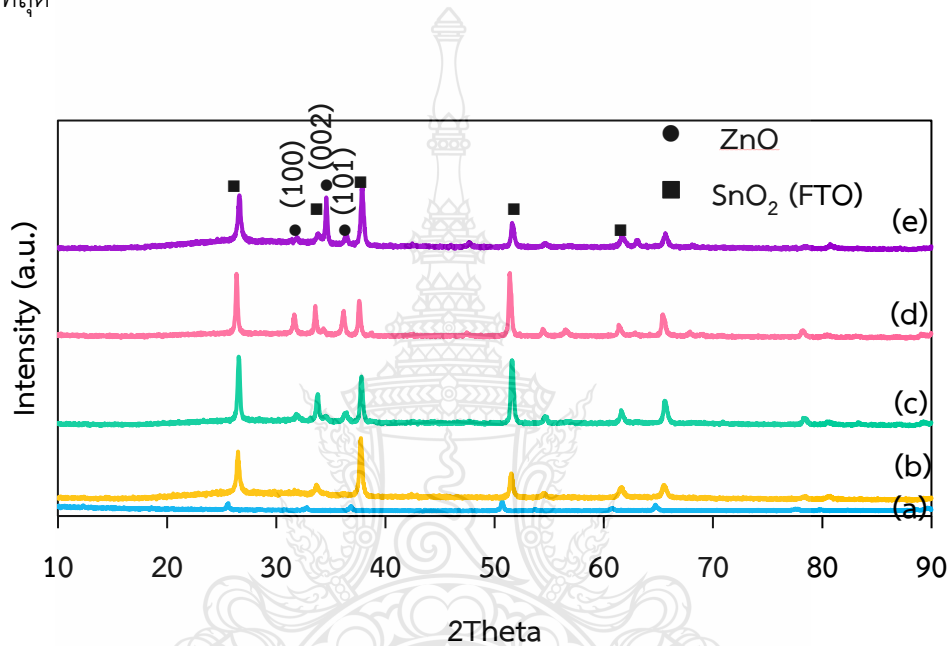


ภาพที่ 4.21 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกันที่ (b) อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C, และ (e) 80 °C

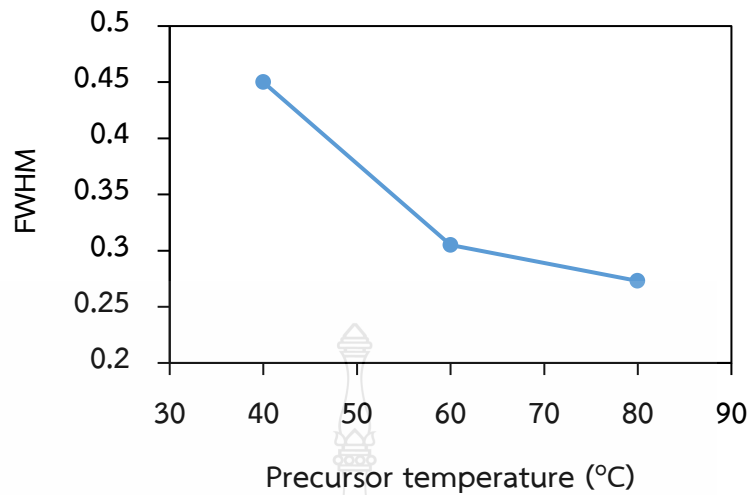
4.3.4.3 ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึก

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในภาพที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นในการตรึง ZnO ที่ อุณหภูมิห้อง, 40, 60 และ 80 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่ากระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มี SnO₂ เป็นองค์ประกอบมีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2θ คือ 26.4° 33.5° 37.6° 51.4° 54.3° และ 61.4° (ICSD 84576) [50] และจากผลของอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟีก ZnO ที่ 2θ คือ 31.6° 34.3° และ 36.1° ตรงกับระนาบ (100) (002) และ (101) ของ wurtzite ZnO (JCPDS No. 01-079-026) [51] ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal จากผลที่ได้ที่อุณหภูมิห้อง ZnO เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส แสดงจุดสูงสุดของฟีกที่ระนาบ (101) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส แสดงจุดสูงสุดของฟีกที่ระนาบ (101) ที่เพิ่มขึ้น และแสดงฟีกที่ระนาบ (100) (002) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารตั้งต้นเป็น 80 องศาเซลเซียส แสดงจุดสูงสุดของฟีกที่ระนาบ (101) ที่ลดลง และแสดงฟีกที่ระนาบ (100) (002) ซึ่งที่ระนาบ (002) ฟีกมีความชัดเจนและมีความเข้มมากที่สุดจากผลการศึกษาดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการ

วิเคราะห์ความเป็นผลึกของ ZnO ทำได้ยาก ภาพที่ 4.23 แสดงกราฟความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (Full width at half maximum ; FWHM) ของการเลี้ยวเบน ZnO ที่ระนาบ (101) ที่อุณหภูมิสารละลายตั้งต้น 40 องศาเซลเซียส มีค่า FWHM 0.45 ที่อุณหภูมิสารละลายตั้งต้น 60 องศาเซลเซียส มีค่า FWHM 0.305 และที่อุณหภูมิสารละลายตั้งต้น 80 องศาเซลเซียส มีค่า FWHM 0.273 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงค่า FWHM ต่ำสุดซึ่งหมายความว่ามีความเป็นผลึกมากที่สุด



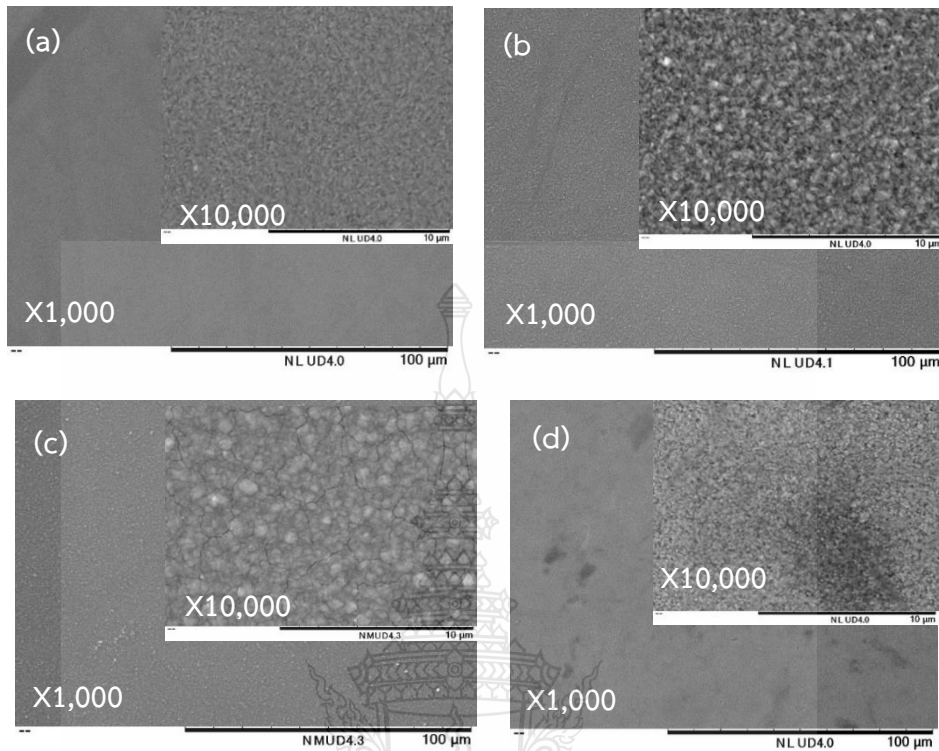
ภาพที่ 4.22 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกันที่ (b) อุณหภูมิห้อง, (c) 40 °C, (d) 60 °C, และ (e) 80 °C



ภาพที่ 4.23 กราฟความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (Full width at half maximum-FWHM) ของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่ระนาบ (101) ที่สภาวะอุณหภูมิสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 40, 60, และ 80 °C

4.3.4.4 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

เมื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO พบว่าอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้น ที่อุณหภูมิห้อง, 40, 60, และ 80 องศาเซลเซียส ทำให้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO อนุภาคเริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้น ที่อุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส จากผลที่ได้อนุภาคมีขนาดเล็กซึ่งเป็นผลมาจากฟิล์มมีความอึดตัวและเกิดการหลุดลอก จากผลการศึกษาดังกล่าวจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิของสารละลายส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาค ZnO ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ให้ค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่สูงอาจเป็นผลมาจากการเกาะติดของสารที่มากทำให้ได้ค่ากระแสที่สูง ดังแสดงในภาพที่ 4.24



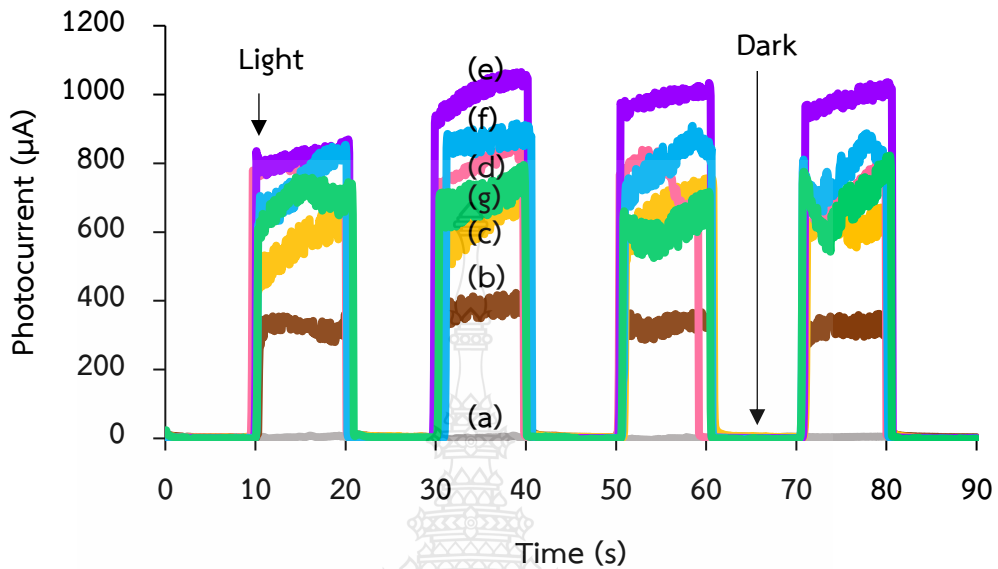
ภาพที่ 4.24 แสดงภาพ SEM ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 °C, (c) 60 °C, และ (d) 80 °C

4.3.5 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO

4.3.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของโพลีเมอร์สำหรับการศึกษาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 โมลต่อลิตร Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะที่เร่งด้วยแสงยูวีของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชั้นไฟฟ้าที่ 200, 300, 350, 400, และ 500 องศาเซลเซียส และ ก่อนเผา เมื่อให้อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้าเพิ่มขึ้นค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเพิ่มขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชั้นไฟฟ้าส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคและโครงสร้างผลึกของ ZnO แต่เมื่อให้อุณหภูมิในการเผาสูงเกินไปส่งผลให้ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำลดลง จาก

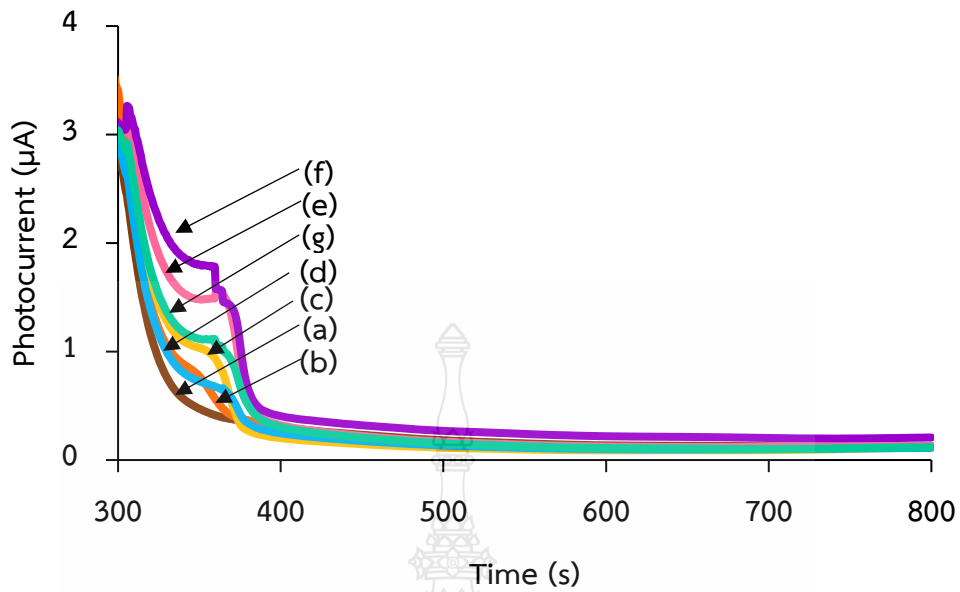
ภาพที่ 4.25 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในช่วง 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส มีค่ากระแสที่สูงกว่าอุณหภูมิในช่วงอื่นๆ



ภาพที่ 4.25 Amperograms จากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลาย หลังเผาที่ อุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าที่ต่างต่างกัน (b) ก่อนเผา (c) 200 °C (d) 300°C (e) 350 °C (f) 400 °C และ (g) 500 °C

