

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีไอดี  
ด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส



นางสาวพิมพ์ชนก เหลือสูงเนิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2560

**SYNTHESIS OF ZINC OXIDE AS CATALYST FOR COD  
ANALYSIS BY PHOTOELECTROCATALYSIS METHOD**

**Pimchanok Leuasoongnoen**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Environmental Engineering**

**Suranaree University of Technology**

**Academic Year 2017**

การสังเคราะห์เชิงค้ำออกไซด์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีโอดี  
ด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักศึกษานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



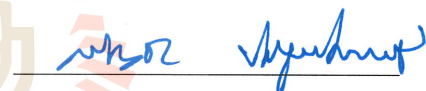
(ผศ. ดร.จรียา ยิ้มรัตน์บวร)

ประธานกรรมการ



(อ. ดร.อภิชน วัชรนทร์วงศ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร.สัตย์ชัย ประยูร โภคราช)

กรรมการ



(ศ. ดร.สันติ แม่นศิริ)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาความเป็นสากล



(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

พิมพ์ชนก เหลือสูงเนิน : การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัด  
ค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (SYNTHESIS OF ZINC OXIDE AS  
CATALYST FOR COD ANALYSIS BY PHOTOELECTROCATALYSIS  
METHOD) อาจารย์ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร.อภิชน วัชรินทร์วงศ์, 203 หน้า.

การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐานไดโครเมตที่นิยมใช้กันในปัจจุบันนั้น จำเป็นต้องใช้สารเคมีหลายชนิด ซึ่งเป็นสารเคมีอันตราย มีความกัดกร่อนสูง มีราคาแพง และต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน 3-5 ชั่วโมง เพื่อลดปัญหาของการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาการสังเคราะห์วัสดุกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวแทนในการนำมาใช้หาค่าซีโอดีของน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จากการศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ พบว่า การเอโนไดซ์ของซิงค์ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ โดยจ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เป็นเวลา 60 นาที จะได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซด์ ลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นผลึกทรงสี่เหลี่ยมขนานเมียบนขนาดนาโนเมตร มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และซิงค์ออกไซด์โดยการเตรียมจากวิธีสปีดเตอริงบนโพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง ที่เวลา 120 นาที มีลักษณะเป็นผลึกขนาดนาโนเมตร และ 480 นาที มีลักษณะทรงกลมกลวง ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกนำมาวัดซีโอดีและคำนวณค่าซีโอดีโดยอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ และทำการศึกษาร่วมกับการหาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมตแบบ Closed Reflux กลูโคสและโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลตถูกใช้เป็นสารทดสอบการวัดค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเอโนไดซ์ชันมีความไม่เสถียรเมื่อนำมาวัดค่าซีโอดี เนื่องจากมีการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์จากพื้นผิวของซิงค์ซึ่งเป็นฐานรองรับ ส่วนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสปีดเตอริงในกรณีที่ทำกรทดลองโดยแปรเปลี่ยนความเข้มข้นแล้วทำการวัดซ้ำ พบว่า สมการเส้นตรงที่ได้มีค่าไม่เท่ากัน เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีความหนาแน่นลดลงเมื่อใช้วัดซีโอดี ซึ่งยืนยันได้ด้วยผลของ FESEM อีกทั้งเมื่อเก็บตัวอย่างสารละลายที่ผ่านการวัดซีโอดี ไปวิเคราะห์ด้วย ICP-MS ก็พบว่ามีการปนเปื้อนของซิงค์ในสารละลาย ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการทั้งสองเมื่อนำไปวัดค่าซีโอดีพบว่าซิงค์ออกไซด์มีความไม่เสถียร และมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ซึ่งส่งผลต่อการวัดค่าซีโอดี อย่างไรก็ตามจากการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสพบว่า ยังคงมีความถูกต้องแม่นยำค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงต้องมีการวิจัยและศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาให้วิธีการหาค่าซีโอดีมีความน่าเชื่อถือมากขึ้น

สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม  
ปีการศึกษา 2560

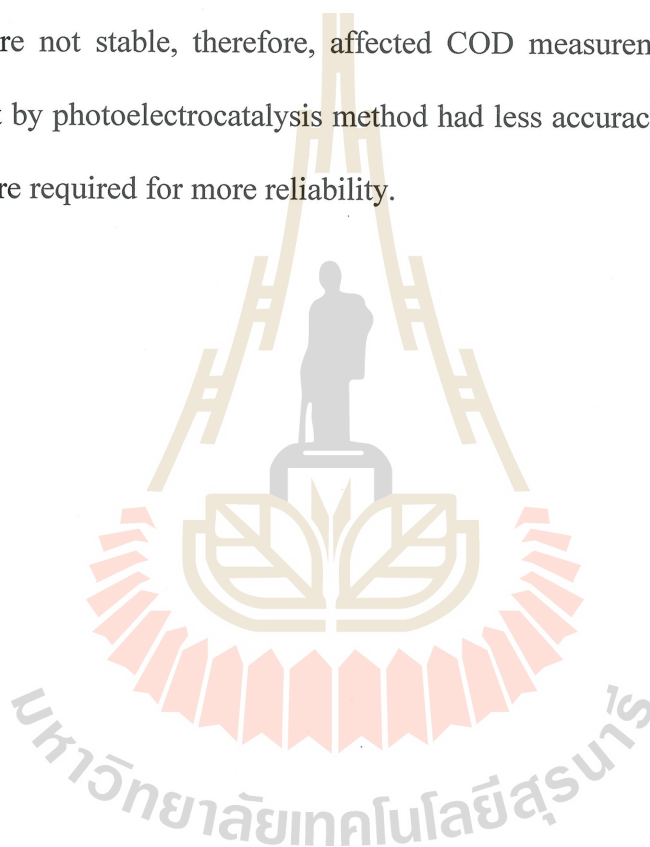
ลายมือชื่อนักศึกษา พิมพ์ชนก เหลือสูงเนิน  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ.อ. วัชรินทร์วงศ์

PIMCHANOK LEUASOONGNOEN : SYNTHESIS OF ZINC OXIDE AS  
CATALYST FOR COD ANALYSIS BY PHOTOELECTROCATALYSIS  
METHOD. THESIS ADVISOR : APICHON WATCHARENWONG,  
Ph.D., 203 PP.

ZINC OXIDE / ANODIZATION / SPUTTERING / PHOTOELECTROCATALYSIS  
/ CHEMICAL OXYGEN DEMAND / COD

Standard dichromate is a presently widely used method for investigating COD. This method, however, requires chemicals which are sometimes hazardous, corrosive, expensive, taking longtime (3-5 hours) to analyze. In order to reduce those problems, this research focuses on a synthesis of semiconductor, zinc oxide for using as catalyst in photoelectrocatalysis for investigating COD of wastewater. By studying the properties of zinc oxide catalyst, an anodization of zinc substrate in 0.2 M ammonium fluoride with applying potential 3 V for 60 minutes provided zinc oxide with hexagonal-wurtzite structure, and a uniform rhombic shaped crystal in nanometer scale was obtained. Zinc oxide catalysts prepared from sputtering method on copper-clad polyimide film for 120 minutes has the crystal shaped in nanometer scale. The one which was prepared for 480 minutes has the spherical shape which is hollow inside. Those catalysts were used for the measurement of COD and COD value were calculated based on Faraday's law. The obtained value were compared with those obtained using the standard dichromate analysis by closed reflux method. Glucose and KHP were used as probe for COD measurement in the concentration range below 500 mgL<sup>-1</sup>. Zinc oxide prepared by anodization was not stable for using as electrode for COD measurement.

Due to zinc oxide surface peel off of the substrate. For zinc oxide obtained by sputtering method, after repeated measurement in case varying COD concentrations, found that the two linear equations were not similar. The thickness of zinc oxide by sputtering method was reduced after COD measurement which was proved by FESEM technique. Moreover, zinc was found in the solution after COD measurement which was investigated by ICP-MS technique. Zinc oxides, which were synthesized by both methods, were not stable, therefore, affected COD measurements. However, COD measurement by photoelectrocatalysis method had less accuracy so further researches and studies are required for more reliability.



School of Environmental Engineering

Academic Year 2017

Student's Signature Pimchanok Leugsongnoen

Advisor's Signature อ.ว. 986

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้ดำเนินการสำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบุคคล และกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมทั้งได้ให้ความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

อาจารย์ ดร.อภิชน วัชรนทร์วงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำแนวทางที่เป็นประโยชน์ยิ่งต่องานวิจัย รวมทั้งได้ช่วยตรวจทาน และแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนทำให้มีความสมบูรณ์พร้อมทางด้านวิชาการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จริยา ยี่มรัตนบวร ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สัจฉัย ประยูรโกศกร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ทุกท่านที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และความรู้ทางด้านวิชาการอย่างดียิ่งมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย รวมถึงบุคลากรประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) รวมถึงบุคคลที่ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัย ได้แก่ คุณมานพ จรโคกกรวด และคุณสินีนานู นอกระโทก (เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการ) ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณนารี กลิ่นกลาง และคุณอลิษา ศรีคราม ที่คอยให้คำแนะนำปรึกษา การจัดรูปเล่มวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณนางสาวอริยา จินดานันท์ และพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ บัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่คอยให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณอาจารย์ผู้สอนทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ทางด้านต่างๆ ทั้งในอดีตและปัจจุบัน และขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมทั้งญาติพี่น้องของผู้วิจัยทุกท่านที่ให้ความรัก อบรมเลี้ยงดู และคอยเป็นกำลังใจ ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในชีวิต

พิมพ์ชนก เหลือสูงเนิน

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูป.....	ณ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	3
1.4 สมมติฐานงานวิจัย.....	7
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	7
<b>2 ปรัชญาวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>8</b>
2.1 ซีโอดี.....	8
2.1.1 ความสำคัญของการวิเคราะห์ซีโอดี.....	8
2.1.2 ทฤษฎีของซีโอดีและหลักการวิเคราะห์พื้นฐาน.....	8
2.1.3 สารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน.....	10
2.1.4 สารมาตรฐานซีโอดี.....	12
2.1.4.1 น้ำตาลกลูโคส (D-glucose).....	12
2.1.4.2 โปแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP).....	13



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.1.5	คุณลักษณะน้ำเสียจากแหล่งต่างๆ.....	14
2.1.5.1	น้ำเสียชุมชน.....	14
2.1.5.2	น้ำเสียจากโรงพยาบาล.....	16
2.1.5.3	น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม.....	17
2.1.5.4	น้ำเสียจากพื้นที่ทางการเกษตร.....	18
2.2	กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส.....	19
2.2.1	หลักการและกลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส.....	19
2.2.1.1	การดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption Process).....	19
2.2.1.2	การฉายแสง (Irradiation process).....	20
2.2.2	ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส.....	23
2.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.3.1	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	25
2.3.2	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสปัตเตอริง.....	27
2.3.2.1	วิธีดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering).....	27
2.3.2.2	วิธีอาร์เอฟสปัตเตอริง (RF Sputtering).....	29
2.3.2.3	ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Magnetron Sputtering).....	30
2.4	กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis).....	31
2.4.1	ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry).....	31
2.4.1.1	เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell).....	32
2.4.1.2	อิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis).....	33
2.5	การวิเคราะห์ซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	35
2.6	สถิติที่ใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูล.....	37
2.6.1	การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลต่างของ 2 ตัวอย่าง (Paired t-Test for Assessing the Average of Differences).....	37
2.6.2	สหสัมพันธ์ (Corelation).....	41

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	43
2.7.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	43
2.7.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	45
2.7.3 การวิเคราะห์ซีไอดีโดยกระบวนการต่างๆ.....	53
<b>3 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>58</b>
3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	60
3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	62
3.3 ศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ของซิงค์ออกไซด์.....	66
3.4 การหาค่าซีไอดี.....	67
3.4.1 การทดลองหาค่าซีไอดี.....	68
3.4.2 การทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD <sub>PEC</sub> ).....	69
3.4.2.1 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	69
3.4.2.2 ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	70
3.4.2.3 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	76
3.4.2.4 ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	77
<b>4 ผลการศึกษาและการอภิปรายผล.....</b>	<b>84</b>
4.1 สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	85

## สารบัญ (ต่อ)

### หน้า

4.2	ศึกษาคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	87
4.2.1	ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM.....	87
4.2.2	วิเคราะห์ความขรุขระของซิงค์ออกไซด์ด้วย AFM.....	93
4.2.3	วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRD.....	95
4.2.4	วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer.....	98
4.2.5	วิเคราะห์ห่ออิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Photocurrent density) ของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Potentiostat.....	100
4.3	ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีไอดี (COD <sub>PEC</sub> ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	104
4.3.1	ชุดการทดลองที่ 1.....	106
4.3.2	ชุดการทดลองที่ 2.....	110
4.3.3	ชุดการทดลองที่ 3.....	113
4.4	สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนพลาสติก พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบ ด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO).....	115
4.5	ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO).....	118
4.5.1	วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRD.....	118

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.5.2	วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS.....	119
4.6	ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี (COD <sub>PEC</sub> ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสเปตเตอริงบน Ag/ITO/PET เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	120
4.6.1	ชุดการทดลองที่ 4.....	120
4.7	สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสเปตเตอริง (sputtering) บนโพลีไอมายด์ฟิล์ม ที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film).....	121
4.8	ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ห้วิธีการสเปตเตอริง (sputtering) บน โพลีไอมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film).....	122
4.8.1	ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง FESEM.....	122
4.8.2	ศึกษาความหนาของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Optical profiler.....	124
4.8.3	วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer.....	126
4.9	ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี (COD <sub>PEC</sub> ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสเปตเตอริง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	127
4.9.1	ชุดการทดลองที่ 5.....	127
4.9.1.1	ทดลองเบื้องต้นในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการ โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....	128
4.9.1.2	เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าร่วม.....	131

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.9.1.3	ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่า ซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริง 120 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	132
4.9.1.4	ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหา ค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริง 480 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	140
4.9.1.5	เปรียบเทียบภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ก่อน และหลังวัดซีไอดี.....	142
4.9.1.6	วิเคราะห์หาซิงค์และทองแดงในน้ำเสียที่ผ่านการวัดค่าซีไอดีด้วย ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส (COD <sub>PEC</sub> ) ด้วยเครื่อง ICP-MS.....	144
4	สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ.....	146
5.1	สรุปผลการศึกษา.....	146
5.1.1	ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	146
5.1.2	ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการวัด ค่าซีไอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการ แอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	148
5.1.3	ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	148
5.1.4	ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการวัด ค่าซีไอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการ สปีดเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	150
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	153

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
รายการอ้างอิง.....	154
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.	
รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะของซิงค์ออกไซด์.....	162
ก.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	163
ก.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	165
ก.3 เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง.....	166
ก.4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์.....	167
ก.5 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ.....	168
ก.6 เครื่องมือวิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง.....	169
ก.7 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง.....	170
ก.8 เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (ICP-MS).....	171
ภาคผนวก ข.	
ผลการทดลองเบื้องต้น.....	172
ข.1 ผลการทดลองการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธี	
มาตรฐานไดโครเมต แบบ Closed Reflux.....	173
ข.2 ผลการทดลองการวัดค่าความส่องสว่างของแสงด้วยลักซ์มิเตอร์	
(lux meter).....	175
ข.3 ผลศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา	
ซิงค์ออกไซด์.....	177
ข.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย	
กระบวนการเอโนไคเซชัน.....	177
ข.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย	
กระบวนการสปัตเตอริง.....	178
ข.4 ผลการศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่	
ความต่างศักย์ต่างๆ.....	181
ข.5 ผลการศึกษาการทดสอบทางสถิติของการเปลี่ยนที่ของตำแหน่ง	
การใช้ปากคีบคิบบที่ขั้วไฟฟ้าในการวัดซีโอดี.....	183

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ข.6	ผลการทดลองย่อยเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซิงค์ออกไซด์.....	187
ภาคผนวก ก.	บทความทางวิชาการที่ได้นำเสนอในระหว่างการศึกษา.....	189
ประวัติผู้เขียน.....		203



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ลักษณะน้ำเสียตามกิจกรรมต่างๆ.....	15
2.2	ลักษณะน้ำเสียทั่วไปของโรงพยาบาล.....	16
2.3	ลักษณะน้ำเสียจากอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ.....	17
2.4	ลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากฟาร์มสุกร ประเภท ค จำแนกตามประเภทสุกรที่เลี้ยง.....	18
2.5	ข้อมูลค่าเฉลี่ย DO จาก 14 ห้องปฏิบัติการ.....	37
2.6	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโอโดเซชัน.....	44
2.7	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	48
2.8	การวิเคราะห์ซีโอดีโดยกระบวนการต่างๆ.....	55
3.1	สภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโอโดเซชัน.....	61
3.2	สภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	66
3.3	สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดี ความเข้มข้นต่างๆ.....	73
3.4	สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	75
3.5	สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่จ่ายความต่างศักย์ต่างกัน.....	75
3.6	สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ระยะเวลาต่างกัน.....	76
3.7	สภาวะการทดลองการวัดซีโอดีในเบื้องต้นโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	79
3.8	สภาวะการทดลองการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิด.....	80
3.9	สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ซีโอดีความเข้มข้นต่างๆ.....	81
3.10	สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีของสารซีโอดีทางทฤษฎีต่างชนิดกัน.....	82



## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
3.11 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ซีโอดีความเข้มข้นต่างๆ.....	83
4.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สภาวะการแอโนไดซ์ต่างๆ.....	94
4.2 คุณลักษณะพื้นผิวออกไซด์ด้วย FESEM.....	124
4.3 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสเปคโตรริงด้วยระยะเวลาต่างๆ.....	124
4.4 พื้นที่ใต้กราฟ (Q) และค่าซีโอดีที่วัดได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	130
4.5 โอดีที่วัดจากความเข้มข้นต่ำไปสูงและสูงไปต่ำ.....	133
4.6 ค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจากการวัดซ้ำ.....	135
4.7 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านการใช้ซ้ำ.....	136
4.8 ค่าซีโอดีของกลูโคสที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	137
4.9 ค่าซีโอดีของ KHP ที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	139
4.10 พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีโอดีของ KHP ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	141
4.11 พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีโอดีของ KHP ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	142
4.12 ความเข้มข้นของซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีโอดี.....	145
ข.1.1 ค่าซีโอดีของกลูโคสที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD <sub>cr</sub> ) แบบ Closed Reflux (n=5).....	173
ข.1.2 ค่าซีโอดีของ KHP ที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD <sub>cr</sub> ) แบบ Closed Reflux (n=5).....	174
ข.2.1 ความส่องสว่างของแสงก่อนคิดพัฒนาระบายอากาศ.....	176
ข.2.2 ค่าความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังคิดพัฒนาระบายอากาศ.....	176
ข.3 ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใดๆ.....	181
ข.4 การทดสอบทางสถิติเปรียบเทียบผลต่างค่าเฉลี่ยของการวัด Q ด้วยซิงค์ออกไซด์ 2 แผ่น.....	185

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ค่าช่องว่างของพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ ที่พีเอช 1	21
2.2	การเกิดอิเล็กตรอน (e) และที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole: h <sup>+</sup> ) ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส	21
2.3	โครงสร้างหกเหลี่ยมของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์	26
2.4	ลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ออกไซด์แบบลวดนาโน (Nanowires)	26
2.5	ระบบคิซีสปีดเตอริง	27
2.6	ระบบอาร์เอฟสปีดเตอริง	29
2.7	ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริง	30
2.8	กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส	31
2.9	เซลล์ไฟฟ้าเคมีทองแดงและสังกะสี	32
2.10	เซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell)	33
2.11	คำวิฤต	40
3.1	ขั้นตอนการศึกษาวิจัย	59
3.2	ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์	60
3.3	วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน	62
3.4 <sup>1</sup>	วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง	64
3.4 <sup>2</sup>	วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง (ภายหลัง)	65
3.5	ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง	66
3.6	โครงสร้างของกลูโคสและโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาต	67
3.7	วิธีวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต	69
3.8	ลักษณะการทดลองตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา	70
3.9	การหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส	71
3.10	เครื่องวัดซีโอดีที่สร้างขึ้น	72

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.11	ถึงปฏิบัติการสำหรับวัดซีโอดี..... 74
3.12	เครื่องมือวัดซีโอดีรุ่น keysight 34465a..... 77
3.13	ลักษณะการทดลองการวัดซีโอดีโดยใช้เซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้วต่อเข้ากับเครื่องมือวัดซีโอดี..... 78
4.1	ลักษณะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน..... 86
4.2	ภาพถ่าย FESEM ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ใน $\text{NH}_4\text{F}$ 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ และระยะเวลาที่ใช้ในการแอโนไดซ์..... 88
4.3	ภาพถ่าย FESEM เมื่อทำการแอโนไดซ์ซิงค์ออกไซด์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 30 นาที หลังการล้างด้วย เครื่องอัลตราโซนิก..... 89
4.4	ผงตะกอนซิงค์ออกไซด์ในน้ำ DI เมื่อผ่านการอัลตราโซนิก..... 90
4.5	ซิงค์ออกไซด์หลังอบที่อุณหภูมิ ก) 70 องศาเซลเซียส ข) 250 องศาเซลเซียส และ ค) 450 องศาเซลเซียส..... 90
4.6	ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์หลังอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และหลังอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส..... 91
4.7	ภาพถ่าย AFM ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ใน $\text{NH}_4\text{F}$ 0.2 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง และความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา ก) 30 นาที และ ข) 60 นาที..... 93
4.8	XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ใน $\text{NH}_4\text{F}$ 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาที..... 96
4.9	XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ใน $\text{NH}_4\text{F}$ 0.2 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ที่ระยะเวลาเท่ากัน คือ 30 นาที..... 97
4.10	UV-VIS ของซิงค์ที่ผ่านการขัด และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ที่เวลาต่างกัน..... 99
4.11	อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ จำยความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที เปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการฉายแสง และไม่ผ่านการฉายแสง..... 100

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.12	อิลีคตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน ที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอโนไดซ์แตกต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที และ 60 นาที.....	101
4.13	อิลีคตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ที่ระยะเวลาที่ใช้ใน การแอโนไดซ์เท่ากัน คือ 30 นาที.....	102
4.14	อิลีคตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที เปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการฉายแสง จากแหล่งกำเนิดแสงยูวี และ ZnO ที่ผ่านการฉายแสงจากแหล่งกำเนิดแสงวิธีบีบ.....	103
4.15	เส้นทางการเปลี่ยนรูปของกลูโคสเป็นกรดกลูโคนิก.....	106
4.16	ชุดการทดลองการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิลีคโตรคะตะไลซิส.....	107
4.17	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิลีคโตรคะตะไลซิส ความเข้มข้นซีโอดี 10 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	108
4.18	ถังปฏิกรณ์สำหรับวัดซีโอดี.....	109
4.19	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิลีคโตรคะตะไลซิสของซีโอดี ความเข้มข้นของสารละลายอิลีคโตรไลต์ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ก) 0.1 โมลาร์ ข) 0.5 โมลาร์ ค) 1.0 โมลาร์.....	111
4.20	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิลีคโตรคะตะไลซิสของซีโอดี จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.5 โวลต์ ข) 1 โวลต์ และ ค) 1.5 โวลต์.....	112
4.21	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิลีคโตรคะตะไลซิส วัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิลีคโตรไลต์ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ วัดเป็นระยะเวลา ก) 2 นาที ข) 5 นาที.....	114

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.22	การหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 115
4.23	ก) พลาสติก PET ข) เตรียมชิ้นงานใส่ห้องเคลือบสุญญากาศ..... 116
4.24	ฐานรองรับหลังทำการสปีดเตอร์ด้วย ก) Ag ข) Ag และ ITO ตามลำดับ..... 116
4.25	ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอร์เป็นเวลา ก) 30 นาที ข) 120 นาที..... 117
4.26	XRD ของ ZnO ที่ผ่านการสปีดเตอร์บน PET..... 118
4.27	XPS ของ ZnO ที่ผ่านการสปีดเตอร์บน PET..... 119
4.28	การหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์หลังวัดซีไอดี..... 120
4.29	ก) โพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอร์เป็นเวลา ข) 60 นาที ค) 120 นาที และ ง) 240 นาที จ) 480 นาที..... 121
4.30	ภาพถ่าย FESEM และ EDS สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอร์ที่ระยะเวลา ก) 60 นาที ข) 120 นาที ค) 240 นาที ง) 480 นาที..... 123
4.31	UV-VIS ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอร์ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที 240 นาที และ 480 นาที..... 127
4.32	เครื่องมือวัดที่ประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อวัดซีไอดี..... 128
4.33	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสปีดเตอร์เป็นเวลา 60 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีไอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์..... 129
4.34	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสปีดเตอร์เป็นเวลา 120 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีไอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์..... 129

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.35	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสปีดเตอริงเป็นเวลา 240 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์.....130
4.36	แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟที่เกิดขึ้นจากการวัดกระแสของ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 โมลาร์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมเป็น ก) แกรไฟต์ และ ข) แพลตทินัม.....131
4.37	การวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ก) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง ข) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ.....132
4.38	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีกับ ก) $Q_{net}$ และ ข) ค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำไปสูง.....134
4.39	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีกับ ก) $Q_{net}$ และ ข) ค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นสูงไปต่ำ.....134
4.40	การวัดซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี ก) 5 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ข) 100 200 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร.....136
4.41	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีของกลูโคสทางทฤษฎีกับ ก) $Q_{net}$ และ ข) ค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นต่างๆ.....137
4.42	การวัดซีโอดีของ KHP จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร (ซึ่งค้ออกไซด์สปีดเตอริง 120 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา).....138
4.43	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีของ KHP ทางทฤษฎีกับ ก) $Q_{net}$ และ ข) ค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นต่างๆ.....139
4.44	การวัดซีโอดีของ KHP จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร (ซึ่งค้ออกไซด์สปีดเตอริง 480 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา).....141

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.45	ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์เปรียบเทียบก่อนและหลังใช้วัตซ์โอดี ก) ก่อนใช้วัตซ์โอดี ข) หลังใช้วัตซ์โอดี ค) ภาพตัดขวางก่อนใช้วัตซ์โอดี ง) ภาพตัดขวางหลังใช้วัตซ์โอดี.....	143
4.46	แสดง EDS สเปกตรัม ของซิงค์ออกไซด์หลังนำไปวัตซ์โอดี.....	144
ก.1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	164
ก.2	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ทีมมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	165
ก.3	เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน).....	166
ก.4	การหักเหของรังสี X-Ray ทีมมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	167
ก.5	ส่วนประกอบหลักของเครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	168
ก.6	การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท ทีมมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	169
ก.7	เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง ทีมมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.....	170
ก.8	Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer.....	171
ข.1	ติดพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิเครื่องแหล่งกำเนิดแสง ก) ก่อนปรับปรุง ข) หลังปรับปรุง.....	175
ข.2	การตอบสนองต่อแสงของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเอโนโดเซชัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์.....	177
ข.3	แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (ก่อนปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง).....	178
ข.4	แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดไฟสลับกัน.....	179
ข.5	แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์สลับกัน.....	180
ข.6	พื้นที่ใต้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใดๆ ก) ครั้งที่ 1 ข) ครั้งที่ 2 ค) ครั้งที่ 3.....	182

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
ข.7	พื้นที่ได้กราฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	183
ข.8	ค่าวิกฤต.....	184
ข.9	พื้นที่ได้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	185
ข.10	พื้นที่ได้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ไม่มีการขยับตำแหน่งการใช้ปากคีบคีบขั้วสายไฟ จ่ายความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	186
ข.11	เปรียบเทียบการย่อยเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตไลซิสและกระบวนการ โฟโตคะตะไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน.....	188



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

น้ำเป็นทรัพยากรที่สำคัญสำหรับสิ่งมีชีวิตบน โลก รวมทั้งมนุษย์ อีกทั้งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วไม่หมดสิ้น กล่าวคือ เกิดขึ้นได้ใหม่ตลอดเวลาเป็นปรากฏการณ์ของน้ำตามธรรมชาติที่เรียกว่า วัฏจักรของน้ำ ประกอบกับน้ำยังมีความสำคัญต่อการพัฒนาทางด้านเศรษฐกิจของประเทศในรูปของการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรม การเกษตรกรรม และการทำประมง แต่อย่างไรก็ตามการพัฒนาประเทศจากกิจกรรมดังกล่าวล้วนมีผลก่อให้เกิดปัญหาน้ำเสียน้ำขาดแคลน และน้ำท่วมในปัจจุบัน เช่น การปนเปื้อนของน้ำเสียที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรม สารพิษที่ถูกพัดพาจากเกษตรกรรม น้ำชะขยะและสิ่งปฏิกูลไหลลงสู่แหล่งน้ำ เป็นต้น ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพอนามัยของมนุษย์ ในการตรวจสอบความสกปรกของน้ำเสียจำเป็นต้องมีดัชนีหรือตัวชี้วัด ซึ่งในการวิเคราะห์คุณลักษณะของน้ำเสียที่นิยม ได้แก่ การวิเคราะห์ค่าออกซิเจนละลาย (DO) ค่าบีโอดี (BOD) ค่าซีโอดี (COD) และค่าความกรด-ด่าง (pH) เป็นต้น

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการเพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบ ติดตามควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย ด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้น สามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (Biological oxygen demand, BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5 วัน) และมีวิธีการที่ยุ่งยากกว่า ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐานมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/ไทเทรต (Closed Reflux/Titrimetric Method) และวิธีรีฟลักซ์แบบปิด/เปรียบเทียบสี (Closed Reflux/Colorimetric Method) ซึ่งในแต่ละวิธีจะมีข้อบ่งชี้ในการใช้ที่แตกต่างกัน แต่ทุกวิธีจะมีหลักการเหมือนกัน กล่าวคือ ค่าซีโอดีจะเป็นปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยที่สารอินทรีย์เกือบทั้งหมด (95-100%) จะถูกออกซิไดซ์โดยสารออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong oxidizing agent) เช่น โพแตสเซียมไดโครเมต ( $K_2Cr_2O_7$ ) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ดังนั้นจึงใช้การรีฟลักซ์เพื่อป้องกันการระเหยสูญหาย

ของสารเคมี จากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณโปแตสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่ด้วยสารละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) โดยใช้เฟอร์โรอินเป็นอินดิเคเตอร์ มีการเติมซิลเวอร์ซัลเฟต ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) เพื่อเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของพวกกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ และในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่มีสารรบกวนที่สำคัญคือ คลอไรด์ ( $\text{Cl}^-$ ) จึงต้องใส่เมอร์คิวริกซัลเฟต ( $\text{HgSO}_4$ ) เพื่อไปจับกับ คลอไรด์ ให้อยู่ในรูปของสารประกอบเมอร์คิวริกคลอไรด์ (mercuric chloride complex) ทำให้ได้ค่าซีโอดีที่ถูกต้อง จากวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีดังกล่าวมานั้น ทำให้เห็นว่าการวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้สารเคมี หลายชนิด ได้แก่  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ  $\text{HgSO}_4$  โดยสาร  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  และ  $\text{HgSO}_4$  เป็นสารเคมีอันตราย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็นกรดชนิดเข้มข้นมีความสามารถในการกัดกร่อนสูง และ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ที่ใช้การวิเคราะห์ซีโอดีนี้เป็นสารเคมีที่มีราคาแพง ซึ่งทั้งหมดนี้ถือได้ว่าเป็นข้อเสียของการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน (ใช้  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  เป็นตัว oxidizing agent)

ในระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา มีนักวิจัยคิดค้นวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยวิธีต่างๆ โดยในปี 2006 Domini et al. อาศัยหลักการออกซิไดซ์โดยคลื่นไมโครเวฟ (microwave-assisted) หรือหลักการอัลตราซาวด์ (ultrasound-assisted) เพื่อช่วยในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ และยังมีการเพิ่มตัว oxidizing agent เพื่อให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดีขึ้น (Domini et al., 2009) หรืออาศัยหลักการทาง electrochemical sensor ในการหาค่าซีโอดีโดยใช้ nano- $\text{PbO}_2$  (Ai et al., 2004) ใช้ nano-Cu (Yang et al., 2010) หรือใช้วัสดุผสม Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> เป็นอิเล็กโทรด (Ma et al., 2011) นักวิจัยหลายกลุ่มยังได้ศึกษาการประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเพื่อช่วยในการย่อยสลายสารอินทรีย์แทนการใช้สารเคมี โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายๆ รูปแบบ เช่น ฟิล์มบาง TiO<sub>2</sub> (Chen et al., 2005) วัสดุผสมระหว่าง ZnO/TiO<sub>2</sub> (Zhang et al., 2007) อนุภาคนาโน TiO<sub>2</sub> เคลือบบนแผ่น Ti และมีการเติมตัว oxidizing agent (Zhang et al., 2011) หรือใช้ CdTe quantum dots (Silvestre et al., 2011) นอกจากกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีแล้ว วิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสก็ยังมีการศึกษาเพื่อใช้วิเคราะห์หาค่าซีโอดีเช่นกัน ซึ่งแต่ละกลุ่มวิจัยได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน ได้แก่ Zhao et al., 2004 ประยุกต์ใช้ฟิล์ม TiO<sub>2</sub> แบบ nanoporous เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Zhang et al., 2009 ใช้ TiO<sub>2</sub> nanotubes เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Mu et al., 2011 ใช้ TiO<sub>2</sub> ชนิด nanofiber เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

จากการศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการต่างๆ เห็นว่ามีวัสดุหลายชนิด ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นที่มีความสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสได้ และมีความเป็นไปได้ที่จะศึกษาและพัฒนาวิธีการเหล่านั้นเพื่อใช้วิเคราะห์ค่าซีโอดีของน้ำเสีย ซึ่งผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะศึกษาวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีโอดี ซึ่งเป็นทางเลือก

หนึ่งที่มีความน่าสนใจ เพื่อลดปัญหาของการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน ซึ่งต้องใช้สารเคมีที่อันตราย มีความเป็นพิษ มีราคาแพง และใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน เนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุกึ่งตัวนำที่สังเคราะห์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกลางที่มีเสถียรภาพ ไม่เป็นพิษ ต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งยังสามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง และกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสที่เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก อีกทั้งยังใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

1.2.2 เพื่อศึกษาการพัฒนาการนำซิงค์ออกไซด์ไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ทำการศึกษาพัฒนาซิงค์ออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดย

1.3.1.1 ซิงค์ออกไซด์สังเคราะห์จากกระบวนการแอโนไดเซชันของซิงค์ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 0.2 โมลาร์ ที่ความต่างศักย์ 1 3 5 10 และ 20 โวลต์ ที่ระยะเวลา 5 10 30 นาที ในภายหลังได้เพิ่มสถานะในการแอโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา 60 และ 120 นาที เลือกซิงค์ออกไซด์จากสถานะการสังเคราะห์ที่ได้เพื่อเป็นตัวแทนสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดย

1) พิจารณาจากคุณลักษณะต่างๆ จากเครื่องมือ ได้แก่ วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FESEM) และองค์ประกอบของธาตุด้วยโหมด EDS (Energy-dispersive X-ray Spectrometer, EDS) วิเคราะห์ความขรุขระด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) วิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) วิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเชิงแสง (Photoelectrochemistry) ด้วยการวัดความหนาแน่นของกระแส (Photocurrent density) และวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer)

2) ศึกษาความคงทนแข็งแรงและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทดสอบนำไปล้างในเครื่องอัลตราโซนิกและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำไปย่อยเมทิลีนบลู

#### 1.3.1.2 ซิงค์ออกไซด์สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริง

1) ซิงค์ออกไซด์สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริงที่ใช้ฐานรองรับเป็น Ag/ITO/PET สปีดเตอริงที่กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 30 และ 120 นาที โดยที่วิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) และวิเคราะห์ห้ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

2) ซิงค์ออกไซด์สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริงที่ใช้ฐานรองรับเป็น Cu-clad PI film สปีดเตอริงที่กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 120 240 และ 480 นาที โดยที่ วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FESEM) และองค์ประกอบของธาตุด้วยโหมด EDS (Energy-dispersive X-ray Spectrometer, EDS) ศึกษาความหนาด้วยเครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง (Optical profiler) และวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำไปย่อยเมทิลีนบลู

1.3.2 ทำการศึกษาการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) โดยศึกษาเปรียบเทียบกับกระบวนการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ( $COD_{cr}$ ) แบบ Closed Reflux และใช้ทดสอบกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส (D-glucose) และโพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต (KHP) ที่ความเข้มข้นไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.3.3 ทำการศึกษาการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) จากชุดการทดลองที่แตกต่างกัน ดังนี้

1.3.3.1 ชุดการทดลองที่ 1 ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้โพรบวัดทำจากเทฟลอน (Teflon) ประกอบไปด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้ว จุ่มลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งใช้เป็นถังปฏิกรณ์สำหรับใส่น้ำตัวอย่างได้ในช่วง 50-60 มิลลิลิตร ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการจ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องมือที่ประกอบขึ้น

ทำการศึกษาผลการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ความเข้มข้นของซีโอดีจากกลูโคสแตกต่างกันคือ 10 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าสารอินทรีย์ไม่ถูกออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ จึงลดปริมาตรตัวอย่างน้ำโดยเปลี่ยนเป็นชุดการทดลองที่ 2

1.3.3.2 ชุดการทดลองที่ 2 ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ลดปริมาตรน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการจ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องมือที่ประกอบขึ้น

ทำการศึกษา

- 1) ผลของการใช้ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันคือ 0.1 0.5 และ 1.0 โมลาร์
- 2) ผลของการจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 1.0 และ 1.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำการวัดซีโอดีของกลูโคส พบว่าสารอินทรีย์ไม่ถูกออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำชุดการทดลองที่ 3 เพื่อตรวจสอบการวัดซีโอดีจากเครื่องมือที่ประกอบขึ้น

1.3.3.3 ชุดการทดลองที่ 3 ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการจ่ายความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท

ทำการศึกษาการวัดค่าซีโอดีของกลูโคส โดยเพิ่มระยะเวลาจาก 2 นาที เป็น 5 นาที พบว่าสารอินทรีย์ยังคงไม่ถูกออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ และกระแสที่วัดได้ไม่คงที่และมีการเพิ่มขึ้นเนื่องจากความไม่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ จึงทำชุดทดลองที่ 4

1.3.3.4 ชุดการทดลองที่ 4 ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสปีดเตอริงบน Ag/ITO/PET เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร จ่ายความต่างศักย์ด้วยเครื่องมือที่สร้างขึ้นและเก็บข้อมูลกระแสด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์

ทำการศึกษาการวัดค่าซีโอดีของกลูโคส โดยจ่ายความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ วัดซีโอดีเป็นเวลา 5 นาที พบว่า มีการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ออกจากพลาสติก PET จึงเปลี่ยนฐานรองรับเป็น Cu-clad PI film จึงทำชุดการทดลองที่ 5

1.3.3.5 ชุดการทดลองที่ 5 ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสปีดเตอริงบน Cu-clad PI film เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสง

ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ถ่ายความต่างศักย์ด้วยเครื่องมือที่สร้างขึ้นและเก็บข้อมูลกระแสด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์

ทำการศึกษากการวัดค่าซีไอดี โดยที่

1) ทดลองเบื้องต้นโดยนำซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงที่เวลา 60 120 และ 240 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.1 และ 0.2 โวลต์ ในการวัดค่าซีไอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้น 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงที่เวลา 120 นาที สามารถหาค่าซีไอดีได้โดยที่ค่า  $Q_{net}$  ไม่ติดลบ จึงเลือกนำไปทดลองในขั้นตอนถัดไป

2) เปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิดกัน ได้แก่ แกรไฟต์และแพลทินัม

3) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีของสารมาตรฐานซีไอดีที่ความเข้มข้นที่ต่างๆ กัน คือ ซีไอดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคส ที่ความเข้มข้น 0- 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมวัดทุกความเข้มข้น ความเข้มข้นละ 1 ชั่วโมง เป็นการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำ

4) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีของสารมาตรฐานซีไอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมวิเคราะห์เป็นจำนวน 4 ชั่วโมง ( $n=4$ ) เป็นการตรวจสอบความเสถียรของวิธีการ

5) ศึกษาผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์โดยการวัดซีไอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้น 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่น วัดทุกความเข้มข้น แต่ละความเข้มข้นวัดซ้ำเป็นจำนวน 3 ชั่วโมง และวัดซีไอดีของ KHP ที่ความเข้มข้น 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่น วัดทุกความเข้มข้น แต่ละความเข้มข้นวัดซ้ำเป็นจำนวน 3 ชั่วโมง

6) ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงที่ 480 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัดซีไอดีจากสารละลายมาตรฐาน KHP ที่ความเข้มข้น 0- 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมวัดทุกความเข้มข้น ความเข้มข้นละ 3 ชั่วโมง เป็นการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำ

7) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีของสารมาตรฐานซีไอดีของ KHP ที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมวิเคราะห์เป็นจำนวน 5 ชั่วโมง ( $n=5$ ) เป็นการตรวจสอบความเสถียรของวิธีการ

1.3.4 ตรวจสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ โดยนำซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการใช้วัดซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย FESEM โดยนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลภาพถ่ายและ EDS สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่าน

การใช้งาน จากนั้น ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายหลังการวัดซีไอดีไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อตรวจสอบความเสถียรของซิงค์ออกไซด์หลังการวัดซีไอดีและเป็นข้อมูลในการพิจารณาการนำกลับมาใช้ซ้ำ

#### 1.4 สมมติฐานงานวิจัย

1.4.1 ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำมาวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสได้

1.4.2 ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำมาวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสได้

#### 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

สามารถนำไปพัฒนาวิธีการใช้ซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการตรวจวิเคราะห์ค่าซีไอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ซีโอดี

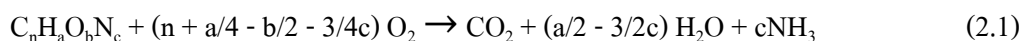
##### 2.1.1 ความสำคัญของการวิเคราะห์ซีโอดี

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการเพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบ ติดตามควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ยังทำให้ทราบถึงผลกระทบและศักยภาพของแหล่งรองรับน้ำทิ้งว่าจะสามารถรับความสกปรกได้มากน้อยเพียงใดด้วย และด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้น สามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5 วัน) และมีวิธีการที่ยุงยากกว่า จึงทำให้มีประโยชน์อย่างมากในการควบคุมและแก้ไขปัญหาในเรื่องของมลพิษทางน้ำได้เป็นอย่างดีและทันทั่วถึง ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย

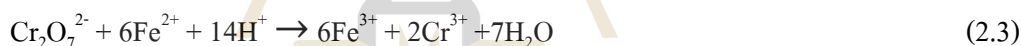
##### 2.1.2 ทฤษฎีของซีโอดีและหลักการวิเคราะห์พื้นฐาน

การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐานมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/ไทเทรต (Closed Reflux/Titrimetric Method) และวิธีรีฟลักซ์แบบปิด/เปรียบเทียบสี (Closed Reflux/Colorimetric Method) โดยที่วิธีรีฟลักซ์แบบเปิดจะเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียหลากหลายชนิด โดยใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำในการวิเคราะห์จำนวนมาก เพื่อลดความผิดพลาดในการสูมตัวอย่างและการปิเปตตัวอย่าง แต่จะใช้สารประกอบโลหะต่างๆ ในปฏิกิริยาจำนวนมากตามไปด้วย ส่วนวิธี Closed Reflux ทั้งสองแบบเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างประหยัดการใช้สารประกอบโลหะต่างๆ ในปฏิกิริยา แต่จะมีความผิดพลาดในการปิเปตตัวอย่างหากตัวอย่างไม่ผสมกันดีเพียงพอเนื่องจากใช้ปริมาณตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อยมาก จะเห็นได้ว่าในแต่ละวิธีจะมีข้อบ่งชี้ในการใช้ที่แตกต่างกัน แต่ทุกวิธีจะมีหลักการเหมือนกัน กล่าวคือ ค่าซีโอดีจะเป็นปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยที่สารอินทรีย์เกือบทั้งหมด (95-100%) จะถูกออกซิไดซ์โดยสารออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong oxidizing agent) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ดังสมการ 2.1





โดยสารออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong oxidizing agent) ที่ใช้ในการหาค่าซีโอดีมีด้วยกันหลายตัว ได้แก่ โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate) เฟอริกซัลเฟต (Ferric sulfate) โปแตสเซียมไอโอเดต (Potassium iodate) และ โปแตสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate) ซึ่งการหาค่าซีโอดีโดยใช้โปแตสเซียมไดโครเมตเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก เพราะให้ผลที่น่าเชื่อถือและแน่นอน หลักการของวิธีนี้คือ สารอินทรีย์คาร์บอนจะถูกออกซิไดซ์โดยโปแตสเซียมไดโครเมตในสภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ดังนั้นจึงใช้การรีฟลักซ์เพื่อป้องกันการระเหยสูญหายของสารเคมี จากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณโปแตสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่ด้วยเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) โดยใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์ (มันสีน ต้นทุลเวศม์, 2543) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

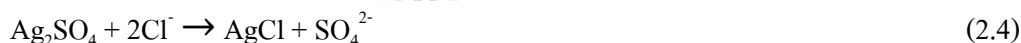


มีการเติมซิลเวอร์ซัลเฟต ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) เพื่อเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดส์ของพวกกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ (Straight chain aliphatic) นอกจากนี้ ซิลเวอร์ซัลเฟตที่ใส่ไปจะไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเฮไลด์ (Halide Compounds) พวกคลอไรด์ (Cl) โบรมีน (Br) หรือไอโอดีน (I) ได้ แต่ซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผลในการออกซิไดส์สารประกอบพวกอะโรมาติก (aromatic) อะลิฟาติก (Aliphatic) และสารไพริดีน (Pyridine) และในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีสารรบกวนที่สำคัญคือคลอไรด์จึงต้องใส่เมอร์คิวริกซัลเฟต ( $\text{HgSO}_4$ ) ลงไปเพื่อไปจับกับคลอไรด์ให้อยู่ในรูปของสารประกอบเมอร์คิวริกคลอไรด์ (Mercuric chloride complex) ทำให้ได้ค่าซีโอดีที่ถูกต้อง โดยวิธีนี้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีค่าซีโอดี ตั้งแต่ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ขึ้นไปได้ และมีความแน่นอน

### 2.1.3 สารประกอบที่มีผลต่อการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยการวิเคราะห์ค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน

โดยทั่วไปสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ถูกออกซิไดซ์อยู่ในช่วง 95 ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในทางทฤษฎี สารไพรีดีนและสารประกอบของไพรีดีนจะต่อต้านการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds) โดยเฉพาะสารประกอบพวกอะลิฟาติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายจะถูกออกซิไดซ์ไม่หมดโดยจะถูกออกซิไดซ์จนถึงระดับหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายจะลอยตัวอยู่ในบริเวณช่องว่างเหนือชั้นของสารละลายที่เกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้ทั้งหมด ส่วนสารประกอบพวกอะลิฟาติกประเภทโซ่ตรงจะถูกออกซิไดซ์ได้ดีกว่าสารประกอบพวกอะลิฟาติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายโดยการเติมซิลเวอร์ซัลเฟตลงไปในปฏิกิริยาเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ซิลเวอร์ซัลเฟตที่ใส่ไปจะไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเฮไลด์ได้อย่างไรก็ตามถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณเฮไลด์ไอออนมากจะทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์เฮไลด์ทำให้ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลดลงและไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และยังทำให้ผลการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่ได้มีค่ามากกว่าความเป็นจริงด้วย ดังนั้นจึงต้องใส่เมอร์คิวริกซัลเฟต ลงไปก่อนเพื่อไปจับกับคลอไรด์ (Zhang, Zhoua and Zhou, 2011) ให้อยู่ในรูปของสารประกอบเมอร์คิวริกคลอไรด์ทำให้ได้ค่าซีโอดีที่ถูกต้อง (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005 และ ไพฑูรย์ หมายมั่น สมสุข, 2555) ซึ่งการทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและซิลเวอร์ซัลเฟตเกิดขึ้นดังสมการ (2.4) ถึง (2.8)

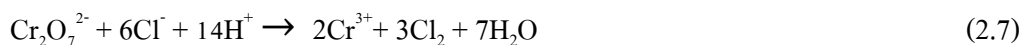
การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและซิลเวอร์ซัลเฟต



การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและไดโครเมต



ได้เป็น

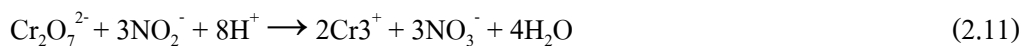


เติมเมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate,  $\text{HgSO}_4$ ) เพื่อป้องกันการรบกวนการวิเคราะห์ซีโอดี ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



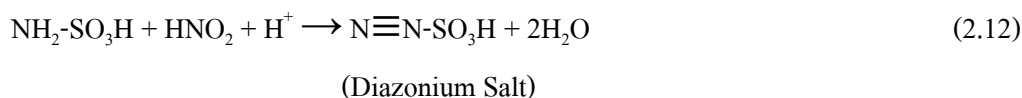
โดยทั่วไปจะใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในปริมาณ 1 กรัม สำหรับตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร กรณีที่ใช้ตัวอย่างน้อยกว่า 50 มิลลิลิตร ก็สามารถใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในปริมาณที่ลดลงตามส่วนได้ ถ้าทราบว่าเป็นตัวอย่างน้ำที่ต้องการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่มีปริมาณคลอไรด์น้อยกว่า 2,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ทั้งนี้ต้องใช้อัตราส่วนของเมอร์คิวริกซัลเฟตและคลอไรด์ไม่น้อยกว่า 10:1

ไนไตรท์ไอออน (Nitrite ion,  $\text{NO}_2^-$ ) ในทางทฤษฎีจะมีค่าซีโอดี 1.14 มิลลิกรัมต่อมิลลิกรัม ไนไตรท์ไนโตรเจน ดังสมการ



จะเห็นว่า ไนไตรท์หรือไนไตรท์ไนโตรเจน (Nitrite Nitrogen) 3 โมล ทำปฏิกิริยากับ ไดโครเมต 1 โมล หรือออกซิเจนเทียบเท่า 1.5 โมล นั่นคือ ไนไตรท์ มีค่าซีโอดี 1.14 มิลลิกรัมต่อมิลลิกรัม ไนไตรท์ไนโตรเจน แต่เนื่องจากในตัวอย่างน้ำส่วนใหญ่มีปริมาณไนไตรท์จำนวนน้อยมากซึ่งส่วนใหญ่จะน้อยกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตรของไนไตรท์ไนโตรเจน โดยถือว่ามีปริมาณน้อยไม่รบกวน

ต่อการวิเคราะห์ จึงไม่ต้องนำมาพิจารณา แต่ถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณไนโตรเจนเกินกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตรของไนโตรเจนในโตรเจน ก็สามารถลดการรบกวนการวิเคราะห์ได้โดยการเติมกรดซัลฟามิก (Sulfamic Acid) ลงไปในปฏิกิริยาในอัตราส่วน 10 มิลลิกรัมของกรดซัลฟามิก ต่อ 1 มิลลิกรัมในรูปของไนโตรเจนในโตรเจน โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังสมการ



#### 2.1.4 สารมาตรฐานซีโอดี

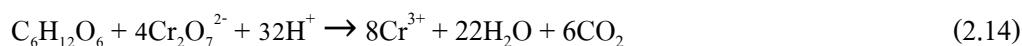
สารประกอบที่ใช้เป็นมาตรฐานสำหรับการตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์และการดำเนินการวิเคราะห์ซีโอดีนั้นมีหลายชนิด ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส (D-glucose) กรดออกซาลิก (Oxalic acid) โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate) กรดกลูตาริก (Glutaric acid) กรดนิโคตินิก (Nicotinic acid) และเมทานอลไพริดีน (Methanol pyridine) แต่ที่ใช้กันโดยทั่วไปมี 2 ชนิด คือ

##### 2.1.4.1 น้ำตาลกลูโคส (D-glucose)

น้ำตาลกลูโคส (Glucose) เป็น คาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภท น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (Monosaccharide) มีคาร์บอน 6 อะตอม (Hexose) เซลล์ของสิ่งมีชีวิตทุกชนิด ใช้กลูโคสเป็นแหล่งพลังงานและสารเผาผลาญขั้นกลาง (Metabolic intermediate) กลูโคสเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์หลักของการสังเคราะห์แสง (Photosynthesis) และเป็นแหล่งพลังงานสำหรับการหายใจของเซลล์ (Cellular respiration) โครงสร้างโมเลกุลตามธรรมชาติของมัน (D-glucose) จะอยู่ในรูปที่เรียกว่า เดกซ์โตรส (Dextrose) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมอาหาร

ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข, 2555 กล่าวว่า เมื่อนำกลูโคสมาทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีโอดี ตามมาตรฐาน กลูโคสจะถูกรีดออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ และได้ผลิตภัณฑ์คือ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

ปฏิกิริยาการรีฟลักซ์ในสารละลายกรด



### ปฏิกิริยาในกรดซัลฟิวริก



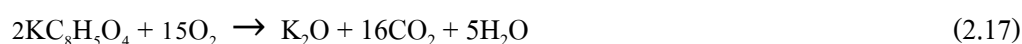
กรณีการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์กลูโคสในลักษณะเช่นเดียวกับการย่อยสลายกลูโคสแบบสมบูรณ์จะได้ดังสมการ



ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ  $\text{O}_2$  จำนวน 1.5 โมล จากสมการ (2.15) กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมต จำนวน 4 โมล และจากสมการ (2.16) กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จำนวน 6 โมล และกลูโคสมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 180 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 32 กรัมต่อโมล ดังนั้นกลูโคส มีค่าซีไอดีเท่ากับ 1.067 กรัมออกซิเจนต่อกรัมของกลูโคส

#### 2.1.4.2 โพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP)

เมื่อนำโพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตมาทำปฏิกิริยาร่วมกันกับโพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีไอดี โพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์และได้ผลิตภัณฑ์คือ โพแทสเซียมออกไซด์ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์จะได้ดังสมการ



จากสมการ (2.17) โพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตจำนวน 2 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจำนวน 15 โมล แต่โพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 204.1 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 32 กรัมต่อโมล ดังนั้นโพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตมีค่าซีไอดี เท่ากับ 1.176 กรัมออกซิเจนต่อกรัมโพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต

### 2.1.5 คุณลักษณะน้ำเสียจากแหล่งต่างๆ

น้ำเสีย ตามพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ.2535 หมายถึง ของเสียที่อยู่ในสภาพของเหลวรวมทั้งมลสารที่ปะปนและปนเปื้อนอยู่ในของเหลวนั้น กิจกรรมต่างๆ ที่เกิดขึ้นโดยมนุษย์ เป็นตัวการสำคัญในการเพิ่มปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำและก่อให้เกิดน้ำเสียที่มีปริมาณสารอินทรีย์หรือค่าซีโอดีสูง โดยกิจกรรมหลักที่ทำให้เกิดน้ำเสียได้แก่ ชุมชนและพาณิชย์ โรงงานอุตสาหกรรม และเกษตรกรรม (ตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ, 2552) ดังนี้

#### 2.1.5.1 น้ำเสียชุมชน

น้ำเสียชุมชน หมายถึงน้ำที่เกิดจากการใช้ประโยชน์จากกิจกรรมต่างๆ และระบายลงสู่ท่อระบายน้ำ แหล่งรองรับน้ำ หรือแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยไม่ได้ผ่านการบำบัดให้มีลักษณะดีขึ้นหรือสะอาดก่อน ซึ่งทำให้น้ำได้รับความเสื่อมโทรม สามารถสรุปลักษณะน้ำเสียตามกิจกรรมที่เกิดขึ้นดังตาราง 2.1 และกิจกรรมที่จัดอยู่ในกลุ่มน้ำเสียชุมชนนี้ เช่น

1) น้ำเสียจากบ้านเรือนเกิดจากกิจกรรมการใช้น้ำต่างๆ ของผู้ที่พักอาศัยภายในบ้านเรือน เช่น การดื่ม การอาบน้ำ การซักล้าง การครัว การทำความสะอาด การกำจัดสิ่งปฏิกูล อัตราการใช้น้ำมักจะไม่ค่อยแน่นอน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องอีกหลายๆ อย่าง เช่น ชนิดและความหนาแน่นของชุมชน ฐานะเศรษฐกิจและนิสัยความเป็นอยู่ สภาพแวดล้อม การบริการของการประปา โดยลักษณะน้ำเสียที่เกิดจากบ้านเรือนมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับกิจกรรมการใช้น้ำและช่วงเวลาของการเกิดน้ำเสีย เช่น น้ำเสียจากครัว (การประกอบอาหาร การล้างภาชนะ) จะมีเศษอาหาร ไขมันและน้ำมันเจือปนเป็นหลัก และน้ำเสียที่เกิดจากการซักล้างหรือการอาบน้ำ จะมีสบู่ สารซักฟอก สำหรับน้ำเสียจากส้วมจะมีสิ่งปฏิกูลและแอมโมเนียเจือปนอยู่ในน้ำเสียด้วย โดยปริมาณน้ำเสียที่ปล่อยทิ้งจากบ้านเรือนจะมีค่าประมาณร้อยละ 80 ของปริมาณน้ำใช้หรืออาจประเมินได้จากจำนวนผู้อยู่อาศัยในบ้านเรือน คิดเป็นปริมาณน้ำเสียรวม 150 ลิตรต่อคนต่อวัน (กรมควบคุมมลพิษ, 2555)

2) กัดอาคารอาหาร และ โรงแรมมีน้ำเสียที่เกิดจากห้องครัว และห้องส้วม โดยเฉพาะค่าน้ำมันจะทำให้เกิดการอุดตันของท่อระบายน้ำ

3) โรงแรมมีน้ำเสียจากห้องน้ำและห้องส้วมภายในห้องพัก และห้องครัว กัดอาคารภายในโรงแรมอาคารสำนักงาน

4) กิจกรรมอื่นๆ เช่น สถานบริการอาคารพาณิชย์ โรงเรียน อาคารชุด ตลาด สถานีบริการน้ำมัน เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ลักษณะน้ำเสียตามกิจกรรมต่างๆ

กิจกรรม	ปริมาณน้ำเสีย	ลักษณะน้ำเสีย (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
		ของแข็งแขวนลอย	น้ำมันและไขมัน	ทีเคเอ็น (ไนโตรเจน)	บีโอดี
อาคารชุดและบ้านพัก	520 ลิตรต่อวันต่อห้อง, หลัง	63*	473	33*	151*
โรงแรม	1,061 ลิตรต่อวันต่อห้อง	84	563	23	190
หอพัก	78 ลิตรต่อวันต่อห้อง	660**	377**	329	723**
โรงพยาบาล	800 ลิตรต่อวันต่อเตียง	87	631	15	238
ภัตตาคาร	25 ลิตรต่อวันต่อตารางเมตร	913	1,570	63	1,759
ตลาด	69 ลิตรต่อวันต่อตารางเมตร	660	897	76	1,172
ห้างสรรพสินค้า	4.6 ลิตรต่อวันต่อตารางเมตร	61	577	66	81
สำนักงาน	2.54 ลิตรต่อวันต่อตารางเมตร	158	450	44	180

หมายเหตุ จากตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ พิมพ์ครั้งที่ 1, โดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2545

\* หมายถึงบำบัดแล้วบางส่วน

\*\* หมายถึงน้ำเสียจากส้วม

### 2.1.5.2 น้ำเสียจากโรงพยาบาล

ตามคู่มือการจัดการน้ำเสียประเภทโรงพยาบาล กล่าวว่าน้ำเสียโรงพยาบาลมีความคล้ายคลึงกับน้ำเสียชุมชน โดยจะมีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์และอาจจะมีสารอันตราย ได้แก่ จุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดโรค ยาที่มีองค์ประกอบที่อันตราย สารเคมีฆ่าเชื้อโรค และสารกำมันตรังสี ซึ่งเกิดจากการให้บริการผู้ป่วย ไม่ว่าจะเป็นสถานที่ตรวจคนไข้ในนอก สถานที่ตรวจคนไข้ใน โรงซักผ้า ห้องผ่าตัด ห้องคลอด ห้องยา อาคารบ้านพัก และอาคารสถานที่อื่นๆ ซึ่งลักษณะน้ำเสียของโรงพยาบาลส่วนใหญ่จะมีลักษณะดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ลักษณะน้ำเสียทั่วไปของโรงพยาบาล

ลักษณะน้ำเสีย	ช่วงความเข้มข้น	ความเข้มข้นเฉลี่ย
พีเอช	6.3-8.8	7.34
ตะกอนหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)	2.0-222	60.4
บีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	10.4-328	282
ทีเคเอ็น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	5.3-44.2	18.3
สารแขวนลอย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	1.0-375	110.8
โคลิฟอร์ม (เอ็มพีเอ็นต่อ 100 มิลลิลิตร)	$4.6 \times 10^3 - 1.1 \times 10^9$	$1.5 \times 10^8$
ฟิคัล โคลิฟอร์ม (เอ็มพีเอ็นต่อ 100 มิลลิลิตร)	$9.3 \times 10^2 - 1.1 \times 10^9$	$1.2 \times 10^8$

หมายเหตุ จากคู่มือการจัดการน้ำเสียจากอาคารประเภทโรงพยาบาล, โดยกรมควบคุมมลพิษ, 2557



### 2.1.5.3 น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

เป็นที่ทราบกันดีว่าประเทศไทยได้ก้าวสู่ประเทศอุตสาหกรรม และในขณะที่เศรษฐกิจของประเทศมีการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ปัญหาสิ่งแวดล้อมก็ได้เพิ่มขึ้นเช่นกัน และจากการที่โรงงานอุตสาหกรรมมีหลายประเภท ลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้นย่อมมีความแตกต่างกัน แม้กระทั่งโรงงานประเภทเดียวกันที่ช่วงเวลาต่างกัน อัตราการไหลที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถสรุปลักษณะน้ำเสียตามประเภทอุตสาหกรรมได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ลักษณะน้ำเสียจากอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ

ประเภทโรงงาน	ค่าความสกปรกของน้ำเสีย (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
	ของแข็งแขวนลอย		บีโอดี	
	ช่วง	ค่าเฉลี่ย	ช่วง	ค่าเฉลี่ย
กระดาษ	100-1,300	830	100-1,000	530
สบู่	100-3,000	560	200-3,000	1,180
ผงชูรส	-	-	200-2,000	890
สุรา-แอลกอฮอล์	1,000-10,000	7,800	5,000-60,000	29,000
น้ำอัดลม	50-400	190	150-2,400	740
นม	100-1,100	450	200-3,600	1,125
น้ำตาล	100-600	320	200-3,900	1,320
สิ่งทอ	0-500	160	60-900	230
ห้องเย็น	100-700	410	250-4,000	1,560
เครื่องกระป๋อง	100-3,000	760	500-12,700	3,560
วุ้นเส้น	-	-	600-4,500	1,840
เส้นหมี่	1,000-30,000	8,400	1,000-14,000	3,620
ไม้แปรง/ เบาะแซ่	500-5,000	1,700	1,000-11,000	5,235

หมายเหตุ จากตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ พิมพ์ครั้งที่ 1, โดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2545

#### 2.1.5.4 น้ำเสียจากพื้นที่ทางการเกษตร

น้ำเสียที่เกิดจากการเกษตรที่สำคัญแบ่งออกตามลักษณะการใช้ประโยชน์ที่ดิน ได้แก่ พื้นที่เพาะปลูก ฟาร์มเลี้ยงสุกร และบ่อเลี้ยงปลา ดังนี้

1) พื้นที่ในการเพาะปลูกเป็นพื้นที่สำคัญเนื่องจากมีเนื้อที่มากที่สุด และมีการใช้สารเคมีมากที่สุด โดยที่มลพิษส่วนใหญ่มาจากการใช้ปุ๋ยและสารเคมีที่ใช้ทางการเกษตร ซึ่งปุ๋ยที่ใส่ให้กับพืชจะถูกใช้ไม่หมดและตกค้างอยู่ในดินซึ่งถูกดูดซับไว้ในรูปของสารคอลลอยด์ในดิน และส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำที่อยู่ใกล้เคียง โดยที่ปุ๋ยเคมีส่วนใหญ่ประกอบด้วยธาตุไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียม ซึ่งเป็นธาตุอาหารหลักของพืช และสารเคมีที่ใช้ทางการเกษตรซึ่งประกอบด้วย ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อโรค และยาฆ่าหญ้าเมื่อถูกฉีดพ่นลงในไร่นา บางส่วนจะติดอยู่ที่ใบ บางส่วนตกลงที่พื้นดิน บางส่วนถูกพัดพาไปยังที่ต่างๆ และเมื่อถูกชะล้างลงสู่แม่น้ำทำให้เกิดการปนเปื้อน

2) ของเสียจากฟาร์มเลี้ยงสุกรก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความสกปรกสูง ซึ่งของเสียที่เป็นปัญหาหลักของฟาร์มสุกร คือ ส่วนที่เป็นของแข็ง โดยส่วนมากเป็นมูลสุกรที่เกิดจากการขับถ่าย เศษอาหาร ถูใส่อาหาร ขวดยา และเข็มฉีดยา เป็นต้น ส่วนที่เป็นน้ำเสีย เกิดจากการล้างคอกหรือโรงเรือน น้ำล้างตัวสุกร และปัสสาวะของสุกร ทั้งนี้ปริมาณน้ำเสียที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับจำนวนสุกรและลักษณะการใช้น้ำของสุกรในแต่ละราย โดยมีตัวอย่างลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากฟาร์มสุกร ประเภท ค มีน้ำหนักปัสสาวะ ตั้งแต่ 6-น้อยกว่า 60 ( เทียบเท่าจำนวนสุกร ตั้งแต่ 50-น้อยกว่า 500 ตัว ) แสดงดังตารางที่ 2.4

3) การเพาะเลี้ยงปลา เป็นกิจกรรมหนึ่งที่เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมทั้งภายในและภายนอกฟาร์ม ซึ่งมลพิษที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลักๆ ได้แก่ มลพิษจากการเตรียมบ่อเพาะเลี้ยง มลพิษจากการให้อาหาร มลพิษจากการขับถ่าย และมลพิษจากการใช้ยารักษาโรคในสัตว์

ตารางที่ 2.4 ลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากฟาร์มสุกร ประเภท ค จำแนกตามประเภทสุกรที่เลี้ยง

ประเภทสุกร	อัตราการใช้น้ำ (ลิตร/ตัว/วัน)	อัตราการเกิดน้ำเสีย (ลิตร/ตัว/วัน)	ค่าความสกปรกของน้ำเสีย (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
			บีโอดี	ซีโอดี	ของแข็งแขวนลอย	ทีเคเอ็น
พ่อพันธุ์-แม่พันธุ์	92	64	800	1,700	900	350
สุกรขุน	48	24	3,500	7,400	4,700	700
สุกรอนุบาล	32	20	2,500	5,400	3,000	350

หมายเหตุ จากคู่มือวิธีการหรือเทคโนโลยีที่เหมาะสมสำหรับเลี้ยงสุกรประเภท ค, โดยกรมควบคุมมลพิษ, 2556

## 2.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

### 2.2.1 หลักการและกลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้ถูกปรับปรุง พัฒนาและนำมาใช้ในงานด้าน การบำบัดมลพิษอย่างแพร่หลายในปัจจุบันทั้งมลพิษด้านน้ำและอากาศ โดยพื้นฐานของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสนั้นมาจากปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemistry) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น โมเลกุลของสาร ซึ่งหากการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม และมีตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการจะเรียกว่า โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) และเมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถแบ่งโฟโตคะตะไลซิสได้เป็น 2 ประเภท คือ โฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> และโฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้โดย UV/ZnO เป็นต้น ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะต่าง โดยทั่วไปนั้น โมเลกุลของสารจะถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลาย โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนี้จะประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่

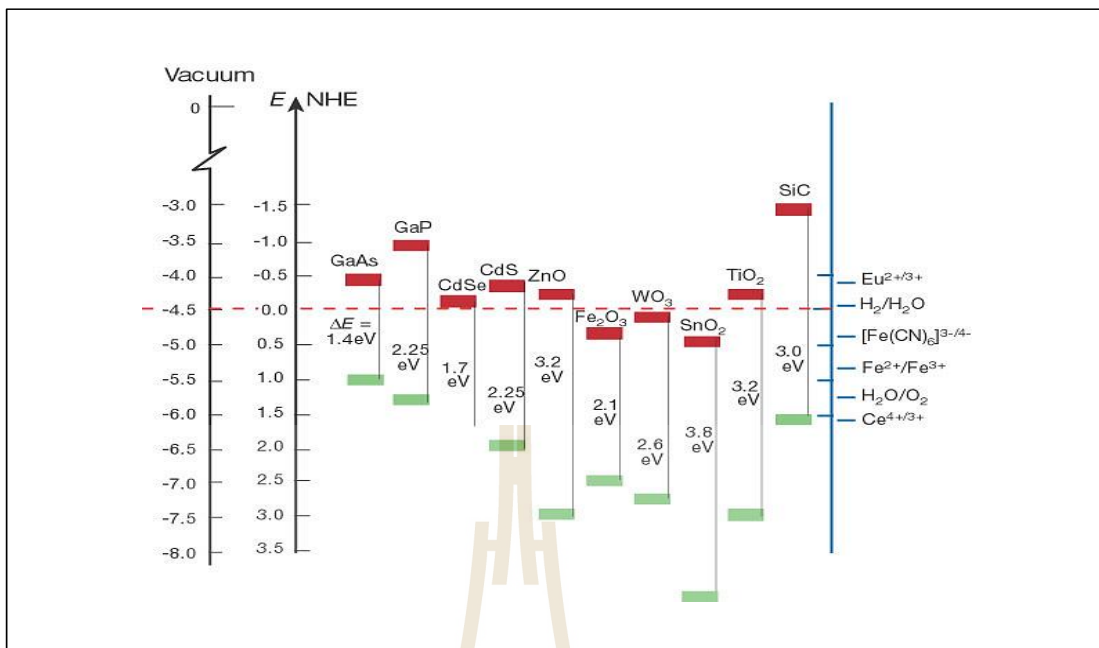
#### 2.2.1.1 การดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption Process)

กระบวนการดูดซับของโมเลกุลของสารหรือคอลลอยด์ที่บริเวณที่บริเวณพื้นผิว หรือระหว่างผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ต่างสถานะกัน เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารถูกดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพ หรือด้วยแรงเคมี หรือทั้งสองอย่างร่วมกัน โดยแรงทางกายภาพ เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ เป็นต้น และแรงทางเคมีเป็นการสร้างพันธะเคมีขึ้นระหว่างผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารถูกดูดซับ โดยสารถูกดูดซับไม่สามารถหลุดออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่วนในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส การดูดซับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก (ศรีบุญญา ทองอุ่น, 2555) ซึ่งจะก่อให้เกิดสารประกอบทางเคมีขึ้น การดูดซับด้วยแรงทางเคมีแตกต่างกับการดูดซับด้วยแรงทางกายภาพ เนื่องจากโมเลกุลของสารจะถูกดูดซับอยู่ที่ตัวดูดซับเพียงชั้นเดียว (Mono-Layered) และไม่สามารถผันกลับได้ (Irreversible) ซึ่งแตกต่างจากการดูดซับด้วยแรงทางกายภาพที่สามารถผันกลับได้

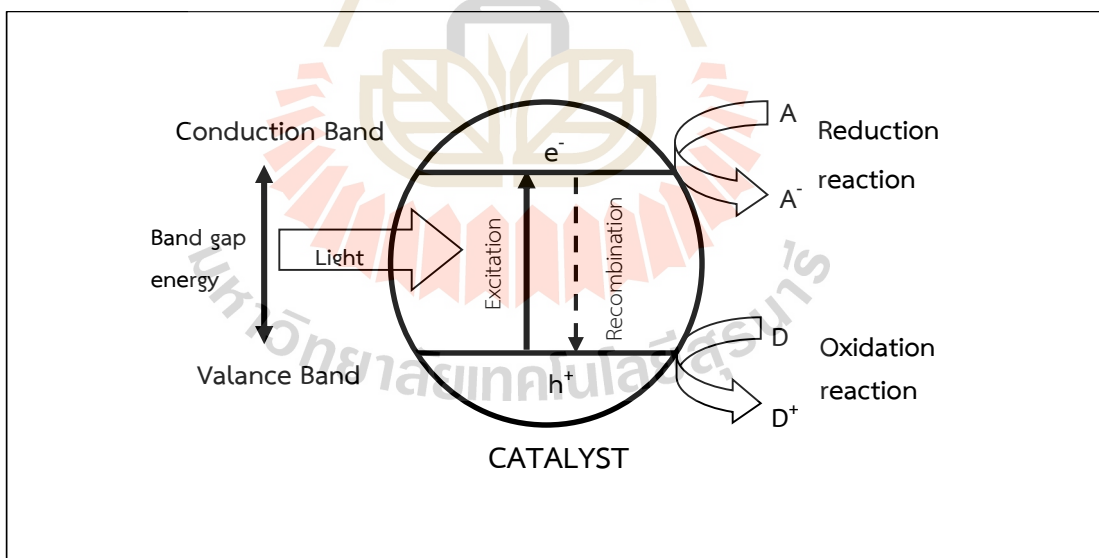
(Reversible) แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับและสารถูกดูดซับ ถ้าหากแรงดึงดูดนี้อ่อนลงจะเป็นผลให้เกิดการคายสารออก (Desorption) (ธีรพงศ์ เทินเกษม, 2546)

### 2.2.1.2 การฉายแสง (Irradiation process)

ตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งที่เป็นสารตัวนำและกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานอยู่ 2 แถบ คือ แถบเวเลนซ์ (valence band) เป็นแหล่งพลังงานที่มีอิเล็กตรอน (e) บรรจุอยู่เต็ม และ แถบการนำไฟฟ้า (conduction band) เป็นแหล่งพลังงานที่มีออร์บิทัลว่างอยู่ โดยสารทั้ง 2 ประเภท จะแตกต่างกันในเรื่องของช่องว่างพลังงาน กล่าวคือ หากเป็นสารตัวนำแถบพลังงานทั้งสองจะอยู่ติดกัน ส่วนสารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) คั่นอยู่ระหว่างแถบพลังงานทั้งสอง ค่าของแถบช่องว่างพลังงานจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารกึ่งตัวนำ โดยสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีค่าต่างกันออกไปดังรูปที่ 2.1 เมื่อสารกึ่งตัวนำที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสง (แสงอัลตราไวโอเล็ต, UV) ที่มีพลังงานเพียงพอ หรือมีพลังงานมากกว่า หรือเท่ากับ แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนในชั้นแถบเวเลนซ์ จะถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มขึ้น จนเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้นแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole,  $h^+$ ) ในชั้นแถบเวเลนซ์ กลายเป็นคู่ของอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน ( $e^-/h^+$ ) ในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.2 ในกรณีที่ไม่มีตัวรับอิเล็กตรอนหรือตัวให้อิเล็กตรอนในระบบ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มมากขึ้นนี้ สามารถรวมตัวกับที่ว่างของอิเล็กตรอนได้อีก เกิดเป็นปฏิกิริยาที่เรียกว่า Recombination แต่ในกรณีที่มีตัวให้หรือตัวรับอิเล็กตรอนในระบบ อิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอนจะมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันต่อไป



รูปที่ 2.1 ค่าช่องว่างของพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ ที่พีเอช 1 (Gratzel, 2001)



รูปที่ 2.2 การเกิดอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole:  $h^+$ ) ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส  
ดัดแปลงจาก (Ahmed, Rasul, Brown, and Hashib, 2011)

กลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Mechanism of Photocatalysis Reaction) (Herrmann, 2010) ที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



การกระตุ้นด้วยแสง



การเกิดเรดิคอล จาก  $e^-_{\text{CB}}, h^+_{\text{VB}}$



การรวมตัวกันใหม่ของ  $e^-$ ,  $h^+$  (electron-hole recombination)



เมื่อโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานที่มากกว่าหรือเพียงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากชั้นแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดที่ว่าง ( $h^+$ ) ของอิเล็กตรอนในวาเลนซ์แบนด์ขึ้น ดังสมการที่ 2.19 ซึ่ง  $h^+$  สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ในน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล (Hydroxyl Radical,

OH•) ดังแสดงในสมการที่ 2.20 ส่วนอิเล็กตรอน (e<sup>-</sup>) ในคอนดักชันแบนด์สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่อยู่รอบๆ ตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Superoxide Ion Radical: O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) ดังสมการที่ 2.21 และสามารถเกิดเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl Radical: HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) ดังสมการที่ 2.22 กรณีที่ในระบบการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอน (H<sup>+</sup>) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ (สมการที่ 2.18) จะเข้ามามีบทบาทเข้ารับอิเล็กตรอนแทนและเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen Radical: H•) ตามสมการที่ 2.23 ซึ่งเรดิคัลต่างๆ ที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ในระบบ โดยเฉพาะไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH•) ซึ่งเป็นสารออกซิแดนท์หลักในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก และสามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในน้ำได้ทุกชนิด และสำหรับซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ (Organic matter, OM) บนพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ (Khataee and Zarei, 2011) ดังสมการ 2.25 ถึง 2.27 ต่อไปนี้



## 2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ได้แก่ ค่าพีเอช ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen) และความเข้มของแสง (Light intensity) (Bing-Nan et al., 1999; Fox and Duley, 1993; Stafford et al., 1996; Tang et al., 1997; Venkatadri and Peters, 1993 กล่าวถึงใน ชวิศร์ กรัณย์เมธากุล, 2550 และ อานันท์ปภา ชื่นทรัพย์, 2555)

### 1) ค่าพีเอช

ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสขึ้นอยู่กับค่าพีเอชในสารละลาย ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดเกาะของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งประจุไฟฟ้าที่ผิว

ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเมื่อค่าพีเอชสูงหรือต่ำ โดยจะเป็นบวกที่ค่าพีเอชต่ำ และมีค่าเป็นลบเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น

## 2) ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีคุณสมบัติเป็น โลหะตัวนำ หรือสารกึ่งตัวนำที่สามารถตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสง เพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ โดยจะต้องมีพื้นที่มากเพียงพอในการดูดซับสารอินทรีย์ไว้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย

## 3) อุณหภูมิ

เนื่องจากแหล่งกำเนิดแสงก่อให้เกิดความร้อนภายในระบบเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษได้น้อย เนื่องจากโดยทั่วไปในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสไม่ต้องการให้เดินระบบที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำจนเกินไป ซึ่งโดยทั่วไปจะอยู่ระหว่าง 20-80 องศาเซลเซียส (Herrmann, 1999)