4.3.5.2 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

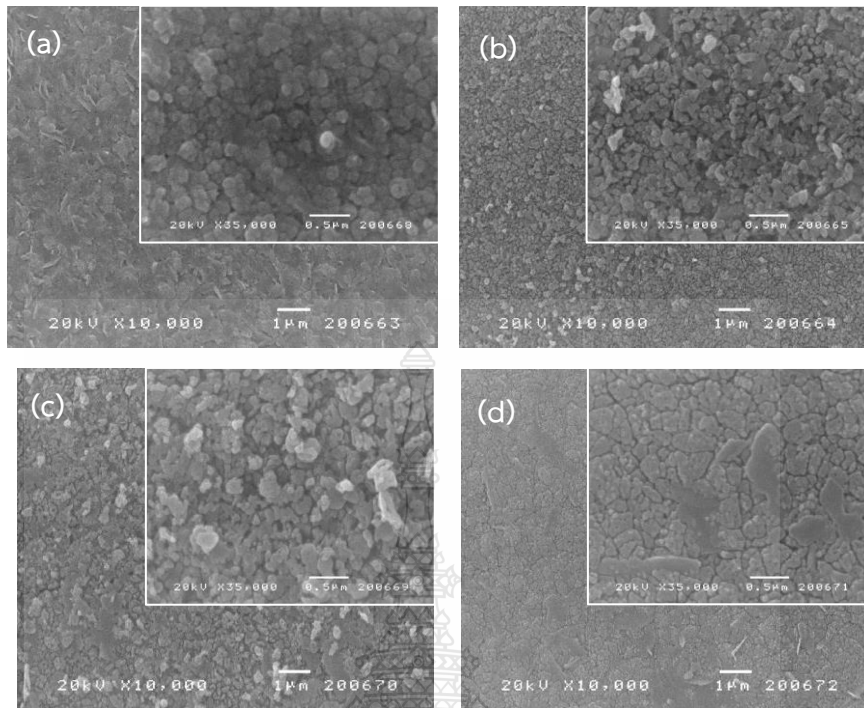
จากผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่อุณหภูมิ การเผาชั้นไฟฟ้าที่ต่างต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.26 พบว่าที่อุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส ดูดกลืนแสงได้มากกว่าที่อุณหภูมิการเผาช่วงอื่นๆ ซึ่งการดูดกลืนแสงที่มากขึ้นส่งผลต่อค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO



ภาพที่ 4.26 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลาย หลังเผาที่อุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าที่ต่างกันไป ก่อนเผา (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 350 °C (f) 400 °C และ (g) 500 °C

4.3.5.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

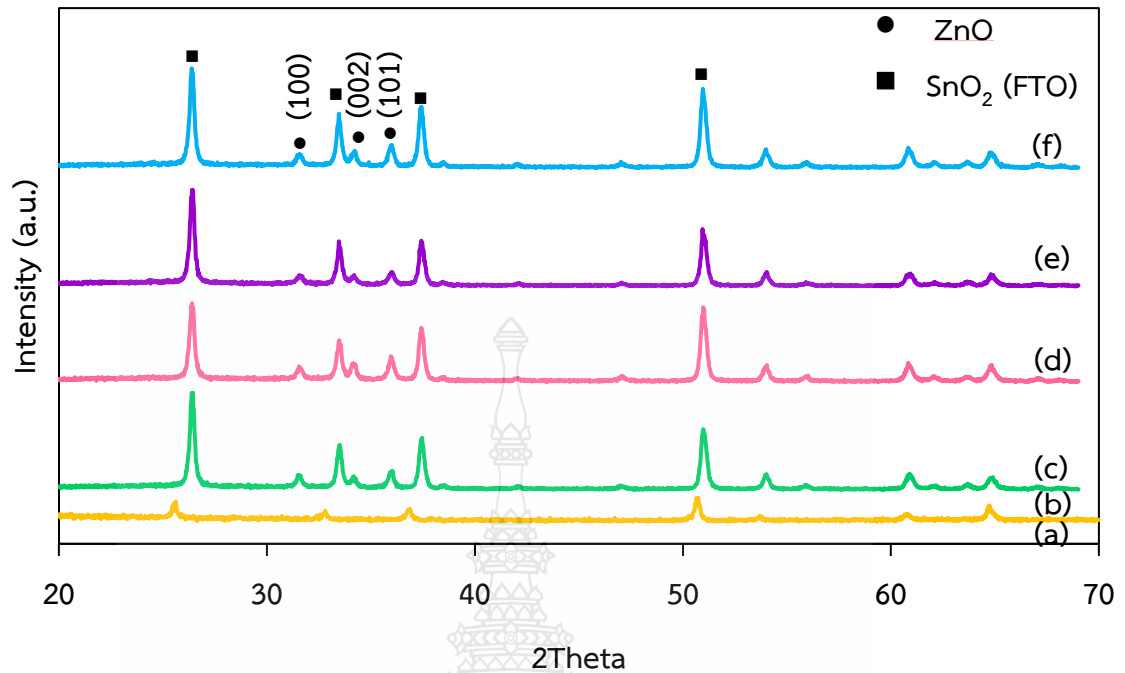
เมื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ภายใต้การเผาที่อุณหภูมิ 200, 350, 500 องศาเซลเซียส และ ก่อนเผา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องกราดจะเห็นว่าเมื่อให้อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้าเพิ่มขึ้นส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคและขนาดของอนุภาคบนพื้นผิวชั้นไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น จากภาพที่ 4.27 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อนุภาคมีความสม่ำเสมอ ลักษณะของอนุภาคมีความลึกซึ่งหมายถึงมีความเป็นรูพรุนมากส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้ดี แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าสูงเกินไปส่งผลให้ลักษณะของอนุภาคบนพื้นผิวชั้นไฟฟ้ามีขนาดใหญ่ทำให้มีความขรุขระน้อยหรือมีความเป็นรูพรุนน้อยส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้น้อยลง



ภาพที่ 4.27 ภาพ SEM ของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าที่ต่างกัน (a) ก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิ (b) 200 °C (c) 350 °C และ (d) 500 °C

4.3.5.4 ผลของการศึกษาโครงสร้างผลึก

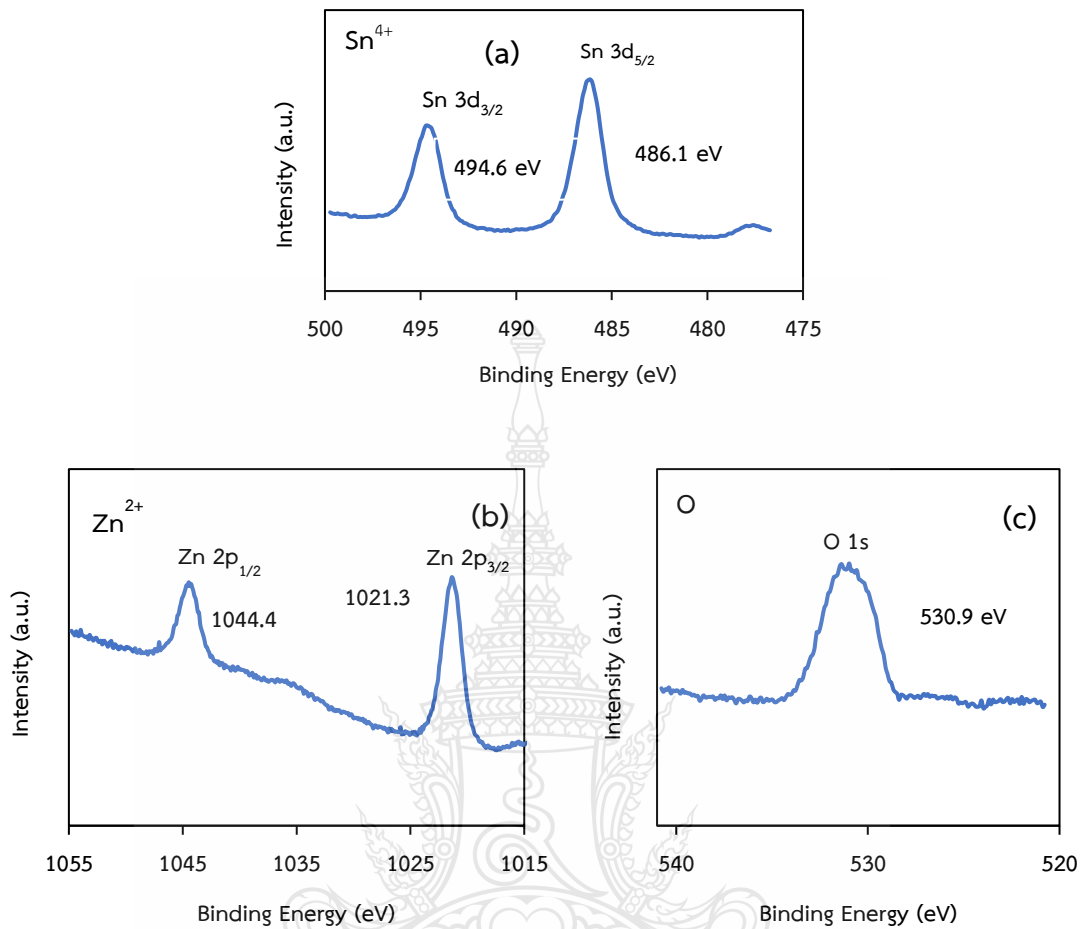
จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่อุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าที่ต่างกันด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในภาพที่ 4.28 จากการทดลองพบว่ากระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มี SnO₂ เป็นองค์ประกอบมีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2θ คือ 26.5° 32.7° 37.7° และ 51.5° (ICSD 84576) [52], [53] และจากผลของอุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 200 350 500 องศาเซลเซียส และก่อนเผาชั้นไฟฟ้า แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิสิก ZnO ที่ 2θ คือ 31.8° 34.5° และ 36.3° ตรงกับระนาบ (100) (002) และ (101) ของ wurtzite ZnO (JCPDS No. 01-079-026) [54] ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่มีคุณสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ



ภาพที่ 4.28 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ ชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่อุณหภูมิการเผาชั้นไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (b) ก่อนเผา (c) 200 °C (d) 350 °C และ (e) 500 °C

4.3.5.6 ผลของการศึกษาองค์ประกอบทางเคมี

จากการนำชั้นไฟฟ้าไปศึกษาองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) จากภาพที่ 4.29 พบว่าชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO มีค่า Binding energy ของ Sn-3d_{3/2} ที่ 494.6 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Sn-3d_{5/2} ที่ 486.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับพีคของ SnO₂ [55] ที่เป็นองค์ประกอบของกระจกนำไฟฟ้า FTO จากนั้นตรวจวัดชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO พบสเปกตรัมของ Zn 2p ที่ Binding 1044.4 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 1021.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าเป็น Zn²⁺ [56] และพบ O 1s ที่ Binding energy 530.9 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยออกซิเจนจะรวมตัวกับ Zn กลายเป็น ZnO จากผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีสามารถยืนยันได้ว่าชั้นไฟฟ้าที่เตรียมมี FTO/ZnO อยู่จริง

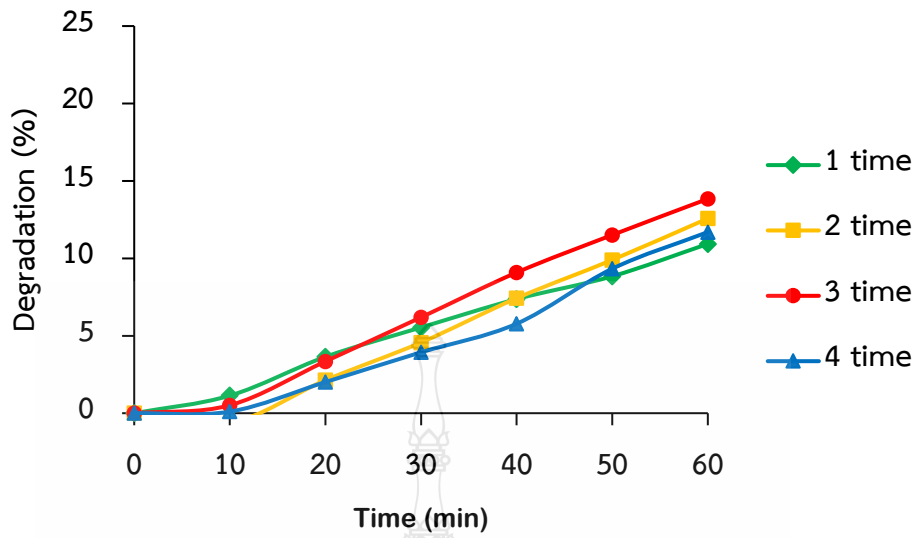


ภาพที่ 4.29 XPS spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD แบบคนสารละลายที่สถานะที่ดีที่สุด (a) Sn 3d (b) Zn 2p และ (c) O 1s

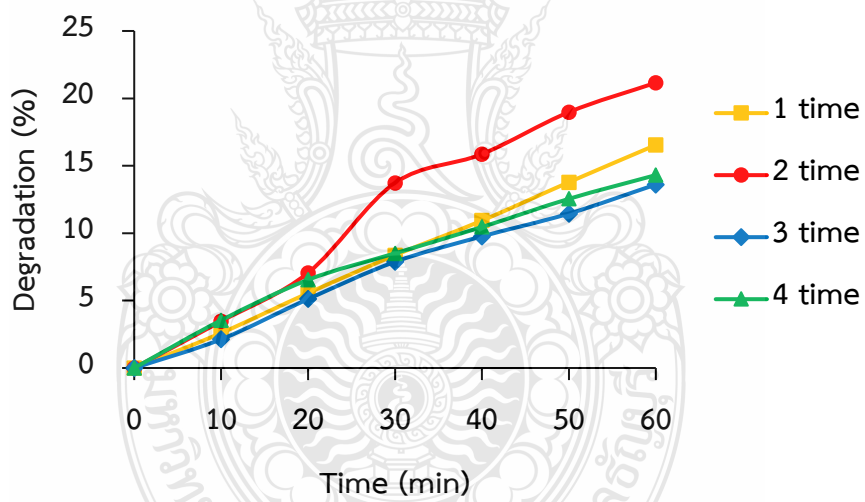
4.4 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนและคนสารละลายตั้งต้น

4.4.1 ศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าโดยกำจัดเตตราไฮดรอลีนด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC)

จากการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนและคนสารละลายตั้งต้นแล้วนำไปกำจัดเตตราไฮดรอลีนด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) พบว่าในการทดลอง 1-4 ครั้ง ขั้วไฟฟ้าทั้งสองแบบสามารถกำจัดเตตราไฮดรอลีนได้ใกล้เคียงกันแสดงให้เห็นว่าเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกไม่ทำให้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าถูกทำลายเนื่องจากการทดลองทั้ง 4 ครั้ง ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดที่ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.30 และ 4.31



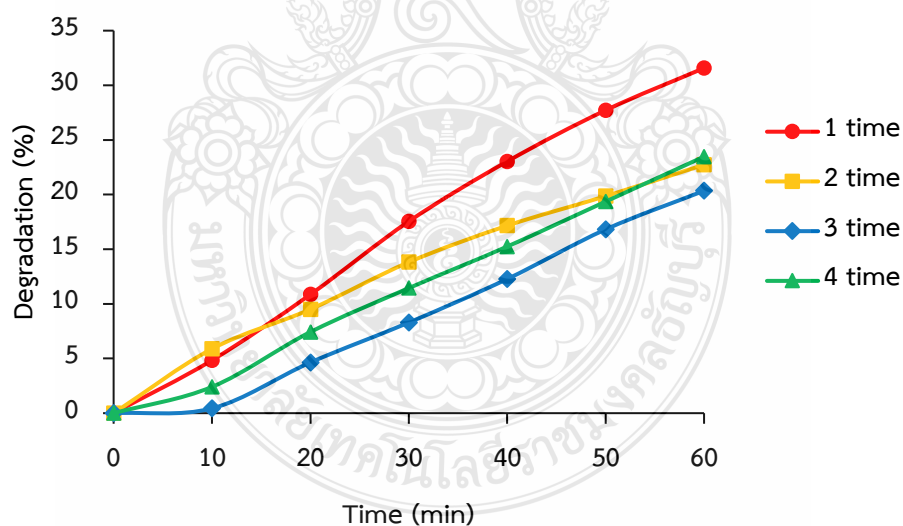
ภาพที่ 4.30 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลายตั้งต้นใน การกำจัดเตตราไซคลีนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC)