## 4) ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen)

ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส มีหน้าที่สำคัญในการจับกับอิเล็กตรอนที่ขึ้นแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัลและทำปฏิกิริยากับโฟตอน แล้วเกิดเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งช่วยป้องกันการเกิดการเกิดการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนกับโฮล หรือปฏิกิริยารีคอมบิเนชันเกิดขึ้นได้ยากขึ้น (Hwang, Lee and Choi, 2003)

## 5) ความเข้มของแสง (Light intensity)

ในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวดำตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องมีพลังงานโฟตอน ที่มากพอเพื่อให้เกิดการกระตุ้น ซึ่งปริมาณความเข้มแสงที่มากขึ้นทำให้มีจำนวนของโฟตอนมากขึ้น และส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นด้วย (Zhao and Yang, 2003)

## 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

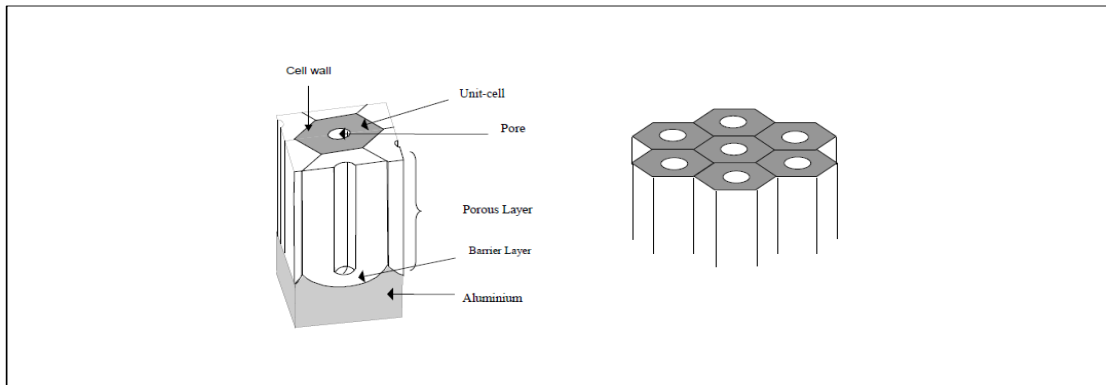
ตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนประกอบหลักของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเหมาะสมกับแสงที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันไป อีกทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสยังแตกต่างกัน ดังนั้นการเข้าใจหลักการและการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมีหลายชนิด ได้แก่ โลหะแทรนซิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง โคโรเมียม นิกเกิล เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้กันมากคือ วัสดุกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) และสังกะสีออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เป็นต้น เนื่องจากมีโครงสร้างทางไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเกิดอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้สามารถใช้ประโยชน์ในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ได้ ซึ่งสังกะสีออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีแถบของช่องว่างพลังงานที่กว้างเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำอื่นๆ มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นตัวดูดซับสารอินทรีย์ที่ดี โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เหมาะที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ และสามารถรีดักชันออกซิเจนได้ในขณะเดียวกัน อีกทั้งราคาค่อนข้างถูกเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีด้วยกันขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของลักษณะการนำไปใช้งาน ซึ่งสังกะสีออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีต่างๆ เช่น โซล-เจล (sol gel) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) การปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (electrospinning) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด (anodic oxidation) การแอโนไดเซชัน (Anodization) และการสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น จากขั้นตอนการสังเคราะห์ที่มีหลากหลายวิธีนั้นนำมาซึ่งวัสดุนาโนสังกะสีออกไซด์ที่มีโครงสร้าง คุณสมบัติแบบต่างๆ เช่น ลวดนาโน (Nanowires) เข็มขัดนาโน (nanobelt) ท่อนาโน (nanotubes) ดอกไม้นาโน (nanoflower) ขดเป็นชั้นนาโน (nanorings) ใบพัดนาโน (nanopropeller) ฯลฯ (He et al., 2010) ในที่นี้จะกล่าวถึงเพียงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันและสปัตเตอริงเท่านั้น

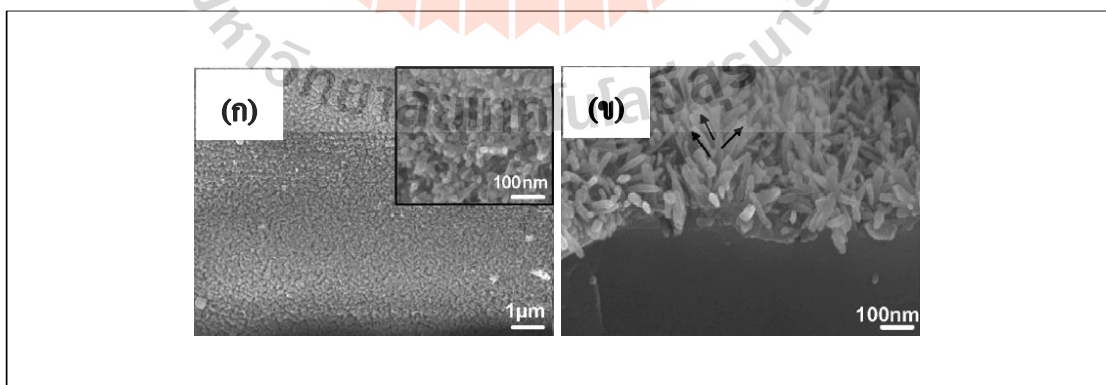
### 2.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

กระบวนการแอโนไดเซชันถูกคิดค้นโดย Bengough-Stuart ในปี 1923 (Wernick, Pinner and Sheasby, 1987) เริ่มจากการใช้อะลูมิเนียมเป็นวัสดุปลูก (Substrate) ประกอบด้วยชั้นออกไซด์ที่มีความบางมีลักษณะเนื้อแน่น (Compact) เรียกว่าชั้น Barrier ซึ่งมีความหนาประมาณ 0.1 ถึง 2.0 ไมครอนของความหนาทั้งหมด โดยออกไซด์ที่เกิดจะขึ้นอยู่กับชนิด ความเข้มข้นของสารละลายนำไฟฟ้า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ที่ใช้ และชั้นออกไซด์ที่มีรูพรุนเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก และจะมีการก่อตัวเป็นท่อซึ่งมีผนังท่อ (Cell wall) แสดงดังรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงโครงสร้างหกเหลี่ยมของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์



รูปที่ 2.3 โครงสร้างหกเหลี่ยมของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ (Wernick et al., 1987)

กระบวนการเอโนโดเซชันเป็นวิธีการทำให้เกิดออกไซด์บนพื้นผิวหน้าของโลหะ เพื่อให้เกิดลักษณะเฉพาะบนสารกึ่งตัวนำ โดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่โลหะที่มีผิวสัมผัสกับ สารละลายนำไฟฟ้า (Electrolyte) โดยจ่ายกระแสไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดไปสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า ซึ่ง ประกอบด้วย 2 ขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าร่วม โดยใช้แผ่นโลหะเป็นขั้วไฟฟ้า ใช้งานต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า ในที่นี้ คือ โลหะซิงค์ (Zn) และใช้แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายนำไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการก่อตัวของออกไซด์บนพื้นผิวแผ่นโลหะ โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีรูปแบบลักษณะ แบบขดลวดนาโน ดังแสดงในรูป 2.4



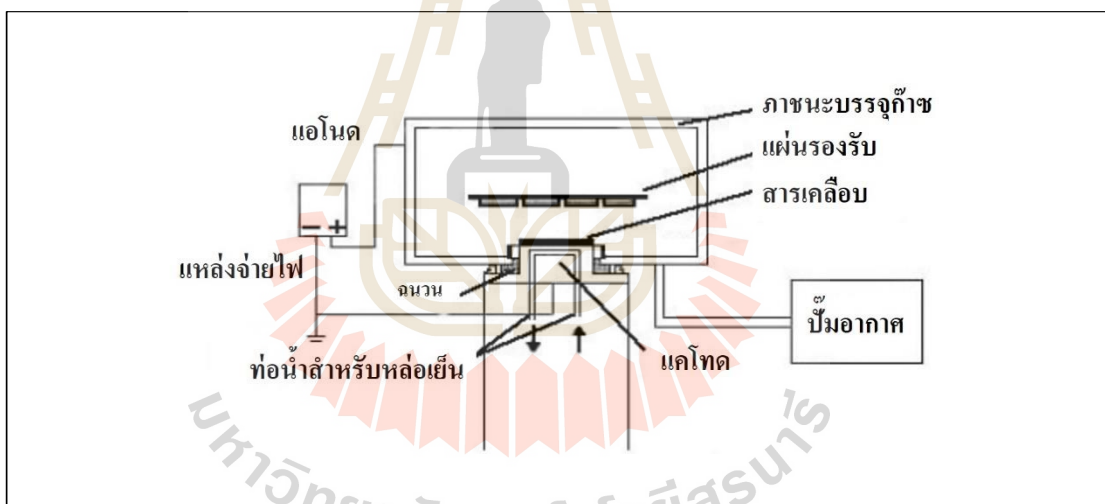
รูปที่ 2.4 ลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์แบบลวดนาโน (Nanowires) ก) ลักษณะผิวหน้า ออกไซด์ของซิงค์ออกไซด์ ข) ภาพตัดขวางของซิงค์ออกไซด์ (Kim, Lee, and Choi, 2008)

### 2.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสปัตเตอริง

กระบวนการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเทคนิคเคลือบทางฟิสิกส์อย่างหนึ่ง ที่เกิดขึ้นเมื่อผิวหน้าของวัสดุ ถูกชนด้วยอนุภาคพลังงานสูงจนอนุภาคของวัสดุที่อยู่ผิวหน้าของวัสดุ นั้นๆ เกิดการหลุดออกมา กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นจากการถ่ายทอดโมเมนตัมของอนุภาคพลังงานสูงที่วิ่งเข้าชนกับอนุภาคของวัสดุที่ถูกชน ทำให้อะตอมที่ผิวสารเคลื่อนหลุดออกมาแล้วไปเคลือบบนแผ่นฐานรองรับ โดยการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการสปัตเตอริงนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering) และวิธีอาร์เอฟสปัตเตอริง (RF Sputtering) ดังนี้

#### 2.3.2.1 วิธีดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีสปัตเตอริง เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์ม โดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ซึ่งระบบสปัตเตอริงจะประกอบไปด้วยส่วนของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ระบบดีซีสปัตเตอริง

โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นแคโทดเย็น (cold cathode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะ ถูกปิดด้วยสารที่เป็นเป้า (target) ที่จะเป็สารเคลือบ และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (anode) ซึ่งจะมี ส่วนของชิ้นงานที่ต้องการเคลือบจะวางอยู่ มีอุปกรณ์ทำความร้อนอยู่ด้านล่างเพื่อใช้เพิ่มอุณหภูมิ ให้แก่ฐานในขณะที่เคลือบชั้นฟิล์ม ภายในห้องเคลือบ (chamber) จะถูกดูดอากาศออกจนมีสภาวะ สูญญากาศ จากนั้นจะถูกเติมด้วยก๊าซเฉื่อยโดยใช้ความดันก๊าซต่ำ ซึ่งก๊าซเฉื่อยมักจะใช้ก๊าซอาร์กอน เนื่องจากเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมค่อนข้างมากจึงเหมาะแก่การระดมยิงเป้าสารเคลือบ เมื่อเริ่มให้

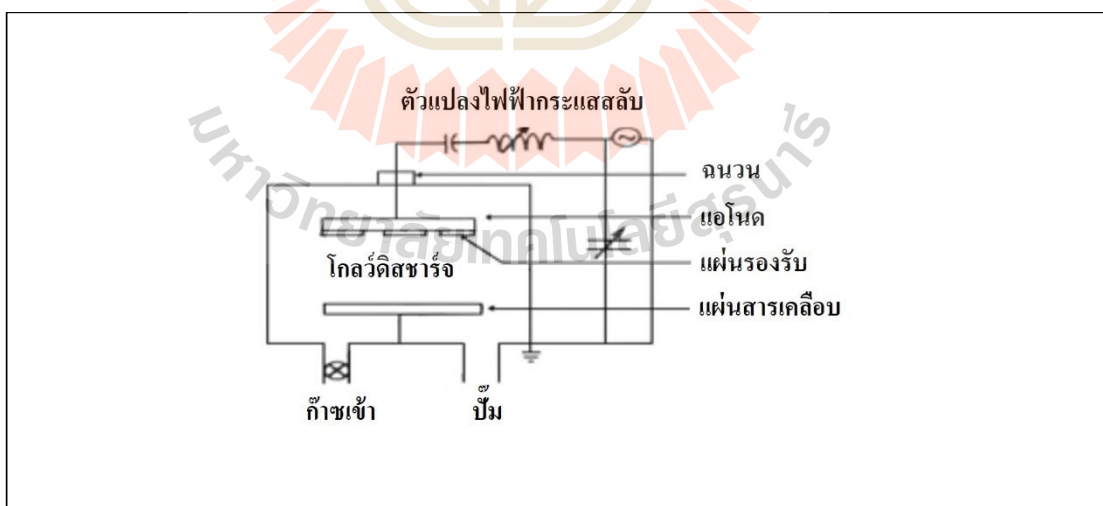
ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดในช่วงที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ อิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงไม่เพียงพอที่จะไอออไนซ์อะตอมของก๊าซได้ และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงขึ้นจนสามารถชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยและจะถ่ายโอนพลังงานให้กับอะตอมของก๊าซเฉื่อย (A) ทำให้ก๊าซเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออนบวก ( $A^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) เรียกว่าสภาวะพลาสมา ดังสมการที่ 2.28



อิเล็กตรอน 2 ตัวที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังขั้วแอโนดและชนกันกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย 2 ตัว เป็นการเพิ่มจำนวนไอออนและอิเล็กตรอน ในขณะเดียวกันไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนขั้วแคโทดเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่ 2 (secondary electron) เรียกว่ากระบวนการอะวาลานซ์ (avalanche) การชนกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีปริมาณไอออนและอิเล็กตรอนคงที่ และรักษาภาพสมดุลของการดีสชาร์จได้โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากภายนอก เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่าทาวนด์เซนต์ดีสชาร์จ (townsend discharge) จากนั้นกระแสดีสชาร์จจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงค่าๆ หนึ่งจึงเริ่มเกิดการเรืองแสงขึ้นเรียกว่าดีซีโกลว์ดีสชาร์จ (DC glow discharge) แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมจะมีค่าลดลงถ้าขั้วแคโทดในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสง การชนกันของไอออนบนแคโทดจะเกิดขึ้นในบางบริเวณและมีความไม่สม่ำเสมอ ความเข้มของการเรืองแสงจะเกิดขึ้นตามแนวหรือมุมของแคโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูง เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนของไอออนจะค่อยๆ ขยายตัวเพิ่มขึ้นจนครอบคลุมเต็มพื้นที่ของแคโทดจนกระทั่งมีความหนาแน่นของกระแสสม่ำเสมอและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดจะคงที่ด้วย จากนั้นการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น การเรืองแสงจะเปล่งจ้าขึ้น ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้ในระบบสเปกโตรริง ในช่วงขณะนี้อาจไม่มีการระบายความร้อนให้กับแคโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสแคโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการชนกันของไอออนบวกบนผิวแคโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและกระบวนการอะวาลานซ์ ทำให้ความนำไฟฟ้าของก๊าซในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดจะตกลงมากในขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเกิดการเปล่งแสงประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge) (พนม กาสรุณ, 2550 และ กิตติพงษ์ ลีมิวิเชียร, 2554)

### 2.3.2.2 วิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง (RF Sputtering)

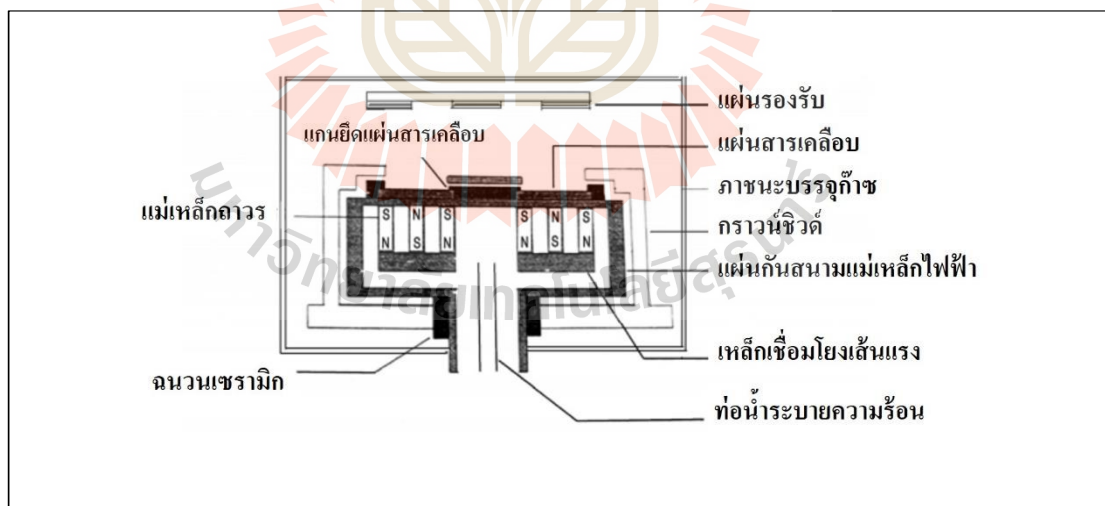
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริงเป็นกระบวนการเคลื่อนโดยจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับความถี่สูงให้กับขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ดังรูปที่ 2.6 โดยทั่วไปความถี่วิทยุที่ใช้ในวิธีนี้จะอยู่ในช่วง 5 – 30 เมกกะเฮิร์ต (MHz) ใช้ไฟฟ้ากระแสสลับความถี่ในช่วง 13.56 – 40.80 เมกกะเฮิร์ต เป็นค่าความถี่ที่คณะกรรมการ FCC (Federal Communications Commission) กำหนดไว้สำหรับใช้งานที่เกี่ยวข้องกับพลาสมา เพื่อไม่ให้เกิดรบกวนการทำงานของอุปกรณ์ไฟฟ้าอื่นๆ และเป็นความถี่ที่ให้อัตราการไอออไนซ์สูง โดยในกระบวนการอาร์เอฟสปัตเตอร์ริงจะต้องทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดจากขั้วแคโทดมีพลังงานที่สูงพอที่จะทำให้เกิดการไอออไนซ์ก๊าซในห้องเคลือบ ดังสมการ 2.28 เช่นเดียวกับระบบดีซีสปัตเตอร์ริง และเกิดการกระเจิงของอะตอมเป้าสารเคลือบ แล้วตกลงบนแผ่นรองรับ โดยที่การเคลือบฟิล์มในช่วงครึ่งรอบแรกซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวก จะเกิดการเคลือบบนแผ่นรองรับ แต่ในช่วงครึ่งรอบหลังซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบ แผ่นฟิล์มที่เคลือบบางส่วนจะถูกสปัตเตอร์หลุดออกแต่น้อยกว่าการเคลือบในครึ่งรอบแรกที่เป็นบวก จึงเกิดกระบวนการเคลือบและหลุดออกสลับกันเพื่อลดปริมาณการปนเปื้อน (contamination) ของฟิล์มเคลือบบนแผ่นรองรับ ฟิล์มบางจึงมีความบริสุทธิ์สูง มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ และคงทน (อคูล คือราแม, 2554) สามารถผลิตไอออนหรืออะตอมในอัตราที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบดีซีสปัตเตอร์ริงที่ใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากัน นอกจากนี้ยังสามารถใช้กับเป้าที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนได้ (นิยม โส่งสิทธิ์, 2548)



รูปที่ 2.6 ระบบอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง

### 2.3.2.3 ระบบเมกนีตรอนสปัตเตอริง (Magnetron Sputtering)

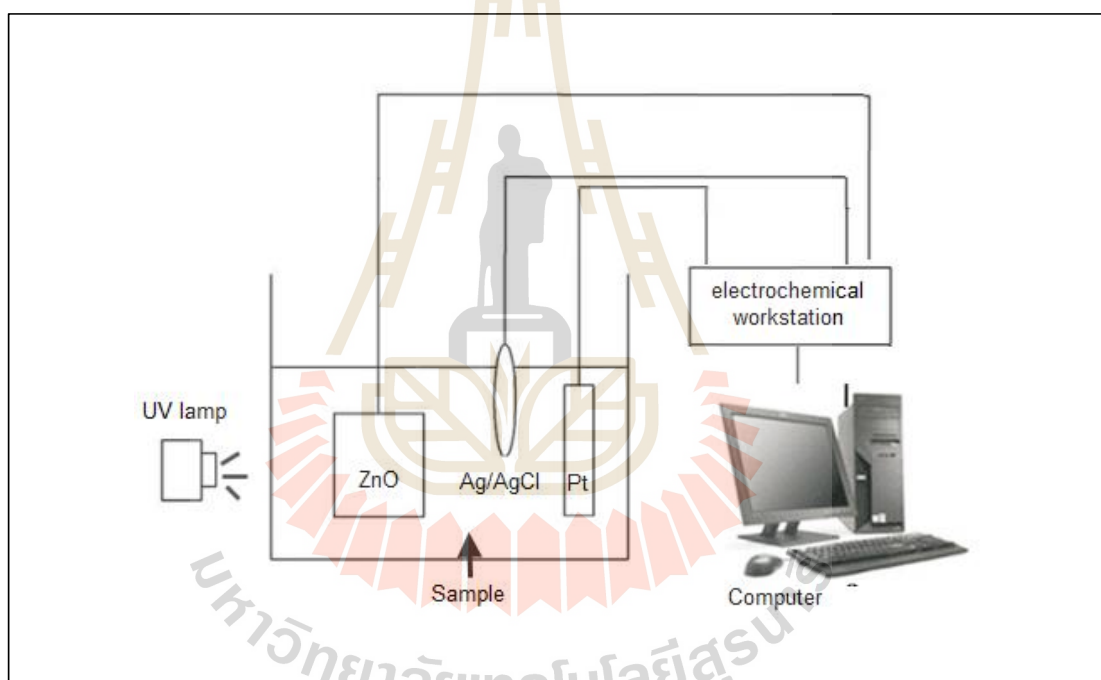
เมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นการใส่สนามแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในระบบ ดังรูปที่ 2.7 เพื่อเพิ่มปริมาณไอออน โดยเพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอว์เลนซ์ทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนตัวเป็นเกลียวหรือเป็นวงกลม เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ทำมุมกับสนามแม่เหล็ก ทำให้อนุภาคมีโอกาสที่จะไปชนกับอนุภาคอื่นๆ มากขึ้น จึงเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มได้มากถึง 10-100 เท่า และช่วยลดความดันของก๊าซเฉื่อยเมื่อทำการเคลือบได้มาก ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีความสะอาดสูง จึงเป็นที่นิยมแพร่หลายในปัจจุบัน ซึ่งเมกนีตรอนสปัตเตอริงสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในระบบกระแสตรงและกระแสสลับ ถ้าในระบบกระแสตรง เรียก ดีซีเมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering) และกระแสสลับเรียกอาร์เอฟเมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF Magnetron Sputtering) โดยที่สนามแม่เหล็กที่ใช้ในระบบเมกนีตรอนสปัตเตอริงมี 2 แบบ ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว (longitudinal field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนไม่สูง แต่สามารถเคลือบฟิล์มได้สม่ำเสมอ และไม่ทำให้เกิดโกลด์ดิซซาร์จเปลี่ยนแปลงไป ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง (transverse field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนดีกว่าสนามตามยาว และเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเคลือบฟิล์ม



รูปที่ 2.7 ระบบเมกนีตรอนสปัตเตอริง

## 2.4 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis)

กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส คือ การนำกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมาประยุกต์เข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว กล่าวคือ มีการให้พลังงานจากแสงจากแหล่งกำเนิดแสงภายนอก เช่น แสงอัลตราไวโอเล็ต แก่ตัวตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อกระตุ้นทำให้เกิดอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน และในที่สุดจะเกิดเรดิคัลที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ และเมื่อต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว ซึ่งจะมีการจ่ายความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยเพื่อช่วยให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์เป็นไปอย่างสมบูรณ์มากขึ้น และสามารถวัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าที่อยู่ในสารละลายได้อีกด้วย ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

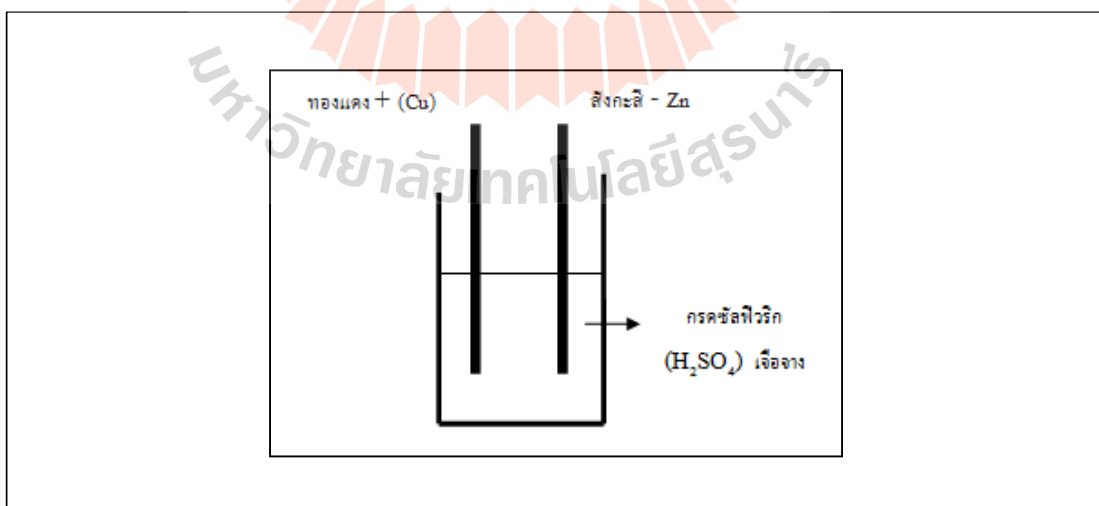
### 2.4.1 ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry)

ไฟฟ้าเคมี เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีและพลังงานไฟฟ้า หลักการของเคมีไฟฟ้าได้ถูกประยุกต์นำไปใช้งานด้านต่างๆ มากมาย อาทิเช่น การศึกษาปรากฏการณ์กัดกร่อน การศึกษากลไกและจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และอนินทรีย์ด้วยไฟฟ้า และการใช้หลักการเคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์ เป็นต้น ซึ่งกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีจะเกิดจากการ

ถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากสารหนึ่งไปยังสารหนึ่ง และเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาเคมีก็จะสามารถทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าได้ ในทำนองกลับกันพลังงานไฟฟ้าก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เช่นกัน ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนนี้เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ซึ่งประกอบด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และรีดักชัน (reduction) กล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า ไฟฟ้าเคมี เป็นศาสตร์ ของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าสัมผัสของวัสดุตัวนำ (conductor material) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรด (electrode) ที่อาจเป็นโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำ อย่างเช่น แกรไฟต์(graphite) และ ไอออนิกคอนดักเตอร์อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

#### 2.4.1.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)

หลักการของเซลล์ไฟฟ้าเคมี คือ การเปลี่ยนจากพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยในเซลล์ไฟฟ้าเคมี 1 เซลล์ต้องประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว จุ่มลงในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยมีตัวอย่างของเซลล์ไฟฟ้าเคมีแสดงดังรูปที่ 2.9 เมื่อนำแผ่นสังกะสีและแผ่นทองแดงจุ่มลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจาง สังกะสีและทองแดงจะแตกตัวเป็นไอออน โดยที่สังกะสีสามารถแตกตัวและให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่าทองแดงจึงมีศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า ส่วนทองแดงซึ่งสามารถแตกตัวและให้อิเล็กตรอนได้น้อยกว่าจึงมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า ทำให้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำไปยังขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าสูง (จากขั้วสังกะสีไปสู่ขั้วทองแดง) แล้วจึงเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น เช่น เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) เซลล์วอลแตอิก (Voltaic cell) เป็นต้น



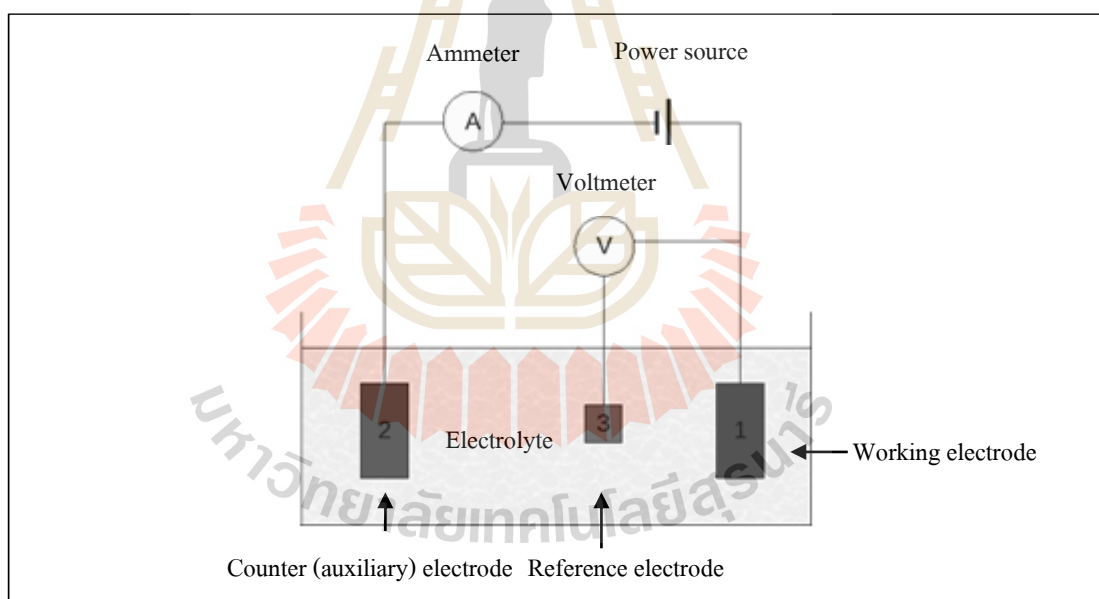
รูปที่ 2.9 เซลล์ไฟฟ้าเคมีทองแดงและสังกะสี



### 2.4.1.2 อิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis)

อิเล็กโทรไลซิส คือ กระบวนการผ่านกระแสไฟฟ้าตรง (D.C.) จากภายนอกเข้าไปในสารละลายนำไฟฟ้าหรือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี ตัวอย่างเช่น การชุบโลหะ (ขบวนการที่ผ่านกระแสไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี) เครื่องมือที่ใช้แยกสารละลายด้วยไฟฟ้าเรียกว่า อิเล็กโทรไลซิสเซลล์ เช่น เซลล์ไฟฟ้าหรือ แบตเตอรี่ ประกอบไปด้วยส่วนสำคัญ 3 ส่วน ได้แก่ แหล่งพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก ขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell) เป็นอุปกรณ์พื้นฐานสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณเกี่ยวกับสมบัติสารกึ่งกร่อนของวัสดุต่างๆ ซึ่งอุปกรณ์นี้จะถูกใช้ได้ในหลายรูปแบบที่เกี่ยวข้องกับการกัดกร่อน แต่ก็สามารถนำมาใช้วัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าที่อยู่ในสารละลายได้เช่นกัน โดยส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 เซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell)

1) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) เป็นชื่อสำหรับใช้เรียกขั้วไฟฟ้าที่จะถูกวัดค่าต่างๆ โดยปกติแล้วขั้วไฟฟ้าใช้งานนี้จะต้องมีพื้นที่ประมาณ 1 ตารางเซนติเมตร เพื่อความสะดวกในการใช้งาน โดยสามารถแปลงค่ากระแส (Measured current) ที่วัดได้ไปเป็นความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current density) ได้เลย แต่ไม่จำเป็นที่จะต้องมีย่านเท่ากับ

1 ตารางเซนติเมตร ก็ได้ ขึ้นอยู่กับขนาดของชิ้นงานที่สามารถเตรียมได้และจำเป็นต้องใช้ในแต่ละประเภทงาน สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งานสามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยวิธีที่ง่ายที่สุด คือ การติดชิ้นงานลงบนฐานรองที่ทำด้วยเรซินที่ทนทานต่อสารละลายที่ใช้ และต่อสายไฟออกมายังวงจรภายนอก เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีและมีอิเล็กตรอนเกิดขึ้นในขั้ว อิเล็กตรอนนั้นก็จะถูกขับด้วยแหล่งจ่ายพลังงาน (Power Source) ไปยังขั้วไฟฟ้าร่วม ทำให้เกิดการครบวงจรและเกิดเป็นกระแสที่สามารถวัดได้ด้วยแอมป์มิเตอร์ ซึ่งกระแสที่วัดได้นี้จะเป็นตัวแทนของกระแสหรืออิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาในสารละลาย

2) ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) เป็นชื่อที่ใช้เรียกขั้วไฟฟ้าอีกประเภทหนึ่งที่ใช้ในเทคนิคนี้ โดยขั้วไฟฟ้านี้จะถูกออกแบบให้กระแสที่เกิดขึ้นในวงจรไหลผ่านได้ และถูกวัดออกมา ซึ่งจะไม่พิจารณาความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าชนิดนี้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทั่วไปแล้วจะนิยมใช้แท่งคาร์บอน (Carbon rod) แต่สามารถใช้วัสดุอื่นๆ ที่ไม่ก่อให้เกิดการเจือปนของไอออนในสารละลายแทนได้เช่นกัน ซึ่งแพลทินัม และทองคำเป็นที่นิยมนำมาใช้เช่นกัน รวมทั้งไทเทเนียมด้วย

3) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) โดยทั่วไปแล้วการทดลองด้วยเทคนิคนี้จะนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลล์อิ่มตัว (Saturated calomel electrode, SCE) หรือขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยขั้วอ้างอิงนี้มีลวดเงินต่อกับซิลเวอร์คลอไรด์และจุ่มซิลเวอร์คลอไรด์ลงใน KCl ชนิดอิ่มตัว KCl นี้จะซึมผ่านรูเล็กๆ ที่ปลายของหลอดแก้วเพื่อสัมผัสกับสารละลายที่จะวัด การเชื่อมต่อระหว่างสารละลายทั้งสองนี้เรียกว่า salt bridge รูที่เชื่อมต่อนี้มักจะมีสารเอสเบสคอสหรือเซรามิก วางกั้นเอาไว้ เพื่อให้การไหลของ KCl คงที่ตลอดเวลาขณะทำการวัด ขั้วไฟฟ้าประเภทนี้ถูกสร้างขึ้นเพื่อสร้างความเสถียรให้กับค่าความต่างศักย์ในระบบ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าร่วม จะเกิดค่าความต่างศักย์ตกคร่อมขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ทำให้การวัดค่าความต่างศักย์บริเวณนี้มีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่วัดเฉพาะความต่างศักย์ของไอออนที่เกิดขึ้นในสารละลายแทนการวัดโดยตรงที่ขั้วทั้งสองจะช่วยลดค่าความคลาดเคลื่อนได้ โดยขั้วไฟฟ้านี้จะต้องไม่มีกระแสที่เกิดขึ้นจากขั้วไฟฟ้าใช้งานไหลผ่าน ถ้ามีกระแสจากขั้วไฟฟ้าใช้งานไหลผ่านจะทำให้ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไม่คงที่ ซึ่งเป็นเรื่องสำคัญสำหรับขั้วไฟฟ้าประเภทนี้ และสามารถแก้ไขได้ด้วยการนำโวลต์มิเตอร์ที่มีค่าอิมพีแดนซ์สูงๆ มาต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อป้องกันไม่ให้กระแสไหลย้อนมาทางขั้วไฟฟ้าอ้างอิง แต่ข้อควรระวัง คือ ขั้วเปรียบเทียบกับที่ใช้ต้องเป็นชนิดเดียวกับอิเล็กโทรดในขั้วแก้ว นอกจากนี้ความเข้มข้นของสารละลาย KCl ในอิเล็กโทรดอ้างอิงต้องเท่ากับในขั้วแก้วด้วย

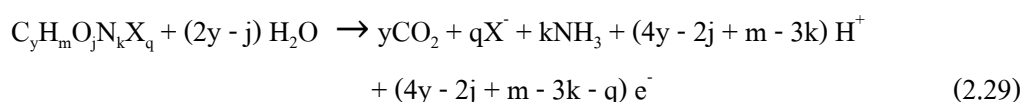
โดยการใช้เทคนิคนี้ กระแสที่เกิดขึ้นจะไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับขั้วไฟฟ้าร่วมและถูกวัดออกมาด้วยแอมป์มิเตอร์ ความต่างศักย์จะถูกระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงโดยอาศัยโวลต์มิเตอร์ โดยแอมป์มิเตอร์จะต้องมีความสามารถในการอ่านค่าได้ละเอียดถึงระดับไมโครแอมป์เป็นอย่างน้อย ในขณะที่โวลต์มิเตอร์จะต้องกันกระแสที่เกิดขึ้นจากการทดลองไม่ให้เข้ามารบกวนการวัดค่าความต่างศักย์ตลอดการทดลอง โดยทั่วไปแล้วจะนิยมใช้โพเทนทิโอมิเตอร์ (Potentiometer) เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนดังกล่าว

4) สารละลายนำไฟฟ้า (Electrolyte) ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ (Salt bridge) ให้กับระบบไฟฟ้าเคมี โดยทั่วไปแล้วการเลือกใช้สารละลายนั้นไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่นมากมาย เพียงแค่เป็นสารที่สอดคล้องกับการทดลองที่ต้องการเท่านั้นและที่สำคัญคือ สารละลายนั้นจะต้องแตกตัวเป็นไอออนบวกและไอออนลบเมื่ออยู่ในน้ำเพื่อทำให้เซลล์ไฟฟ้าเคมีเกิดเป็นวงจรปิด และสามารถเกิดการนำไฟฟ้าได้

5) แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้า (Source of potential) เป็นแหล่งพลังงานที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปสำหรับนักวิทยาศาสตร์ที่ทดลองเกี่ยวกับการกัดกร่อนมักจะใช้โพเทนทิโอสแตต (Potentiostats) ที่มีขายทั่วไปเป็นแหล่งพลังงาน ซึ่งโพเทนทิโอสแตตจะให้ความต่างศักย์ที่มีค่าเปลี่ยนแปลงเป็นช่วงไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้เกิดการไหลของกระแส และในขณะเดียวกันก็จะทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

## 2.5 การวิเคราะห์ซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

การหาค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่มีการต่อเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้วเข้ากับเครื่องจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่อทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ออกมาเป็น photocurrent:  $I_{ph}$  (Heng, Zhang et al., 2016, Li, Zhang, Li, and Zhao, 2012, Zhao, Jiang et al., 2004) การออกซิไดซ์สารอินทรีย์สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.29)



เมื่อ N คือ ไนโตรเจนอะตอม X คือ ฮาโลเจนอะตอม y, m, j, k, q คือจำนวนอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และฮาโลเจนในสารประกอบอินทรีย์ตามลำดับ

และในการหาค่าซีโอดีจะอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday' law) มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ สมการเป็นดังนี้

$$Q = \int I dt = nFVC \quad (2.30)$$

โดยที่ Q คือปริมาณประจุไฟฟ้า I คือกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ t คือเวลา n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลง สามารถหาค่าได้จาก  $4y - 2j + m - 3k - q$  ในสมการที่ (2.29) F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมป์, c หรือ  $6.022 \times 10^{23}$  อิเล็กตรอน, e) V คือ ปริมาตรน้ำตัวอย่าง และ C คือความเข้มข้นของสารอินทรีย์