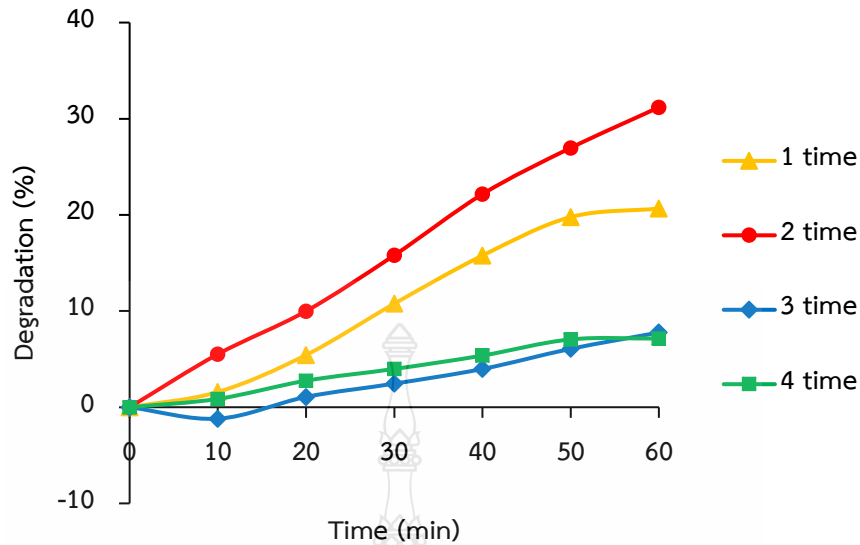
ภาพที่ 4.31 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบคนสารละลายตั้งต้นใน การกำจัดเตตราไซคลีนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC)

4.4.2 ศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าโดยกำจัดเตตราไฮดรอลิกด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT)

จากการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO แบบไม่คนและคนสารละลายตั้งต้นและคนสารละลายตั้งต้นไปกำจัดเตตราไฮดรอลิกด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลายตั้งต้นในครั้งแรกสามารถกำจัดเตตราไฮดรอลิกได้ 31% และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าไปกำจัดเตตราไฮดรอลิกในครั้งที่ 2-4 แสดงให้เห็นถึงความเสถียรของขั้วไฟฟ้าซึ่งได้ร้อยละในการกำจัดเตตราไฮดรอลิกที่ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.32 แต่ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบคนสารละลายตั้งต้นพบว่าในครั้งแรกสามารถกำจัดเตตราไฮดรอลิกได้ 20% ครั้งที่ 2 กำจัดได้ 31% แต่ครั้งที่ 3-4 แทบจะไม่เกิดการกำจัด จากผลแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมได้จากการคนสารละลายตั้งต้นฟิล์มมีความบางมากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO แบบไม่คนสารละลายตั้งต้นทำให้เมื่อเกิดการสั่นสะเทือนจึงเกิดการหลุดลอกบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดลดลง ดังแสดงในภาพที่ 4.33 ดังนั้นขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลายจึงมีความเหมาะสมในการนำไปศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไฮดรอลิกต่อไป



ภาพที่ 4.32 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลายตั้งต้นในการกำจัดเตตราไฮดรอลิกด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT)



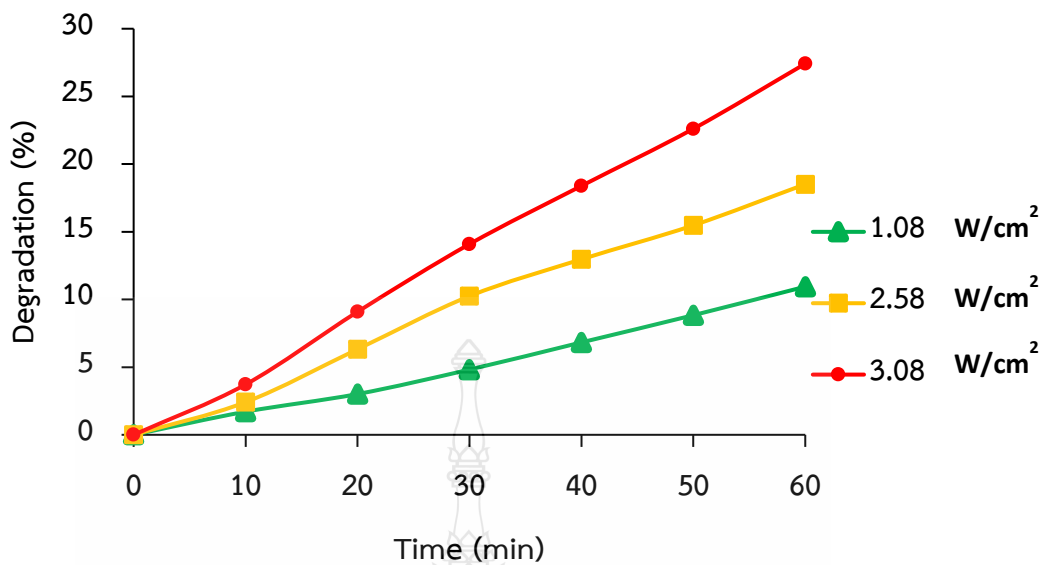
ภาพที่ 4.33 ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบคนสารละลายตั้งต้นในการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT)

4.5 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกที่เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ในการกำจัดเตตราไซคลิน

ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ในสารละลายเตตราไซคลินที่มีความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสม มีดังนี้

4.5.1 ผลการศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ

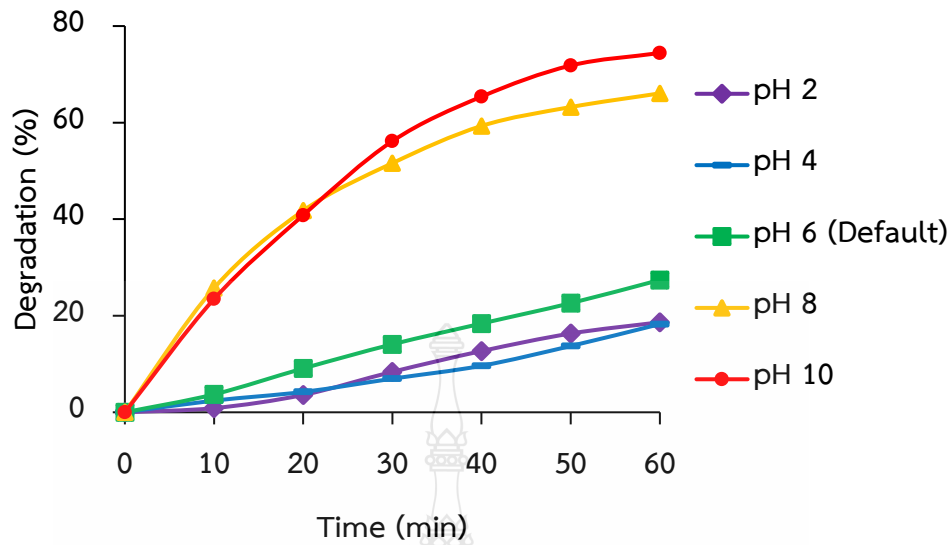
ในการศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้ศึกษาความเข้มแสงที่ 1.0, 2.5, และ 3.0 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร จากผลการศึกษาในภาพที่ 4.34 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มแสงมากขึ้นจนถึง 3.0 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นได้ว่าความเข้มของแสงที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไซคลิน



ภาพที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลินที่ค่าความเข้มแสงต่างๆ

4.5.2 ผลการศึกษาค่า pH ของสารละลายเตตราไซคลิน

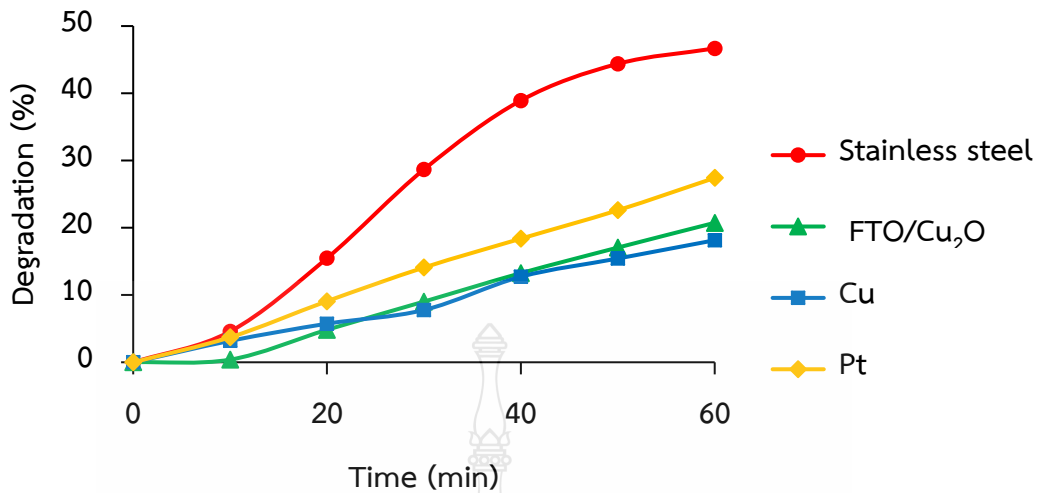
ในการศึกษาค่า pH ของสารละลายเตตราไซคลินที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้ศึกษาที่ pH=2 pH=4 pH=8 pH=10 และ pH เริ่มต้นของสารละลาย ดังแสดงในภาพที่ 4.35 พบว่าค่า pH ในช่วงที่เป็นเบสกำจัดเตตราไซคลินได้มากกว่าค่า pH ในช่วงที่เป็นกรดถึงค่า pH ในช่วงเบสมากขึ้นยิ่งส่งผลให้เตตราไซคลินถูกกำจัดมากขึ้นถึง 74% ซึ่งคาดว่ามาจากผลของ OH⁻ ไอออน ในสารละลาย NaOH แต่อย่างไรก็ตามในการทดลองนี้ต้องการศึกษาการกำจัดเตตราไซคลินจากผลของเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) โดยไม่มีผลของ OH⁻ ไอออน เข้ามาเกี่ยวข้อง ดังนั้นจึงเลือกที่ pH ของสารละลายเริ่มต้นในการศึกษาในพารามิเตอร์อื่นต่อไป



ภาพที่ 4.35 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลีนที่ค่า pH ต่างๆ

4.5.3 ผลการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด

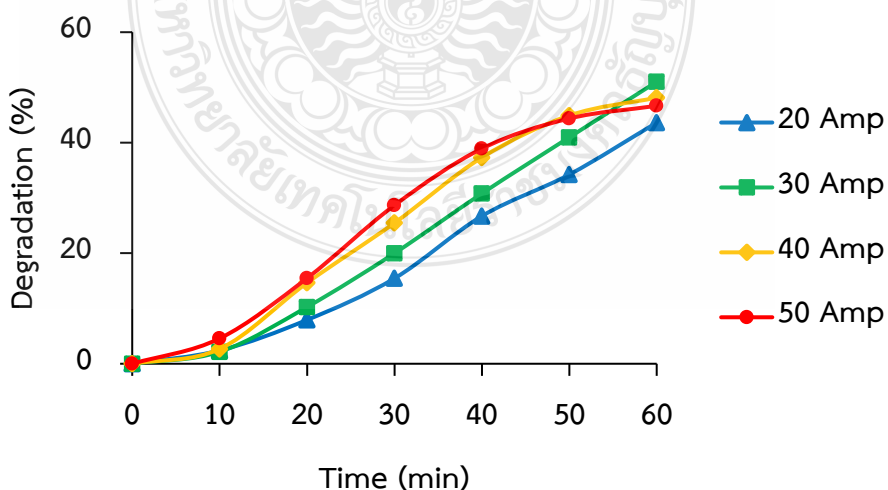
ในการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลีนโดยทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้ศึกษาขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel, FTO/Cu₂O, Cu, และ Pt ดังแสดงในภาพที่ 4.36 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel สามารถกำจัดเตตราไซคลีนได้มากกว่าขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าแคโทด Pt, Cu, และ FTO/Cu₂O จะเห็นได้ว่าสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนได้น้อยกว่า Stainless steel จากทฤษฎี Pt นำไฟฟ้าได้ดีกว่า Stainless steel แต่เนื่องจาก Pt มีขนาดพื้นที่น้อยกว่าจึงส่งผลให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไซคลีนที่น้อยกว่าและ Pt ยังมีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับ Stainless steel มีราคาถูกกว่าและยังสามารถใช้งานได้นานเพราะขั้วไฟฟ้ามีความคงทนมาก



ภาพที่ 4.36 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮคลีนที่มีขั้วไฟฟ้าแคโทดที่แตกต่างกัน