หลักการของการหาค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสคือ เมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา แล้ววัดกระแสไฟฟ้าช่วงระยะเวลาหนึ่ง จะพบว่า  $I_{blank}$  จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนเข้าสู่ภาวะสมดุล หรือเสถียร และ  $I_{total}$  จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ และจะค่อยๆ ลดลงจนถึงระดับเดียวกับ  $I_{blank}$  เมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์จนหมด โดยที่  $I_{blank}$  คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่ไม่มีสารอินทรีย์  $I_{total}$  คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่มีสารอินทรีย์ ปริมาณประจุไฟฟ้าของน้ำที่ไม่มีสารอินทรีย์ ( $Q_{blank}$ ) และปริมาณประจุไฟฟ้าของน้ำที่มีสารอินทรีย์ ( $Q_{total}$ ) จะได้จากการอินทิเกรต ของ  $I_{blank}$  และ  $I_{total}$  จากสมการที่ (2.30) และการออกซิไดซ์สารอินทรีย์อย่างสมบูรณ์ ( $Q_{net}$ ) หาได้จากการแทนค่าแสดงดังสมการที่ (2.31)

$$Q_{net} = \int I_{total} dt - \int I_{blank} dt = Q_{total} - Q_{blank} \quad (2.31)$$

สมการการแตกตัวของออกซิเจน สมการที่ (2.32) จะได้ว่า  $O_2$  1 โมลใช้ 4 อิเล็กตรอน ซึ่งเมื่อแทนค่าในสมการที่ (2.30) จะได้ค่าความเข้มข้นออกซิเจน ซึ่งเทียบเท่ากับได้ค่าซีโอดี ดังสมการที่ (2.33)



$$COD(mg O_2 L^{-1}) = \frac{Q_{net}}{4FV} \times 32000 = \frac{nC}{4} \times 32000 \quad (2.33)$$

## 2.6 สถิติที่ใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูล

การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำของวิธีการซึ่งสถิติที่ใช้กันอยู่ในทางวิจัย แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1) สถิติเชิงบรรยายหรือสถิติเชิงพรรณนา (Descriptive Statistics) ใช้บรรยายคุณลักษณะของสิ่งที่ต้องการศึกษาจากกลุ่มใดกลุ่มหนึ่งโดยเฉพาะ อาจจะเป็นกลุ่มเล็กหรือกลุ่มใหญ่ก็ได้ แต่ผลที่ได้จากการศึกษาไม่สามารถนำไปอ้างอิงถึงกลุ่มประชากร (Population) ได้ สถิติที่ใช้ในการบรรยายคุณลักษณะของข้อมูล ได้แก่ ความถี่ (Frequency) ร้อยละ (Percentage) ค่าเฉลี่ย (Mean) มัชฌิม (Median) พิสัย (Range) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation)

2) สถิติเชิงอ้างอิงหรือสถิติอนุมาน (Inferential Statistics) เป็นสถิติที่ศึกษาข้อมูลจากกลุ่มตัวอย่าง (Sample) แล้วนำผลสรุปที่ได้จากกลุ่มตัวอย่าง สรุปอ้างอิงไปยังลักษณะประชากรหรือค่าสถิติ (Statistics) ที่ได้จากกลุ่มตัวอย่างสรุปไปยังค่าพารามิเตอร์ (Parameters) ของประชากรได้มาซึ่งกลุ่มตัวอย่างมีความสำคัญยิ่งที่ใช้เป็นตัวแทนของประชากรโดยสถิติที่อ้างอิงจะเกี่ยวกับการประมาณค่า (Estimation) และสถิติในการทดสอบสมมติฐาน (Test Statistics)

ในการวิเคราะห์ข้อมูลควรเลือกใช้สถิติที่เหมาะสมเพื่อให้เหมาะสมกับลักษณะของข้อมูล และในการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำของวิธีการนั้นสามารถใช้สถิติในตรวจสอบดังนี้

### 2.6.1 การเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลต่างของ 2 ตัวอย่าง (Paired t-Test for Assessing the Average of Differences)

โดยการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย ( $\bar{X}$ ) ของ 2 กลุ่มตัวอย่างที่ไม่เป็นอิสระต่อกันหรือกลุ่มตัวอย่างสัมพันธ์กัน (Dependent or correlated samples) ว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่ นั่นคือทดสอบสมมติฐานว่า  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  ตัวอย่างเช่น Berthouex and Brown, 2002 ทำการตรวจสอบการวัดค่า DO ที่เตรียมจาก DO 1.2 มิลลิกรัมต่อลิตร จาก 14 ห้องปฏิบัติการ โดยการจับคู่ค่า DO แต่ละห้องปฏิบัติการเปรียบเทียบวิธีของวินค์เลอร์ (Winkler Method) และวิธีอิเล็กโทรด (Electrode Method) ข้อมูลดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ข้อมูลค่าเฉลี่ย DO จาก 14 ห้องปฏิบัติการ

Laboratory	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Winkler	1.2	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3	1.4	2.0	1.9	1.1	1.8	1.0	1.1	1.4
Electrode	1.6	1.4	1.9	2.3	1.7	1.3	2.2	1.4	1.3	1.7	1.9	1.8	1.8	1.8
Diff. (W-E)	-0.4	0.0	-0.5	-1.0	-0.5	0.0	-0.8	0.6	0.6	-0.6	-0.1	-0.8	-0.7	-0.4

ที่มา: Wilcock, R. J., C. D. Stevenson, and C. A. Roberts (1981)

กลุ่มตัวอย่างทั้งสองกลุ่มที่ไม่เป็นอิสระต่อกัน หรือสัมพันธ์กันมักเป็นกลุ่มตัวอย่างที่มีขนาดไม่ใหญ่นัก ดังนั้นจึงใช้การทดสอบค่าที (t-test) และสมการที่ใช้หาค่าเฉลี่ยของความแตกต่างระหว่างค่าแต่ละคู่เป็นดังนี้

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} \quad (2.34)$$

เมื่อ  $\bar{d}$  คือ ค่าเฉลี่ยของความแตกต่างระหว่างค่าแต่ละคู่  
 $d_i$  คือ ค่าความแตกต่างระหว่างค่าแต่ละค่า  
 $n$  คือ จำนวนข้อมูล

แทนค่าในสมการ จะได้

$$\bar{d} = \frac{(-0.4) + (0.0) + (-0.5) + (-1.0) + \dots + (-0.4)}{14} = -0.329 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

ค่าความแปรปรวน (Variance)

$$s_d^2 = \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1} \quad (2.35)$$

แทนค่าในสมการ จะได้

$$s_d^2 = \frac{[-0.4 - (-0.329)]^2 + [-0.0 - (-0.329)]^2 + \dots + [-0.4 - (-0.329)]^2}{14-1} = 0.244$$

ดังนั้นจะได้ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviations)

$$s_d = \sqrt{s_d^2} = 0.494 \quad (2.36)$$

ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard error)

$$s_{\bar{d}} = \frac{s_d}{\sqrt{n}} = \frac{0.494}{\sqrt{14}} = 0.132 \quad (2.37)$$

ที่ค่าความเชื่อมั่น (Confidence interval, CI) 95% ( $1-\alpha = 0.95$ ) และ  $v = n-1$  นำไปหาค่าจากตารางการกระจายค่า  $t$  (t distribution)

จะได้ว่า

$$CI = \bar{d} \pm s_{\bar{d}} \cdot t_{v, \frac{\alpha}{2}} \quad (2.38)$$

$$CI = -0.329 \pm s_{\bar{d}} \cdot t_{13, 0.025}$$

$$CI = -0.329 \pm (0.132) \cdot (2.160)$$

$$CI = (-0.61, -0.04)$$

จากข้อมูลข้างต้นค่าเฉลี่ยของผลต่างที่แท้จริงอยู่ในช่วง -0.61 ถึง -0.04 จะเห็นได้ว่า DO ไม่เท่ากับ 0 แสดงให้เห็นว่าทั้งสองวิธีวัด DO ได้ค่าแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และเมื่อนำมาทดสอบสมมติฐานตามเงื่อนไข

$$H_0: \mu = 0$$

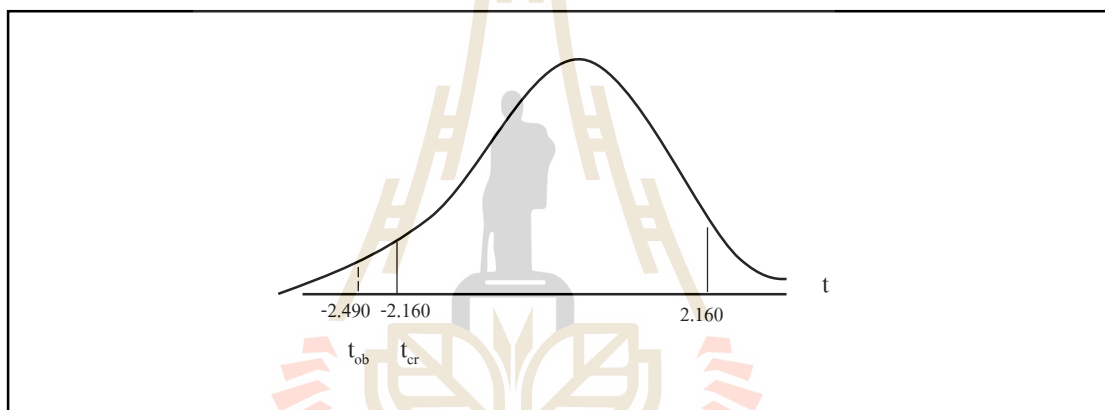
$$H_1: \mu \neq 0$$

คำนวณค่าที่ได้จากการสังเกต (Observed:  $t_{ob}$ ) ตามสมการ จะได้

$$t_{ob} = \frac{\bar{d} - \mu}{sd\sqrt{n}} = \frac{-0.329 - 0}{sd\sqrt{14}} = -2.49 \quad (2.39)$$

และค่าวิกฤต (Critical:  $t_{cr}$ ) ตามสมการ จะได้

$$T_{cr} = t_{\nu} \frac{\alpha}{2} = t_{13, 0.025} = 2.160 \quad (2.40)$$



รูปที่ 2.11 ค่าวิกฤต

สรุปว่า ปฏิเสธ  $H_0$  ยอมรับ  $H_1$  แสดงว่าค่าเฉลี่ยของผลต่างที่แท้จริงของค่า DO ที่วัดด้วยวิธีของวงค์เลอร์และวิธีอิเล็กโทรดแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

จากตัวอย่างดังกล่าวสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการหาความถูกต้องแม่นยำของวิธีการวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยเปรียบเทียบกับข้อมูลค่าซีโอดีที่ได้จากการวิเคราะห์ซีโอดีตามวิธีมาตรฐานไดโครเมตว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่



### 2.6.2 สหสัมพันธ์ (Correlation)

สหสัมพันธ์เป็นสถิติที่ใช้หาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรหรือระหว่างข้อมูลโดยที่ข้อมูลดังกล่าวเป็นข้อมูลกลุ่มเดียวกันหรือได้จากกลุ่มตัวอย่าง 2 กลุ่มที่มีลักษณะจับคู่กันโดยหลักการบางอย่าง เช่น หาความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูล 2 ข้อมูล คือค่าซีโอดีที่ได้จากการวิเคราะห์ซีโอดีตามวิธีมาตรฐานไค โครเมตเป็นข้อมูล X และค่าซีโอดีจากการวัดด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กทริกคะตะไลซิสเป็นข้อมูล Y ซึ่งจำนวนข้อมูลทั้ง X และ Y จะมีจำนวนเท่ากันนั่นคือจะมีจำนวนเท่ากับจำนวนตัวอย่างในกลุ่มตัวอย่าง และตัวเลขที่ใช้บอกปริมาณความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร 2 ตัวแปรเรียกสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient) ซึ่งจะมีค่าอยู่ระหว่าง -1 ถึง 1 ถ้าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เข้าใกล้ 1 (ประมาณ 0.7 ถึง 0.9) ถือว่ามีความสัมพันธ์กันสูง และถ้าสูงกว่า 0.9 ถือว่าอยู่ในระดับที่สูงมาก แต่ถ้าเข้าใกล้ 0.5 (ประมาณ 0.3 ถึง 0.7) ถือว่ามีความสัมพันธ์กันปานกลาง ถ้าเข้าใกล้ 0.0 (ประมาณ 0.0 ถึง 0.3) ถือว่ามีความสัมพันธ์กันในระดับต่ำ และถ้าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เป็น 0.0 แสดงว่าไม่มีความสัมพันธ์กันเชิงเส้นตรง ซึ่งในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์นั้นจะใช้การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์แบบเพียร์สัน (Pearson product-moment correlation coefficient) หรือที่เรียกสั้นๆ ว่า สหสัมพันธ์อย่างง่าย (Simple correlation) สัญลักษณ์ที่ใช้คือ r หรือ  $r_{XY}$  โดยมีสมการการคำนวณ (ชูศรี วงศ์รัตน์, 2550) ดังนี้

$$r_{XY} = \frac{N\sum XY - \sum X\sum Y}{\sqrt{[N\sum X^2 - (\sum X)^2][N\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}} \quad (2.41)$$

เมื่อค่า r คือ สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์  
 $\sum X$  คือ ผลรวมของข้อมูลชุดที่ 1  
 $\sum Y$  คือ ผลรวมของข้อมูลชุดที่ 2  
 N คือ จำนวนข้อมูลที่จะศึกษา

อย่างไรก็ตามการพิจารณาว่าตัวแปรมีความสัมพันธ์กันหรือไม่ ระดับใดนั้น จะไม่พิจารณาเฉพาะตัวเลขที่ได้จากการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่านั้น แต่จะต้องมีการทดสอบนัยสำคัญของ r ที่คำนวณด้วยจึงจะแปลผลได้อย่างถูกต้อง และทั้งนี้ทั้งนั้นถ้าค่าที่คำนวณได้มีค่าต่ำมาก อาจเกิดเนื่องจากตัวแปรทั้งสองตัวไม่มีความสัมพันธ์กันเชิงเส้นตรง หรือมีความสัมพันธ์กันในลักษณะอื่น (Nonlinear) และเมื่อนำค่า r ที่คำนวณได้ยกกำลังสอง (ค่า

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ, r square) แล้วคูณด้วย 100 หรือ  $r^2 \times 100\%$  จะสามารถแปลความหมายได้ว่า ถ้าทราบค่าตัวแปรตัวที่หนึ่งแล้ว จะทำนายค่าตัวแปรตัวที่สองได้ถูกต้องกี่เปอร์เซ็นต์ เช่น ถ้าคำนวณค่า r ได้ 0.9 จะได้  $(0.9)^2 \times 100\% = 81\%$  หมายความว่า ถ้าเราทราบค่าความเข้มข้นของซีโอดี จากวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน ไคโครเมต 100 ค่า ก็จะสามารถทำนายค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสได้ถูกต้องถึง 81 ค่า ใน 100 ค่า

ในการทดสอบนัยสำคัญของค่า r นั้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การใช้การทดสอบค่า (t-test) และการใช้ตารางค่าวิกฤตของสหสัมพันธ์แบบเพียร์สัน (Table E: Critical values of the Pearson r) ซึ่งมีการตั้งสมมติฐาน  $H_0$  และ  $H_1$  ดังนี้

$$H_0: \mu = 0$$

$$H_1: \mu \neq 0$$

วิธีที่ 1 การใช้การทดสอบค่า (t-test)

$$t = \frac{r\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (2.42)$$

โดยที่ r คือ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ และ N คือ จำนวนข้อมูล

เมื่อคำนวณค่า t ได้จากสมการแล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่า t ที่เปิดได้จากตารางค่าวิกฤต C (Table C, Critical values of t) ซึ่งหาค่า t ได้ที่  $df = N-2$  ที่ระดับนัยสำคัญทางสถิติ ถ้า  $t_{\text{คำนวณ}} \geq t_{\text{ตาราง}}$  แสดงว่าตัวแปรทั้งสองมีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ แต่ถ้า  $t_{\text{คำนวณ}} \leq t_{\text{ตาราง}}$  แสดงว่าตัวแปรทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

วิธีที่ 2 การใช้ตารางค่าวิกฤตของสหสัมพันธ์แบบเพียร์สัน (Table E, Critical values of the Pearson r) ทำโดยหาค่าจากตาราง E ซึ่งพิจารณาจากระดับนัยสำคัญที่สถิติ ( $\alpha$ ) และค่า  $df = N-2$  ที่ระดับนัยสำคัญทางสถิติ ถ้าค่า  $r_{\text{คำนวณ}} \geq r_{\text{ตาราง}}$  แสดงว่าตัวแปรทั้งสองมีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ แต่ถ้า  $r_{\text{คำนวณ}} \leq r_{\text{ตาราง}}$  แสดงว่าตัวแปรทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.7.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้มีการพัฒนาเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์ เช่น Basu, Saha et al., 2008 ได้ทำการศึกษาผลกระทบของแสงยูวีต่อซิงค์ออกไซด์ฟิล์มสังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการแอโนไดเซชัน โดยใช้แผ่นซิงค์บริสุทธิ์ (Zn) 99.9% หนา 0.5 มิลลิเมตร เป็น working electrode ใช้แพลทินัม (Pt) เป็น counter electrode และใช้ calomel เป็น reference electrode มีการควบคุมให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 10 โวลต์ และใช้ความเข้มข้นของ oxalic acid ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นต่างกัน คือ 0.3 0.5 และ 1 โมลาร์ ทั้งในสภาวะที่ฉายแสงและไม่ฉายแสง พบว่าความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์สูงและการฉายแสงมีผลทำให้ขนาดของผลึกและเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น และในปีเดียวกันนั้น Kim, Lee et al. ได้ทำการศึกษากระบวนการแอโนไดเซชันของซิงค์ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีฟลูออไรด์ไอออนเป็นองค์ประกอบ พบว่าเมื่อทำการจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำๆ และศักย์ไฟฟ้าที่สูงๆ ลักษณะสัญญาณของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) จะมีโครงสร้างแตกต่างกัน โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำๆ เป็นแบบ Etching structure และศักย์ไฟฟ้าที่สูงๆ เป็นแบบ Nanowires แต่สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดโซเดียมฟลูออไรด์กลับมีโครงสร้างเป็นแบบ Nanowires เหมือนกัน He, Zheng et al., 2010 ได้ทำการเตรียมและศึกษาคูสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์จากกระบวนการแอโนไดเซชัน โดยใช้แผ่นซิงค์บริสุทธิ์ (Zn) 99.99% หนา 0.25 มิลลิเมตร เป็น working electrode ใช้แผ่นแกรไฟต์ (graphite plate) เป็น counter electrode ใช้น้ำกรดไฮโดรฟลูออริก และเมทานอล เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำการจ่ายแรงดันคงที่ที่ 9.7 โวลต์ พบว่าที่ระยะเวลาต่างกัน ลักษณะโครงสร้างและขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดแตกต่างกัน Zhao, Wang et al., 2011 ทำการศึกษาคูสมบัติของโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ ขนาด  $20 \times 20 \times 0.1$  ตารางมิลลิเมตร ที่ผ่านการแอโนไดเซชันที่ระยะเวลาต่างกัน ในสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟต 0.2 โมลาร์ ผสมกับ แอมโมเนียมคลอไรด์ 0.2 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ เมื่อนำไปส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าลักษณะโครงสร้างและขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดแตกต่างกันเช่นกัน Farrukh, Thong et al., 2012 ยังได้ทำการศึกษาการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงประสิทธิภาพการย่อยสลายจะเกิดขึ้นได้ดีกว่าที่ความต่างศักย์ต่ำ นอกจากนี้ Shetty and Nanda, 2012 ก็ได้ทำการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เพื่อให้โครงสร้างมีรูพรุนโดยใช้น้ำเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ พบว่าการจ่ายความต่างศักย์ในช่วงแรกจะทำให้เกิดการก่อตัวของออกไซด์บนพื้นผิวซิงค์ จนเมื่อระยะเวลาผ่านไปก็จะเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ และเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำแอโนไดเซชันขึ้นลักษณะของโครงสร้างรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ความหนาลดลง ซึ่งข้อมูลข้างต้นสรุปได้ดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

ชนิด ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ขนาด ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารอิเล็กโทรไลต์	อิเล็กโทรด			ความ ต่างศักย์ (V)	ระยะเวลา ในการทำ แอนโนไดซ์	ลักษณะสัณฐานวิทยา	อ้างอิง
			ขั้วไฟฟ้า ใช้งาน	ขั้วไฟฟ้า คู่ใช้งาน	ขั้วไฟฟ้า อ้างอิง				
ZnO (99.9%)	หนา 0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxalic acid</li> </ul>	ZnO film	pt	calomel	10	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nanocrystalline–nanoporous</li> </ul>	Basu, Saha et al. (2008)
ZnO (99.99%)	หนา 0.25 mm 1 cm × 1 cm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phosphoric acid</li> <li>• Hydrofluoric acid</li> <li>• Ammonium fluoride</li> </ul>	Zn foil	pt	-	5-40	12 s – 30 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxide stripes</li> <li>• Etched structure</li> <li>• Nanoparticles</li> <li>• Nanowires</li> </ul>	Kim, Lee et al. (2008)
ZnO (99.99%)	หนา 0.25 mm 1 cm × 1 cm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Water</li> <li>• Hydrofluoric acid</li> <li>• Methanol</li> </ul>	Zn foil	Zn foil	-	9.7-16.7	30 s – 30 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanodots</li> <li>• Nanowire</li> <li>• Nanoflower</li> </ul>	He, Zheng et al. (2010)
ZnO (99.9%)	หนา 0.5 mm 10 mm × 10 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ammonium sulfate</li> <li>• Ammonium chloride</li> </ul>	Zn foil	pt	-	1	5 min – 40 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanosheet uniformed</li> <li>• Nanosheet- non uniformed</li> <li>• Nanosheet-sunflower</li> </ul>	Zhao, Wang et al. (2011)
ZnO (99.0 %)	หนา 0.2 mm 2 cm × 3 cm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ammonium sulfate</li> <li>• Sodium hydroxide</li> </ul>	Zn foil	pt	-	10	90 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanoflakes</li> </ul>	Farukh, Thong et al. (2012)
ZnO	1 cm × 1 cm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Water</li> </ul>	Zn foil	Graphite	-	1-9	6 h – 12 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nanoporous</li> </ul>	Shetty and Nanda (2012)

## 2.7.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสเปตเตอริง

จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่า นักวิจัยได้ทำการศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยกระบวนการสเปตเตอริง โดยได้ทำการศึกษาในประเด็นที่แตกต่างกันออกไป ดังนี้ Deng, Huang et al., 2010 ได้ทำการศึกษาผลของคุณสมบัติของฟิล์ม ZnO ที่มีการเจือด้วย Al ที่อัตราส่วนต่างกัน บนควอตซ์ โดยใช้วิธี RF magnetron sputtering สเปตเตอริงร่วมกันระหว่างเป้าของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีการแปรผันกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงที่ 50 ถึง 100 วัตต์ และ ZnO ใช้กำลังไฟฟ้าคงที่ 100 วัตต์เท่ากัน ทุกๆ อัตราส่วนใช้เวลาในการสเปตเตอริง 30 นาที พบว่า เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าจะมีสัดส่วนของ Al เพิ่มขึ้นจาก 1.80 ถึง 8.06% โดยมีสัดส่วนการเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเส้นตรง และจากภาพถ่าย FESEM พบว่า ZnO ที่ไม่มีการเจือด้วย Al จะมีลักษณะลักษณะฐานเวทียาเป็นรูปทรงพีระมิด (pyramidal shape) ขนาด 120 – 180 นาโนเมตร หนา 200 ± 20 นาโนเมตร แต่เมื่อมีการเจือ Al ลงไปจะพบรูปทรงกระสวย (fusiform shape) ขนาดเล็กที่บริเวณพื้นผิวด้านบน ความหนาเพิ่มขึ้นเป็น 300 ± 20 นาโนเมตร และจากการวิเคราะห์ด้วย AFM พบว่า ความหยาบของพื้นผิวฟิล์มจะลดลงเมื่อมีการเจือด้วย Al และการส่งผ่านแสงสูงมากกว่า 80% ตลอดช่วงความยาวคลื่น 400 – 1,500 นาโนเมตร สภาพการเคลื่อนที่ได้ (mobility) ของพาหะ (อิเล็กตรอนและโฮล) และความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) สูงที่สุดเมื่อเจือ Al ลงบน ZnO 4.5% Han, Wang et al., 2011 ได้ทำการเคลือบ ZnO บนกระจกด้วยวิธี RF magnetron sputtering เติม Ar ที่ความดัน 2 มิลลิทอร์ (mTorr) และศึกษาผลของการใช้กำลังไฟฟ้าในการสเปตเตอริงที่ต่างกันคือ 90 100 110 120 130 และ 140 วัตต์ จากการศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าต่อความเป็นผลึก ลักษณะฐานเวทียา และความขรุขระของฟิล์มบาง พบว่า พิกของความเป็นผลึกของ ZnO สูงขึ้น ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นและชัดเจนขึ้น อีกทั้งยังพื้นผิวยังมีความหยาบมากขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าในการสเปตเตอริง นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุที่อุณหภูมิห้องด้วย ซึ่งพบว่า กำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมในการสเปตเตอริงคือ 100 วัตต์ เนื่องจากมีสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะอยู่ที่ 34 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์ต่อวินาที (cm<sup>2</sup>/V·s) ซึ่งมีค่าสูงกว่าที่สเปตเตอริงด้วยกำลังไฟฟ้าอื่นๆ จากนั้นในปี 2013 Prepelita, Craciun et al. ได้ใช้วิธี RF magnetron sputtering เช่นกัน ในการเคลือบ ZnO ลงบนพอลิเอไมด์ฟิล์ม (polyamide film) หรือเคปตอนฟิล์ม ใช้ก๊าซอาร์กอนเป็นก๊าซเฉื่อย และกำลังไฟฟ้า 120 วัตต์ ในการสเปตเตอริงให้ได้ความหนาของฟิล์ม 70 และ 150 นาโนเมตร หลังจากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบหลังจากที่ทำการสเปตเตอริงที่ 250 และ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าฟิล์มที่ความหนาทั้ง 2 ชุด เมื่อผ่านการนำไปอบจะทำให้มีความขรุขระของฟิล์มมากขึ้นและเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิสูงกว่าความขรุขระก็จะสูงกว่า และความหนาของฟิล์มที่ 150 นาโนเมตร เมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD จะพบพิกของ ZnO ที่มีความเข้มสูงกว่าที่ 70 นาโนเมตร

และการส่องผ่านของแสงเพิ่มขึ้นจาก 70% เป็น 85% ในช่วง 400 – 600 นาโนเมตร หลังจากที่ทำ การอบ อีกทั้งยังพบว่าทำให้แถบช่องว่างพลังงานของฟิล์มที่มีความหนา 70 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจาก 3.19 eV เป็น 3.22 eV และของฟิล์มที่มีความหนา 150 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจาก 3.20 eV เป็น 3.24 eV ซึ่งคุณภาพของฟิล์มที่ได้นี้สามารถนำไปใช้ในงาน โซลาร์เซลล์ได้ และในปีเดียวกันนั้น Khazamipour, Kabiri-Ameri-Aboutorabi et al. ก็ได้ใช้วิธี RF sputtering เคลือบ ZnO ลงบนพอลิเอ ทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) โดยดูผลของการเคลือบ  $Al_2O_3$  และ  $SiO_2$  ลง บน PET ก่อนที่จะสเป็คเตอร์ ZnO ลงไป ต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและแสง ซึ่งพบว่า การสเป็คเตอร์ ZnO ลงบน PET เลย (ZnO/PET) การส่องผ่านของแสงเฉลี่ยอยู่ที่ 80% ในช่วง 200 – 800 นาโนเมตร และลดลงเป็น 69% เมื่อเคลือบ  $Al_2O_3$  ลงบน PET ก่อนที่จะสเป็คเตอร์ ZnO ลงไป (ZnO/  $Al_2O_3$ /PET) และเพิ่มขึ้นเป็น 81% เมื่อเคลือบ เคลือบ  $SiO_2$  และ  $Al_2O_3$  ลงบน PET ตามลำดับ ก่อนที่จะสเป็คเตอร์ ZnO ลงไป (ZnO/  $Al_2O_3$ /  $SiO_2$  /PET) ซึ่งทำให้มีแถบช่องว่างพลังงานเป็น 3.25 2.75 และ 3.3 eV ตามลำดับ จากนั้น Purohit, Chander et al., 2015 ได้ทำการสเป็คเตอร์ ZnO บน ITO glass ด้วยวิธี RF sputtering โดยทำงานศึกษาผลของการอบฟิล์มที่อุณหภูมิต่างๆ ช่วง 150 – 450 องศาเซลเซียส พบว่า ความหนาแน่นของผลึกต่อพื้นที่ลดลงแต่ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นและมี texture coefficient มากขึ้นซึ่งมีการจัดเรียงตัวในแนวระนาบที่มีความจำเพาะเจาะจง แต่การดูดกลืนของแสงบนฟิล์ม ต่ำลงเมื่ออบที่อุณหภูมิสูงขึ้น และมีความสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้น้อยแต่ดูดกลืนแสง ในช่วงยูวีได้สูง อีกทั้งยังมีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.30 - 3.52 eV โดยที่แถบช่องว่าง พลังงานลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบ ยกเว้นที่ 150 องศาเซลเซียสที่มีการเพิ่มเนื่องจากมีจำนวน ผลึกของ ZnO ต่อพื้นที่สูงกว่าฟิล์มอื่น Sreedhar, Kwon et al., 2016 ทำการสเป็คเตอร์ โดยเจือ Cu ด้วยวิธี DC magnetron sputtering ลงไปยังฟิล์ม ZnO ที่สเป็คเตอร์ด้วยวิธี RF magnetron sputtering บนกระจกเป็นเวลา 40 นาที ใช้กำลังไฟฟ้า สำหรับสเป็คเตอร์ ZnO 150 วัตต์ และกำลังไฟฟ้าสำหรับ สเป็คเตอร์ Cu 0 4 6 และ 8 วัตต์ เพื่อให้มี Cu ในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าสำหรับสเป็คเตอร์ Cu ซึ่งปริมาณของ Cu ที่เพิ่มขึ้นทำให้ความต้านทานไฟฟ้า เพิ่มขึ้นการส่องผ่านของแสงลดลง และแถบช่องว่างพลังงานลดลง Jayaraman, Kuwabara et al., 2016 ได้ศึกษาผลของความถี่รอบการหมุนของแท่นรองรับเมื่อทำการสเป็คเตอร์ต่อการก่อตัวของ ฟิล์ม ZnO โดยทดลองที่ความถี่รอบ 0 20 40 60 และ 80 รอบต่อนาที (รอบต่อนาที) พบว่า ฟิล์มมี ค่าการส่องผ่านแสงมากกว่า 90% ความถี่ที่ 40 รอบต่อนาที ทำให้ผลึกของ ZnO มีขนาดใหญ่กว่า ความถี่รอบอื่นๆ และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างการไม่หมุนแท่นรองรับและการหมุนที่แท่นรองรับ ที่ความถี่รอบต่างๆ พบว่า การไม่หมุนแท่นรองรับขนาดผลึกจะแตกต่างกันซึ่งอยู่ในช่วง 50 – 200 นาโนเมตรและบางพื้นที่มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่ม การหมุนแท่นรองรับที่ความถี่รอบ

20 รอบต่อนาที จะทำให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแต่ละจุดมีความคล้ายคลึงกัน ขนาดของผลึกใกล้เคียงกันแต่ก็มีบางจุดที่ขนาดผลึกใหญ่กว่าจุดอื่นๆ เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 40 รอบต่อนาที ขนาดผลึกมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีขนาดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 60 และ 80 รอบต่อนาที บนฟิล์มเริ่มมีการรวมกลุ่มกันของ ZnO ขนาด 50 – 100 นาโนเมตร อีก Nandi and Major, 2017 ทำการสเปคโตริง ZnO ด้วยวิธี DC sputtering โดยศึกษาการก่อตัวของ ZnO บน Si เมื่อแปรเปลี่ยนปัจจัยต่างๆ ดังนี้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ฐานรองรับ พบว่า จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พีคของ ZnO ลดลงแต่ชัดเจนขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ฐานรองรับซึ่งสอดคล้องกันกับผลของรามาน (raman spectra) และจากภาพถ่าย FESEM ในภาพตัดขวางจะเห็น ZnO ที่มีลักษณะเป็นแท่งรูปร่างชัดเจนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ผลของกำลังไฟฟ้า พบว่าลักษณะรูปทรงมีความคล้ายคลึงกันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ขนาดและความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า ผลของความดันก๊าซอาร์กอน พบว่าลักษณะรูปทรงมีความคล้ายคลึงกันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ขนาดไม่แตกต่างกันแต่ความหนาของฟิล์มลดลงเมื่อเพิ่มความดันก๊าซอาร์กอน และผลของปริมาณก๊าซออกซิเจน พบว่าลักษณะรูปทรงมีความคล้ายคลึงกัน มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ขนาดและความหนาของฟิล์มแทบไม่แตกต่างกันเมื่อเพิ่มปริมาณก๊าซออกซิเจน ซึ่งจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ฐานรองรับเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่จะทำให้คุณลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งข้อมูลข้างต้นสรุปได้ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปคโตรริง

ชนิดของฟิล์ม	ความดันก๊าซ เมื่อเริ่ม สเปคโตรริง (ทอร์)	ก๊าซ	อุณหภูมิ ที่ฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ความเร็ว การหมุน ฐานรองรับ (รอบต่อนาที)	เวลาที่ใช้ สเปคโตรริง (นาที)	ผลการศึกษา	อ้างอิง
Al/ZnO/quartz	$1.5 \times 10^{-3}$	Ar	-	50-100/100	-	30	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีปริมาณ Al 1.80 - 8.06% เพิ่มขึ้นตามกำลังไฟฟ้า อัตราการเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเส้นตรง</li> <li>- ไม่เจือ Al สัณฐานวิทยาเป็นรูปทรงพีระมิด 120 - 180 นาโนเมตร หน้า <math>200 \pm 20</math> นาโนเมตร</li> <li>- เจือ Al สัณฐานวิทยารูปทรงกระสวยขนาดเล็กที่พื้นผิวด้านบน หน้า <math>300 \pm 20</math> นาโนเมตร</li> <li>- ความหยาบของพื้นผิวฟิล์มจะลดลงเมื่อมีการเจือด้วย Al</li> <li>- การส่งผ่านแสงสูงมากกว่า 80% ช่วงความยาวคลื่น 400 - 1,500 นาโนเมตร</li> <li>- สภาพการเคลื่อนที่ได้ ของพาหะ และความหนาแน่นของพาหะนำ สูงที่สุดเมื่อเจือ Al/ZnO 4.5%</li> </ul>	Deng, Huang et al. (2010)



ตารางที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง (ต่อ)

ชนิดของฟิล์ม	ความดันก๊าซ เมื่อเริ่ม สปีดเตอริง (ทอร์)	ก๊าซ	อุณหภูมิ ที่ฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ความเร็ว การหมุน ฐานรองรับ (รอบต่อนาที)	เวลาที่ใช้ สปีดเตอริง (นาที)	ผลการศึกษา	อ้างอิง
ZnO/glass	$2 \times 10^{-3}$	Ar	-	90-140	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ความเป็นผลึกของ ZnO สูงขึ้น ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นและชัดเจนขึ้น พื้นผิวยังมีความหยาบมากขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า</li> <li>- กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ มีสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะสูงสุด คือ <math>34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}</math></li> </ul>	Han, Wang et al. (2011)
ZnO/PI film	$3.4 \times 10^{-4}$	Ar	400	120	-	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบหลังสปีดเตอริงที่ 250 และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อผ่านการนำไปอบจะทำให้มีความขรุขระของฟิล์มมากขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น</li> <li>- การส่องผ่านของแสงเพิ่มขึ้นจาก 70% เป็น 85% ในช่วง 400 – 600 นาโนเมตร หลังจากที่ทำกรอบ</li> <li>- แถบช่องว่างพลังงานของฟิล์มที่หนา 70 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจาก 3.19 eV เป็น 3.22 eV และของฟิล์มที่หนา 150 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจาก 3.20 eV เป็น 3.24 eV</li> </ul>	Prepelita, Craciun et al. (2013)

ตารางที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปคโตรริง (ต่อ)

ชนิดของฟิล์ม	ความดันก๊าซ เมื่อเริ่ม สเปคโตรริง (ทอร์)	ก๊าซ	อุณหภูมิ ที่ฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ความเร็ว การหมุน ฐานรองรับ (รอบต่อนาที)	เวลาที่ใช้ สเปคโตรริง (นาที)	ผลการศึกษา	อ้างอิง
ZnO/PET ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PET ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> /PET	-	Ar	-	90	50	-	- ZnO/PET การส่องผ่านของแสงเฉลี่ยอยู่ที่ 80% ในช่วง 200 – 800 นาโนเมตร - ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PET 69% - ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> /PET 81% - แถบช่องว่างพลังงาน 3.25 2.75 และ 3.3 eV ตามลำดับ	Khazamipour, Kabiri-Ameri- Aboutorabi et al. (2013)
ZnO/ITO glass	2.3x10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	30	- ความหนาแน่นของผลึกต่อพื้นที่ลดลงแต่ขนาด ของเกรนใหญ่ขึ้นและมี texture coefficient มาก ขึ้นซึ่งมีการจัดเรียงตัวในแนวระนาบที่มี ความจำเพาะเจาะจง เมื่ออบฟิล์มที่อุณหภูมิ ช่วง 150 – 450 องศาเซลเซียส - การดูดกลืนของแสงบนฟิล์มต่ำลงเมื่ออบที่ อุณหภูมิสูงขึ้น และมีความสามารถดูดกลืนแสง ในช่วงวิสิเบิลได้น้อยแต่ดูดกลืนแสงในช่วงยูวี ได้สูง	Purohit, Chander et al. (2015)

ตารางที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเป็คเตอรืง (ต่อ)

ชนิดของฟิล์ม	ความดันก๊าซ เมื่อเริ่ม สเป็คเตอรืง (ทอ์)	ก๊าซ	อุณหภูมิ ที่ฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ความเร็ว การหมุน ฐานรองรับ (รอบต่อนาที)	เวลาที่ใช้ สเป็คเตอรืง (นาที)	ผลการศึกษา	อ้างอิง
							- แถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.30 - 3.52 eV โดยที่แถบช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบ ยกเว้นที่ 150 องศาเซลเซียสที่มีการเพิ่มเนื่องจากมีจำนวนผลึกของ ZnO ต่อพื้นที่สูงกว่าฟิล์มอื่น	
Cu/ZnO/glass	$2 \times 10^{-2}$	Ar	อุณหภูมิห้อง	0-8/150	-	40	- ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าสำหรับสเป็คเตอรืง Cu - Cu ที่เพิ่มขึ้นทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น การส่องผ่านของแสงลดลง และแถบช่องว่างพลังงานลดลง	Sreedhar, Kwon et al. (2016)
ZnO/soda lime glass	$1.3 \times 10^{-3}$	Ar	-	100	0-80	120	- การไม่หมุนแท่นรองรับ ขนาดผลึกจะแตกต่างกันซึ่งอยู่ในช่วง 50 - 200 นาโนเมตรและบางพื้นที่มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่ม - ความเร็วที่ 40 รอบต่อนาที ผลึกของ ZnO มีขนาดใหญ่กว่าความเร็วรอบอื่นๆ มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีขนาดใกล้เคียงกัน	Jayaraman, Kuwabara et al. (2016)

ตารางที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเป็คเตอริง (ต่อ)

ชนิดของฟิล์ม	ความดัน ก๊าซเมื่อเริ่ม สเป็คเตอริง (ทอร์)	ก๊าซ	อุณหภูมิ ที่ฐานรองรับ (องศาเซลเซียส)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ความเร็ว การหมุน ฐานรองรับ (รอบต่อนาที)	เวลาที่ใช้ สเป็คเตอริง (นาที)	ผลการศึกษา	อ้างอิง
ZnO/Si	$2 \times 10^{-2}$	Ar/O <sub>2</sub>	300-750	150	-	60	<ul style="list-style-type: none"> <li>- XRD พีคของ ZnO ลดลงแต่ชัดเจนขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ฐานรองรับซึ่งสอดคล้องกันกับผลของรามาน</li> <li>- จากภาพถ่าย FESEM ในภาพตัดขวางจะเห็น ZnO ที่มีลักษณะเป็นแท่งรูปร่างชัดเจนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ</li> <li>- ขนาดและความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า</li> <li>- ความหนาของฟิล์มลดลงเมื่อเพิ่มความดันก๊าซอาร์กอน</li> <li>- ฟิล์มแทบไม่แตกต่างกันกันเมื่อเพิ่มปริมาณก๊าซออกซิเจน</li> </ul>	Nandi and Major (2017)

### 2.7.3 การวิเคราะห์ซีโอดีโดยกระบวนการต่างๆ

จากการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี โดยกระบวนการอื่นๆ ที่ไม่ใช่วิธีมาตรฐานไดโครเมต พบว่า มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้การไหลแบบต่อเนื่อง (flow injection) ในการหาค่าซีโอดี ซึ่งใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นชนิดเม็ดลูกปัดบรรจุไว้ในคอลัมน์ ซึ่งผลการทดลองพบว่า สามารถหาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0.12 – 8 ppm และใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 10 นาที (Kim et al., 2001) และในปี 2004 Zhao, Jiang et al. ประยุกต์ใช้ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  แบบ nanoporous เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเคลือบบน Indium tin oxide แล้วนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0 – 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ระยะเวลาเพียง 5 – 10 นาทีเท่านั้น ต่อมาได้มีการพัฒนาขึ้นโดยเปลี่ยนมาใช้  $\text{TiO}_2$  ชนิดเคลือบแผ่นฟิล์มบาง ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel dip coating method) และในชุดการทดลองได้เพิ่มส่วนที่เป็นเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี โดยการแปลงผลจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น กล่าวคือ ปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวจะให้พลังงานไฟฟ้าออกมา ซึ่งสามารถวัดค่าออกมาในรูปของการไหลของกระแส (photocurrent:  $I_{\text{photo}}$ ) และนำมาแทนค่าในสมการเพื่อให้ได้ค่าซีโอดี ผลการทดลองของงานวิจัยนี้พบว่า สามารถหาค่าซีโอดี ได้ในช่วง 0.5 – 235 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9998 (Chen et al., 2005) ต่อมาได้มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำอย่างต่อเนื่อง โดย Zhang, Yuan et al. 2007 ทำการปรับปรุงให้มีสารกึ่งตัวนำสองชนิดผสมกันคือ  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  เตรียมโดยวิธี vacuum vaporized และ sol-gel ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีโดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พบว่า สามารถหาค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำๆ 0.3 – 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งประสิทธิภาพของกระบวนการที่เกิดขึ้นจะสูงกว่าการใช้  $\text{ZnO}$  หรือ  $\text{TiO}_2$  เพียงอย่างเดียว นอกจากกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีแล้ว วิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสก็ยังมีการศึกษาเพื่อใช้วิเคราะห์หาค่าซีโอดีเช่นกัน โดย Zhang et al., 2009 ได้ทำการศึกษากระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการหาค่าซีโอดี โดยใช้  $\text{TiO}_2$  ชนิดท่อนาโนที่เรียงเป็นแถว ในงานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  โดยใช้กระบวนการแอนโนไดเซชัน (Anodization) โดยใช้พารามิเตอร์ที่ต่างกัน 2 แบบ โดยพารามิเตอร์ที่ให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ดีที่สุดคือ ใช้ 1% HF เป็นสารละลายนำไฟฟ้า (electrolyte) ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เวลา 5 นาที และอุณหภูมิในการอบ 450 °C ใช้เวลา 3 ชม. สามารถวิเคราะห์หาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0-850 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อใช้  $\text{TiO}_2$  แบบฟิล์มบาง โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอด UV-LED สามารถหาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0-300 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับวิธีมาตรฐานไดโครเมต มีความถูกต้องสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร สามารถทำซ้ำได้ และสามารถหาค่าซีโอดีได้ในน้ำเสียหลายประเภท รวมถึงสามารถแก้ปัญหาของน้ำที่มีการเจือ

ปนของคลอไรด์และแอมโมเนียได้ จากนั้น Mu et al., 2011 ใช้  $\text{TiO}_2$  ชนิด nanofiber เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาค่าซีโอไดได้ในช่วง 0-250 มิลลิกรัมต่อลิตร ไม่เพียงเท่านั้น การพัฒนาของวัสดุในการวิเคราะห์หาค่าซีโอไดยังมีเรื่อยมา โดย Wang, Wu et al., 2013 ได้ทำการวิเคราะห์ซีโอไดโดยใช้  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ทำการจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.3 V โดยมี  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และสามารถวัดซีโอไดได้อยู่ในช่วง 20-30 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการตอบสนองต่อแสงช่วง visible ได้มากขึ้น ในปีเดียวกันนักวิจัยกลุ่มดังกล่าวก็ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  บน FTO ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล มาทำการวัดค่าซีโอไดโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ศึกษาปัจจัยซึ่งได้แก่ 1) ความต่างศักย์ พบว่า ที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.5- 1 โวลต์ จะมีสัญญาณรบกวนของกระแสจากการวัดซีโอไดน้อยกว่าที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า 0.5 โวลต์ จึงทำการเลือกจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ในการวัดค่าซีโอได 2) ความเข้มแสงของแหล่งกำเนิดแสงมีผลต่อการวัดค่าซีโอไดเป็นอย่างมาก โดยที่ความเข้มสูงจะทำให้การวัดค่าซีโอไดมีความเสถียรมากขึ้น โดยความเข้มแสงที่เหมาะสมอยู่ที่ 10 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และ 3) ผลของพีเอช พบว่าที่พีเอช 4-10 ไม่มีผลต่อการวัดค่าซีโอไดด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส และจากการวัดซีโอไดจากน้ำเสียสังเคราะห์ 5 ชนิด ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส ไกลซีน โปแทสเซียมไฮโดรเจนซัลเฟต น้ำตาลซูโครส และกรดแลคติก นอกจากนั้นยังนำไปใช้วัดซีโอไดจากแหล่งน้ำโรงงานอุตสาหกรรม และน้ำใต้ดิน 9 แหล่ง พบว่า วัดซีโอไดได้ในช่วง 20-280 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ Li, Qiu et al., 2013 ได้ทำการวัดซีโอไดด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วยไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 0.3 โวลต์ โดยใช้ น้ำตาลกลูโคสและโปแทสเซียมไฮโดรเจนซัลเฟตเป็นสารซีโอไดในทางทฤษฎี พบว่า  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วยไฮโดรเจนสามารถวัดซีโอไดของน้ำน้ำตาลกลูโคสได้ที่ความเข้มข้น 0-2 มิลลิโมลาร์ (mM) และ  $\text{TiO}_2$  วัดได้ที่ความเข้มข้น 0-5 มิลลิโมลาร์ ส่วนซีโอไดของ KHP  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วยไฮโดรเจน วัดได้ในช่วงความเข้มข้น 0-1.2 และ 0-0.9 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ จากนั้นในปี 2016 Zhang et al. ยังได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน ที่ความต่างศักย์ 50 โวลต์ เป็นเวลา 15 นาที มาทำการวัดซีโอไดด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้น้ำตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่เตรียมจากสารให้ค่าซีโอไดทางทฤษฎี 5 ชนิด ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส โปแทสเซียมไฮโดรเจนซัลเฟต กรดแลคติก ฟีนอล และกรดอะซิติก ทำการจ่ายความต่างศักย์ที่ 1.5 โวลต์ แล้ววัดซีโอไดได้ในช่วง 20 – 250 มิลลิกรัมต่อลิตร และจากการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอไดสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 การวิเคราะห์ซีไอดีโดยกระบวนการต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการวิเคราะห์ค่าซีไอดี	ระยะเวลาวิเคราะห์ค่าซีไอดี	ซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	พล็อตความสัมพันธ์	สมการเส้นตรง และ R <sup>2</sup>	อ้างอิง
TiO <sub>2</sub> beads	-	Photocatalytic	10 min	0.12 – 8	COD <sub>cr</sub> และ COD <sub>PC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 0.58x + 0.36, R <sup>2</sup> = 0.980	Kim et al. (2001)
TiO <sub>2</sub> nanoparticles	TiO <sub>2</sub> coated indium tin oxide	Photocatalytic	1-5 min	0-200	COD <sub>theory</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 0.9957x - 0.2333, R <sup>2</sup> = 0.990	Zhao, Jiang et al. (2004)
TiO <sub>2</sub> films	Sol-gel dip coating	Photocatalytic	1.5 mL/min	0.5 – 235	COD <sub>cr</sub> และ COD <sub>PC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 1.1407x + 0.0582, R <sup>2</sup> = 0.970	Chen et al. (2005)
nano-ZnO/ TiO <sub>2</sub>	Vacuum vaporized and sol-gel	Photocatalytic	-	0.3 – 10	-	y = 1.0173x - 0.1627, R <sup>2</sup> = 0.999	Zhang, Yuan et al. (2007)
TiO <sub>2</sub> nanotube array	Anodization	Photoelectrocatalytic	1 - 5 min	0-850	COD <sub>theory</sub> และ Q <sub>net</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = (0.000187 ± 0.0000027) x - (0.010240 ± 0.00125), R <sup>2</sup> = 0.9872	Zhang et al. (2009)

ตารางที่ 2.8 การวิเคราะห์ซีไอดีโดยกระบวนการต่างๆ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการวิเคราะห์ค่าซีไอดี	ระยะเวลาวิเคราะห์ค่าซีไอดี	ซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	พล็อตความสัมพันธ์	สมการเส้นตรง และ R <sup>2</sup>	อ้างอิง
TiO <sub>2</sub> thin films	-	Photoelectrocatalytic	-	0-300	COD <sub>theory</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์) COD <sub>theory</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียจริง)	y = 1.0427x - 0.3151, R <sup>2</sup> = 0.9955 y = 0.989x, R <sup>2</sup> = 0.997	Zhang et al. (2009)
TiO <sub>2</sub> nanofibers	Hydrothermal	Photoelectrocatalytic	-	0-250	COD <sub>theory</sub> และ Q <sub>net</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์) COD <sub>cr</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 0.15x + 0.0209, R <sup>2</sup> = 0.9963 y = 0.9970x - 0.2387, R <sup>2</sup> = 0.9925	Mu, Li et al. (2011)
Cu <sub>2</sub> O-loaded TiO <sub>2</sub> nanotube arrays	Anodization	Photoelectrocatalytic	-	20-300	COD <sub>theory</sub> และ I <sub>net</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์) COD <sub>theory</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์) COD <sub>cr</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 0.00145x + 0.0233, R <sup>2</sup> = 0.9901 y = 0.9759x + 3.8207, R <sup>2</sup> = 0.9926 y = 0.997x - 0.418, R <sup>2</sup> = 0.9873	Wang, Wu et al. (2013)



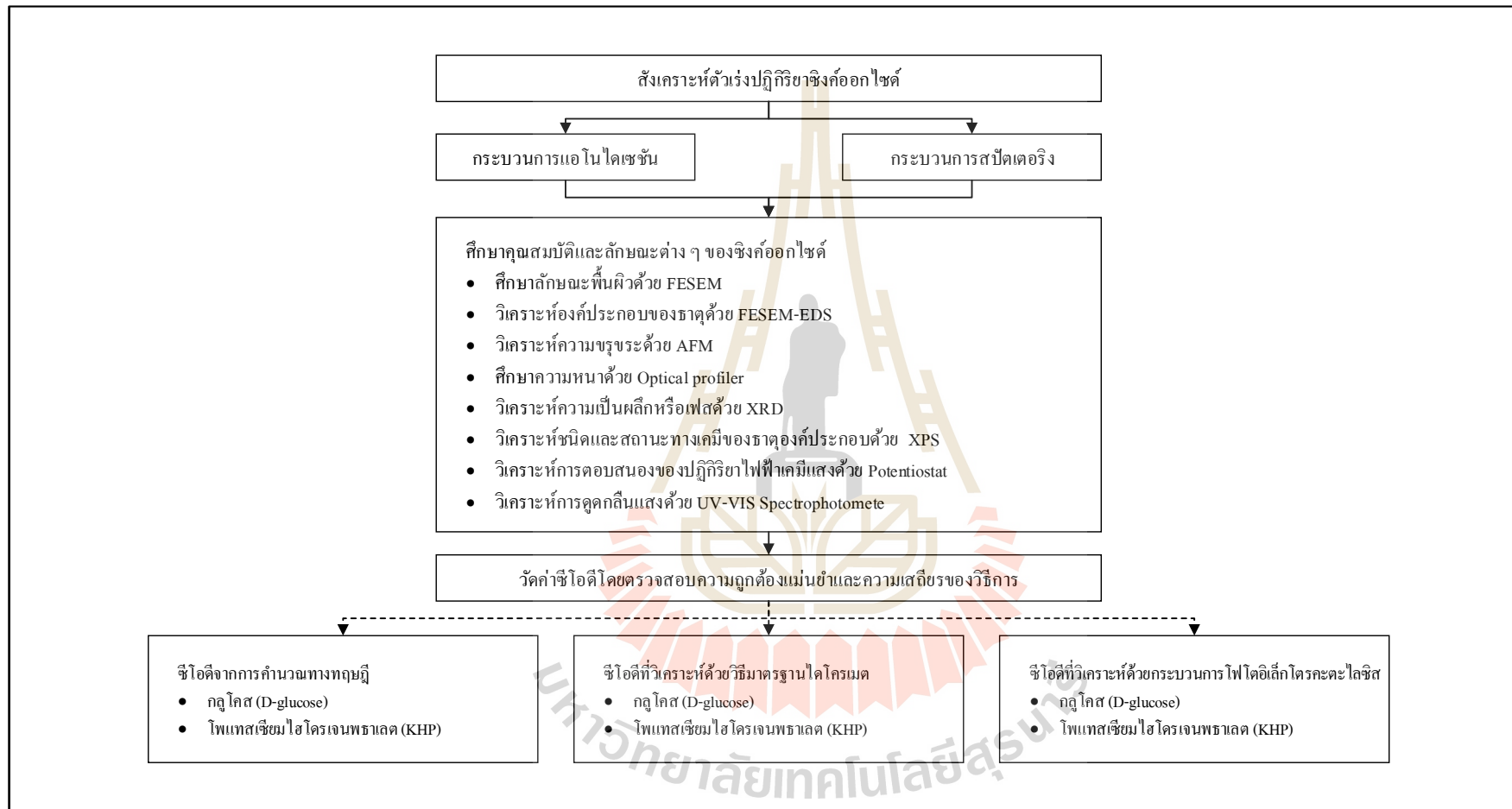
ตารางที่ 2.8 การวิเคราะห์ซีไอดีโดยกระบวนการต่างๆ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการวิเคราะห์ค่าซีไอดี	ระยะเวลาวิเคราะห์ค่าซีไอดี	ซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	พล็อตความสัมพันธ์	สมการเส้นตรง และ R <sup>2</sup>	อ้างอิง
TiO <sub>2</sub> nanopolus	Hydrothermal	Photoelectrocatalytic	-	20-280	COD <sub>theory</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์) COD <sub>cr</sub> และ COD <sub>PEC</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 0.8722x + 4.3132, R <sup>2</sup> = 0.9915 y = 1.0375x + 7.1974, R <sup>2</sup> = 0.9888	Wang, Wu et al. (2013)
TiO <sub>2</sub> and H-TiO <sub>2</sub> Nanotubes	Anodization	Photoelectrocatalytic	-	Glucose 0-900 (TiO <sub>2</sub> ) KHP 0-184 (TiO <sub>2</sub> ) Glucose 0-360 (H-TiO <sub>2</sub> ) KHP 0-245 (H-TiO <sub>2</sub> )	C <sub>organic</sub> และ I <sub>net</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 0.00533x + 0.00182, R <sup>2</sup> = 0.9838	Li, Qiu et al. (2013)
TiO <sub>2</sub> films	Anodization	Photoelectrocatalytic	1-2 min	20-250	COD <sub>theory</sub> และ I <sub>net</sub> (น้ำเสียสังเคราะห์)	y = 3.8458x, R <sup>2</sup> = 0.9928	Zhang et al. (2016)

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

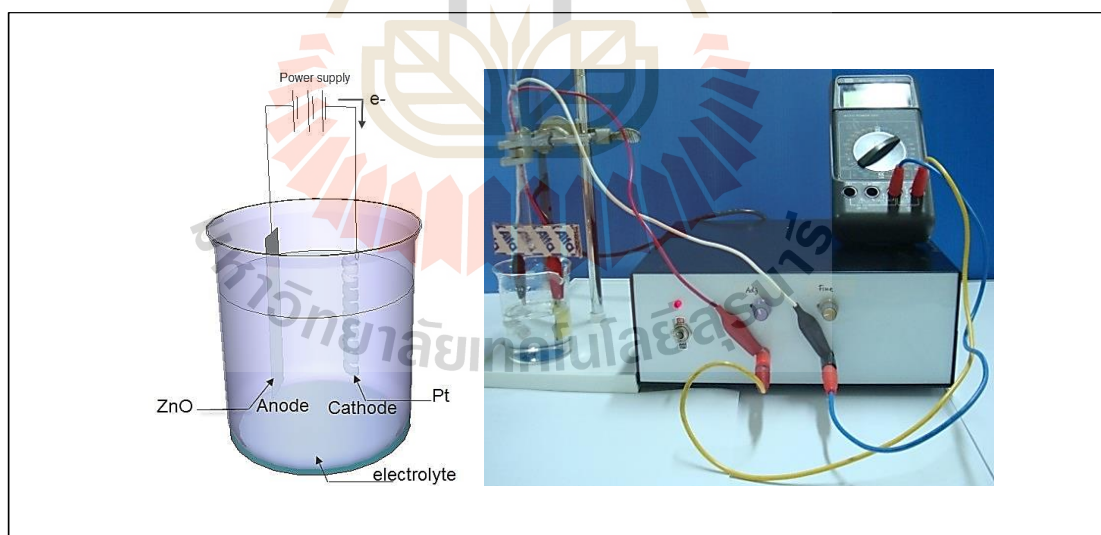
ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand; COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการ เพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบ ติดตามควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย ด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้น สามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (Biological oxygen demand; BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5 วัน) และมีวิธีการที่ยุ่งยากกว่า ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย และจากการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน เห็นได้ว่าการวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้สารเคมี หลายชนิด ได้แก่ โปแตสเซียมไดโครเมต ( $K_2Cr_2O_7$ ) ซิลเวอร์ซัลเฟต ( $Ag_2SO_4$ ) กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ( $HgSO_4$ ) โดยที่สาร โปแตสเซียมไดโครเมต และกรดซัลฟิวริก เป็นสารเคมีอันตราย กรดซัลฟิวริกเป็นกรดชนิดเข้มข้นมีความสามารถในการกัดกร่อนสูง และซิลเวอร์ซัลเฟตที่ใช้การวิเคราะห์ซีโอดีนี้เป็นสารเคมีที่มีราคาแพง และจากการศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการต่างๆ เห็นความเป็นไปได้ที่จะศึกษาและพัฒนาวิธีการเหล่านั้นเพื่อใช้วิเคราะห์ค่าซีโอดีของน้ำเสีย โดยการศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาวิจัยเชิงทดลอง (Experimental Research) ที่มุ่งเน้นศึกษาวิธีการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำสังกะสีออกไซด์ ( $ZnO$ ) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันและวิธีสปีดเทอริงจนมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส เพื่อวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสีย และสถานที่ทำการศึกษานี้ได้ทำการทดลอง ณ ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม บริเวณอาคารศูนย์เครื่องมือ 45 และ 11 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา โดยมีขั้นตอนการศึกษาวิจัย แสดงรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

### 3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ทำโดยการตัดแผ่นซิงค์ที่มีความหนา 0.25 มิลลิเมตร บริสุทธิ์ 99.98% (บริษัท Alfa Aesar) ให้มีขนาดกว้าง 1 เซนติเมตรและยาว 4 เซนติเมตร แล้วนำไปล้างในเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) 2 ขั้นตอน คือ ล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) และน้ำปราศจากไอออน ขั้นตอนละ 15 นาทีตามลำดับ จากนั้นนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน (Farrukh, Thong et al., 2012) เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นบนพื้นผิวของซิงค์ก่อนการสังเคราะห์ จากนั้นนำซิงค์พื้นที่สำหรับการทำให้เกิดออกไซด์ขนาด 3 ตารางเซนติเมตรจุ่มสัมผัสกับสารละลายนำไฟฟ้า (Electrolyte) จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่โลหะ โดยจ่ายจากแหล่งกำเนิดไปสู่อิเล็กโทรเคมีไฟฟ้า (Electrodechemical cell) ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) โดยใช้แผ่นโลหะเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้าในที่นี้คือ โลหะซิงค์ (Zn) และใช้แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายนำไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการก่อตัวของออกไซด์บนพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ขนาด 3 ตารางเซนติเมตร แสดงลักษณะการทดลองดังรูปที่ 3.2

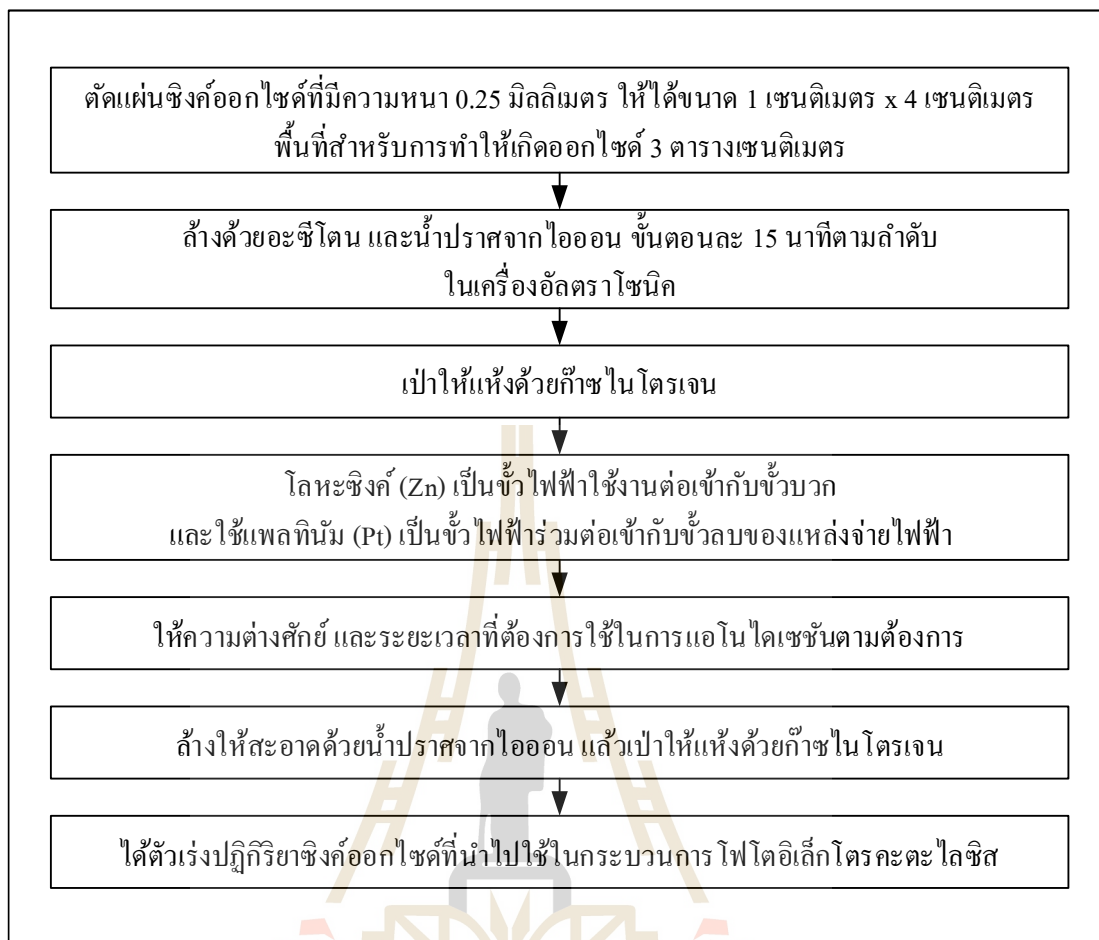


รูปที่ 3.2 ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะแตกต่างกันออกไปตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะในการสังเคราะห์ ทำการกำหนดความต่างศักย์ และระยะเวลาที่ต้องการใช้ในการแอนโดเซชัน ดังตารางที่ 3.1 หลังจากที่ได้สังเคราะห์เสร็จแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water; DI) เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์หลังการสังเคราะห์ วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.3

ตารางที่ 3.1 สภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโดเซชัน

ลำดับที่	สารละลายนำไฟฟ้า	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ระยะเวลา (นาท)
1	NH <sub>4</sub> F 0.2 โมลาร์	1	5
2			10
3			30
4		3	5
5			10
6			30
7			60
8			120
9			5
10		10	
11		30	
12		5	
13		10	
14		10	30
15			5

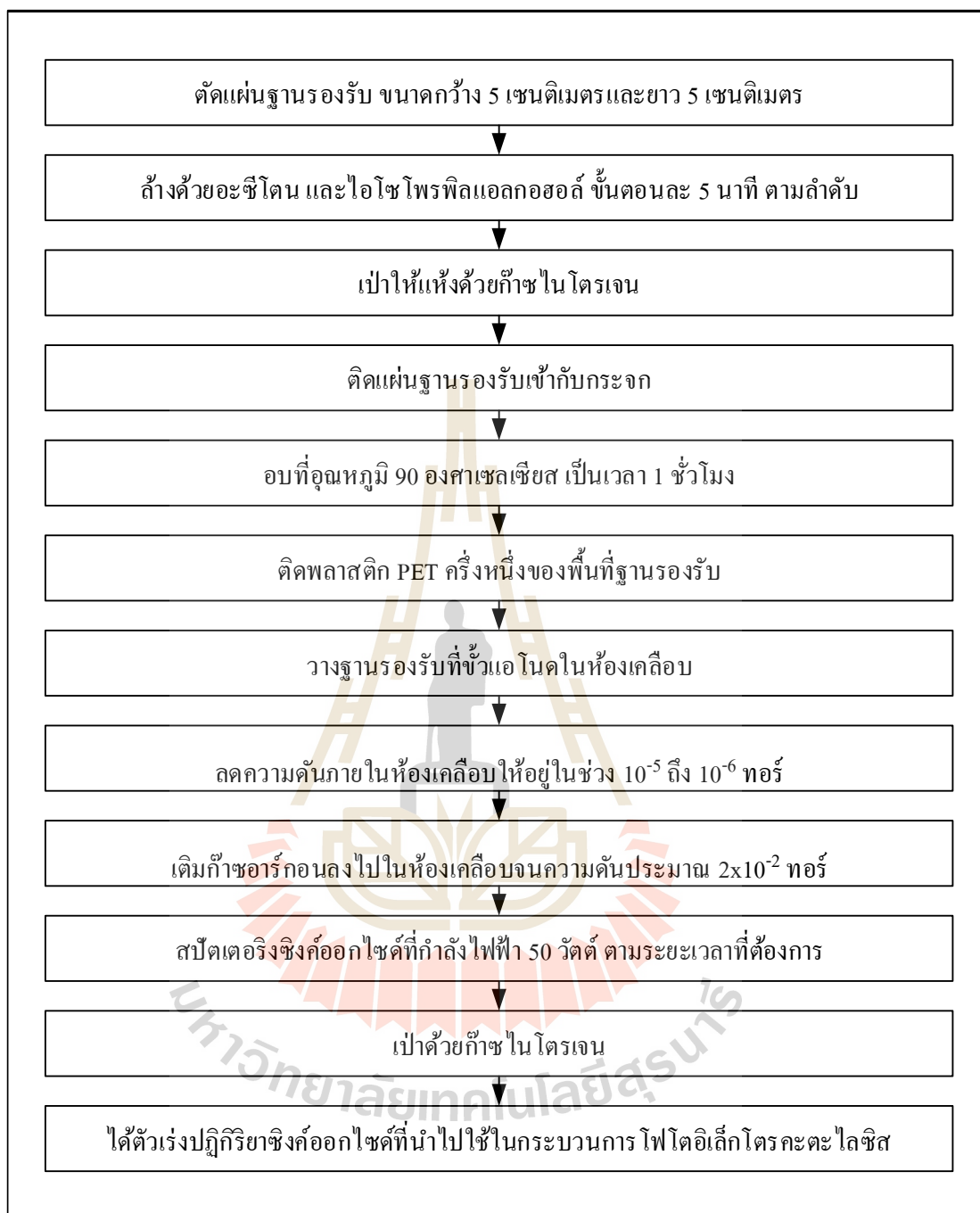


รูปที่ 3.3 วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการเอโนโดเซชัน

### 3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสเป็คเตอริง

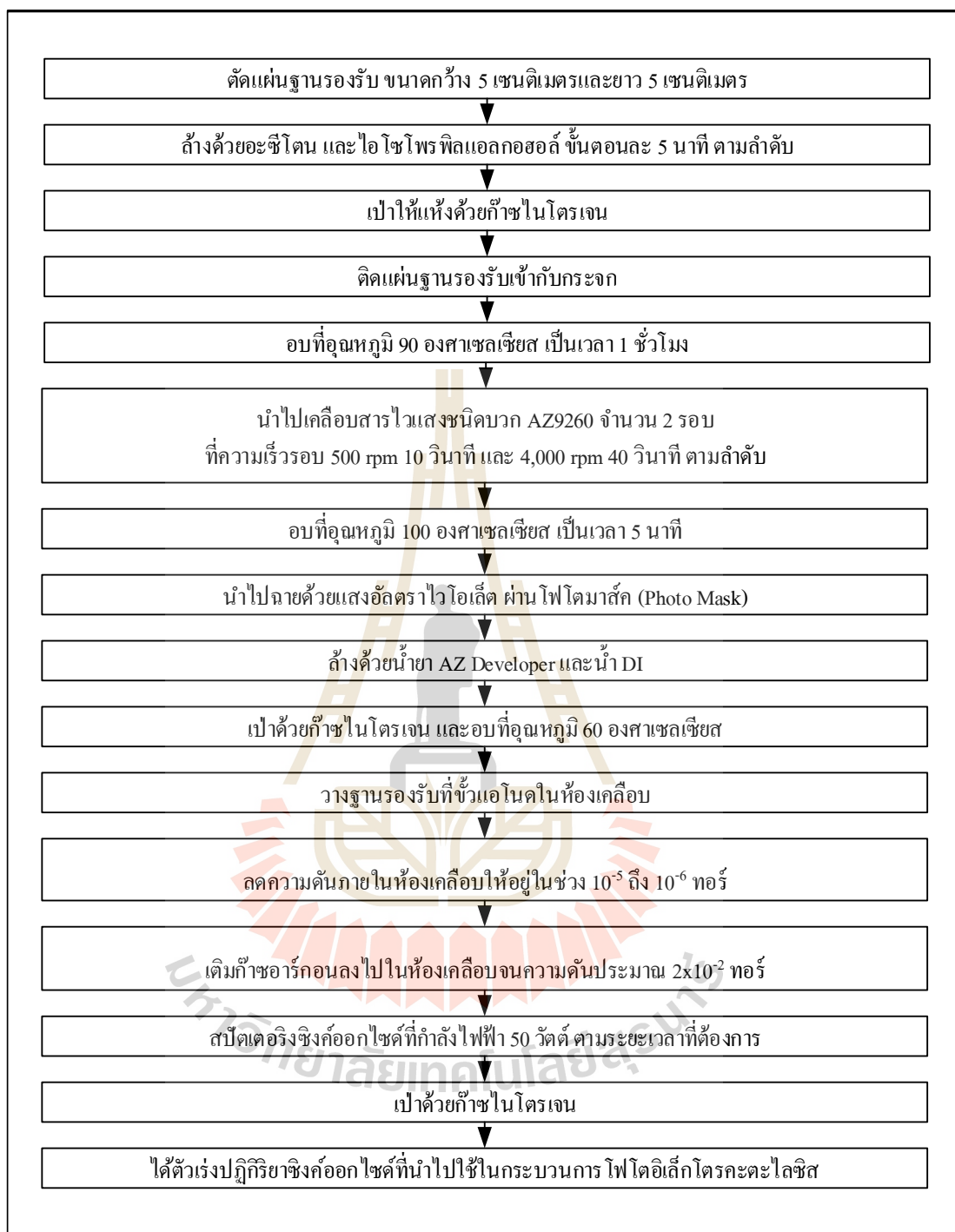
วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสเป็คเตอริง ดังรูปที่ 3.4<sup>1</sup> ทำโดยการตัดแผ่นฐานรองรับ (Substrate) ขนาดกว้าง 5 เซนติเมตรและยาว 5 เซนติเมตร แล้วนำไปล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Iso Propyl Alcohol, IPA) ขึ้นตอนละ 5 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน และเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ติดเข้ากับกระจกเพื่อตั้งฐานรองรับให้อยู่กับที่ นำไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ติดพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ครึ่งหนึ่งของพื้นที่ฐานรองรับเพื่อให้การสเป็คเตอริงของซิงค์ออกไซด์เคลือบติดลงที่ฐานรองรับเพียงครึ่งเดียว (ในภายหลังได้ได้เปลี่ยนไปใช้กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography) ในการเตรียมฐานรองรับเพื่อควบคุมพื้นที่ของซิงค์ออกไซด์ให้ได้ขนาดที่แน่นอน โดยนำแผ่นฐานรองรับ (Substrate) ขนาดกว้าง 5 เซนติเมตร และ

ยาว 5 เซนติเมตร ไปล้างทำความสะอาดด้วยวิธีข้างต้น จากนั้นนำไปเคลือบด้วยสารไวแสงชนิดบวก AZ9260 ที่ความเร็วรอบ 2 รอบ คือ ที่ความเร็วรอบ 500 rpm เป็นเวลา 10 วินาที และ 4,000 rpm เป็นเวลา 40 วินาที ตามลำดับ นำแผ่นที่เคลือบสารไวแสงไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เพื่อให้หน้ายาไวแสงยึดติดกับผิวหน้าของแผ่นฐานรองรับ หลังจากนั้นจะนำไปฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต ผ่านโฟโตมาสก์ (Photo Mask) ไปตกกระทบบนแผ่นฐานรองรับเพื่อให้เกิดรูปแบบที่ต้องการ จากนั้นล้างด้วยน้ำยา AZ Developer และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ส่วนที่ไม่ได้ถูกฉายด้วยรังสีจะ ยังคงอยู่บนฐานรองรับแต่ส่วนที่โดนฉายด้วยรังสีจะหลุดออก (ศุภกิตต์ พรหมวิกร, 2552) ซึ่งมีวิธีการดังรูปที่ 3.4) ก่อนนำไปเข้าห้องเคลือบด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง ซึ่งระบบสปัตเตอร์ริงจะประกอบไปด้วยคู่ของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ แสดงดังรูปที่ 3.5 โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นแคโทดเย็น (cold cathode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยสารที่เป็นเป้าที่จะเป็นสารเคลือบ และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (anode) ซึ่งจะมีส่วนของชิ้นงานหรือฐานรองรับที่ต้องการเคลือบวางอยู่ จากนั้นทำการลดความดันภายในห้องเคลือบจนเป็นความดันสุญญากาศอยู่ในช่วง  $10^{-5}$  ถึง  $10^{-6}$  ทอร์ เมื่อได้ความดันอยู่ในช่วงที่กำหนดแล้ว ทำการเติมก๊าซอาร์กอนลงไปในห้องเคลือบจนความดันประมาณ  $2 \times 10^{-2}$  ทอร์ จึงเริ่มทำการสปัตเตอร์ริงซึ่งคือออกไซด์ที่กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ ตามระยะเวลาที่ต้องการ ซึ่งมีสถานะในการทดลองดังตารางที่ 3.2 โดยที่มีการพักการสปัตเตอร์ริงเป็นช่วงๆ ช่วงละ 5 นาที เพื่อป้องกันการเกิดการอาร์คจากความร้อนในขณะที่ทำการเคลือบ ก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออน (พลาสมา) ด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าพุ่งชนไปที่เป้าและสปัตเตอร์เป้า เป็นผลให้อะตอมเป้าหลุดออกไปสู่ชิ้นงานแล้วก่อตัวเป็นฟิล์มบางบนชิ้นงาน แล้วจึงเป่าให้ด้วยก๊าซไนโตรเจนก่อนการนำไปใช้งานต่อไป

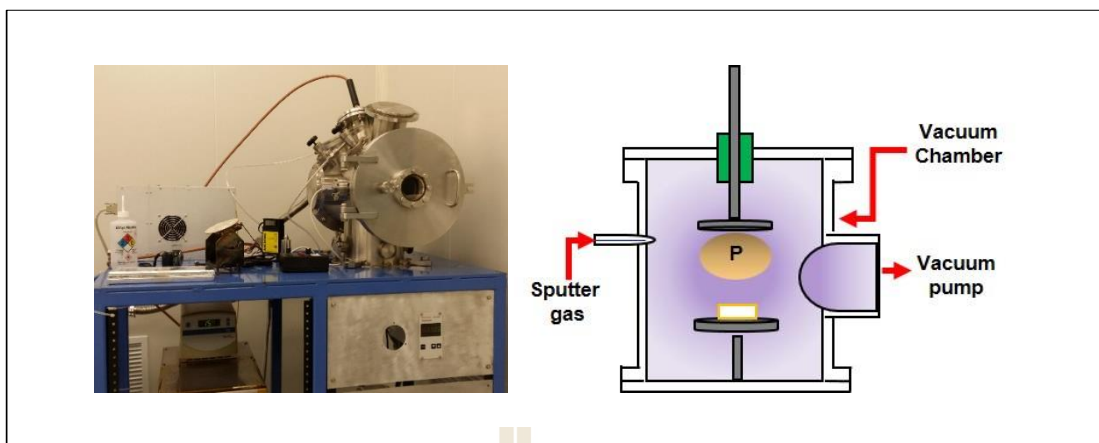


รูปที่ 3.4' วิธีการสังเคราะห์ซึ่งค้ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง





รูปที่ 3.4<sup>2</sup> วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง (ภายหลัง)



รูปที่ 3.5 ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

ตารางที่ 3.2 สถานะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

ลำดับที่	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ระยะเวลา (นาที)
1	50	60
2		120
3		240
4		480