4.5.4 ผลการศึกษาขนาดแรงดันที่ให้แก่ระบบ

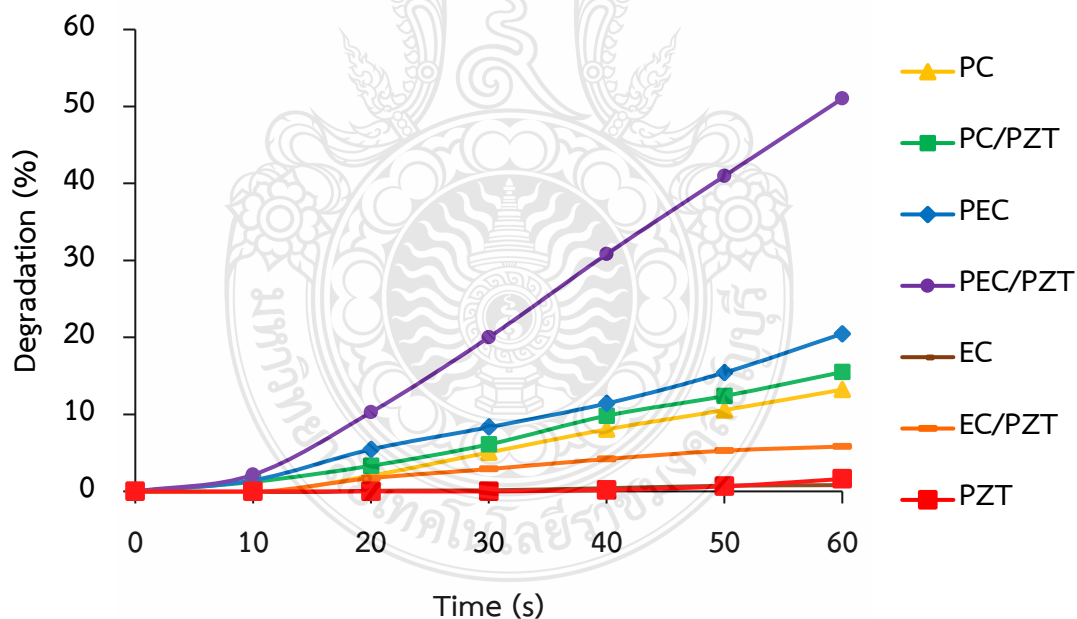
ในการศึกษาขนาดแรงดันที่ให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไฮคลีนโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้ศึกษาแรงดันที่ 20, 30, 40, และ 50 แอมพลิจูด (Amplitude; Amp) จากภาพที่ 4.37 จะเห็นว่าขนาดของแรงดันที่มากขึ้นส่งผลต่อการกำจัดเตตราไฮคลีนที่มากขึ้นตามไปด้วยแต่เมื่อเพิ่มแรงดันมากกว่า 30 แอมพลิจูด ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไฮคลีนลดลงเนื่องจากขั้วไฟฟ้าถูกทำลาย



ภาพที่ 4.37 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮคลีนที่ขนาดแรงดันต่างๆ

4.5.5 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดเตตราไฮคลีน

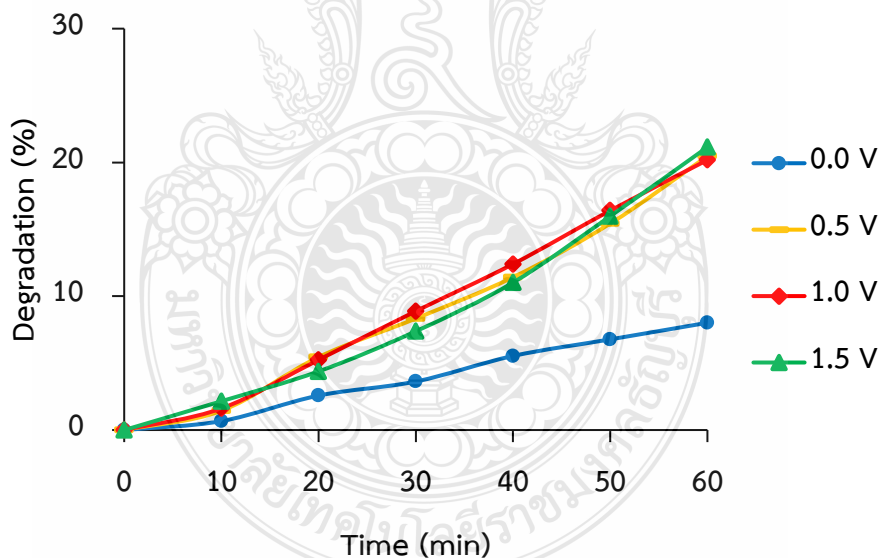
ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าในการกำจัดเตตราไฮคลีนภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้น โดยศึกษาทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.38 จากผลการศึกษาทดลองในการกำจัดเตตราไฮคลีนจะเห็นได้ว่า กลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยกลไกเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) กำจัดเตตราไฮคลีนได้มากกว่ากลไกอื่นๆ ซึ่งสามารถกำจัดได้ 51% กลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) กลไกโฟโตคะตะไลติกที่ร่วมด้วยกลไกเพียโซอิเล็กทริก (PC/PZT) กลไกโฟโตคะตะไลติก (PC) กลไกอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยกลไกเพียโซอิเล็กทริก (EC/PZT) กลไกอิเล็กโทรคะตะไลติก (EC) และกลไกเพียโซอิเล็กทริก กำจัดได้ 20%, 15%, 13%, 6%, 1%, และ 2% ตามลำดับ จากผลการทดลองที่ได้เมื่อมีกลไกเพียโซอิเล็กทริกไปร่วมกับกลไกอื่นๆ ประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไฮคลีนเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มอัตราการถ่ายโอนประจุบนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตามแม้ว่ากลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยกลไกเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) จะกำจัดได้สูงที่สุดก็จริงแต่เทคนิคดังกล่าวนี้มีผลต่อความเสถียรของของขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ดังนั้นจึงเลือกกลไกโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) ในการศึกษาพารามิเตอร์อื่นต่อไป



ภาพที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮคลีนภายใต้กลไกที่ต่างกัน

4.5.6 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ

ในการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (PEC) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.0, 0.5, 1.0, และ 1.5 โวลต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีผลต่อการกำจัดสารอินทรีย์ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละตัวก็จะมีศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน จากภาพที่ 4.39 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกที่มากขึ้นประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไซคลินก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบเพิ่มขึ้นจะไปช่วยเร่งการส่งผ่านของอิเล็กตรอน และเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ดีและที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนดมี hole (h^+) เกิดมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการกำจัดเตตราไซคลินได้ดีขึ้น แต่ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงมากเกินไปอาจส่งผลต่อขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วถูกทำลายหรืออาจมีผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นในการทดลองนี้การเลือกใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจะช่วยถนอมขั้วไฟฟ้าและการใช้ค่าศักย์ที่ไม่มากเกินไปยังช่วยประหยัดพลังงาน ดังนั้นจึงเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์ ในการกำจัดเตตราไซคลินเป็นพารามิเตอร์ต่อไป



ภาพที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลินที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

4.5.7 ผลการศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบ

4.5.7.1 สภาวะไม่ให้แสง

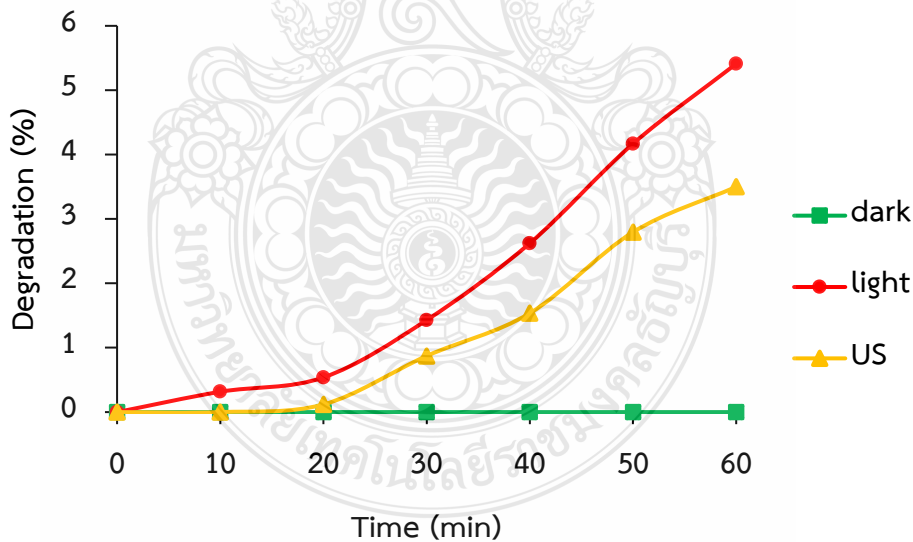
ในการศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไซคลินโดยภายในระบบมีเพียงสารละลายเตตราไซคลินและไม่ให้แสงแก่ระบบ จากผลการศึกษาในภาพที่ 4.40 พบว่าในสภาวะไม่ให้แสงเมื่อระบบไม่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยปัจจัยอื่นๆพบว่าไม่เกิดการกำจัดเตตราไซคลิน

4.5.7.2 สภาวะให้แสง

ในการศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไซคลินโดยภายในระบบมีเพียงสารละลายเตตราไซคลินภายใต้สภาวะที่มีแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) เท่านั้น พบว่าสภาวะให้แสงอย่างเดียวสามารถกำจัดเตตราไซคลินได้เพียง 5% เท่านั้น

4.5.7.3 สภาวะให้แสงสั่นสะเทือน

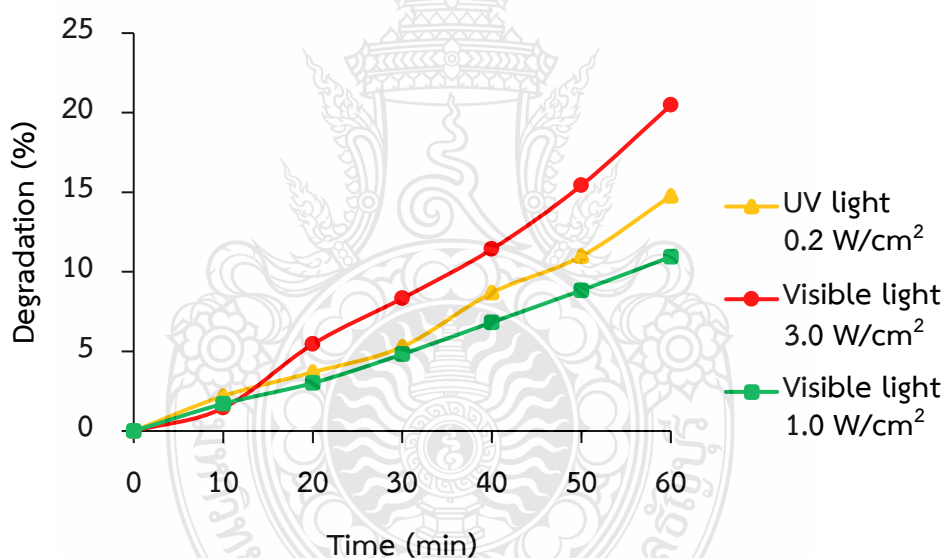
ในการศึกษาพารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไซคลินโดยภายในระบบมีเพียงสารละลายเตตราไซคลินและให้แสงสั่นสะเทือนจากเครื่องอัลตราโซนิคเท่านั้น จากภาพที่ 4.40 พบว่าแสงสั่นสะเทือนอย่างเดียวสามารถกำจัดเตตราไซคลินได้เพียง 3% เท่านั้น



ภาพที่ 4.40 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลินที่พารามิเตอร์ที่ควบคุมให้แก่ระบบ

4.5.8 ผลการศึกษาแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light)

ในการศึกษาผลของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) ที่ให้แก่ระบบในการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (PEC) เมื่อใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) ฉายในระบบที่มีขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/ZnO ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel และให้ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ เปรียบเทียบกับแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ดังแสดงผลในภาพที่ 4.41 พบว่าผลของแหล่งกำเนิดแสงก็ส่งผลต่อการกำจัดเตตราไซคลินเช่นกัน จะเห็นได้ว่าแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความเข้มแสง 0.2 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร สามารถกำจัดเตตราไซคลินได้มากกว่าแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่มีความเข้มแสง 1.0 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อเพิ่มความเข้มแสงในช่วงที่ตามองเห็นเป็น 3.0 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ส่งผลให้กำจัดเตตราไซคลินได้มากกว่าแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นนอกจากแหล่งกำเนิดแสงที่มีผลต่อการกำจัดเตตราไซคลินแล้วความเข้มแสงก็ยังมีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดเช่นเดียวกัน

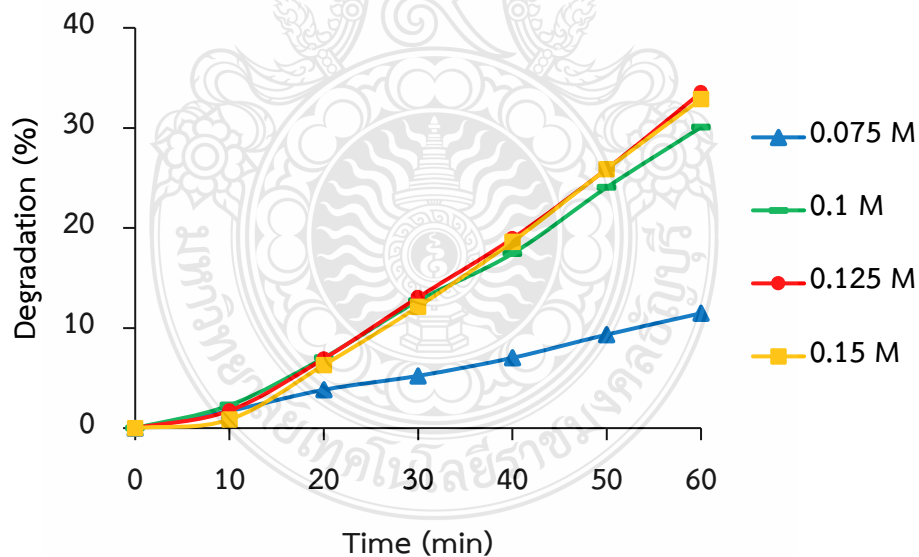


ภาพที่ 4.41 กราฟความสัมพันธ์ของคาร์บอนการกำจัดเตตราไซคลินในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) และ แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light)

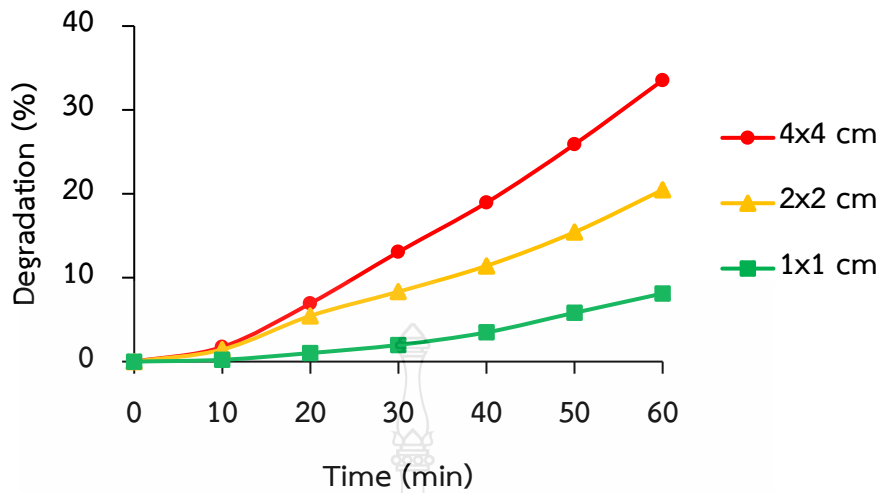
4.5.9 ผลการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

ในการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าในการกำจัดเตตราไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel ด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (PEC) ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ซึ่งได้ศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้านี้

4x4, 2x2, และ 1x1 ตารางเซนติเมตร จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเป็น 4x4 ตารางเซนติเมตร ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นในการตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ไม่เพียงพอ ดังนั้นจึงต้องเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเพื่อให้เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยได้ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นดังนี้ 0.075, 0.1, 0.125, และ 0.15 โมลต่อลิตร และนำไปศึกษาการกำจัดเตตราไฮคลีน ดังแสดงในภาพที่ 4.42 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นจาก 0.075 โมลต่อลิตร จนถึง 0.125 โมลต่อลิตร เตตราไฮคลีนถูกกำจัดเพิ่มมากขึ้นแต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นจนถึง 0.15 โมลต่อลิตร ผลการกำจัดเตตราไฮคลีนไม่แตกต่างจากความเข้มข้น 0.125 โมลต่อลิตร ดังนั้น ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น 0.125 โมลต่อลิตร จึงมีความเหมาะสมในการตรึงขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ขนาด 4x4 ตารางเซนติเมตร ที่สุด จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วไปศึกษาผลของขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า จากการศึกษาพบว่าขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่มากขึ้นส่งผลในการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มากยิ่งขึ้น จากผลการศึกษาดังแสดงในภาพที่ 4.43 ขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า 4x4 ตารางเซนติเมตร สามารถกำจัดเตตราไฮคลีนได้มากที่สุด คือ 33 %



ภาพที่ 4.42 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮคลีน (%Degradation) ที่มีความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 4.43 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไฮคลีน (%Degradation) ที่มีขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

4.6 ผลการศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮคลีน

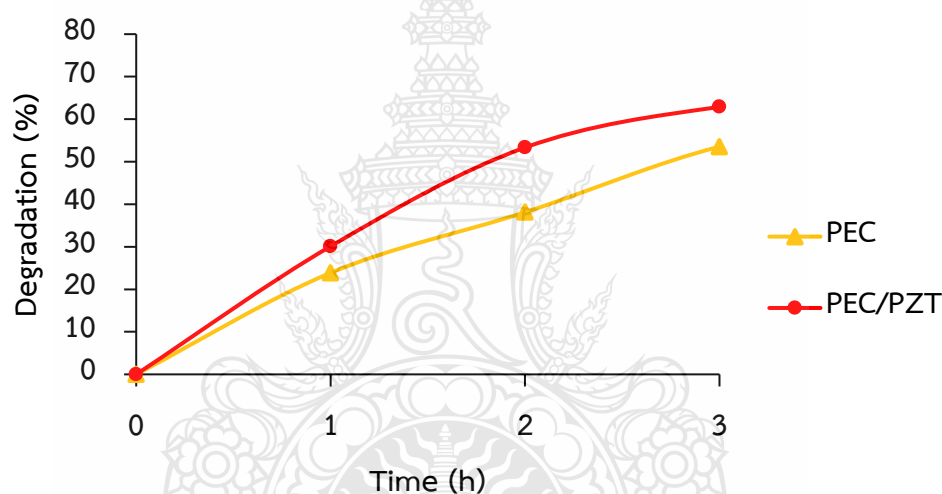
การศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮคลีน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอนโนด FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel ขนาด 4x4 ตารางเซนติเมตร จำนวนอย่างละ 4 ขั้ว ให้ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ที่มีเตตราไฮคลีนเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ในระบบขนาด 350 มิลลิลิตร ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) และเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ทำงานร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ดังแสดงในภาพที่ 4.45



ภาพที่ 4.44 แสดงเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไฮคลีน

4.6.1 ผลการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเซลล์ต้นแบบ

จากผลการศึกษาการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเซลล์ต้นแบบ เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) กำจัดได้ 53% ภายในเวลา 3 ชั่วโมง และเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ทำงานร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) กำจัดได้ 62 % ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งจากผลจะเห็นได้ว่าเมื่อขยายระบบใหญ่แล้วประสิทธิภาพของเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ทำงานร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ไม่ได้ลดลงมากนัก และจากภาพที่ 4.46 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลินที่เปรียบเทียบของทั้ง 2 เทคนิค จะเห็นได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ทำงานร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT) ไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าในการขยายระบบในอนาคต

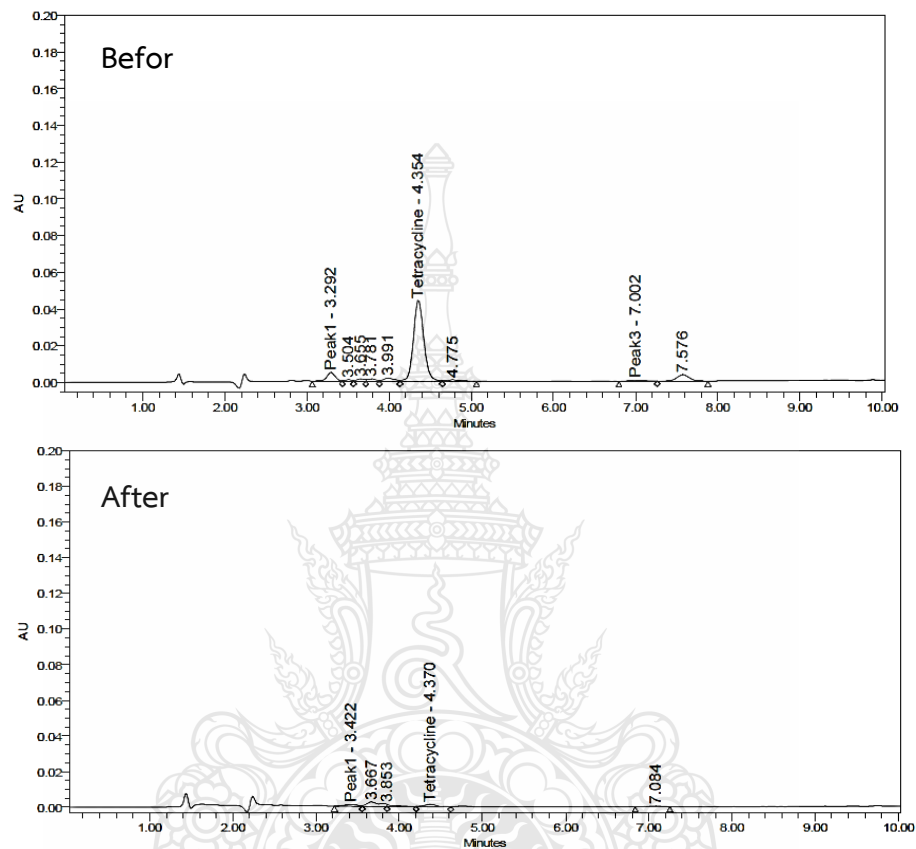


ภาพที่ 4.45 กราฟความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลินของเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) และ เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ทำงานร่วมกับเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PEC/PZT)

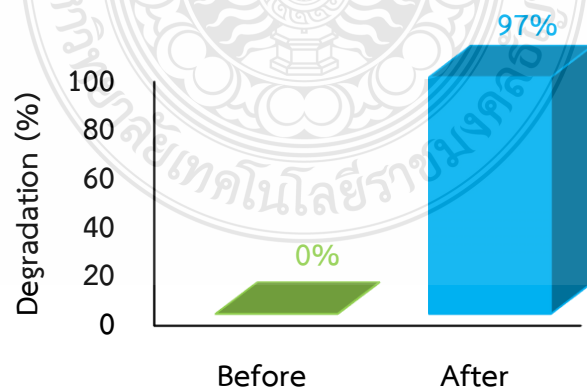
4.6.2 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นที่ลดลงของเตตราไซคลิน

จากการวิเคราะห์ความเข้มข้นของเตตราไซคลิน 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ก่อนและหลังผ่านระบบกำจัดด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ร่วมด้วยเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography ; HPLC) ภาพที่ 4.47 แสดงเตตราไซคลินก่อนถูกกำจัดที่ Retention time 4.354 มี Peak area 389505

และเตตราไซคลินหลังถูกกำจัดที่ Retention time 4.370 มี Peak area 10884 เมื่อนำผลที่ได้มาหาค่าร้อยละการกำจัดเตตราไซคลิน พบว่าเตตราไซคลินถูกกำจัดได้ถึง 97% ดังแสดงในภาพที่ 4.48



ภาพที่ 4.46 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นก่อนและหลังกำจัดเตตราไซคลินด้วยเครื่อง HPLC



ภาพที่ 4.47 แผนภูมิแท่งแสดงร้อยละก่อนและหลังการกำจัดเตตราไซคลิน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการพัฒนาการเตรียมชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อกำจัดเตตราไฮคลีนด้วยเทคนิคร่วมเพียโซอิเล็กทริกและโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยศึกษาการเตรียมชั้นไฟฟ้าแอนด ZnO บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) และได้ประสิทธิภาพสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคจุ่มเคลือบ (Dip coating) จากนั้นศึกษาเตรียมชั้นไฟฟ้าแอนด ZnO ด้วยเทคนิค CVD แบบไม่คนและคนสารละลายตั้งต้นซึ่งได้สภาวะที่เหมาะสม ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้าแอนด FTO/ZnO ด้วยเทคนิค CVD

พารามิเตอร์	ไม่คนสารละลายตั้งต้น	คนสารละลายตั้งต้น
1. ศักย์ไฟฟ้า	-1.5 V ถึง -0.5 V	-1.5 V ถึง -0.5 V
2. ความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น	0.075 M	0.075 M
3. อัตราการสแกน	25 mV/s	100 mV/s
4. จำนวนรอบในการสแกน	20 cycles	10 cycles
5. อุณหภูมิสารละลายในการตรึง	60 °C	60 °C
6. อุณหภูมิในการเผาชั้นไฟฟ้า (ในเวลา 2 ชั่วโมง)	350 °C	350 °C

เมื่อทดสอบคุณลักษณะต่างๆ ได้ผลการศึกษาสอดคล้องกับสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ จากผลการศึกษาการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี สามารถยืนยันสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ของ ZnO ลักษณะทางสัณฐานวิทยามีการกระจายตัวของอนุภาคที่เป็นระเบียบ ขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน มีค่าความต้านทานในการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ต่ำ สามารถยืนยันองค์ประกอบของธาตุว่ามี ZnO อยู่จริง และเมื่อทดสอบความเสถียรของชั้นไฟฟ้าการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO พบว่าชั้นไฟฟ้า FTO/ZnO ที่เตรียมแบบไม่คนสารละลายตั้งต้นมีความเสถียร มีความคงทน

ต่อการประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารเตตราไซคลินในสารละลายน้ำมากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/ZnO ที่ได้จากการเตรียมแบบคนสารละลายตั้งต้น

จากผลการศึกษาสภาพที่เหมาะสมในการกำจัดเตตราไซคลินโดยขั้วไฟฟ้าแอนโนด FTO/ZnO ที่พัฒนาขึ้นโดยเตรียมแบบไม่คนสารละลายทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทด Stainless steel ในสารละลาย เตตราไซคลินความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์ ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่มีความเข้มแสง 3.0 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และแรงสั่นสะเทือน 30 แอมพลิจูด พบว่าสามารถกำจัดเตตราไซคลินได้ 51% ภายในเวลา 1 ชั่วโมง และออกแบบชุดต้นแบบสำหรับกำจัดเตตราไซคลิน ที่มีปริมาตร 350 มิลลิตร ควบคุมศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ ฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) สามารถกำจัดเตตราไซคลินได้ 53% ภายในเวลา 3 ชั่วโมง และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ ฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และแรงสั่นสะเทือน 30 แอมพลิจูด พบว่ากำจัดเตตราไซคลินได้ 62% ภายในเวลา 3 ชั่วโมง