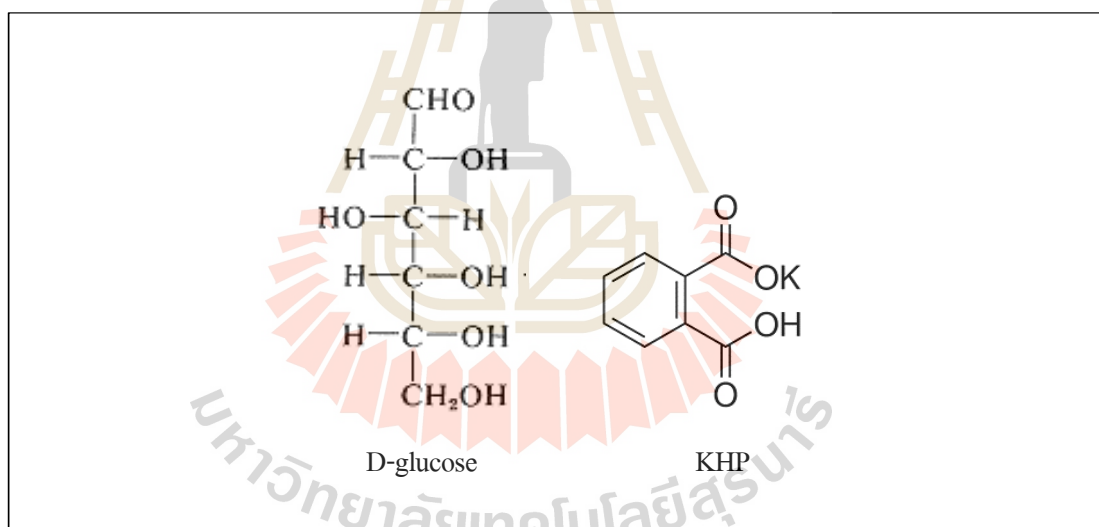
### 3.3 ศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ของซิงค์ออกไซด์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สถานะต่างๆ ศึกษาคุณลักษณะโดยส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope; FESEM) เพื่อศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ วิเคราะห์ความขรุขระด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) ศึกษาความหนาด้วยเครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง (Optical profiler) วิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) วิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง (Photoelectrochemistry) เพื่ออธิบายความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ในการตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสง โดยใช้วิธีการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นของ

กระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง (Photocurrent density) หลังจากการกระตุ้นด้วยการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ และวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) รายละเอียดดังภาคผนวก ก เพื่อเป็นข้อมูลสนับสนุนในการเลือกตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์เพื่อนำไปใช้วัดซีโอดี

### 3.4 การหาค่าซีโอดี

ทำการศึกษาการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) โดยศึกษาเปรียบเทียบกับ การทดลองชุดควบคุม 2 ชุด ได้แก่ ค่าซีโอดีที่คำนวณจากการเตรียมสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ได้แก่ กลูโคส (D-glucose) และ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเตต (KHP) โดยที่กลูโคสใช้เป็นตัวแทนของสารซีโอดีที่มีโซ่ตรงซึ่งสามารถย่อยสลายได้ง่าย และโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเตตใช้เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่มีการย่อยสลายได้ยาก โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 โครงสร้างของกลูโคสและโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเตต

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>)

นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD<sub>cr</sub>) โดยที่มีค่าซีโอดีไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนี้

### 3.4.1 การทดลองชุดควบคุม

1) เตรียมสารมาตรฐานซีโอดีจากน้ำตาลกลูโคสโดยชั่งสาร 469 มิลลิกรัม ละลายและเจือจางในน้ำปราศจากไอออนจนครบ 1 ลิตร จะได้สารละลายซีโอดีจากกลูโคสที่มีความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นจึงเจือจางให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ และเตรียมสารมาตรฐานซีโอดีจากโพแทสเซียมไฮโครเจนพลาเลต โดยชั่งสาร 425 มิลลิกรัม ที่ผ่านการอบที่ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาละลายและเจือจางในน้ำปราศจากไอออนจนครบ 1 ลิตร จะได้สารละลายซีโอดีจากโพแทสเซียมไฮโครเจนพลาเลตที่มีความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

2) การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD<sub>cr</sub>) ด้วยวิธี Closed Reflux/Titrimetric Method ทำได้โดยใช้ปริมาตรน้ำตัวอย่างจากสารมาตรฐานซีโอดี 5 มิลลิลิตร สารละลายโปแตสเซียมไดโครเมต (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล สำหรับย่อยสลาย 3 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ เติมสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีซิลเวอร์ซัลเฟตผสมลงในหลอดย่อยสลาย 7 มิลลิลิตร ทำให้เกิดชั้นกรดที่กั้นหลอดแก้วย่อยสลายขนาด 20 x 150 มิลลิเมตร ปิดฝาให้แน่นพอดีแล้วแกว่งสารเพื่อให้สารผสมกันดี จากนั้นนำหลอดแก้วใส่ในขวดตั้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หยดด้วยเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ 1-2 หยด แล้วนำมาทำการไตเตรทด้วย สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonim Sulfate; FAS) 0.025 นอร์มอล ขั้นตอนการวิเคราะห์ซีโอดีแสดงดังรูปที่ 3.7 จากนั้นการคำนวณค่าซีโอดี ดังนี้

$$\text{ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(A - B) \times N \times 8,000}{C}$$

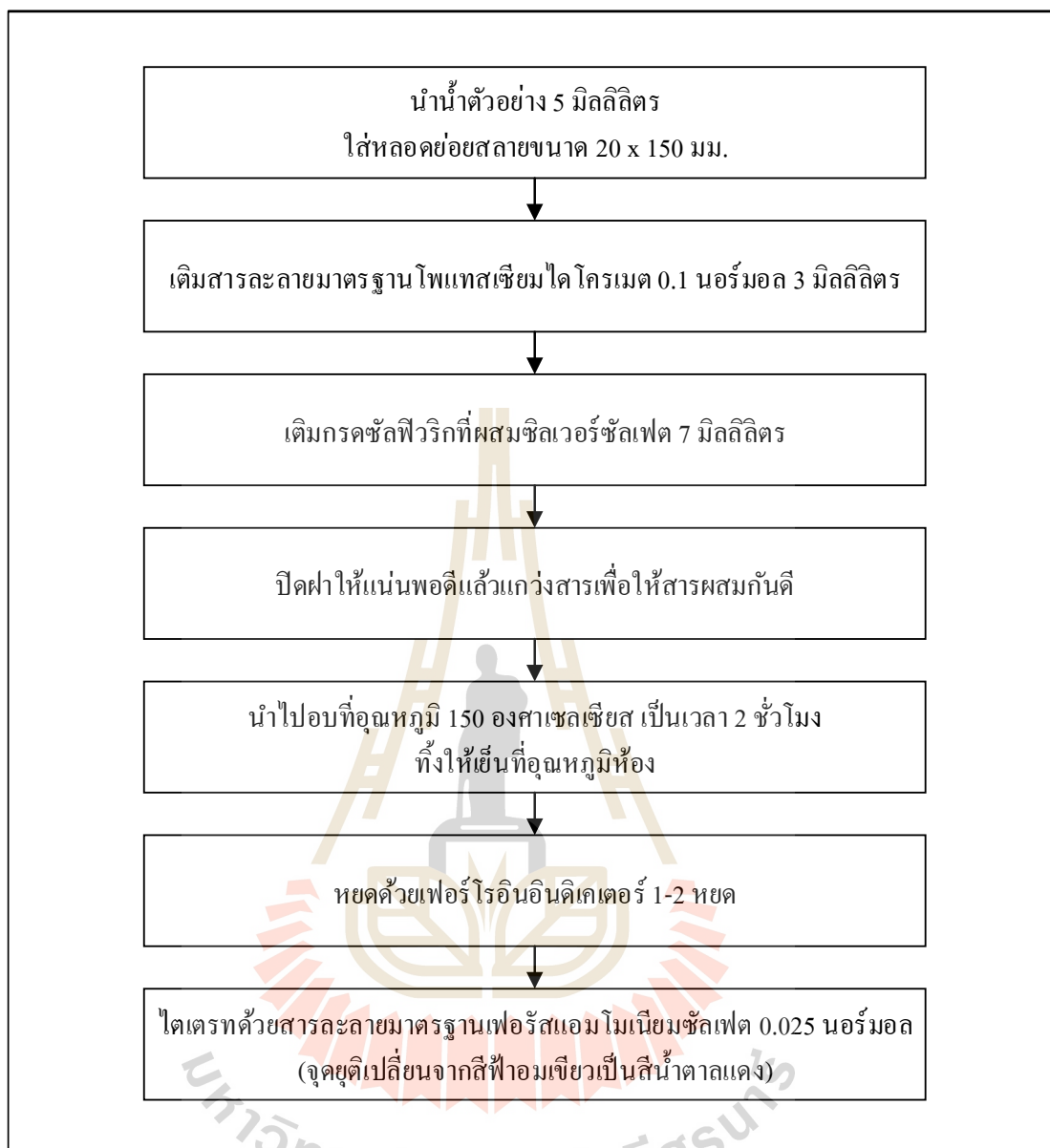
โดยที่

A คือ ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไตเตรทน้ำกลั่น (Blank) หน่วยเป็น มิลลิลิตร

B คือ ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไตเตรทน้ำตัวอย่าง หน่วยเป็น มิลลิลิตร

N คือ ความเข้มข้นของ FAS หน่วยเป็น นอร์มัลลิตี (N)

C คือ ปริมาตรน้ำตัวอย่างที่ใช้ หน่วยเป็นมิลลิลิตร



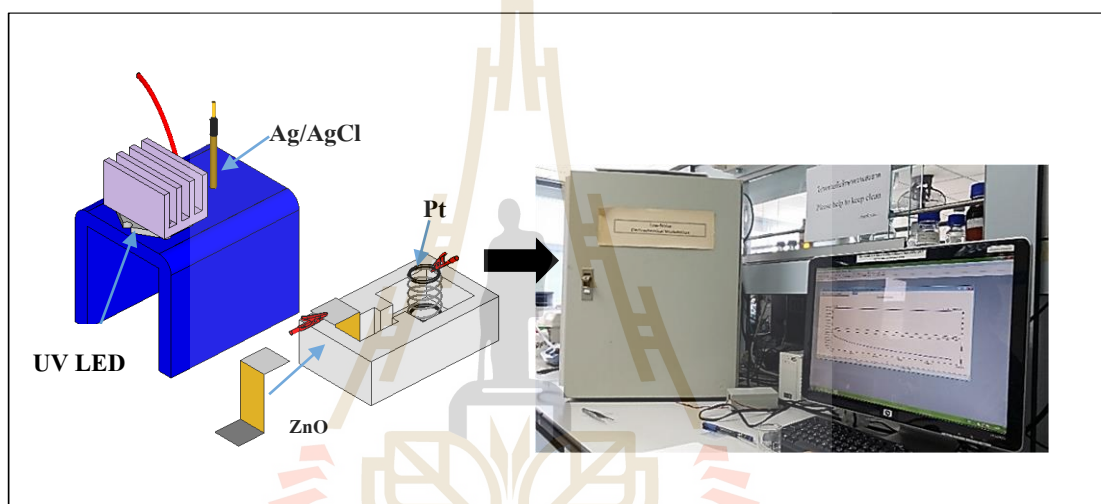
รูปที่ 3.7 วิธีวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต

### 3.4.2 การทดลองชุดการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>)

#### 3.4.2.1 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง อาศัยหลักการของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้ว โดยมีขั้วออกไซด์ขนาด 1 x 4 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ใช้งานจริง 1 x 1 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ 1 x 2 ตารางเซนติเมตร ใช้แคปตอนเทปติดป้องกันเพื่อไม่ให้เกิดปฏิกิริยา

และพื้นที่  $1 \times 1$  ตารางเซนติเมตร ที่เหลือ ต่อเข้ากับสายไฟเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ทำการจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ลงในสารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร และต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat, F9 SUT) จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ฉายแสงจากหลอดยูวี (UV-LED) ของบริษัท LedEngin Inc ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ โดยทำการปิด-เปิดไฟสลับกันรอบละประมาณ 20 วินาที ดังภาพผนวก ข.3 ลักษณะการทดลอง ดังรูปที่ 3.8

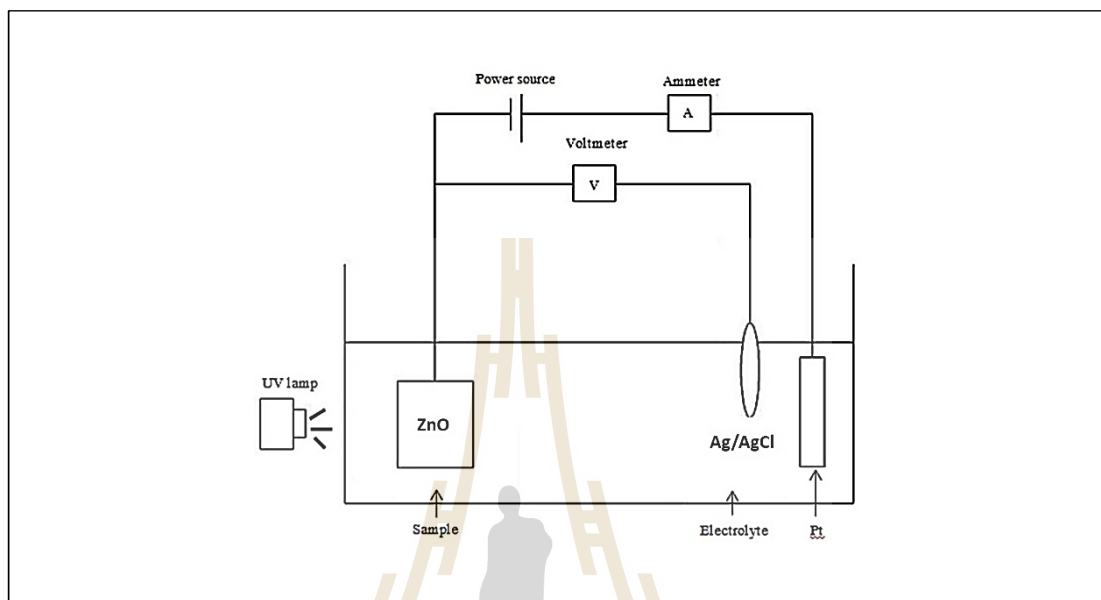


รูปที่ 3.8 ลักษณะการทดลองตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.4.2.2 ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโอดิเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส คือ การนำกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมาประยุกต์เข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ต่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ใช้แกรไฟต์ (Graphite) หรือแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) กล่าวคือ เมื่อมีการให้พลังงานแสงจากหลอดยูวี (UV LED) แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจนเกิดเป็นเรดิคอล ที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ และมีการจ่ายความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยในขณะที่ฉายแสงเพื่อช่วยให้การออกซิไดซ์

สารอินทรีย์เป็นไปอย่างสมบูรณ์มากขึ้น และสามารถวัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าที่อยู่ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 3.9

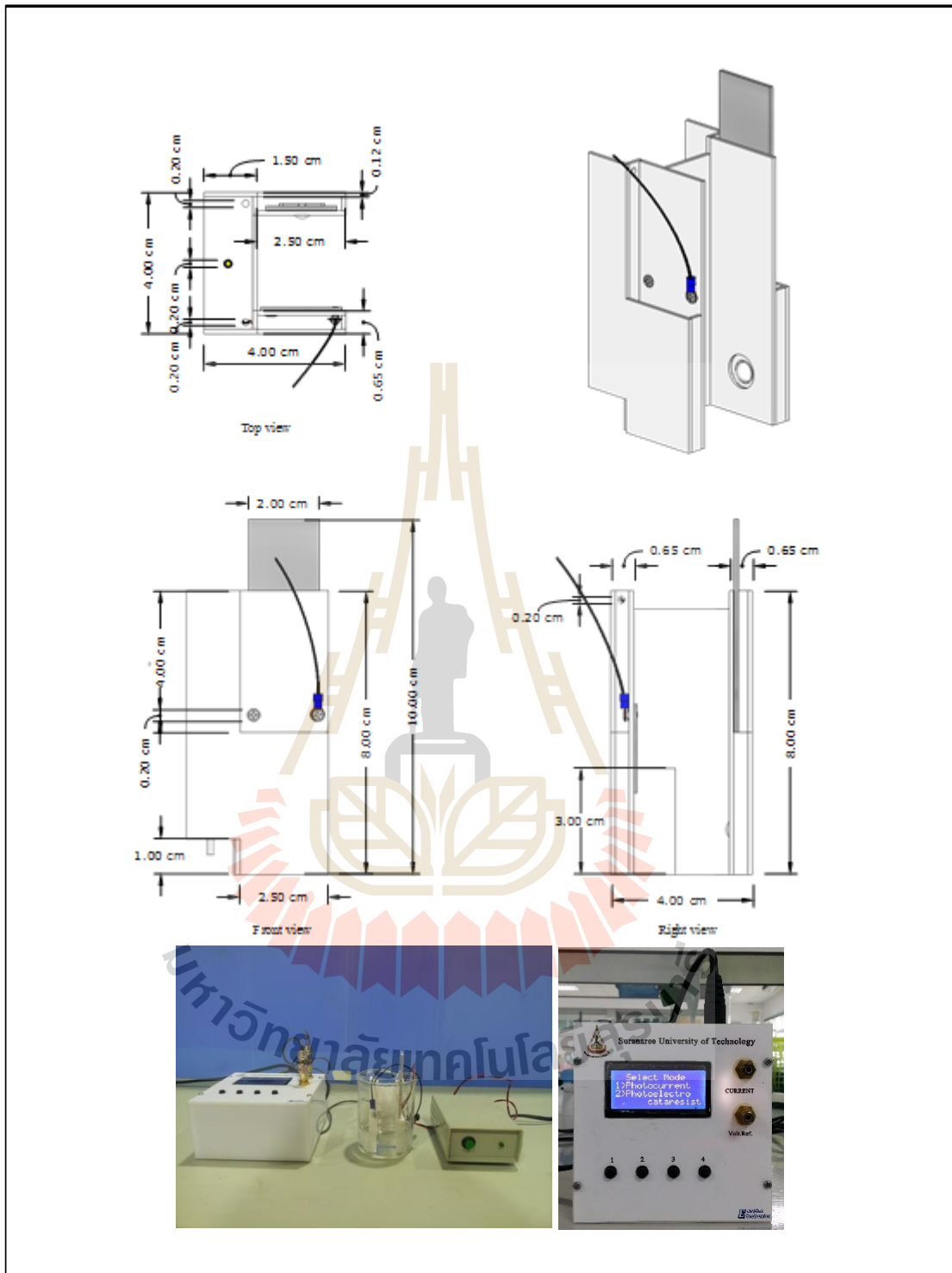


รูปที่ 3.9 การหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคตะไลซิส

นำกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคตะไลซิสมาประยุกต์ใช้ในการหาค่าซีโอดี โดยทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการ มีขั้นตอนการศึกษาดังนี้

#### 1) ทำการวัดค่าซีโอดีจากชุดเครื่องมือที่สร้างขึ้น

ชุดเครื่องมือที่นำมาใช้ในการวัดซีโอดีในส่วนของโพรบวัดทำจากเทฟลอน (Teflon) ประกอบไปด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้ว จุ่มลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งใช้เป็นถังปฏิกรณ์สำหรับใส่น้ำตัวอย่างได้ในช่วง 50-60 มิลลิลิตร ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและหลอดไฟ 2 เซนติเมตร และทำการจ่ายค่าความต่างศักย์ (V) และวัดค่ากระแสไฟฟ้า (I) ด้วยเครื่องมือที่ประกอบขึ้น ดังรูป 3.10 เครื่องนี้สามารถจ่ายความต่างศักย์ได้ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ – 5.0 โวลต์ โดยสามารถจ่ายความต่างศักย์เป็นระยะเวลาต่อเนื่องสูงสุดที่ 5 นาที และสามารถเก็บข้อมูลในรูปของกระแสไฟฟ้าได้ทุกๆ 0.05 วินาที และวัดกระแสได้ต่ำสุดในระดับ มิลลิแอมป์ (mA)



รูปที่ 3.10 เครื่องวัดซีไอดีที่สร้างขึ้น



### 1.1) ทำการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดี

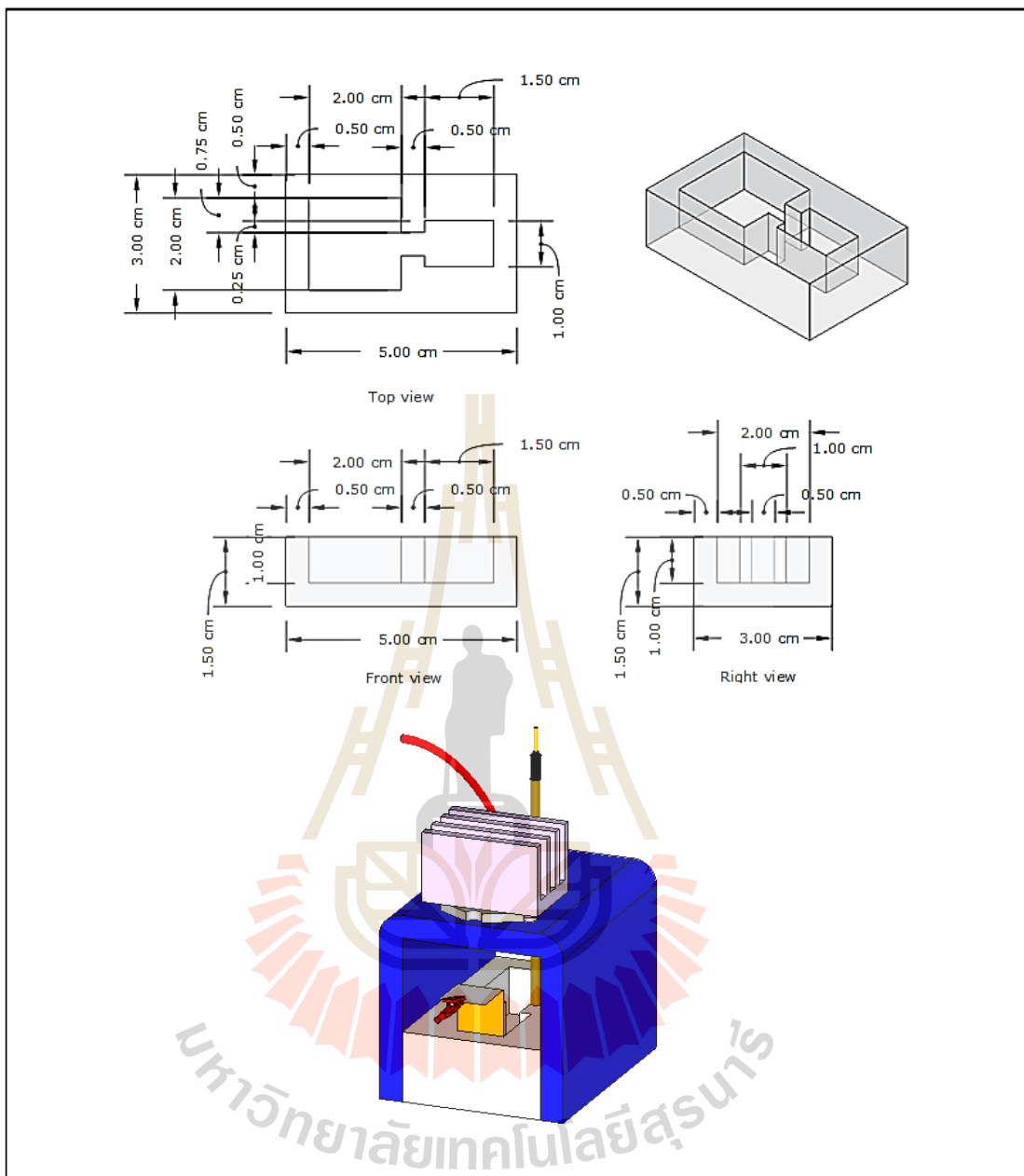
ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ของสารมาตรฐานซีโอดีที่ความเข้มข้นที่ต่างๆ กัน คือ ซีโอดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) ที่ความเข้มข้น 10 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ความเข้มข้นของซีโอดี กลูโคสจะถูกผสมเข้ากับสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.1 โมลาร์ ใช้น้ำตัวอย่างปริมาณ 50 มิลลิลิตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวสำหรับการวิเคราะห์แต่ละค่า เป็นการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำเทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD<sub>Theory</sub>) สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดีความเข้มข้นต่างๆ

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	0.5	50	10	2
			100	
			500	

หมายเหตุ ใช้แอมป์ไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

เนื่องจากในการทดลองที่ผ่านมาใช้ปริมาณน้ำตัวอย่างค่อนข้างมาก จึงทำการออกแบบชุดของถังปฏิกรณ์ใหม่เพื่อให้ใช้ปริมาณน้ำที่น้อยลง โดยที่ถังปฏิกรณ์ใหม่นี้หล่อขึ้นรูปด้วยซิลิโคนขนาด 3x5 ตารางเซนติเมตร มีช่องสำหรับใส่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขนาด 1x1.5 ตารางเซนติเมตร ช่องใส่ขั้วไฟฟ้าร่วมขนาด 2x2 ตารางเซนติเมตร สามารถใส่ปริมาณน้ำตัวอย่างได้ 3-5 มิลลิลิตร ส่วนของแหล่งกำเนิดแสงถูกติดตั้งเข้ากับพลาสติกที่ฉีดขึ้นรูปที่สามารถวางครอบกับตัวถังปฏิกรณ์ได้พอดี และส่วนบนของพลาสติกชิ้นนี้จะถูกเจาะรูสำหรับใส่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร อุปกรณ์เป็นดังรูปที่ 3.11 ในส่วนของการฉายแสงยังคงใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดีดั้งเดิม และการจ่ายค่าความต่างศักย์ (V) กับการวัดค่ากระแสไฟฟ้า (I) ก็ยังคงใช้เครื่องมือที่ประกอบขึ้นดั้งเดิมเช่นกัน



รูปที่ 3.11 ถังปฏิกรณ์สำหรับวัดซีโอดี

## 1.2) ทำการแปรผันความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์

หลังจากที่ทำการเปลี่ยนถังปฏิกรณ์เป็นแบบใหม่แล้ว ในการทดลองการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจำเป็นต้องเติมสารอิเล็กโทรไลต์ลงในน้ำตัวอย่างเพื่อให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ จึงทำการแปรผันความเข้มข้นของ

สารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ใช้ซีโอดีจากกลูโคสความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 1.0 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที สภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตที่ความเข้มข้นต่างๆ

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	1.0	3	100	5
0.5				
1.0				

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

### 1.3) ทำการแปรผันความต่างศักย์ไฟฟ้า

ทำการศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสมเพื่อให้ไอเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่แถบคอนดักชันเกิดการไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด ป้องกันการกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล หรือที่เรียกว่า Recombination และทำให้สารอินทรีย์เกิดการย่อยสลายได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น จึงทำการแปรผันความต่างศักย์ไฟฟ้า และมีสภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่จ่ายความต่างศักย์ต่างกัน

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	0.5	3	100	5
	1.0			
	1.5			

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

## 2) วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

จากการทดลองในข้างต้น จะเห็นได้ว่า กระแสของการวัดค่าซีโอดี ที่ความเข้มข้นเดียวกันในแต่ละซ้ำที่ทำการตรวจวัดนั้น ไม่มีค่าใกล้เคียงกัน และเพื่อตรวจสอบว่าผลจากการวัดที่ได้ไม่ได้เกิดจากการใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง จึงทดลองใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตทในการวัดค่ากระแสจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยทำการวัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ใช้ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร ใช้ระยะเวลาในการหาค่าซีโอดีต่างกัน สภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ระยะเวลาต่างกัน

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	0.5	3	50	3
				5

หมายเหตุ ใช้เกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

### 3.4.2.3 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเทอริง

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง อาศัยหลักการของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้ว โดยมีซิงค์ออกไซด์ขนาด  $1 \times 5$  ตารางเซนติเมตร พื้นที่ใช้งานจริง  $1 \times 1$  ตารางเซนติเมตร พื้นที่  $1 \times 3$  ตารางเซนติเมตร ใช้แคปตอนเทปติดป้องกันเพื่อไม่ให้เกิดปฏิกิริยา และพื้นที่  $1 \times 1$  ตารางเซนติเมตร ที่เหลือ ต่อเข้ากับสายไฟเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และ  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ทำการจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ลงในสารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิตร และต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่องมัลติมิเตอร์รุ่น keysight 34465a (สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน) เครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.12 เพื่อวัดกระแส และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.2 โวลต์ จากเครื่องจ่ายความต่างศักย์เครื่องเดิมที่สร้างขึ้น ฉายแสงจากหลอดยูวี (UV-LED) ของบริษัท LedEngin Inc ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

โดยทำการปิด-เปิดไฟสลับกันรอบละประมาณ 20 วินาที เก็บข้อมูล 1) การตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนติดพัลลภระบายอากาศของหลอดไฟ 2) การตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังติดพัลลภระบายอากาศของหลอดไฟ 3) การตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปิดไฟตลอดช่วงการทดลอง



รูปที่ 3.12 เครื่องมัลติมิเตอร์รุ่น keysight 34465a

#### 3.4.2.4 ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสับเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นำกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสมาประยุกต์ใช้ในการหาค่าซีโอดีโดยทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการ มีขั้นตอนการศึกษาดังนี้

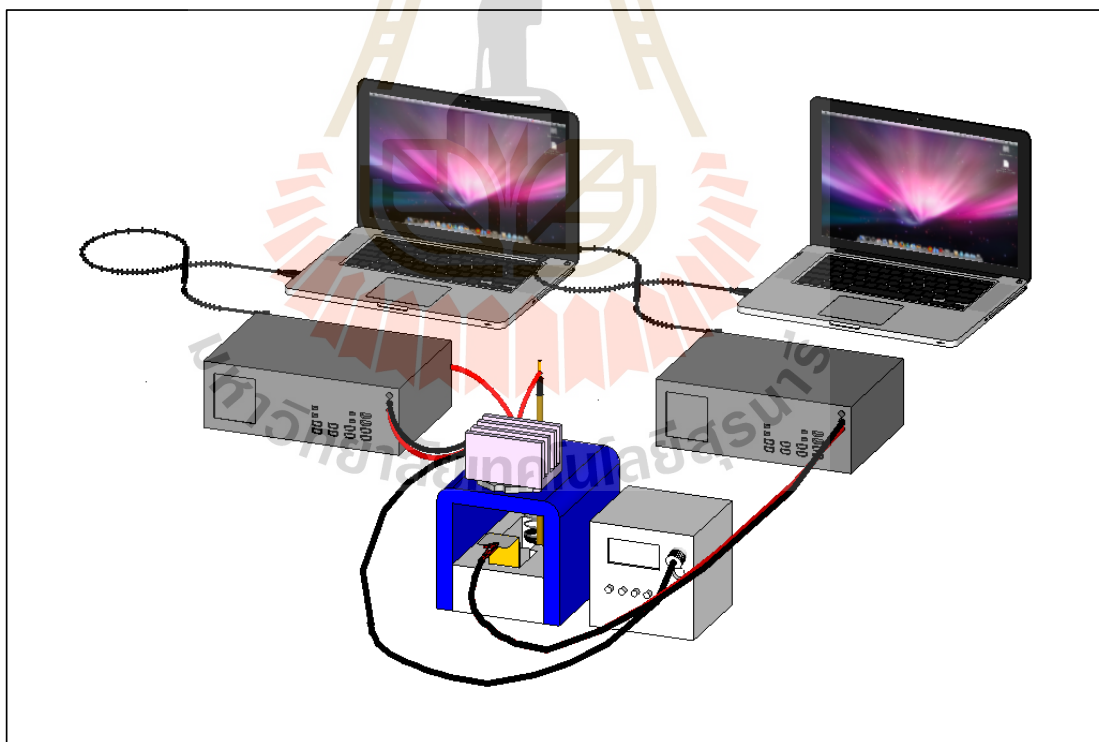
##### 1) ทดสอบความเสถียรของขั้วออกไซด์โดยการวัดค่าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) โดยใช้ขั้วออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าทั้งสามต่อเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตท (F9, SUT) เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายถูกออกซิไดซ์บนพื้นผิว

ของซิงค์ออกไซด์ ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดี (UV LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 5 ซ้ำ

## 2) การวัดซีไอดีด้วยเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ (multimeter)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ต่อเข้ากับเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายถูกออกซิไดซ์บนพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ ทำการวัดซีไอดีโดยไม่รบกวนกระทั่งสารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์จนหมดหรือการตอบสนองด้วยกระแสของการวัดน้ำตัวอย่างที่ไม่มีสารอินทรีย์ (Blank) ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดี (UV LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ลักษณะการทดลองดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ลักษณะการทดลองการวัดซีไอดีโดยใช้เซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้วต่อเข้ากับเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์

## 2.1) ทดลองเบื้องต้นในการวัดซีไอดีด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์

ทำการทดลองเบื้องต้นในการวัดซีไอดีด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ โดยทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ของสารมาตรฐานซีไอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้นต่างกัน คือที่ 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จำย ความต่างศักย์ที่ต่างกัน คือ 0.1 และ 0.2 โวลต์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสปีดเตอริง ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที และ 240 นาที สภาวะการทดลองดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 สภาวะการทดลองการวัดซีไอดีในเบื้องต้นโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลาสปีดเตอริง (นาที)	สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีไอดี (นาที)			
60	0.1	0.1	3	10	5			
				50				
		0.2		10				
				50				
120		0.1		0.1		3	10	5
							50	
				0.2			10	
							50	
240	0.1		0.1	3	10		5	
					50			
			0.2		10			
					50			

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

## 2.2) เปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิดกัน

ทำการเปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) ต่างชนิดกัน ได้แก่ แกรไฟต์ (graphite) และแพลทินัม (Pt) ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำโดยการวัดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

0.1 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 5 ซ้ำ เพื่อตรวจสอบว่าขั้วไฟฟ้าร่วมชนิดใดจะเป็นผู้ช่วยที่ดีในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ดีกว่า โดยมีสภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 สภาวะการทดลองการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิด

ชนิดของขั้วไฟฟ้าร่วม	สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
แกรไฟต์	0.1	0.2	3	5
แพลทินัม				

3) ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วออกไซด์ที่สปีดเตอริง 120 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1) ทำการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดี

ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) ของสารมาตรฐานซีโอดีที่ความเข้มข้นที่ต่างๆ กัน คือ ซีโอดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) ที่ความเข้มข้น 0- 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ละความเข้มข้นของซีโอดี กลูโคสจะถูกผสมเข้ากับสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต ( $Na_2SO_4$ ) 0.1 โมลาร์ ใช้น้ำตัวอย่างปริมาณ 3 มิลลิลิตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ชุด ชุดที่ 1 ทำการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง ชุดที่ 2 วัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวสำหรับการวิเคราะห์แต่ละชุด เป็นการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำเทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี ( $COD_{Theory}$ ) สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.9



ตารางที่ 3.9 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดี ความเข้มข้นต่างๆ

ชุดที่	สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
1	0.1	0.2	3	5	5
				10	
				50	
				100	
				200	
				500	
2	0.1	0.2	3	500	5
				200	
				100	
				50	
				10	
				5	

หมายเหตุ ใช้เพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

### 3.2) ทำการวัดค่าที่ความเข้มข้นของซีโอดีเดียวกัน

นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอร์ริงเป็นเวลา 120 นาที บน โพลีไอมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร มาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส COD<sub>PEC</sub> ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 4 ซ้ำ (n=4) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดี เป็นเวลา 5 นาที เพื่อเป็นการตรวจสอบความเสถียรของวิธีการ เทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD<sub>Theory</sub>)

### 3.3) ศึกษาผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอร์ริงเป็นเวลา 120 นาที บน โพลีไอมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร มาทำการวัดซีโอดีของกลูโคสความเข้มข้นตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร

และซีโอดีของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเตต (KHP) ที่ความเข้มข้น 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิตร ทุกๆ ความเข้มข้นทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 3 ซ้ำ (n=3) เพื่อศึกษา ผลของจำนวนรอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อการใช้วัดซีโอดีใน กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส สภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีของสารซีโอดีทางทฤษฎีต่างชนิดกัน

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	สารซีโอดีทางทฤษฎี	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	0.2	3	กลูโคส	100	5
			KHP		

หมายเหตุ ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

- 4) ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สเปคโตรริง 480 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1) ทำการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดี

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปคโตรริงเป็นเวลา 480 นาที ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร บนแคปตอนเทปที่เคลือบด้วยทองแดง มาทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ของสารมาตรฐานซีโอดีที่ความเข้มข้นที่ต่างๆ กัน คือซีโอดีของสารละลาย KHP ความเข้มข้นซีโอดีตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทุกความเข้มข้นของซีโอดีใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมในการวัด) ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดี 1 นาที ง่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.11

ตารางที่ 3. 11 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดี ความเข้มข้นต่างๆ

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลา ในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	0.5	3	10	1
			20	
			50	
			100	
			200	
			500	

หมายเหตุ ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

#### 4.2) ทำการวัดค่าที่ความเข้มข้นของซีโอดีเดียวกัน

นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บน โพลีไธไมด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร มาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส COD<sub>PEC</sub> ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 5 ซ้ำ (n=5) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน จ่ายความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดีเป็นเวลา 1 นาที เพื่อเป็นการตรวจสอบความเสถียรของวิธีการ เทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD<sub>Theory</sub>)

#### 5) ตรวจสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการใช้วัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสแล้วจะนำไปถ่ายภาพ FESEM เพื่อคุณลักษณะสัญญาณวิทยา และใช้ FESEM โหมด EDS เพื่อตรวจสอบประกอบของธาตุที่มีอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อาจมีการเปลี่ยนแปลง โดยนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลภาพถ่ายและ EDS สเปกตรัม ของซิงค์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน จากนั้น ทำการเก็บตัวอย่างน้ำหลังการวัดซีโอดีไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS ว่ามีธาตุองค์ประกอบของซิงค์หลุดลอกในน้ำตัวอย่างหรือไม่ เพื่อตรวจสอบความเสถียรของซิงค์ออกไซด์หลังการวัดซีโอดีและเป็นข้อมูลในการพิจารณาการนำกลับมาใช้ซ้ำ

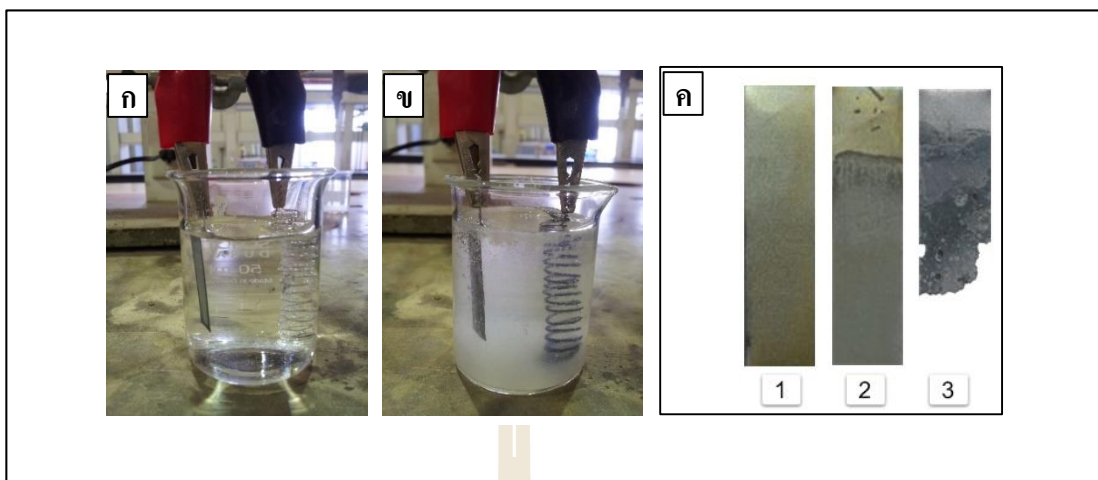
## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาลักษณะและคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ซึ่งในที่นี้จะนำเสนอในส่วนของ ผลการศึกษาลักษณะของซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการ แอนโนไดเซชันและกระบวนการสเป็คเตอร่า โดยศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FESEM) และองค์ประกอบของธาตุด้วยโหมด EDS (Energy-dispersive X-ray Spectrometer, EDS) วิเคราะห์ ความขรุขระด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) ศึกษาความหนา ด้วยเครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง (Optical profiler) วิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) วิเคราะห์ชนิด และสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง วิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) วิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยา ไฟฟ้าเคมีแสง (Photoelectrochemistry) ด้วยการวัดความหนาแน่นของกระแส (Photocurrent density) และวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) เพื่อเป็นข้อมูลสนับสนุนในการเลือกตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ เพื่อนำไปใช้วัดซีโอดี รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าว ก จากนั้นเป็นการศึกษาการใช้ กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ( $COD_{PEC}$ ) โดยศึกษาเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์ค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ( $COD_{cr}$ ) แบบ Closed Reflux ดังภาคผนวก ข.1 และใช้ทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ได้แก่ กลูโคส (D-glucose) และ โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (KHP) ที่ความเข้มข้นไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส และทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์ หลังการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีโอดี รวมถึงการวิเคราะห์หาซิงค์และทองแดงใน ตัวอย่างน้ำที่ทำการวัดซีโอดีด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อตรวจสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