จากผลการศึกษานี้สามารถสรุปงานวิจัยได้ว่า การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ZnO ในการกำจัดเตตราไซคลินด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) มีประสิทธิภาพสูงเมื่อเพิ่มเทคนิคเพียโซอิเล็กทริก (PZT) เข้ามาช่วย แต่เมื่อขยายระบบใหญ่ประสิทธิภาพไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น เทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าในการขยายระบบในอนาคตสำหรับกำจัดเตตราไซคลินและสารอินทรีย์อื่นๆต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] S.-z. Li, X.-y. Li, and D.-z. Wang, "Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics," *Separation and Purification Technology*, vol. 34, no. 1, pp. 109-114, 2004/01/01/, 2004.
- [2] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, and D. Barceló, "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment," *Water Research*, vol. 42, no. 14, pp. 3601-3610, 2008/08/01/, 2008.
- [3] I. Koyuncu, O. A. Arıkan, M. R. Wiesner, and C. Rice, "Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 309, no. 1, pp. 94-101, 2008/02/15/, 2008.
- [4] M. M. Rohani, and A. L. Zydney, "Role of electrostatic interactions during protein ultrafiltration," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 160, no. 1, pp. 40-48, 2010/10/15/, 2010.
- [5] R. Crisafulli, M. A. L. Milhome, R. M. Cavalcante, E. R. Silveira, D. De Keukeleire, and R. F. Nascimento, "Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 10, pp. 4515-4519, 2008/07/01/, 2008.
- [6] K.-J. Choi, S.-G. Kim, and S.-H. Kim, "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 1, pp. 38-43, 2008/02/28/, 2008.
- [7] W.-R. Chen, and C.-H. Huang, "Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide," *Chemosphere*, vol. 79, no. 8, pp. 779-785, 2010/05/01/, 2010.
- [8] S. Başakçılardan-Kabakci, A. Thompson, E. Cartmell, and K. Corre, "Adsorption and Precipitation of Tetracycline with Struvite," *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, vol. 79, pp. 2551-6, 01/01, 2008.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [9] G. Heit, A. Neuner, P.-Y. Saugy, and A. Braun, "Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water," *Journal of Physical Chemistry A - J PHYS CHEM A*, vol. 102, pp. 5551-5561, 05/26, 1998.
- [10] Y. Chen, H. Li, Z. Wang, T. Tao, D. Wei, and C. Hu, "Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution: Kinetics, toxicity and products," 01/09, 2018.
- [11] I. Kim, and H. Tanaka, "Photodegradation Characteristics of PPCPs in Water with UV Treatment," *Environment international*, vol. 35, pp. 793-802, 02/01, 2009.
- [12] S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, and L. Chen, "Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria," *Chemosphere*, vol. 73, pp. 377-82, 08/01, 2008.
- [13] W. Zhang, D. Xie, X. Li, W. Ye, X. Jiang, Y. Wang, and W. Liang, "Electrocatalytic removal of humic acid using cobalt-modified particle electrodes," *Applied Catalysis A: General*, vol. 559, 04/01, 2018.
- [14] M. Miyata, I. Ihara, G. Yoshid, K. Toyod, and K. Umetsu, "Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 63, pp. 456-61, 01/01, 2011.
- [15] A. Rossi, V. Alves, L. Silva, M. Oliveira, D. Assis, F. Santos, and R. Miranda, "Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode," *Journal of Applied Electrochemistry - J APPL ELECTROCHEM*, vol. 39, pp. 329-337, 03/01, 2009.
- [16] P. Kinzel, H. G. Lintz, P. Gaudebert, G. Bousquet, F. Lapique, and G. Valentin, "Electrocatalytic removal of dissolved oxygen from seawater in a packed-bed electrode," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, pp. 951-960, 01/09, 2002.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [17] F. Chen, X. Yang, H. Mak, and D. Chan, "Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview," *Building and Environment*, vol. 45, pp. 1747-1754, 08/01, 2010.
- [18] M. N. Chong, B. Jin, G. Laera, and C. Saint, "Evaluating the photodegradation of Carbamazepine in a sequential batch photoreactor system: Impacts of effluent organic matter and inorganic ions," *Chemical Engineering Journal - CHEM ENG J*, vol. 174, pp. 595-602, 11/01, 2011.
- [19] C. Reyes, J. Fernández, J. Freer, M. A. Mondaca, C. Zaror, S. Malato, and H. Mansilla, "Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. J Photochem Photobiol A-Chem 184(1-2):141-146," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 184, pp. 141-146, 11/15, 2006.
- [20] G. Dong, L. Zhao, W. Xiaoxia, M. Zhu, and F. Wang, "Photocatalysis removing of NO based on modified carbon nitride : The effect of celestite mineral particles," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 245, 05/15, 2019.
- [21] R. Daghrir, P. Drogui, I. Ka, and M. A. El Khakani, "Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process," *Journal of hazardous materials*, vol. 199-200, pp. 15-24, 10/31, 2011.
- [22] C. Liu, D. Fu, and H. Li, "Behaviour of multi-component mixtures of tetracyclines when degraded by photoelectrocatalytic and electrocatalytic technologies," *Environmental technology*, vol. 33, pp. 791-9, 01/01, 2011.
- [23] R. Daghrir, P. Drogui, and M. A. El Khakani, "Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production," *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 18-31, 01/01, 2013.
- [24] J. Borràs-Ferrís, R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, M. Muñoz-Portero, R. Fernández-Domene, and J. García-Antón, "TiO₂ Nanostructures for Photoelectrocatalytic Degradation of Acetaminophen," *Nanomaterials*, vol. 9, pp. 583, 04/09, 2019.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [25] A. Kumar, S. Saini, G. Sharma, and A. Johar, "Development and Characterization of ZnO Thin Film for Piezoelectric applications," *Materials today: proceedings*, 02/08, 2020.
- [26] Y. Jia, "High-efficiency and mechano-/photo- bi-catalysis of piezoelectric-ZnO@ photoelectric-TiO₂ core-shell nanofibers for dye decomposition," *Chemosphere*, vol. 183, 05/23, 2017.
- [27] K.-S. Hong, H. Xu, H. Konishi, and X. Li, "Direct Water Splitting Through Vibrating Piezoelectric Microfibers in Water," *Journal of Physical Chemistry Letters - J PHYS CHEM LETT*, vol. 1, 03/02, 2010.
- [28] X. Xue, W. Zang, P. Deng, Q. Wang, L. Xing, Y. Zhang, and Z. Wang, "Piezo-potential enhanced photocatalytic degradation of organic dye using ZnO nanowires," *Nano Energy*, vol. 13, 02/25, 2015.
- [29] C.-S. Chou, F.-C. Chou, and J.-Y. Kang, "Preparation of ZnO-coated TiO₂ electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells," *Powder Technology - POWDER TECHNOL*, vol. 215-16, 01/31, 2012.
- [30] N. Narayanan, and N. Deepak, "Structural modification and band gap engineering of sol-gel dip-coated thin films of Zn_{0.75}Mg_{0.25}O alloy under vacuum annealing," *Pramana*, vol. 87, 12/01, 2016.
- [31] M. Alsawafta, A. Almoabadi, and V.-V. Truong, "Improved Electrochromic Properties of Vanadium Pentoxide Nanorods Prepared by Thermal Treatment of Sol-Gel Dip-Coated Thin Films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, pp. H466-H472, 03/25, 2015.
- [32] L. Cueto, E. Sanchez, L. Torres-Martinez, and G. Hirata, "On the optical, structural, and morphological properties of ZrO₂ and TiO₂ dip-coated thin films supported on glass substrates," *Materials Characterization*, vol. 55, pp. 263-271, 11/01, 2005.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [33] R. Prabhu, S. A. C., M. Shijeesh, and M. Jayaraj, "Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 220, pp. 82-90, 06/01, 2017.
- [34] S. Hernández, G. Gerardi, K. Bejtka, A. Fina, and N. Russo, "Evaluation of the charge transfer kinetics of spin-coated BiVO₄ thin films for sun-driven water photoelectrolysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 190, pp. 66-74, 08/05, 2016.
- [35] G. Voicu, D. Miu, C.-D. Ghitulica, S.-I. Jinga, A.-I. Nicoara, C. Busuioc, and A.-M. Holban, "Co doped ZnO thin films deposited by spin coating as antibacterial coating for metallic implants," *Ceramics International*, vol. 46, no. 3, pp. 3904-3911, 2020/02/15/, 2020.
- [36] A. Timoumi, H. M. Albetran, H. R. Alamri, S. N. Alamri, and I. M. Low, "Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO₂ thin films prepared by spin coating technique," *Superlattices and Microstructures*, vol. 139, pp. 106423, 2020/03/01/, 2020.
- [37] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, and W. Shen, "Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 8, pp. 2557-2562, 2010/02/01/, 2010.
- [38] J. Park, K. Kim, and J. Choi, "Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization," *Current Applied Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 1370-1375, 2013/09/01/, 2013.
- [39] R. R. Rangaraju, K. S. Raja, A. Panday, and M. Misra, "An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 785-793, 2010/01/01/, 2010.
- [40] M. Li, Z. Wang, Q. Zhang, C. Qin, A. Inoue, and W. Guo, "Formation and evolution of ultrathin Cu₂O nanowires on NPC ribbon by anodizing for photocatalytic degradation," *Applied Surface Science*, vol. 506, pp. 144819, 2020/03/15/, 2020.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [41] Q. Fan, D. Li, J. Li, and C. Wang, "Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 829, pp. 154483, 2020/07/15/, 2020.
- [42] A. Kumar, S. K. Saini, G. Sharma, and A. K. Johar, "Development and characterization of ZnO thin film for piezoelectric applications," *Materials Today: Proceedings*, 2020/02/08/, 2020.
- [43] C.-S. Chou, F.-C. Chou, and J.-Y. Kang, "Preparation of ZnO-coated TiO₂ electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells," *Powder Technology*, vol. 215-216, pp. 38-45, 2012/01/01/, 2012.
- [44] T. Mahalingam, V. S. John, M. Raja, Y. K. Su, and P. J. Sebastian, "Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 88, no. 2, pp. 227-235, 2005/07/15/, 2005.
- [45] P. Chatchai, A. Nosaka, and Y. Nosaka, "The Effect of Platinum Deposition on the Water Photo-Reduction at p-Cu₂O Semiconductor Electrodes with Visible Light Irradiation," *Electrochemistry*, vol. 79, pp. 821-825, 10/01, 2011.
- [46] A. Larin, P. Womble, and V. Dobrokhotov, "Hybrid SnO₂/TiO₂ Nanocomposites for Selective Detection of Ultra-Low Hydrogen Sulfide Concentrations in Complex Backgrounds," *Sensors*, vol. 16, pp. 1373, 08/27, 2016.
- [47] Z. Jiao, S. Wang, L. Bian, and J. Liu, "Stability of SnO₂/Fe₂O₃ multilayer thin film gas sensor," *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 741-745, 03/15, 2000.
- [48] N. Karthikeyan, L. Prettenia, V. Narayanan, and S. Arumainathan, "Synthesis and Characterization of Coupled ZnO/Ag/CuO Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Organic Dye under UV Irradiation," *International Journal of Innovative Research in Science & Engineering*, vol. 2, pp. 74-79, 01/01, 2014.
- [49] L. Cheng, L. Liu, R. Li, and J. Zhang, "Liquid Phase Deposition of α -Fe₂O₃/ZnO Heterojunction Film with Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity for Pollutant Removal," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. H726-H733, 01/01, 2017.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [50] Z. He, S. Liu, Y. Zhong, D. Chen, H. Ding, J. Wang, G. Du, G. Yang, and Q. Hao, "Preparation of BiPO₄/graphene photoelectrode and its photoelectrocatalytic performance," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 41, no. 2, pp. 302-311, 2020/02/01/, 2020.
- [51] Y. Liu, P. Li, R. Xue, and X. Fan, "Research on catalytic performance and mechanism of Ag₂O/ZnO heterostructure under UV and visible light," *Chemical Physics Letters*, vol. 746, pp. 137301, 2020/05/01/, 2020.
- [52] D. H. Q. Carvalho, M. A. Schiavon, M. T. Raposo, R. de Paiva, J. L. A. Alves, R. M. Paniago, N. L. Speziali, A. S. Ferlauto, and J. D. Ardisson, "Synthesis and characterization of SnO₂ thin films prepared by dip-coating method," *Physics Procedia*, vol. 28, pp. 22-27, 2012/01/01/, 2012.
- [53] K. S. Yoo, S. D. Han, H. G. Moon, S.-J. Yoon, and C.-Y. Kang, "Highly Sensitive H₂S Sensor Based on the Metal-Catalyzed SnO₂ Nanocolumns Fabricated by Glancing Angle Deposition," *Sensors*, vol. 15, pp. 15468-15477, 06/30, 2015.
- [54] P. Kumar, A. Kumar, M. A. Rizvi, S. K. Moosvi, V. Krishnan, M. M. Duvenhage, W. D. Roos, and H. C. Swart, "Surface, optical and photocatalytic properties of Rb doped ZnO nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 514, pp. 145930, 2020/06/01/, 2020.
- [55] D. Barreca, S. Garon, E. Tondello, and P. Zanella, "SnO₂ Nanocrystalline Thin Films by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 7, pp. 81-85, 04/01, 2000.
- [56] J. Lv, Q. Zhu, Z. Zeng, M. Zhang, J. Yang, M. Zhao, W. Wang, Y. Cheng, G. He, and Z. Sun, "Enhanced photocurrent and photocatalytic properties of porous ZnO thin film by Ag nanoparticles," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 111, pp. 104-109, 2017/12/01/, 2017.

ภาคผนวก





ภาคผนวก ก

ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ

เข้าร่วมการนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ (10th International Conference on Materials Science and Technology) โดยนำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ ณ กรุงเทพมหานคร

Photoelectrocatalytic and ultrasonic-assisted effects for organic dye degradation using zinc oxide (ZnO) electrode

Chirarat Lunckham^a, Piyalak Ngernchuklin^b, Chatchai Ponchio^{a*}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thanyaburi / Phatum Thani, 12110, Thailand
^bExpert Center of Innovative Materials, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Khlongluang / Phatum Thani, 12120, Thailand

*chatchai@rmutt.ac.th

Abstract

The organic dye is one of the carcinogenic and toxic substrates that are used as the colorant in industries. Therefore, we have to develop the efficient technique to remove the dye in wastewater. This research aimed to develop the photoelectrocatalytic (PEC) cell with the high efficiency, which offered a simple method to remove dye from the wastewater. The ZnO photoanode electrode was considered for developing to enhance the efficiency of PEC cell for dye degradation. The ZnO electrode was fabricated by cyclic voltammetry method and then was compared the oxidation efficiency to ZnO electrode from dip coating. The film thickness of ZnO was controlled by the number of scan for a cyclic voltammetric method and the deposition time for the dip coating method. The effects of scan rate, the number of scan and calcination temperature were optimized to obtain the highest oxidation efficiency. Absorption properties, photoelectrocatalytic activity and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were measured to confirm the characteristic of the two fabricated electrodes. The results showed that ZnO electrode fabricated by cyclic voltammetry presented higher photoelectrocatalytic activity for water oxidation than that from dip coating. Thus, in this research was development ZnO electrode by cyclic voltammetry to degrade organic dye using the photoelectrocatalytic technique. The efficiency of dye degradation was evaluated by the decreasing absorption of methylene blue dye (5 mg/L) as a function of time. It was found that the photoelectrocatalytic dye degradation efficiency with ultrasonic-assisted was enhanced up to two times with 71% degradation in 1 hour. Therefore, we concluded that the developed ZnO electrode by cyclic voltammetry demonstrated a high photoelectrocatalytic performance with ultrasonic-assisted degradation of organic dyes.

Introduction

Results and discussion

The organic dyes from textile industries are one of the most water pollutants with toxic and carcinogenic properties cause dangers to human health [1]. The method for organic dye removal has been developed to improve the efficiency and practical in process [2]. The photoelectrocatalytic technique (PEC) for organic dyes degradation has attractive with highly efficient and practical in process characteristics [3-4]. In this work, we have studied the ZnO thin film fabrication on FTO substrate by using cyclic voltammetry deposition (CVD) method and comparing with classical dip coating method. The ZnO electrode has also been investigated with the characteristic and photoelectrocatalytic water oxidation properties. The efficiency of organic dye degradation by using the developed ZnO as a photo-anode under UV light irradiation was evaluated. In addition, the effect ultrasonic assisted with photoelectrocatalytic dye degradation was investigated.

Experimental

○ FTO/ZnO electrode fabrication

- CVD method**

• Dip coating method

○ Characterization and photoelectrocatalytic properties study

- Absorption properties by UV/Vis spectroscopy
- Charge transfer resistant by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
- Photoelectrocatalytic water oxidation activity by potentiostat

○ Organic dye degradation study

The photoelectrocatalytic dye degradation was investigated by used the fabricated ZnO electrode as an anode electrode under the condition of an applied potential of 1.0 V and UV light irradiation. The efficiency of dye degradation was studied by measure the absorption decreasing of methylene blue dye (5 mg/L) as a function of time. The photoelectrocatalytic dye degradation efficiency of the ZnO electrodes fabricated from CVD methods was studied with the effect of ultrasonic-assisted.