#### 4.1 สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโอดเซชัน

การทดลองในเบื้องต้น ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์โดยนำ แผ่นซิงค์บริสุทธิ์ 99.98% มีความหนา 0.25 มิลลิเมตร ตัดให้มีขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 4 เซนติเมตร จากนั้นนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic) 2 ขั้นตอน คือล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) ขั้นตอนละ 15 นาทีตามลำดับ สุดท้ายนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน แล้วจะได้ฐานรองรับสำหรับนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโอดเซชัน ดังรูปที่ 4.1 ก-1 โดยที่ฐานรองรับที่ได้นั้นจะถูกนำมาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 0.2 โมลาร์ ศึกษาสภาวะที่ใช้ในการแอนโอดเซชันที่แตกต่างกัน โดยจ่ายความต่างศักย์ 1 3 5 10 และ 20 โวลต์ เป็นเวลา 5 10 และ 30 นาที ลักษณะของกระบวนการแอนโอดเซชันที่เกิดขึ้น เป็นดังรูปที่ 4.1 ก และ 4.1 ข จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่อเริ่มทำการแอนโอดเซชัน สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีลักษณะใส แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปจะเริ่มมีความขุ่นเกิดขึ้นเนื่องจากแผ่นซิงค์ถูกกัดกร่อนด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบ จากนั้นออกซิเจนในน้ำจะเกิดการรวมตัวกับซิงค์ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ดังรูปที่ 4.1 ค-2 ซึ่งสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 4.1 ถึง 4.6 (He et al., 2010) หลังจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเสร็จจะถูกนำไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำ DI เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นๆ บนพื้นผิวหลังการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตาม การจ่ายความต่างศักย์ที่สูงเกินไป (20 โวลต์) ในระยะเวลาเพียง 5 นาที ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดความร้อนและเดือด ส่งผลให้แผ่นซิงค์ละลายจนเสียรูป ดังรูปที่ 4.1 ค-3 ในลำดับถัดไปจึงทำการศึกษาผลของการจ่ายความต่างศักย์โดยที่จ่ายความต่างศักย์ในกระบวนการแอนโอดเซชันไม่เกิน 10 โวลต์



รูปที่ 4.1 ลักษณะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโอดเซชัน  
 ก) เมื่อเริ่มทำการแอนโอดไซส์ ข) เมื่อทำการแอนโอดไซส์ผ่านไประยะเวลาหนึ่ง  
 ค-1) ฐานรองรับก่อนแอนโอดไซส์ ค-2) ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการ  
 แอนโอดเซชัน ค-3) ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่จ่ายศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอนโอดหรือขั้วไฟฟ้าใช้งาน



ภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดการเคลื่อนที่ของโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) ไปยังขั้วแคโทด และเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการที่ 4.3 ส่วนฟลูออไรด์ ( $\text{F}^-$ ) และไฮดรอกไซด์ ( $\text{OH}^-$ ) จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอนโอด แล้วกัดกร่อนพื้นผิวซิงค์และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการแอนโอดไซส์ ก็จะพบซิงค์ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น



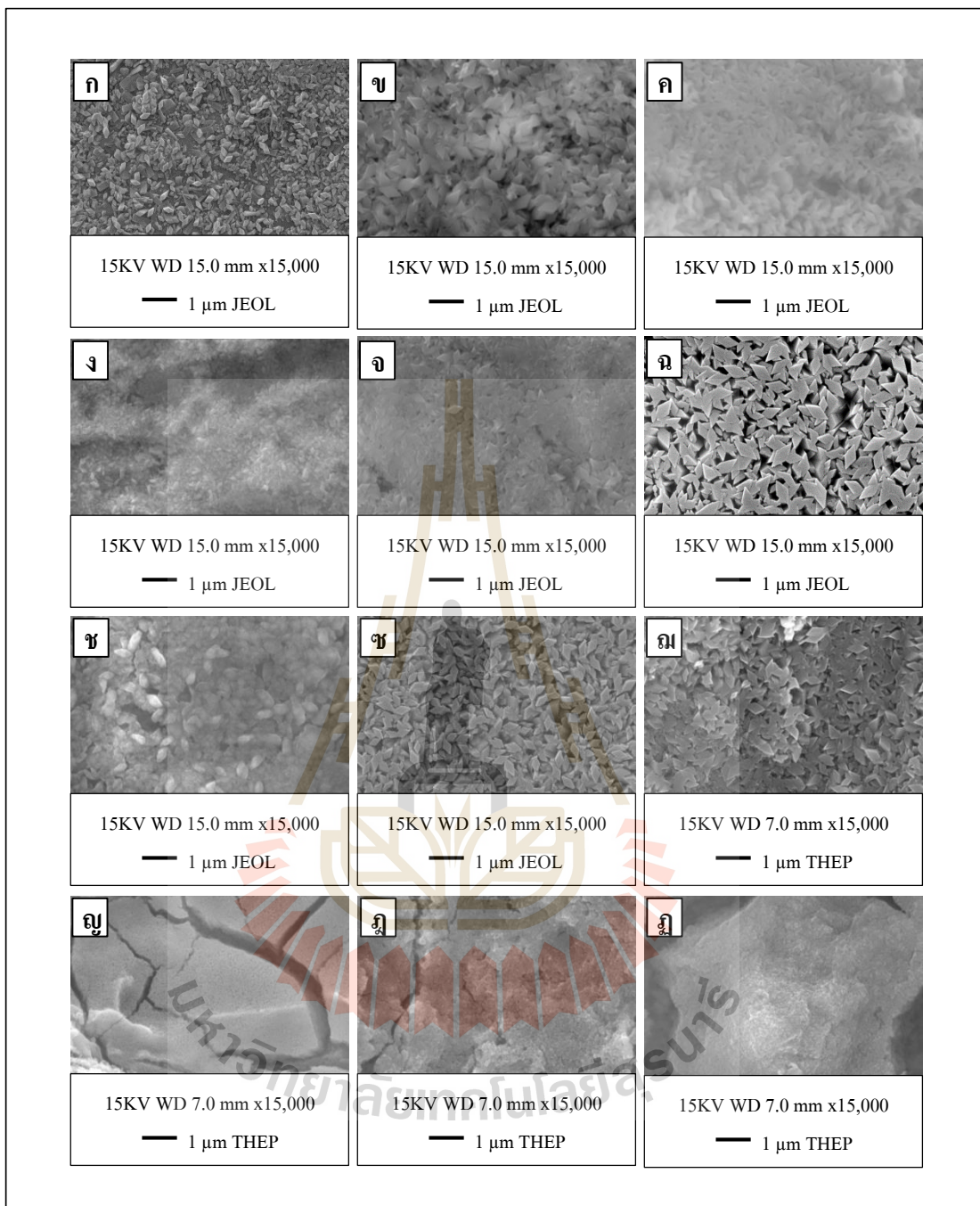
นอกจากนั้นไฮดรอกไซด์จะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนดังสมการที่ 4.5 เนื่องจากมีศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าฟลูออไรด์ มีออกซิเจน (O) เกิดขึ้น แล้วเกิดการรวมตัวกันกับซิงค์ที่ขั้วแอโนดเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์



## 4.2 ศึกษาคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

### 4.2.1 ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM

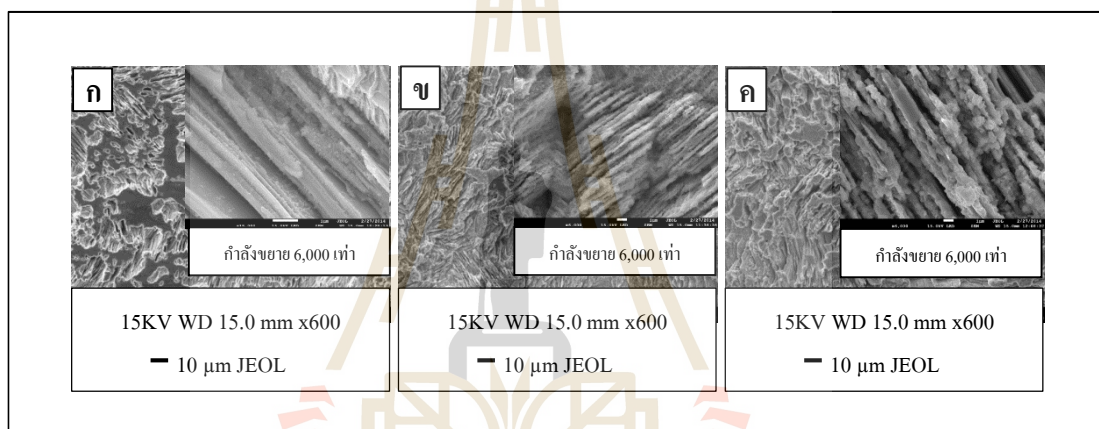
จากการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน แล้วนำมาทำการศึกษาผลของความต่างศักย์ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นซิงค์ที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.2 เมื่อทำการแอโนไดซ์แผ่นซิงค์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 1 โวลต์ และทำการแอโนไดซ์ที่ระยะเวลาต่างกัน พบว่า ที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์จะเป็นทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน (rhombic shape) ดังรูปที่ 4.2-ก ถึง 4.2-ค โดยที่ระยะเวลา 5 นาที พื้นผิวซิงค์ออกไซด์จะเริ่มมีลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยและอยู่อย่างกระจัดกระจาย แต่เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น คือ 10 นาที และ 30 นาที จะเห็นได้ว่าจำนวนของลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีมากขึ้นตามระยะเวลา ที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เป็นทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่มีขนาดเล็ก ดังรูปที่ 4.2-ง มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อระยะเวลา 10 นาที ดังรูปที่ 4.2-จ และมีขนาดใหญ่และชัดเจนขึ้นเมื่อระยะเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 4.2-ฉ ความต่างศักย์ 5 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดเป็นทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ยังหลวมติดเป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูปที่ 4.2-ช แต่เมื่อระยะเวลามากขึ้นลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังรูปที่ 4.2-ซ และ 4.2-ฅ แต่ความต่างศักย์ 10 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที 10 นาที และ 30 นาที จะมีรอยแยกเกิดขึ้นที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์ ดังรูปที่ 4.2-ญ 4.2-ฎ และ 4.2-ฏ นอกจากนี้ รูปที่ 4.2-ก ถึง 4.2-ฏ ยังแสดงให้เห็นว่า ที่ระยะเวลาในการแอโนไดซ์เท่ากัน เมื่อมีการเพิ่มความต่างศักย์เป็น 3 โวลต์ 5 โวลต์ ลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์จะมีลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่มีความชัดเจนและจำนวนมากขึ้นตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามการจ่ายความต่างศักย์ที่สูง (10 โวลต์) ก็จะทำให้พื้นผิวซิงค์ออกไซด์มีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปโดยมีออกไซด์เกิดขึ้นหนาและเกิดรอยแยกขึ้นที่บนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย FESEM ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ใน  $\text{NH}_4\text{F}$  0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์และระยะเวลาที่ใช้ในการแอโนไดซ์ ก) 1 โวลต์ 5 นาที ข) 1 โวลต์ 10 นาที ค) 1 โวลต์ 30 นาที ง) 3 โวลต์ 5 นาที จ) 3 โวลต์ 10 นาที ฉ) 3 โวลต์ 30 นาที ช) 5 โวลต์ 5 นาที ฌ) 5 โวลต์ 10 นาที ฎ) 5 โวลต์ 30 นาที ฎ) 10 โวลต์ 5 นาที ฏ) 10 โวลต์ 10 นาที และ ฎ) 10 โวลต์ 30 นาที



หลังจากที่ทำการศึกษาผลของความต่างศักย์และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นซิงค์ที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM แล้ว การทดสอบความแข็งแรงและคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญเช่นกัน ดังนั้น จึงได้ทำการทดสอบโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ จากความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที 10 นาที และ 30 นาที ไปทำการเขย่าในน้ำ DI ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกความถี่ 40 กิโลเฮิรตซ์ (KHz) เป็นเวลา 15 นาที พบว่า น้ำ DI มีความขุ่นและผิวหน้าของซิงค์ออกไซด์ถูกล้างหลุดออกไปตามขนาดของโครงสร้างรูพรองที่หยาบขมเป็ยกปูนเหลือเพียงพื้นผิวที่เป็นธรรมชาติของวัสดุซิงค์ ดังรูปที่ 4.3-ก ถึง 4.3-คและเมื่อนำผงตะกอนในน้ำ DI ไปทำให้แห้งแล้วถ่ายภาพด้วย FESEM ก็พบว่าเป็นซิงค์ออกไซด์ ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย FESEM เมื่อทำการแอนโนไดซ์ซิงค์ออกไซด์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 30 นาที หลังการล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก



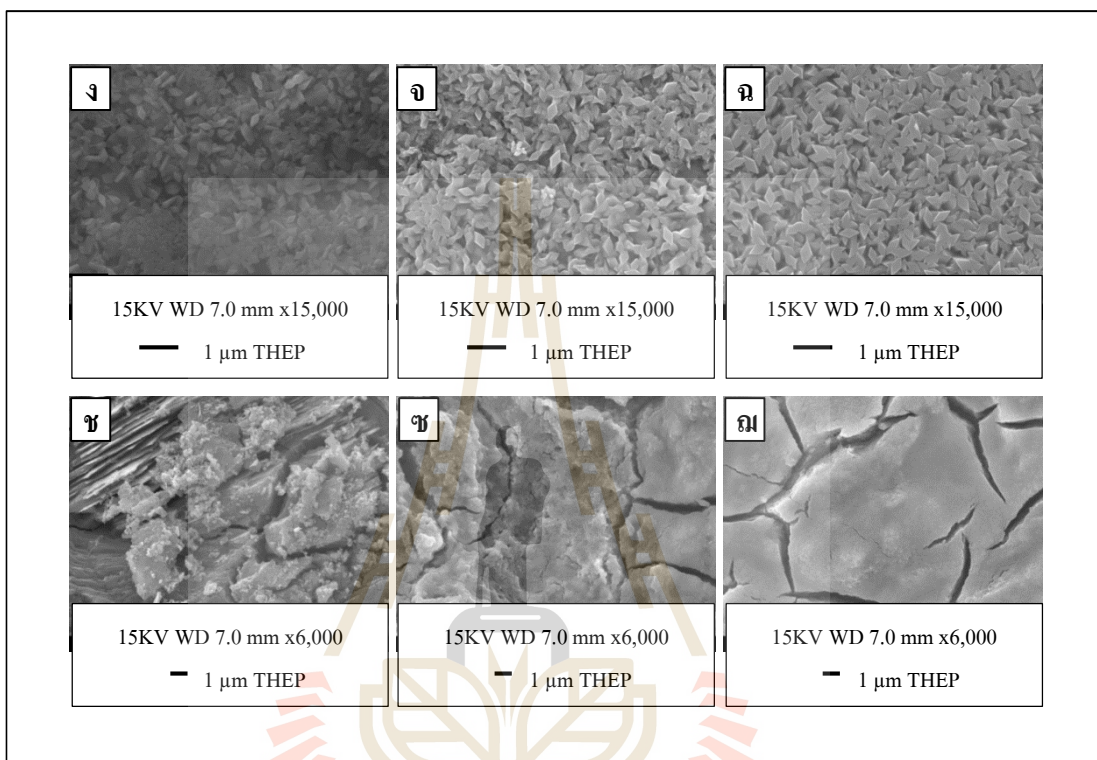
รูปที่ 4.4 ผงตะกอนซิงค์ออกไซด์ในน้ำ DI เมื่อผ่านการอัลตราโซนิก

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์แล้วไปอบอุณหภูมิที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาว่าผลของอุณหภูมิที่อบหลังจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์หรือไม่ พบว่า การอบที่ 70 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส แผ่นซิงค์ออกไซด์ยังคงรูปเดิม แต่ที่ 450 องศาเซลเซียส นั้นทำให้แผ่นซิงค์ออกไซด์เกิดการบิดงอเสียรูป ดังรูปที่ 4.5-ก ถึง 4.5-ค จึงไม่นำไปทำการศึกษาด้วย FESEM



รูปที่ 4.5 ซิงค์ออกไซด์หลังอบที่อุณหภูมิ ก) 70 องศาเซลเซียส ข) 250 องศาเซลเซียส และ ค) 450 องศาเซลเซียส

ส่วนการอบด้วยอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส เมื่อถ่ายภาพด้วย FESEM แสดงดังรูปที่ 4.6-ง ถึง 4.6-ฉ พบว่าไม่ได้ทำให้ลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมที่ไม่มีการอบ (เปรียบเทียบกับ FESEM รูปที่ 4.2-ฉ ถึง 4.2-ฉ)

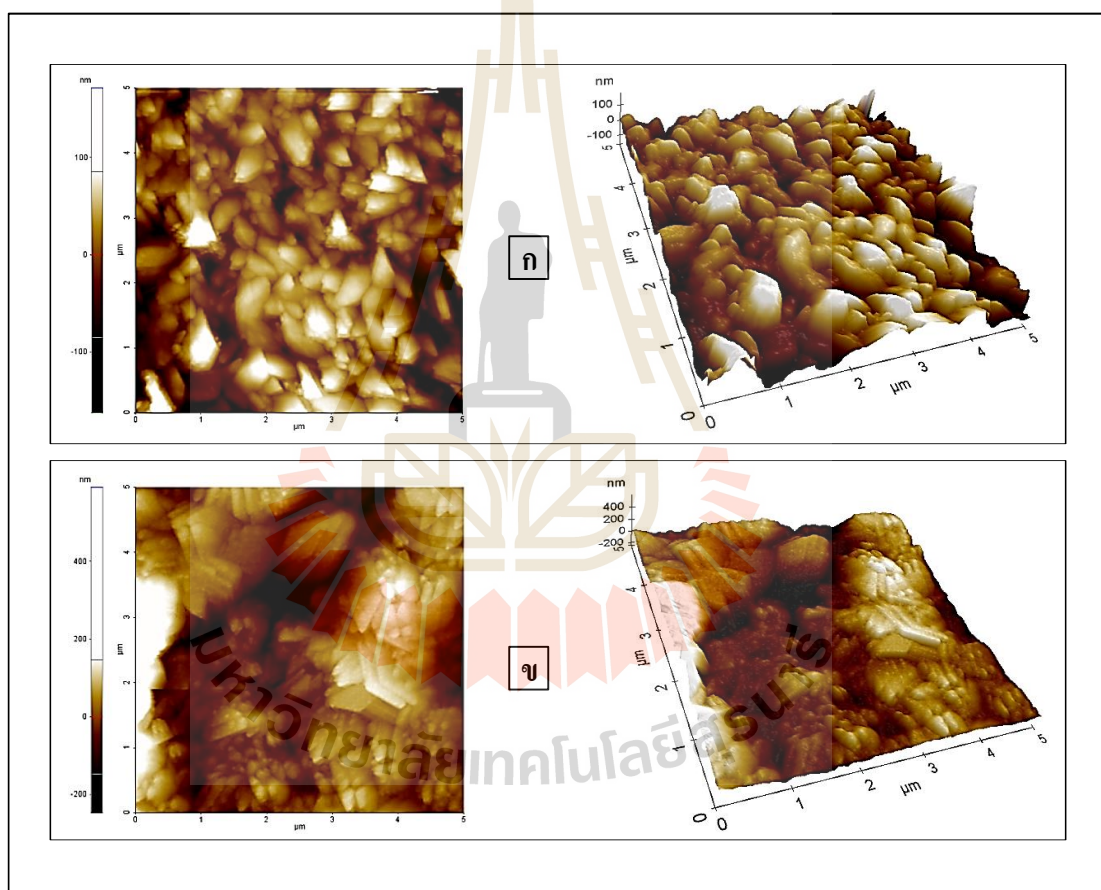


รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ที่แอนโนไดซ์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 5 โวลต์ ง) 5 นาที จ) 10 นาที และ ฉ) 30 นาที หลังอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสและซิงค์ออกไซด์ที่แอนโนไดซ์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 10 โวลต์ ช) 5 นาที ช) 10 นาที และ ฉ) 30 นาที หลังอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

ในภายหลังได้ทำการทบทวนวรรณกรรม พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ของซิงค์ ในแอมโมเนียมซัลเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) 0.2 โมลาร์ ผสมกับแอมโมเนียมคลอไรด์ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 0.2 โมลาร์ โดยจ่ายความต่างศักย์ 1 โวลต์ เป็นเวลา 5 และ 20 นาที ได้ลักษณะสัณฐานเป็น nanosheets และ sunflower structures ตามลำดับ เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ทั้งสองแบบไปอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้อากาศที่มีก๊าซอาร์กอน พบว่า ลักษณะทางโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ และสัณฐานวิทยายังคงเดิม แต่พื้นผิวมีความเรียบขึ้นเมื่อวิเคราะห์ด้วย TEM (Zhao, Wang et al., 2011) และสำหรับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากการตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation technique) แล้วทำการอบที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า ซิงค์ออกไซด์มีความบริสุทธิ์มากขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากช่วยกำจัดคาร์บอนที่อยู่ในตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งยังช่วยระเหยน้ำออกจากอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ด้วย แต่อย่างไรก็ตามควรมีความระมัดระวังเรื่องการใช้อุณหภูมิในการอบเพื่อไม่ให้เกิดการหลอมละลายของ ซิงค์ออกไซด์โดยที่ ซิงค์ออกไซด์มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1,975 องศาเซลเซียส (Goswami and Sharma., 2010) แต่อย่างไรก็ตาม ในการนำซิงค์ออกไซด์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีไอดี จะใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ผ่านการอบหลังจากสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันแล้ว

#### 4.2.2 วิเคราะห์ความขรุขระของซิงค์ออกไซด์ด้วย AFM

จากการศึกษาความขรุขระของตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ที่แอนโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์ 3 โวลต์ เป็นเวลา 30 นาที และ 60 นาที ด้วยเครื่อง AFM พบว่า มีความขรุขระ ( $R_a$ ) เฉลี่ยอยู่ที่ 48.203 นาโนเมตร และ 58.745 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.7 จากการคาดการณ์เมื่อใช้เวลาในการแอนโนไดซ์นานขึ้น ขนาดผลึกที่เหล็ยมนมเป็ยกปุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีความหนาของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวของซิงค์ออกไซด์มีความหยาบหรือมีพื้นผิวขรุขระมากขึ้นด้วย (ความขรุขระของผิวฟิล์มจะแปรผันตรงกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ (เอกรัตน์ วงษ์แก้ว, 2557))



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย AFM ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน  $\text{NH}_4\text{F}$  0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง และความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา ก) 30 นาที และ ข) 60 นาที

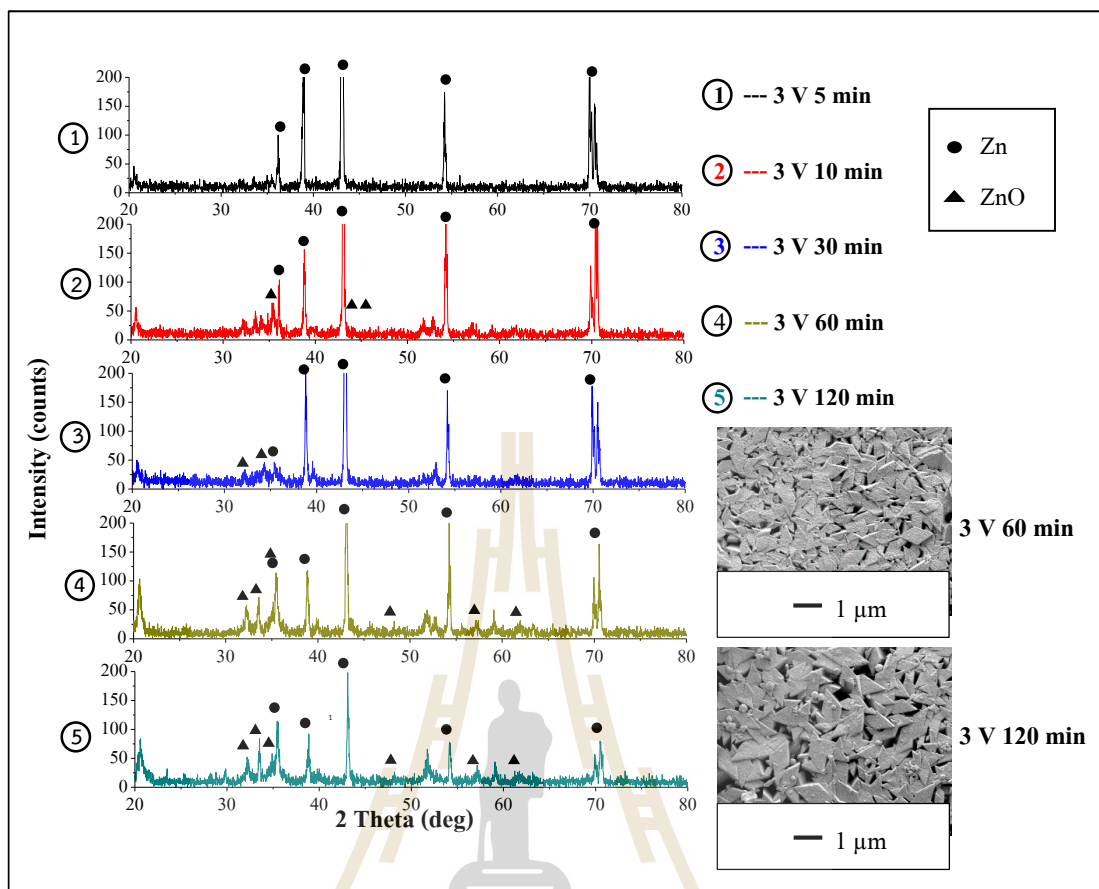
ตารางที่ 4.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สภาวะการแอโนไดซ์ต่างๆ

รูปที่	สภาวะการแอโนไดซ์			ขนาด (นาโนเมตร)	ลักษณะสัณฐานวิทยา
	สารละลาย อิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ระยะเวลา (นาที)		
4.2-ก	NH <sub>4</sub> F 0.2 โมลาร์	1	5	100 - 200	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ขนาดเล็ก
4.2-ข		1	10	500 - 600	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ขนาดเล็กที่หลอมติดกัน
4.2-ค		1	30	300 - 400	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ขนาดเล็กที่หลอมติดกัน
4.2-ง		3	5	< 100	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ขนาดเล็ก
4.2-จ		3	10	300 - 400	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ หลอมติดกัน
4.2-ฉ		3	30	200 - 700	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ ชัดเจน สมบูรณ์
4.2-ช		5	5	200 - 300	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ หลอมติดกัน
4.2-ฌ		5	10	200 - 500	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ ชัดเจน สมบูรณ์
4.2-ฉ		5	30	300 - 500	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ หลอมติดกัน
4.2-ญ		10	5	-	รอยแยกที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์
4.2-ฎ		10	10	-	รอยแยกที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์
4.2-ฏ		10	30	-	รอยแยกที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์
4.3-4.4		ล้างด้วยน้ำ DI ในเครื่องอัลตราโซนิกหลังการแอโนไดซ์			
4.5	อบด้วยอุณหภูมิ 70 °C และ 250 °C หลังการแอโนไดซ์				ลักษณะไม่เปลี่ยนแปลงจาก เดิมที่ไม่ได้อบ

จากข้อมูลข้างต้นสามารถสรุปลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการแอนโนไดซ์ที่สภาวะที่แตกต่างกันได้ดังตารางที่ 4.1 และจากการพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สภาวะการแอนโนไดซ์ที่ต่างกันจะเห็นได้ว่าเมื่อจ่ายความต่างศักย์ที่ 3 โวลต์ แอนโนไดม์ที่ลักษณะสัณฐานวิทยาจะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ชัดเจนขึ้นเรื่อยๆ เมื่อใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้น จึงเลือกสภาวะการแอนโนไดซ์ที่ 3 โวลต์เท่ากัน ที่ระยะเวลาการแอนโนไดซ์ 5 นาที 10 นาที และ 30 นาที ไปทำการวิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD ต่อ และนอกจากนั้นจะเห็นได้ว่าการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงขึ้นนั้นจะทำให้ขนาดของทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย จึงเลือกสภาวะการแอนโนไดซ์ที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ระยะเวลา 30 นาทีเท่ากัน ไปศึกษาด้วย XRD เช่นกัน

#### 4.2.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD

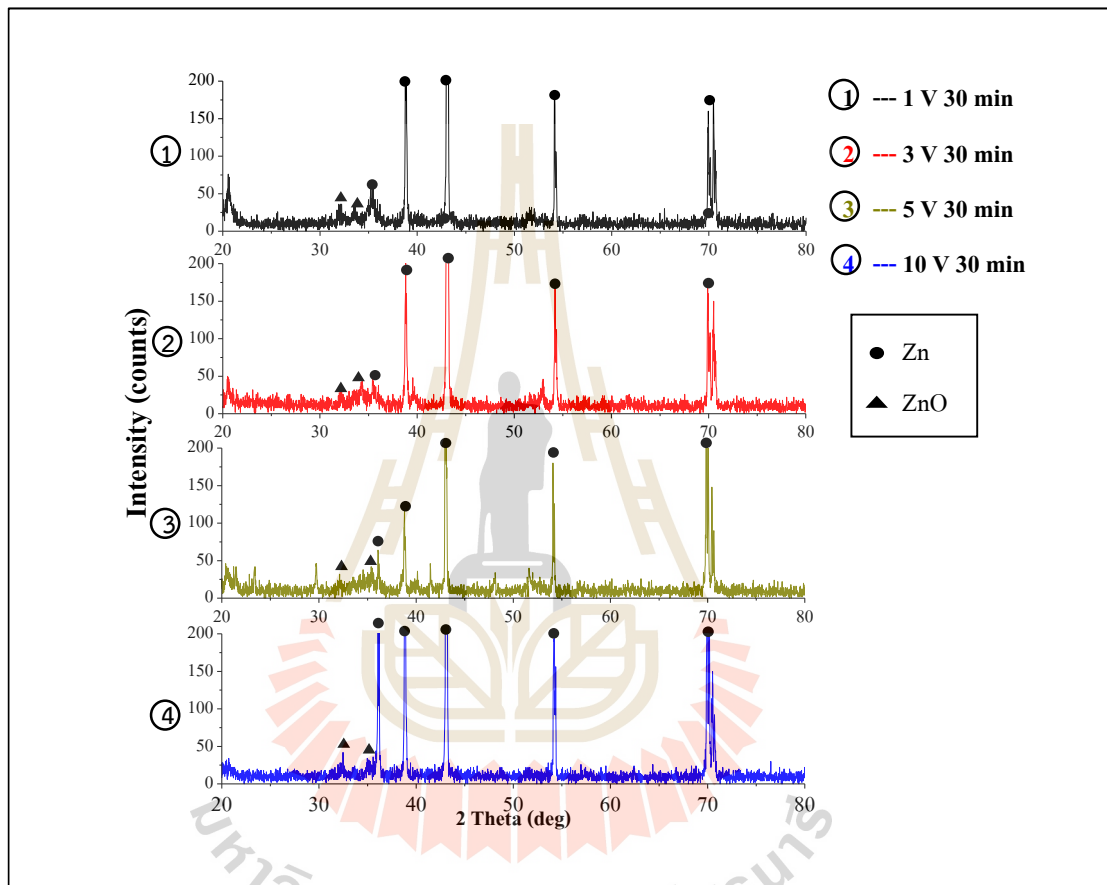
จากการเลือกสภาวะการแอนโนไดซ์มาวิเคราะห์ด้วย XRD เพื่อตรวจสอบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นของซิงค์ออกไซด์ พบว่า เมื่อทำการแอนโนไดซ์แผ่นซิงค์โดยใช้ความต่างศักย์คงที่เท่ากันคือ 3 โวลต์ แต่ระยะเวลาต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที จากข้อมูล XRD จะพบเพียงรูปแบบของซิงค์ที่เป็น hexagonal phase ตามข้อมูล JCPDS card (No. 01-1238,  $a = 2.6591$  nm,  $c = 4.9353$  nm) จะปรากฏที่พีค  $2\theta = 36.496^\circ$   $39.134^\circ$   $43.473^\circ$   $54.582^\circ$   $70.785^\circ$  สอดคล้องกับ (002) (100) (101) (102) (110) ตามลำดับ เมื่อใช้เวลาในการแอนโนไดซ์น้อยๆ (ที่ 5 นาที) จะพบพีคของซิงค์สูง แต่เมื่อใช้เวลาในการแอนโนไดซ์มากขึ้น คือ 10 นาที และ 30 นาที พีคของซิงค์จะค่อยๆ ลดลง และเริ่มเห็นพีคของซิงค์ออกไซด์ที่ระยะเวลา 10 นาที จากการคาดคะเนว่าการใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นจะทำให้เห็นพีคของซิงค์ออกไซด์ที่ชัดเจนขึ้นนั้น จึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์ คือ 60 นาที และ 120 นาที พบว่า พีคของซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น ตามข้อมูล JCPDS card (No. 36-1451,  $a = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm) จะปรากฏที่พีค  $2\theta = 31.7^\circ$   $34.4^\circ$   $36.3^\circ$   $47.5^\circ$   $56.6^\circ$   $62.3^\circ$   $66.5^\circ$   $67.9^\circ$   $69.1^\circ$  สอดคล้องกับ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ (Lupan et al., 2008, Chen et al., 2011) ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่ระยะเวลาสั้นๆ จะพบพีคของซิงค์ออกไซด์ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยามีน้อยมาก



รูปที่ 4.8 XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์ใน  $\text{NH}_4\text{F}$  0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาที



และเมื่อทำการแอนโนไดซ์โดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ เป็นเวลา 30 นาที เท่ากัน พบว่า ที่ความต่างศักย์ต่างๆ จะพบพีคของซิงค์ออกไซด์ที่มีความสูงใกล้เคียงกัน และพบพีคของซิงค์สูงขึ้นเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงขึ้น แสดง XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.9

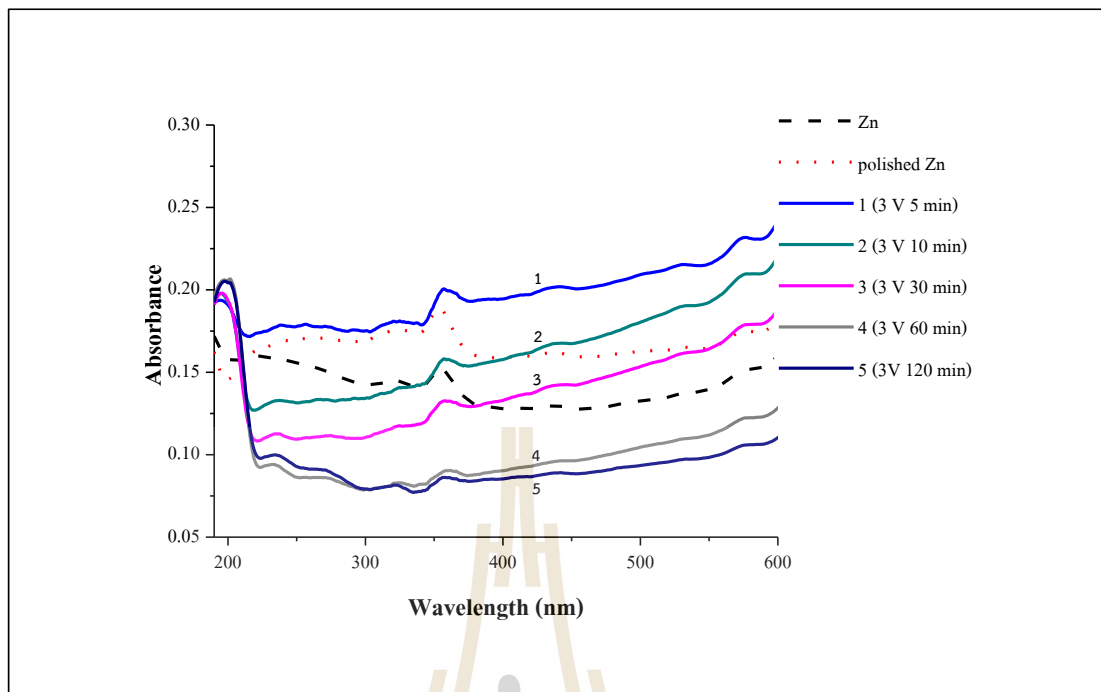


รูปที่ 4.9 XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน  $\text{NH}_4\text{F}$  0.2 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ที่ระยะเวลาเท่ากัน คือ 30 นาที

ข้อมูล XRD ข้างต้นแสดงให้เห็นว่า การจ่ายศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น และการใช้ระยะเวลาที่นานขึ้นจะทำให้เกิดซิงค์ออกไซด์มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากภาพถ่าย FESEM จะเห็นได้ว่าเมื่อจ่ายความต่างศักย์ที่สูงขึ้น คือมากกว่า 3 โวลต์ ทำให้ลักษณะพื้นฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์เริ่มเปลี่ยนไปไม่เป็นรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน จึงไม่ทำการศึกษาต่อในสภาวะการแอโนไดซ์ที่จ่ายความต่างศักย์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์