Summary

The FTO/ZnO prepared by cyclic voltammetry method was presented better characteristic and higher photoelectrocatalytic water oxidation properties than that fabricated by dip coating method. The developed FTO/ZnO electrode showed high efficiency for organic dye degradation by photoelectrocatalytic mechanism and enhance up to twotimes (71%) for 1 hours when using ultrasonically assisted condition.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) and National Science and Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR).

References

[1] X. Shi, A. Tian, J. You, H. Yang, Y. Wang and X. Xia, "Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe₃O₄/ZnS nanoparticles", *J. Herit. Mater.* 3(3) (2018)192-195.
 [2] V. Kathiresan, J. Kanasedo and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review", *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (4) (2018) 4678-4697.
 [3] C. Ponchio, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, "Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation", *Electrochim. Acta*, 94 (2013) 314-319.
 [4] Q. Wang, Q. Zheng, R. Jin, S. Gao, Q. Yuan, W. Rong and R. Wang, "Photoelectrocatalytic removal of organic dyes and Cr(VI) ions using Ag₂PO₃ nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays", *Mater. Chem. Phys.* 136 (2017) 209-215.

○ Characterization and photoelectrocatalytic properties of the fabricated FTO/ZnO electrode

Fig. 1 UV-Vis spectra of (A) bare FTO substrate and FTO/ZnO electrode fabricated by (B) dip coating method (C) CVD method.

Fig. 2 The photocurrent response from water oxidation of (A) bare FTO and the FTO/ZnO electrode prepared by (B) dip coating method and (C) CVD method.

Figure 1 shows the absorption spectra of the ZnO thin film fabricated on FTO substrates with CVD and dip coating method. The band gap energies of ZnO on FTO fabricated by CVD and dip coating method were calculated at 3.26 eV and 3.54 eV, respectively. The results showed that ZnO prepared by CVD method presented narrower band gap energy than that dip coating method indicated that higher visible light absorption property. The photoelectrocatalytic properties were studied by measure the photocurrent from water oxidation reaction under light switching with a dark condition at the applied potential of 1.0 V vs. Ag/AgCl. The photocurrent of the FTO/ZnO electrode prepared by CVD method presented significantly higher than the FTO/ZnO electrode prepared by dip coating method (Fig. 2).

Table 1 The electrical resistance properties of the FTO/ZnO electrode with different fabrication method under light condition

Parameter	CPE	R _{ct}
FTO	7.49x10 ⁻⁶	33,700
Cyclic voltammetry	2.34x10 ⁻⁵	7,907
Dip coating	6.96x10 ⁻⁷	25,700

An electrochemical impedance spectroscopy measurement was introduced to study the electrochemical interfacial reaction at FTO/ZnO electrode for water oxidation under UV light irradiation. Table 1 shows the comparison of constant phase element (CPE) and charges transfer resistance (R_{ct}) values of FTO/ZnO electrodes prepared by CVD and the dip coating method. The FTO/ZnO electrode prepared by CVD method presented the highest CPE and lowest R_{ct} values than other electrodes, indicated that the highest electron transfer rate and more capacity as a result of high surface roughness of at the electrode.

○ Organic dye degradation

Figure 3 presents the organic dye degradation efficiency with varies catalytic mechanism of PEC/US, PEC, PC and EC by using FTO/ZnO electrodes as photoanode. The dye removal up to 71% was detected with PEC/US for 1 hr, while only 30%, 18% and 11% of the dye degradation were found in the catalytic process of PEC, EC, and PC, respectively. It showed that the effect of ultrasonic assisted could enhance the photoelectrocatalytic organic degradation due to enhance charge transfer rate at the photoelectrode surface for dye degradation process.

Fig. 3 Dye degradation with varies catalytic mechanism of PEC/US, PEC, PC and EC by FTO/ZnO electrodes

Photoelectrocatalytic and Ultrasonic-Assisted Effects for Organic Dye Degradation Using Zinc Oxide (ZnO) Electrode

Chirarat Lunkham^a, Piyalak Ngernchuklin^b, Chatchai Ponchio^{a,c*}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thanyaburi / Phatum Thani, 12110, Thailand

^bExpert Center of Innovative Materials, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Khlongluang / Phatum Thani, 12120, Thailand

^cAdvance Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi/ Pathum Thani, 12110, Thailand

*chatchai@rmutt.ac.th

Keywords: Photoelectrocatalytic, Ultrasonic, Dye degradation, ZnO electrode

Abstract. The organic dye is one of the carcinogenic and toxic substances that are used as the colorant in industries. Therefore, we have to develop an efficient technique to remove the dye in wastewater. This research aimed to develop the photoelectrocatalytic (PEC) cell with the high efficiency and a simple method to remove dye from the wastewater. The ZnO photoanode electrode has been developed to enhance the efficiency of PEC cell for dye degradation. In this study, the ZnO electrodes were fabricated by cyclic voltammetry method and were compared the oxidation efficiency to ZnO electrodes from dip coating. The film thickness of ZnO was controlled by the number of scan for a cyclic voltammetric method and the deposition time for the dip coating method. The effects of the scan rate, the number of scan and calcination temperature were optimized to obtain the highest oxidation efficiency. Absorption properties, photoelectrocatalytic activity and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were measured to confirm the characteristic of the two fabricated electrodes. The results showed that ZnO electrode fabricated by cyclic voltammetry presented higher photoelectrocatalytic activity for water oxidation than that from dip coating. Thus, the ZnO electrode by cyclic voltammetry was applied for degradation of organic dye using the photoelectrocatalytic technique. The efficiency of dye degradation was evaluated by methylene blue absorption (5 mg/L) as a function of time. It was found that the photoelectrocatalytic dye degradation efficiency with ultrasonic-assisted was enhanced up to two times with 71% degradation in 1 hour. Therefore, we concluded that the developed ZnO electrode by cyclic voltammetry demonstrated a high photoelectrocatalytic performance with ultrasonic-assisted degradation of organic dye.

1. Introduction

The organic dyes from textile industries are one of the most water pollutants with toxic and carcinogenic properties which cause dangers to human health [1]. The method for organic dye removal has been developed to improve the efficiency and practical in process [2]. The photoelectrocatalytic technique (PEC) for organic dyes degradation is attractive method with high efficient and practical use [3-5]. The critical factors of PEC development are metal oxide selection and the deposition method on the substrate. Among of many metal oxides, ZnO has been interested due to its high oxidizing potential with more positive valence band, low cost, and chemical stability properties [6-8]. ZnO thin film fabrication has been studied by many methods such as chemical deposition [9], hydrothermal synthesis [10] and electro-deposition [11-12]. Especially, the electro-deposition method is one of the most attractive methods due to its simplicity, low cost, easy to control the film thickness and able to scale up. In this work, we have studied the ZnO thin film fabrication on FTO substrate by using cyclic voltammetry method and comparing with classical dip coating method. The ZnO electrode has also been investigated photoelectrocatalytic water oxidation properties. The efficiency of organic dye degradation from developed ZnO as a photo-anode under

UV light irradiation was evaluated. In addition, the effect of ultrasonic assisted photoelectrocatalytic dye degradation was investigated for higher performance.

2. Experimental

The glass substrates coated F-doped tin oxide (FTO) were treated for 15 minutes with ethanol in the ultrasonic bath and rinsed with distilled water, respectively. The ZnO thin films were fabricated on FTO substrate by cyclic voltammetry deposition method (CVD). The three electrode system containing with FTO as working electrode, Ag/AgCl as a reference electrode and Pt as a counter electrode were used for ZnO deposition in the electrolyte solution of 0.1M zinc nitrate. Cyclic voltammetry deposition of ZnO thin films was performed with an applied cathodic voltage from -0.5V to -1.5V, scan rate at 25 mV/s, number of scan at 20 cycles with electrolyte temperature of 80°C. The fabricated ZnO thin film by CVD was calcined at 400°C for 2 hours. The dip coated ZnO thin films by dipping of FTO substrate in 0.05M zinc acetate solution for 3 minutes and calcination at 400 °C for 2 hours were fabricated to compare with CVD method. The ZnO thin films from both methods were measured the optical absorption spectra by a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2401PC). The cross-sectional morphology of ZnO thin film on FTO substrate was observed by a Scanning electron microscope (JEOL, JSM5410LV). The crystalline structure of the film fabricated ZnO was confirmed by X-ray diffraction (Rigaku, SmartLab). The photoelectrocatalytic properties for water oxidation were investigated at 1 V vs. Ag/AgCl in 0.1 M Na₂SO₄ under UV light and dark condition. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to study the charge transfer resistance of the prepared electrodes. The photoelectrocatalytic dye degradation was investigated by using the fabricated ZnO electrode as an anode electrode under potential of 1.0 V and UV light irradiation. The efficiency of dye degradation was studied by measuring of the methylene blue dye absorption (5 mg/L) as a function of time. The effect of ultrasonic-assisted on the photoelectrocatalytic dye degradation of ZnO electrodes from CVD was studied.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization and photoelectrocatalytic properties of the fabricated FTO/ZnO electrode

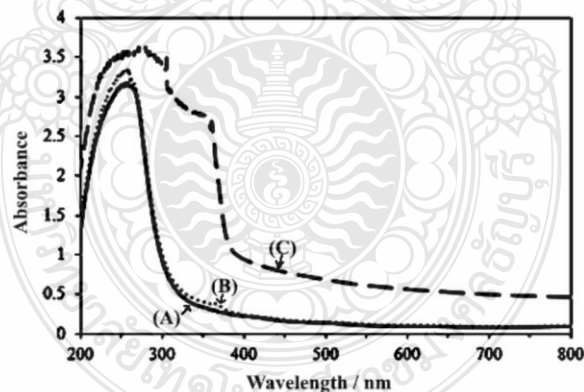


Figure 1 UV-Vis spectra of (A) bare FTO substrate and FTO/ZnO electrode fabricated by (B) dip coating method (C) CVD method.

Figure 1 shows the absorption spectra of the ZnO thin films fabricated by CVD and dip coating method. The band gap energies of ZnO on FTO from CVD and dip coating were calculated and obtained the values at 3.10 eV and 3.18 eV, respectively. The results showed that ZnO prepared by CVD method presented the higher light absorption and narrower band gap energy than that dip

coating method. This indicated that higher UV and visible light absorption was found in ZnO thin films by CVD.

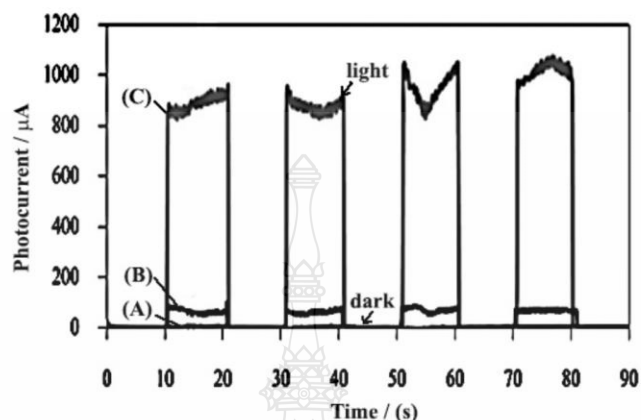


Figure 2 The photocurrent response from water oxidation at 1.0 V vs. Ag/AgCl in 0.1M Na₂SO₄ of (A) bare FTO and the FTO/ZnO electrode with difference fabricated method of (B) dip coating method and (C) CVD method.

The photoelectrocatalytic properties were studied by measuring the photocurrent from water oxidation reaction under light switching with a dark condition at the applied potential of 1.0 V vs. Ag/AgCl. The photocurrent of the FTO/ZnO electrode prepared by CVD presented significantly higher than the FTO/ZnO electrode prepared by dip coating (Fig. 2). The result could confirm that the photoelectrocatalytic improvement was obtained from ZnO film by CVD. According to high UV and visible light absorption, ZnO electrode from CVD could produce more photogenerated holes (h⁺) at valance band. As a result, higher water oxidation was caused from higher photocurrent of the reaction.

Table 1 The electrical resistance properties of the FTO/ZnO electrode with different fabrication method under light condition

Electrode	CPE	R _{ct}
FTO	7.49x10 ⁻⁶	33,700
FTO/ZnO (CVD)	2.34x10 ⁻⁵	7,907
FTO/ZnO (dip coating)	6.96x10 ⁻⁷	25,700

An electrochemical impedance spectroscopy measurement was introduced to study the electrochemical interfacial reaction at FTO/ZnO electrode for water oxidation under UV light irradiation. Table 1 shows the comparison of constant phase element (CPE) and charges transfer resistance (R_{ct}) values of FTO/ZnO electrode prepared by CVD and dip coating method. The FTO/ZnO electrode prepared by CVD method showed the lowest R_{ct} and highest CPE values than other electrodes, indicating that the highest electron transfer rate and more capacity with high surface roughness properties at the electrode. These results could support the highest photoelectrocatalytic activity of the developed ZnO electrode by CVD. Therefore, the FTO/ZnO electrode prepared by CVD was selected to study the optimum condition of the highest photoelectrocatalytic water oxidation reaction.

3.2 Optimization of FTO/ZnO electrode fabricated by CVD method

3.2.1 Effect of scan rate

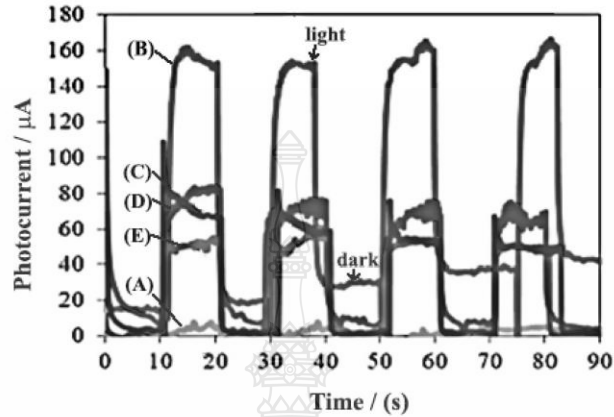


Figure 3 Photocurrent response from water oxidation at 1.0 V vs. Ag/AgCl in 0.1M Na₂SO₄ comparing of (a) bare FTO and FTO/ZnO electrode prepared by CVD method with the difference of the scan rate of (B) 25, (C) 50, (D) 100 and (E) 200 mV/s.

The scanning rate of FTO/ZnO prepared by CVD was studied in the range of 10 - 200 mV/s. At slow scan rate of 25 mV/s presented more photoelectrocatalytic activity than higher scan rate condition. It indicated that faster scan rate affected the speed of a precursor deposition resulting in incomplete growth of the ZnO film on FTO substrate while slower scan rate gave more diffusion time to deposit ZnO precursor on the substrate and then provided perfect growth of ZnO film. However, slower scan rate than 25 mV/s had not presented ZnO film on FTO substrate and was not found the photocurrent. Based on this experiment, the scanning rate of 25 mV/s was selected due to the highest photocatalytic water oxidation.

3.2.2 Effect of number of scan

The number of scans was varied to study the effect of films thickness at the electrode surface. Figure 4 shows that the photocurrent was directly related to the number of scans from 10-20 cycles. However, the photocurrent was decreased when the number of scan up to 30 cycles due to the effect of ZnO films falling out by the saturated of film thickness that affected to charge transfer rate at the electrode surface. This result indicated that the photocurrent of the fabricated FTO/ZnO electrode was depended on the suitable film thickness related to the number of the scans.

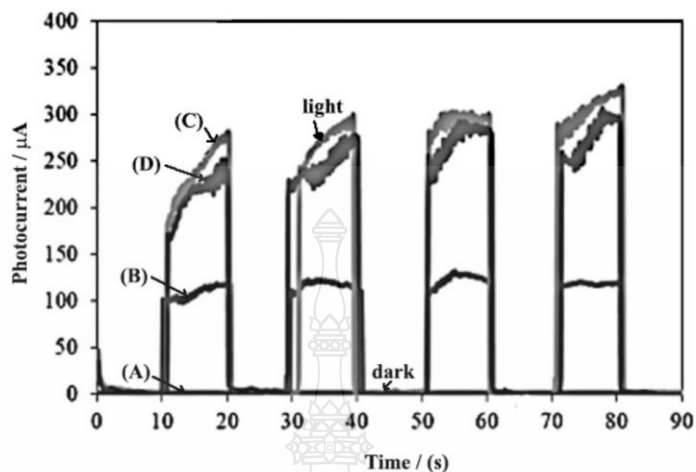


Figure 4 Photocurrent response from water oxidation at 1.0 V vs. Ag/AgCl in 0.1M Na₂SO₄ comparing of (A) bare FTO and FTO/ZnO electrode prepared by CVD method with the difference of the number of scan of (B) 10 (C) 20 and (D) 30 cycles.

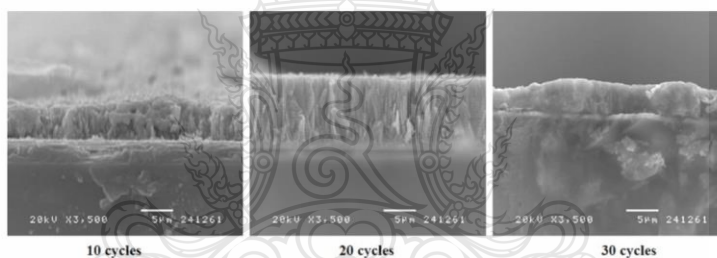


Figure 5 SEM image of FTO/ZnO fabricated by cyclic voltammetry with the effect of number scan of 10, 20, and 30 cycles.

Figure 5 shows the SEM image of FTO/ZnO fabricated by cyclic voltammetry with the effect of number scan in the range of 10 - 30 cycles. The ZnO film thickness was increased from 6 to 10 μm when the number of scans increasing from 10 to 20 cycles. The film thickness was decreased to 5.5 μm when the number of scan was up to 30 cycles due to the saturated and falling out of the ZnO film at the electrode surface. Moreover, the number of scan of 20 cycles showed perfect arrangement of ZnO film on FTO substrate resulting to the highest photoelectrocatalytic properties. Therefore, this result used to confirm the effect of film thickness and morphologies on the charge transfer rate properties of ZnO film by CVD.

3.2.3 Effect of calcination temperature

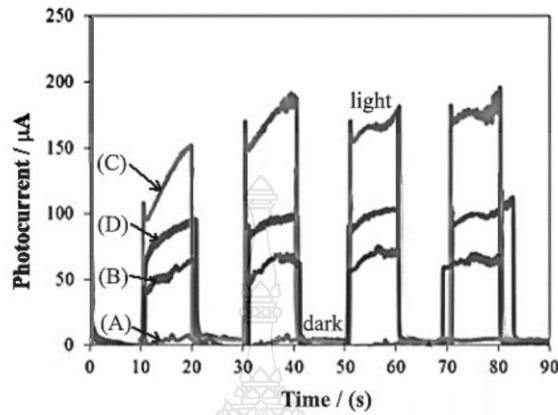


Figure 6 Photocurrent response from water oxidation at 1.0 V vs. Ag/AgCl in 0.1M Na₂SO₄ comparing of (A) bare FTO and FTO/ZnO electrode prepared by CVD method with the difference of calcination temperature of (B) 300 °C, (C) 400°C and (D) 500°C.

The effect of calcination temperatures at 300°C, 400°C, and 500°C on photocurrent response from water oxidation was studied. The highest photocurrent was increased at calcination temperature of 400°C (Figure 6). The suitable calcination temperature was affected to the great crystalline structure of ZnO on FTO substrate. The proper crystalline structure resulted to the excellent characteristic of light absorption and electron transfer rate at the electrode surface.

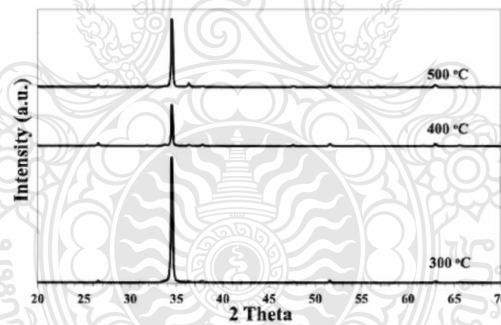


Figure 7 X-ray diffraction patterns of the films calcined at different temperature of 300, 400 and 500 °C.

Figure 7 shows the X-ray diffraction patterns of the ZnO films calcined at different temperatures of 300, 400 and 500 °C. The peaks at 34.5°, 36.3°, 47.7° presented the pattern of wurtzite structured ZnO with a highest photocatalytic activity. Especially, at 36.3° as the main peak of wurtzite ZnO was clear presented when the calcination temperature up to 400 °C. Therefore we could confirm that the complete wurtzite ZnO was attributed when the temperature over 400°C. However, the photocurrent was decreased when the temperature up to 500°C due the ZnO thin films were destroyed under high temperature.

3.3 Organic dye degradation study

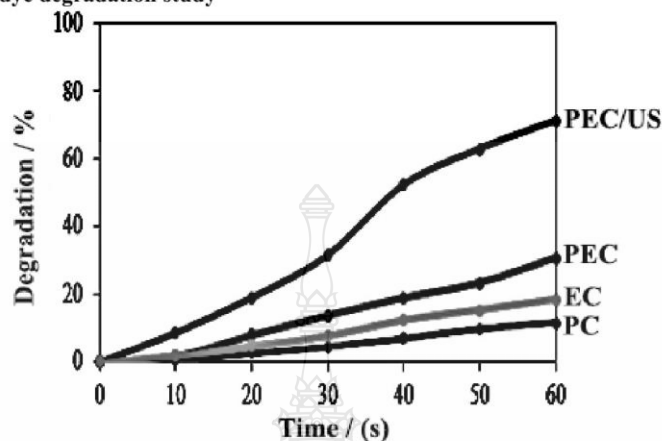


Figure 8 Dye degradation with varies catalytic mechanism of PEC/US, PEC, PC and EC by FTO/ZnO electrodes.

Figure 8 presents the organic dye degradation efficiency of FTO/ZnO electrodes as photoanode from various catalytic mechanisms of PEC/US, PEC, PC and EC. The dye removal up to 71% was detected with PEC/US for 1 hr, while the dye degradations of 30%, 18% and 11% were found in the catalytic process of PEC, EC, and PC, respectively. In addition, ultrasonic assisted method could encourage the photoelectrocatalytic organic degradation resulting from enhance charge transfer rate at the photoelectrode surface

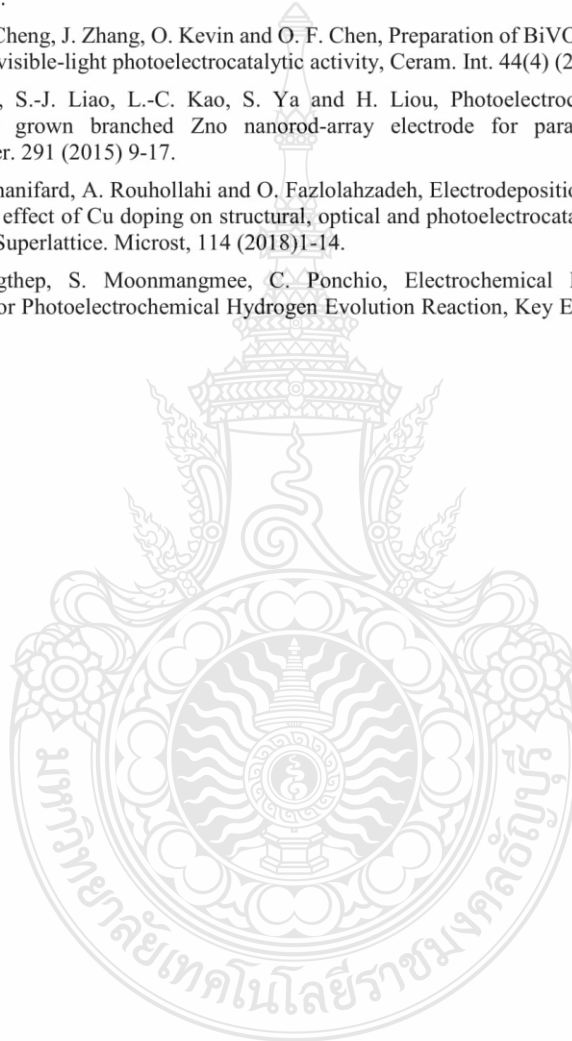
Summary

The FTO/ZnO prepared by cyclic voltammetry method (CVD) presented better characteristic and higher photoelectrocatalytic water oxidation properties than that of the ZnO by dip coating method. The developed FTO/ZnO electrode showed high efficiency for organic dye degradation by photoelectrocatalytic mechanism and enhanced up to 2-time (reach to 71%) for 1 hour when using ultrasonically assisted condition.

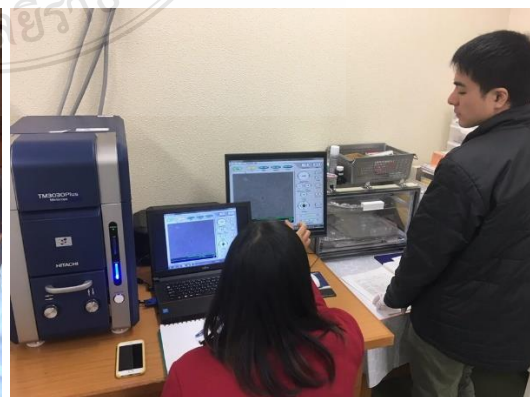
References

- [1] X. Shi, A. Tian, J. You, H. Yang, Y. Wang and X. Xue, Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe_2GeS_4 nanoparticle, *J. Hard. Mater.* 353 (2018)182-189.
- [2] V. Katheresan, J. Kandedo and S. Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (4) (2018) 4676-4697.
- [3] C. Ponchio, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, Photoelectrocatalytic performance of $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ toward the dye degradation, *Electrochim. Acta*, 94 (2013) 314-319.
- [4] Q. Wang, Q. Zheng, R. Jin, S. Gao, Q. Yuan, W. Rong and R. Wang, Photoelectrocatalytic removal of organic dyes and Cr(VI) ions using Ag_3PO_4 nanoparticles sensitized TiO_2 nanotube arrays, *Mater. Chem. Phys.* 199 (2017) 209-215.
- [5] Y.M.Hunge, A.A.Yadav, M.A.Mahadik, R.N.Bulakhe, J.J.Shim, V.L.Mathe and C.H.Bhosalee, Degradation of organic dyes using spray deposited nanocrystalline stratified WO_3/TiO_2 photoelectrodes under sunlight illumination, *Opt. Mat.* 76 (2018) 260-270.

- [6] M. Fan, C. Yang, W. Pu, J. Zhang, Liquid phase deposition of ZnO film for photoelectrocatalytic degradation of p-nitro phenol, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 17 (2014) 104-109.
- [7] C. Lei, M. Pi, D. Xu, C. Jiang and B. Cheng, Fabrication of hierarchical porous ZnO-Al₂O₃ microspheres with enhanced adsorption performance, *Appl. Surf. Sci.* 426 (2017) 360-368.
- [8] X. Pan, P. Yang, H. Nan, L. Yang, H. Chen and X. Zhao, Preparation and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of ternary TiO₂ZnO/RGO nanocomposites, *Electrochim. Acta.* 261 (2018) 284-288.
- [9] J. Feng, L. Cheng, J. Zhang, O. Kevin and O. F. Chen, Preparation of BiVO₄/ZnO composite film with enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity, *Ceram. Int.* 44(4) (2018) 3672-3677.
- [10] C. J. Lin, S.-J. Liao, L.-C. Kao, S. Ya and H. Liou, Photoelectrocatalytic activity of a hydrothermally grown branched ZnO nanorod-array electrode for paracetamol degradation, *J. Hazard. Mater.* 291 (2015) 9-17.
- [11] F. Ghahramanifard, A. Rouhollahi and O. Fazlolahzadeh, Electrodeposition of Cu-doped p-type ZnO nanorods; effect of Cu doping on structural, optical and photoelectrocatalytic property of ZnO nanostructure, *Superlattice. Microst.* 114 (2018)1-14.
- [12] P. Thongthep, S. Moonmangmee, C. Ponchio, Electrochemical Fabrication of Cu₂O Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Key Eng. Mater.* 659 (2015) 226-230.



ได้เป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยนที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนากาโอกะ จังหวัดนีกาตะ ประเทศญี่ปุ่น เป็นเวลา 2 เดือน



ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-สกุล นางสาวจिरารัตน์ ลุนคำ
วัน เดือน ปีเกิด 2 พฤษภาคม 2537
ที่อยู่ 35 หมู่ 8 ตำบลนาคำใหญ่ อำเภอเขื่องใน จังหวัดอุบลราชธานี 34150
การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาเคมี
เบอร์โทรศัพท์ 09-0982-3525
อีเมล Chirarat1994@gmail.com