#### 4.2.4 วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

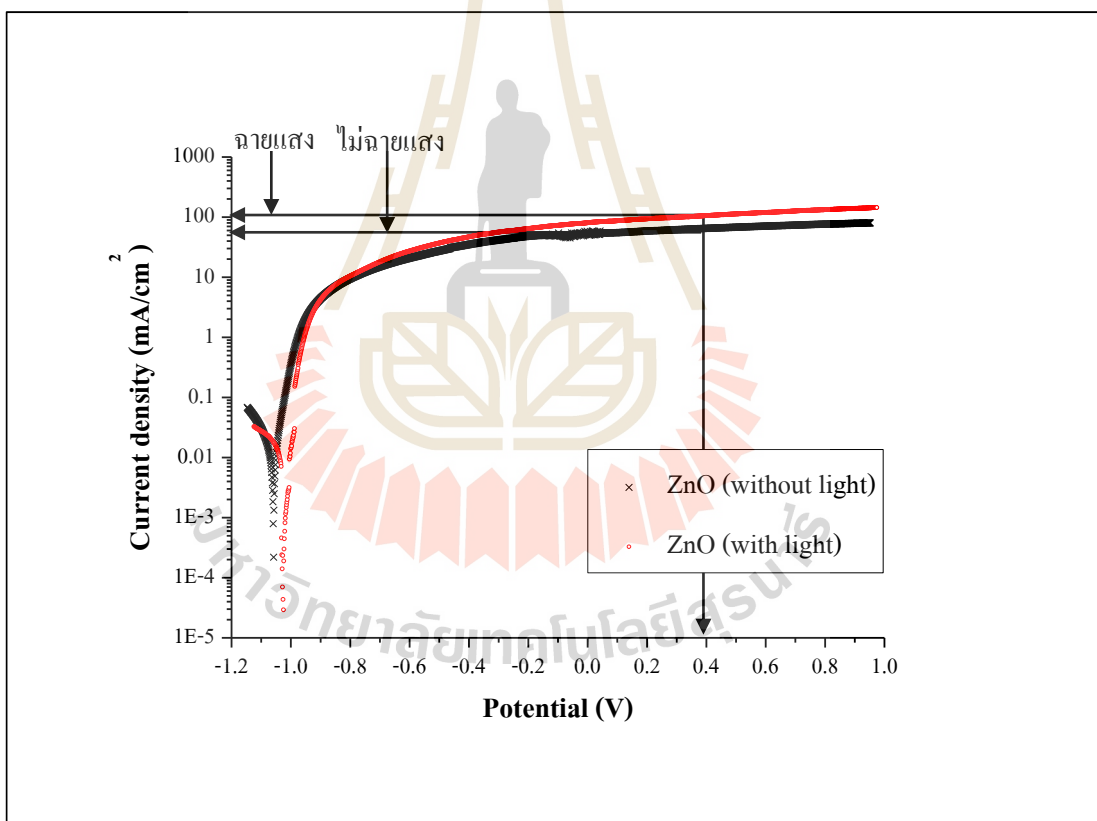
จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer โดยได้ทำการวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่เป็นฐานรองรับ นั่นคือ ซิงค์และซิงค์ที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย และอีกกลุ่มตัวอย่างคือวัสดุซิงค์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ที่ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน แต่แตกต่างกันที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอโนไดซ์ นั่นคือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาที จากรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่า แผ่นซิงค์ที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทรายจะดูดกลืนแสงทั้งช่วงยูวี (UV) และวิสิเบิล (Visible) และการดูดกลืนแสงมากกว่าแผ่นซิงค์ที่ไม่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย และการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อผ่านการแอโนไดซ์ที่ระยะเวลามากขึ้น ซึ่งการใช้ระยะเวลาในการแอโนไดซ์นาน ทำให้ผลึกสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดใหญ่กว่าการใช้ระยะเวลาสั้น จึงเกิดการสะท้อนแสงได้มากกว่าผลึกสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนขนาดเล็ก เป็นผลทำให้การดูดกลืนแสงน้อยกว่าการแอโนไดซ์โดยใช้ระยะเวลาสั้นๆ และเนื่องจากการแอโนไดซ์ที่ระยะเวลา 120 นาที นั้นทำให้แผ่นซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีลักษณะของการถูกกัดกร่อนและขาด ทำให้แผ่นซิงค์มีขนาดเล็กลงจากเดิม ซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาบนแผ่นซิงค์ออกไซด์ที่จะนำไปใช้งานต่อไป จึงไม่นำไปทำการศึกษาต่อสำหรับสภาวะนี้



รูปที่ 4.10 UV-VIS ของซิงค์ที่ผ่านการขัด และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ที่เวลาต่างกัน

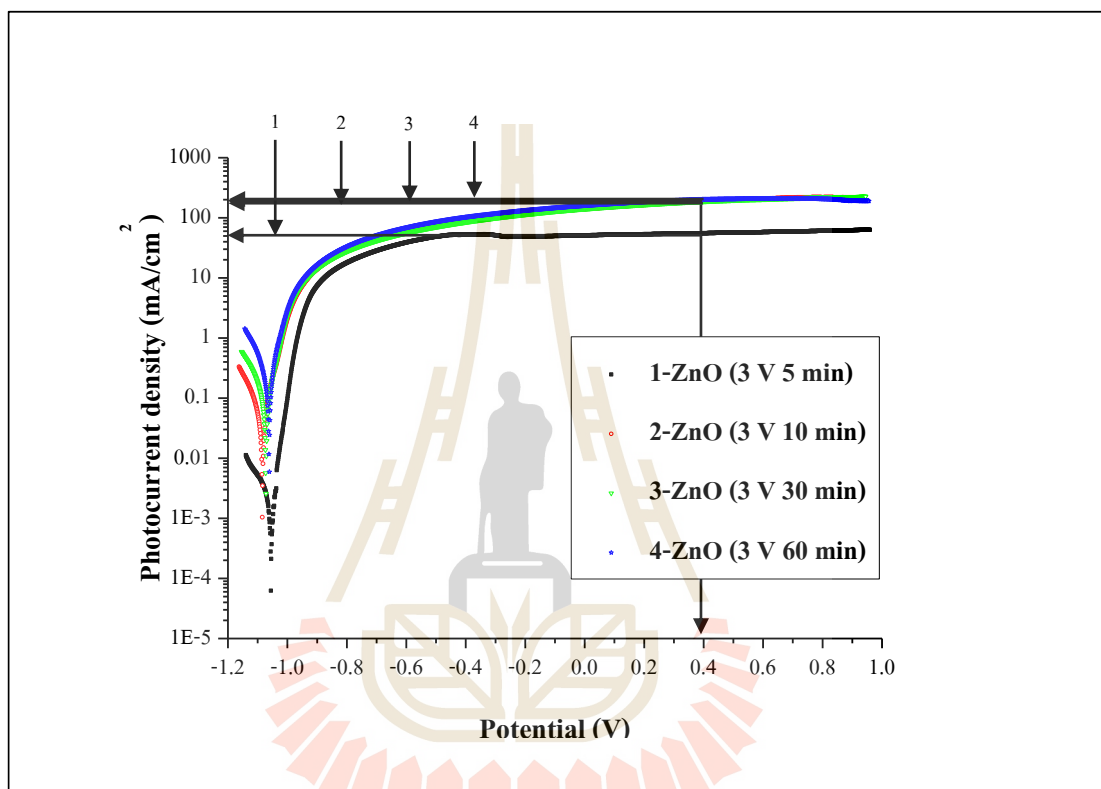
#### 4.2.5 วิเคราะห์อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Photocurrent density) ของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Potentiostat

จากการวิเคราะห์ Photocurrent density เพื่อวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการฉายแสงผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat, Metrohm Autolab) โดยวิเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดซ์โดยเปรียบเทียบการฉายแสงและไม่ฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า Photocurrent density ที่ความต่างศักย์ 0.4 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการฉายแสงเท่ากับ 105.976 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ฉายแสงเท่ากับ 65.074 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่าการฉายแสงให้ Photocurrent density ที่สูงกว่าการไม่ฉายแสง แสดงดังรูปที่ 4.11



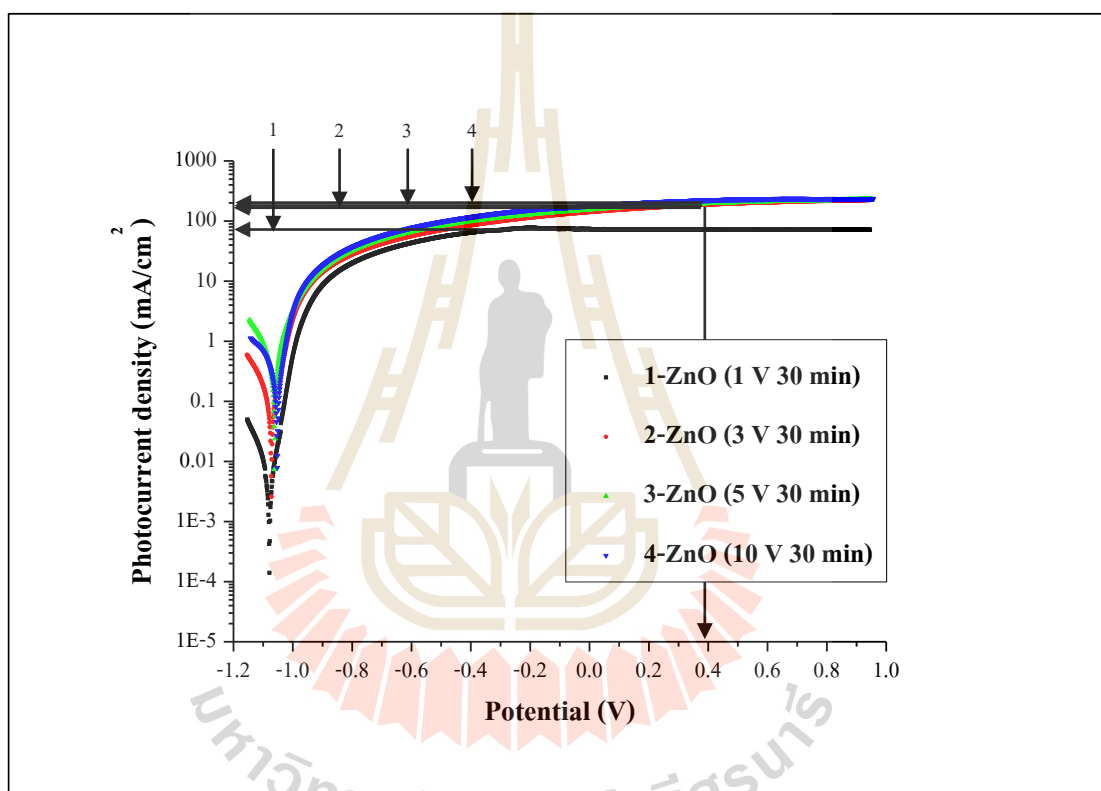
รูปที่ 4.11 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ จำยความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที เปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการฉายแสง และไม่ผ่านการฉายแสง

และเมื่อทำการศึกษาผลของระยะเวลา โดยจ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน ที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์แตกต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที พบว่าการใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นทำให้เกิดอิเล็กตรอนมากขึ้น ซึ่ง Photocurrent density เท่ากับ 55.481 188.951 189.535 และ 201.333 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.12



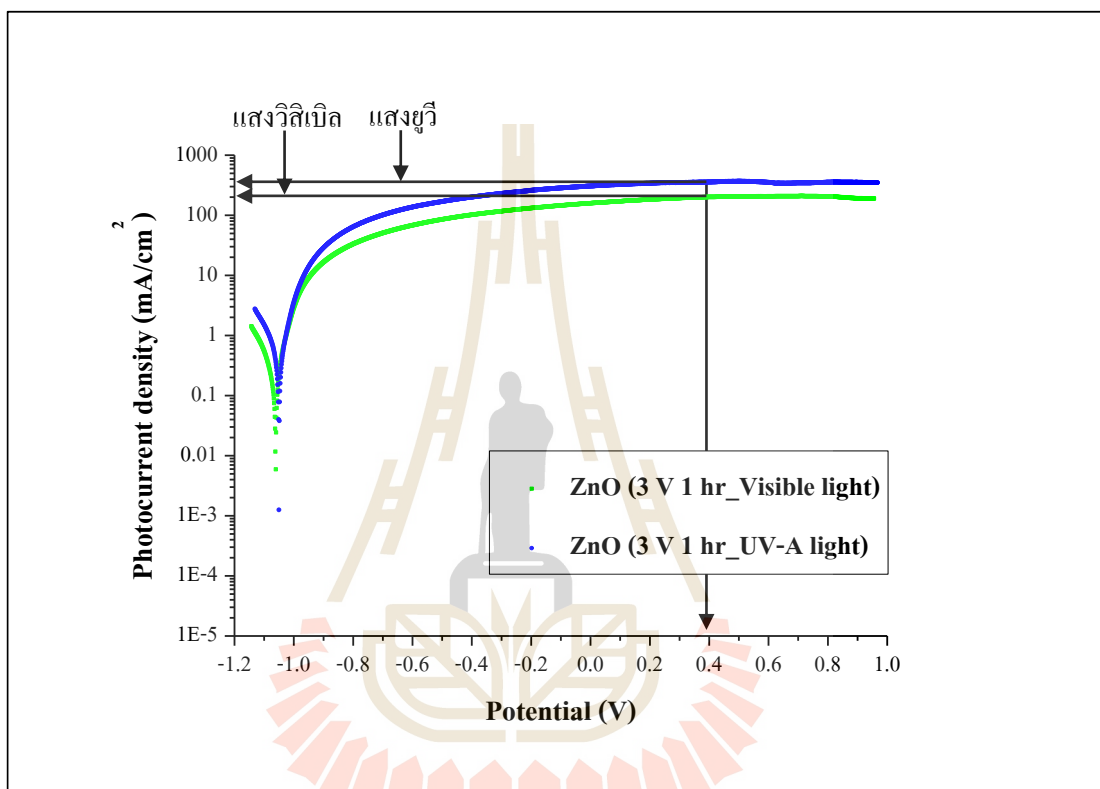
รูปที่ 4.12 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์จ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน ที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์แตกต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที และ 60 นาที

จากการคาดการณ์ว่าการแอโนไดซ์โดยใช้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นที่ระยะเวลาเท่ากันนั้น จะทำให้ อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จึงได้ทำการวัด Photocurrent density ในสภาวะการแอโนไดซ์ที่จ่ายความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ระยะเวลา 30 นาทีเท่ากันด้วย และพบว่าผลการทดลองที่เกิดขึ้นเป็นไปตามการคาดการณ์ Photocurrent density เท่ากับ 71.564 189.535 198.019 และ 223.185 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอโนไดซ์จ่ายความต่างศักย์คงที่ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอโนไดซ์เท่ากัน คือ 30 นาที

และจากการศึกษาผลของชนิดของแหล่งกำเนิดแสง โดยทำการเปรียบเทียบ แหล่งกำเนิดแสงที่ฉายไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แหล่งกำเนิดแสงยูวี และแหล่งกำเนิดแสงวิสิเบิล พบว่า แผ่นซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นตอบสนองต่อแสงยูวีได้ดีกว่าวิสิเบิล Photocurrent density เท่ากับ 357.049 และ 201.333 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ ง่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที โดยเปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการ ฉายแสงจากแหล่งกำเนิดแสงยูวี และ ZnO ที่ผ่านการฉายแสงจากแหล่งกำเนิดแสงวิสิเบิล

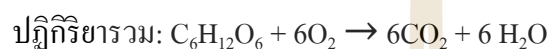
จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโดซ์โดยจ่าย ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที จะถูกเลือกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการ วิเคราะห์หาซีโอดีในน้ำเสียต่อไป เนื่องจากมีลักษณะพื้นฐานวิทยารูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ ชัดเจน สมมาตรที่สามารถวิเคราะห์ได้จาก FESEM มีพิกที่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกหรือเฟส เป็นซิงค์ออกไซด์ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จาก XRD สามารถตอบสนองได้ทั้งแหล่งกำเนิดแสงยูวี และวิสิเบิล และท้ายที่สุดมี Photocurrent density มากที่สุดด้วย ซึ่ง Photocurrent density จะเป็น ปัจจัยสำคัญที่ถูกนำมาพิจารณาในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ไปใช้ในการวัดซีโอดี เนื่องจากการวัด Photocurrent density เป็นการวัดวัดปริมาณ  $e^-$  ที่เกิดขึ้นจากการฉายแสงไปยัง ตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีพลังงานที่มากกว่าแถบช่องว่างพลังงานทำให้เกิด  $e^-/h^+$  และ  $h^+$  ที่ได้จะทำ ปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^\bullet$ ) ดังสมการที่ (2.20) ที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ จึงสามารถประมาณการการเกิด  $OH^\bullet$  ซึ่งในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ ให้ photocurrent density สูง จะอนุมานได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นจะทำให้เกิด  $OH^\bullet$  ได้สูงเช่นกัน

#### 4.3 ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี ( $COD_{PEC}$ ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโดซ์เซชัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

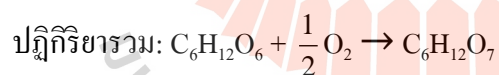
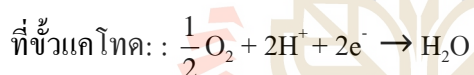
หลักการของการหาค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส คือ เมื่อทำการ จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลการวัดในรูปของ กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการวัดอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยารีดอกซ์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งการ ออกซิไดซ์สารอินทรีย์สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.29) เมื่อทำการวัดกระแสไฟฟ้าช่วงระยะเวลา หนึ่งๆ จะพบว่า  $I_{blank}$  จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนเข้าสู่สภาวะสมดุลหรือเสถียรภาพ และ  $I_{total}$  จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ และจะค่อยๆ ลดลงจนถึงระดับเดียวกับ  $I_{blank}$  เมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์จนหมด โดยที่  $I_{blank}$  คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของ น้ำที่ไม่มีสารอินทรีย์  $I_{total}$  คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่มีสารอินทรีย์ โดยมี กลไกปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการออกซิไดซ์ของสารอินทรีย์ในทางทฤษฎี (Yamamoto et al., 2010, ขนิษฐา หมูโสภิญ, 2554 และ Rapoport, Kedzierski et al., 2012) ดังนี้



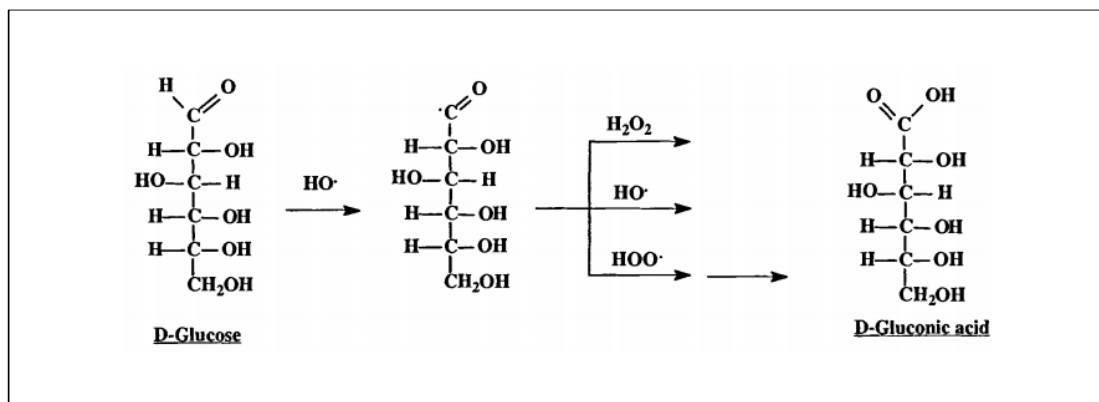
กลไกปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการออกซิไดซ์ของกลูโคสในกรณีที่เกิดการออกซิไดซ์ได้อย่างสมบูรณ์จะได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังนี้



การออกซิไดซ์ของกลูโคสในกรณีที่เกิดการออกซิไดซ์ได้ไม่สมบูรณ์จะได้กรดกลูโคนิก ดังนี้



สารอินทรีย์จะถูกออกซิไดซ์โดยไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}\cdot$ ) ที่ได้จากกลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสที่เกิดจากการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ในสมการที่ (2.18) ถึง (2.20) โดยเส้นทางการเปลี่ยนรูปของสารเกิดขึ้นโดยไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}\cdot$ ) จะเข้าทำปฏิกิริยากับกลูโคสและตัดอะตอมของไฮโดรเจน (H) ออกจากหมู่เอซิล (acyl group) ของกลูโคสแล้วเปลี่ยนรูปเป็นเอซิลเรดิคัล (acyl radical) จากนั้นจะทำปฏิกิริยากับเรดิคัลต่อไปได้เป็นกรดกลูโคนิก (D-Gluconic acid) ดังรูป 4.15

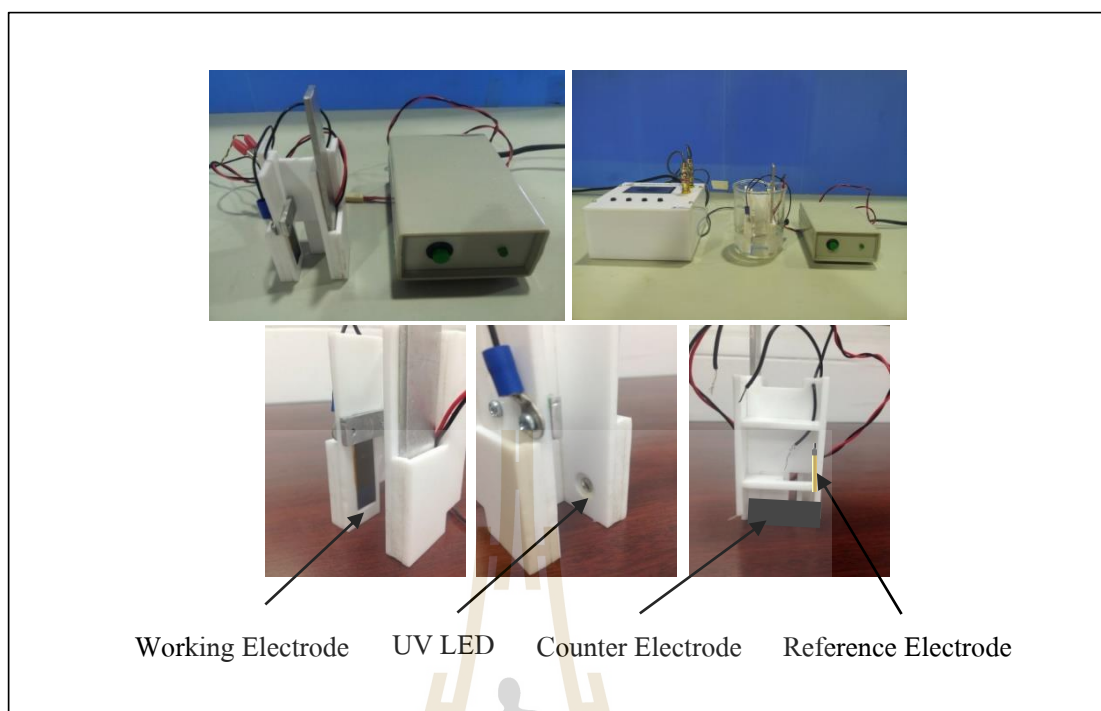


รูปที่ 4.15 เส้นทางการเปลี่ยนรูปของกลูโคสเป็นกรดกลูโคนิก (Lee, 2002)

การเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีโอดีของ KHP จะเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับ กลูโคสกล่าวคือ โพลีเอทิลีนไฮโดรเจนพลาตจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์และได้ผลิตภัณฑ์คือ โพลีเอทิลีนออกไซด์ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์จะได้ดังสมการ (2.17) และในการหาค่าซีโอดีของสารซีโอดีทางทฤษฎีจะอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday' law) มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ ดังสมการ (2.30) ถึง (2.33) และทำการทดลองชุดที่ 1 ตามหัวข้อ 4.3.1

#### 4.3.1 ชุดการทดลองที่ 1

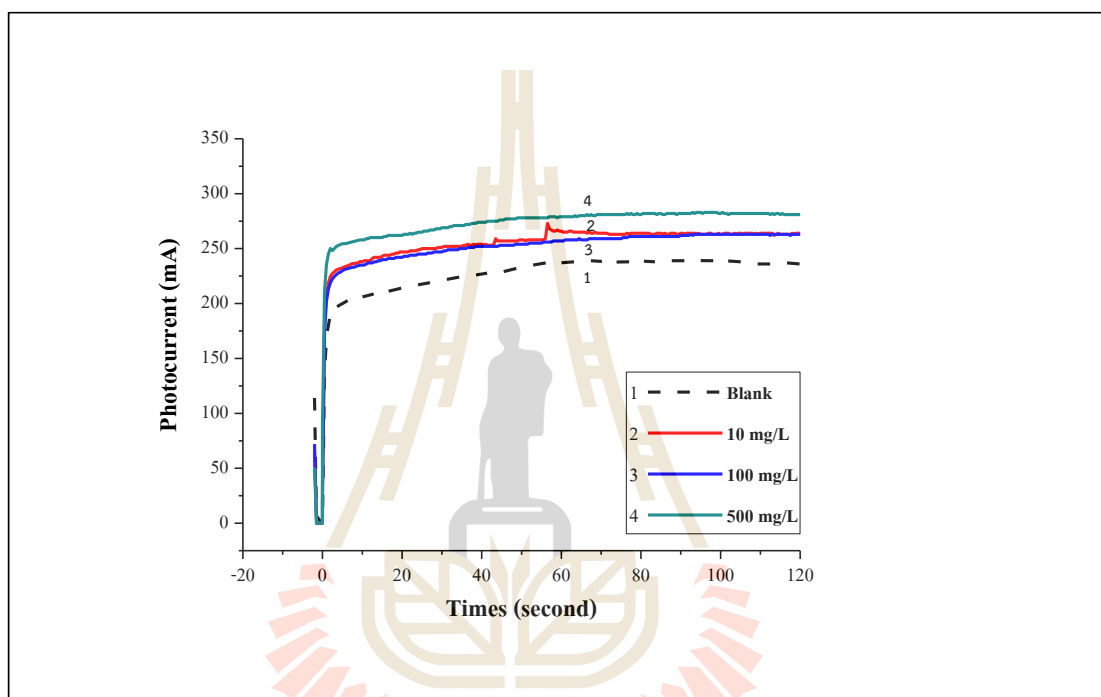
ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้โพรบวัดทำจากเทฟลอน (Teflon) ที่ประกอบไปด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้ว โดยนำตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชันมาต่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ใช้แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) จุ่มลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งใช้เป็นถังปฏิกรณ์สำหรับใส่น้ำตัวอย่างได้ในช่วง 50-60 มิลลิลิตร ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการจ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องมือที่ประกอบขึ้น ดังรูปที่ 4.16 เมื่อมีการให้พลังงานจากแสงยูวี (UV) แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจนเกิดเป็นเรดิคอลที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ และมีการจ่ายความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยในขณะที่ฉายแสง จะช่วยทำให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์เป็นไปอย่างสมบูรณ์มากขึ้น



รูปที่ 4.16 ชุดการทดลองการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส



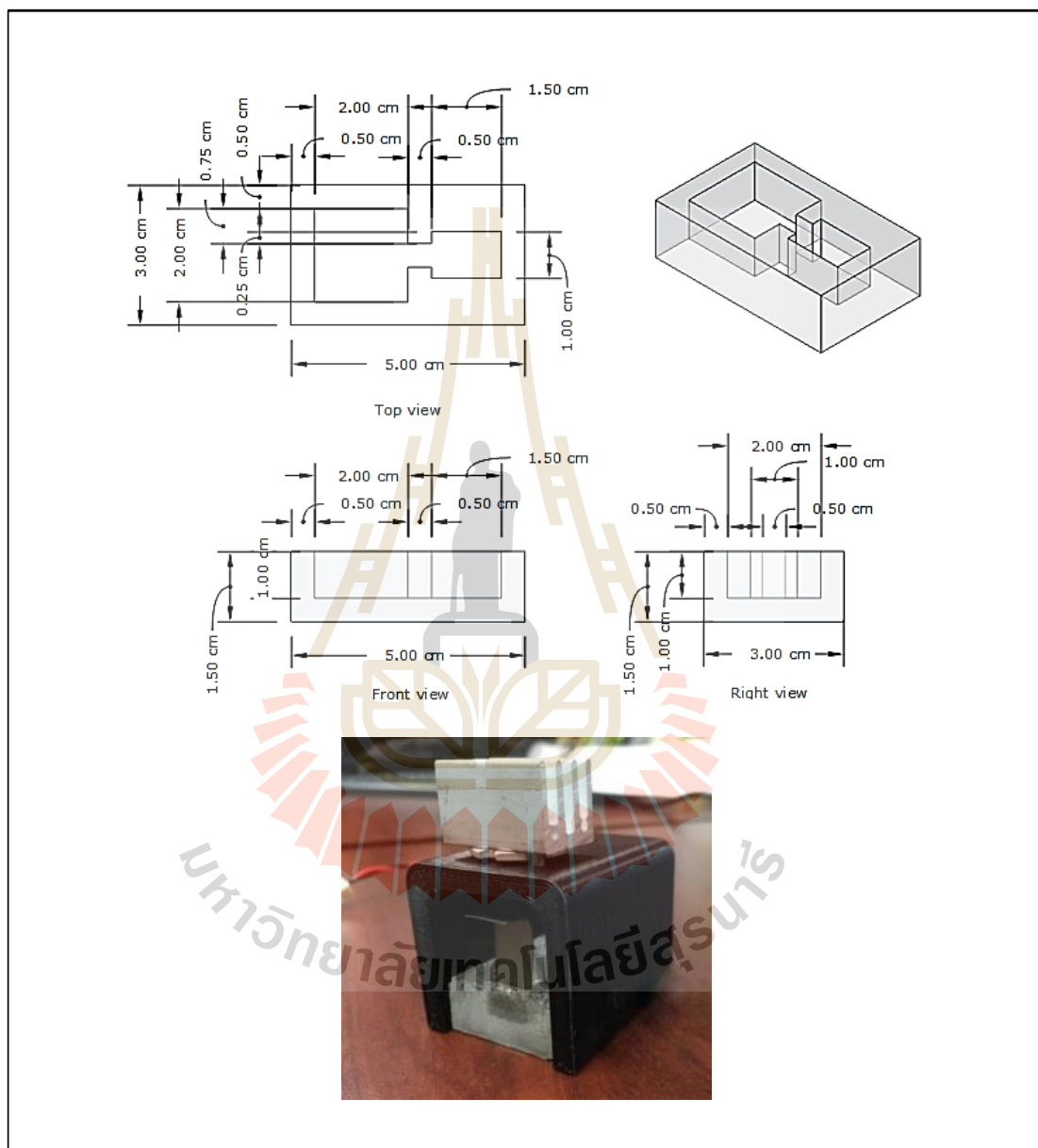
การทดลองได้ทำการวัดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) ที่ความเข้มข้น 10, 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ละความเข้มข้นของซีโอดี กลูโคสจะถูกผสมเข้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ โซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0.1 โมลาร์ ใช้น้ำตัวอย่างปริมาณ 50 มิลลิตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นซีโอดี 10 มิลลิกรัมต่อลิตร 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากการทดลองพบว่า ซีโอดีที่มีความเข้มข้น 10 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตรมีการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร จึงเห็นความแตกต่างของกระแสที่เกิดขึ้นจากการวัดซีโอดี ซึ่งความเข้มข้นของซีโอดีจะแปรผันตรงกับกระแสที่วัดได้ (Li, Qiu et al., 2013 and Heng, Zhang et al., 2016) นอกจากนี้ การทดลองยังพบว่า  $I_{ph(total)}$  ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกับ  $I_{ph(blank)}$  ในระยะเวลา 120 วินาที นั่นหมายถึงสารอินทรีย์ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้จนหมด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวอย่างมีผลต่อการทดลอง จึงจำเป็นต้องทำการลดปริมาณน้ำตัวอย่างในการวัดซีโอดีครั้งนี้อย่างยิ่ง จะทำการ

สร้างถังปฏิบัติการขึ้นใหม่เพื่อให้แก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ โดยมีลักษณะ ดังรูปที่ 4.18 และทำการทดลองในชุดที่ 2 ตามหัวข้อ 4.3.2

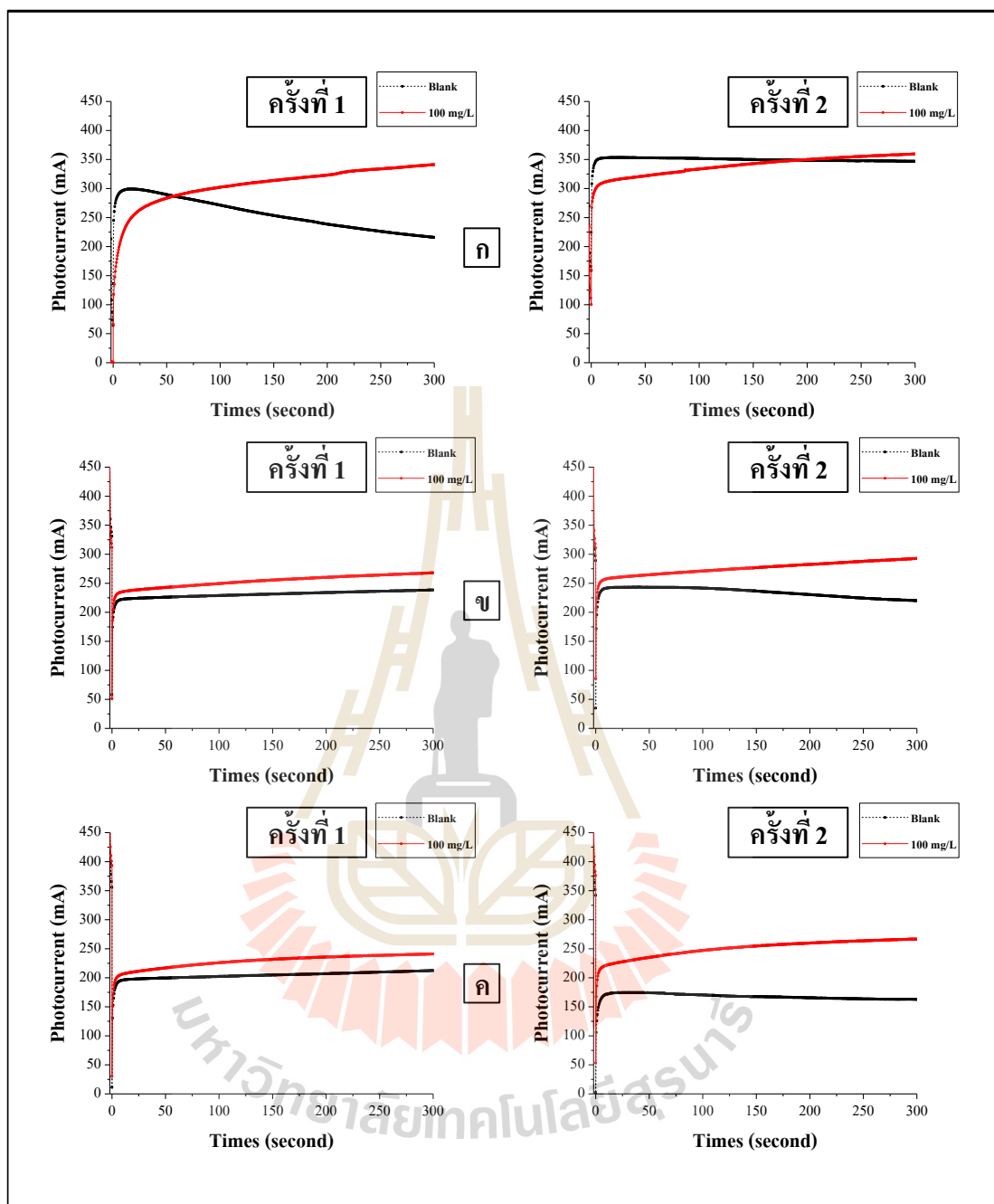


รูปที่ 4.18 ถังปฏิบัติการสำหรับวัดซีไอดี

#### 4.3.2 ชุดการทดลองที่ 2

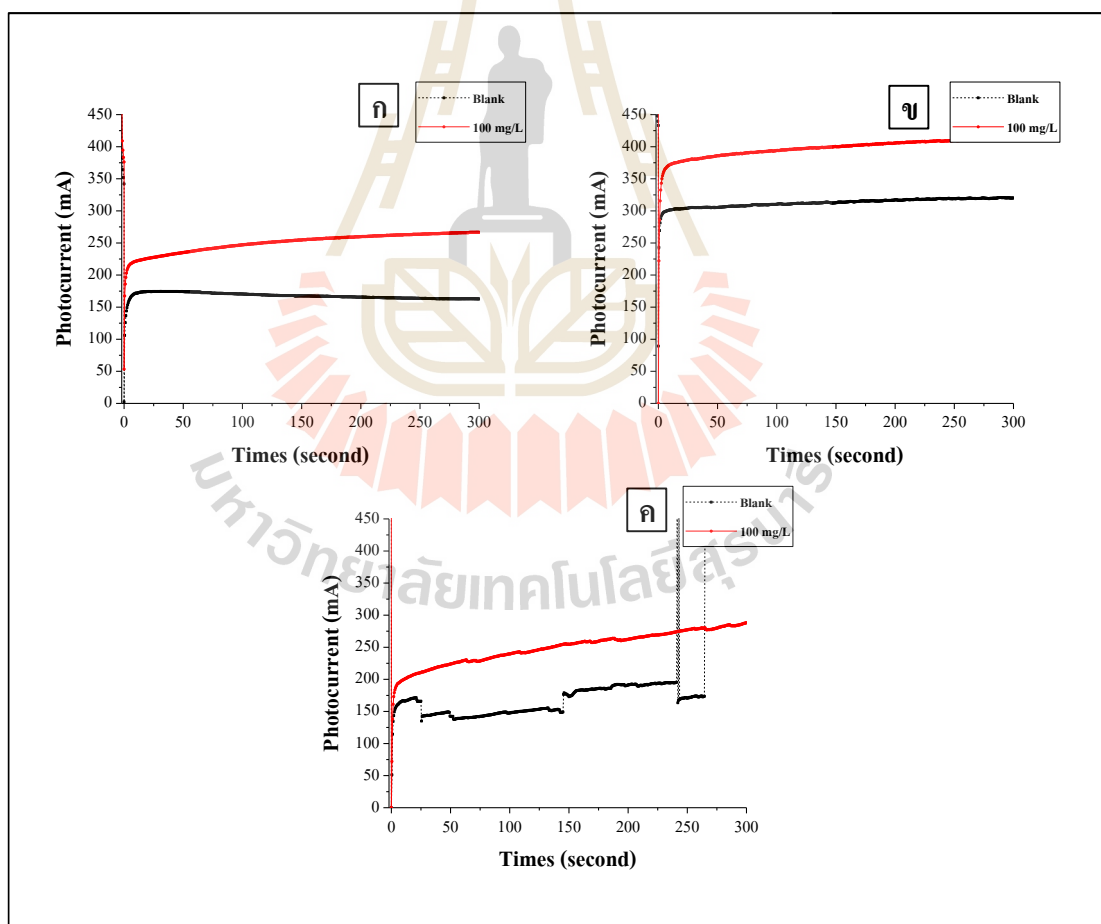
ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ลดปริมาณน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการจ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องมือที่ประกอบขึ้น ในการหาค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนั้น ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการวัดค่าซีโอดี ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

1) การแปรผันความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นต่างกัน คือ 0.1 โมลาร์ 0.5 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ พบว่า ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ กระแสไฟฟ้าจากการวัดแบบลงค์ลดลงเรื่อยๆ เมื่อระยะเวลาผ่านไป และกระแสที่วัดได้อยู่ในช่วง 300-350 มิลลิแอมแปร์ (mA) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ลดลง โดยที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และ 1.0 โมลาร์ กระแสที่วัดได้อยู่ในช่วง 200-250 มิลลิแอมแปร์ และ 150-200 มิลลิแอมแปร์ ตามลำดับ และเลือก ใช้ความเข้มข้นสารอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์ ในการทดลองต่อไปเนื่องจากให้การตอบสนองของกระแสสูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตามกระแสไฟฟ้าที่วัดซ้ำในแต่ละความเข้มข้นยังคงไม่ใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ก) 0.1 โมลาร์ ข) 0.5 โมลาร์ ค) 1.0 โมลาร์

และ 2) เมื่อทำการแปรผันความต่างศักย์ที่จ่าย คือ 0.5 โวลต์ 1 โวลต์ และ 1.5 โวลต์ ในการวัดซีไอของกลูโคสที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า การจ่ายความต่างศักย์ที่มากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้สูงขึ้น ดังรูปที่ ก และ ข แต่หากทำการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงเกินไปจนเกิดความเสียหายของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้กระแสที่ได้ไม่คงที่ สรุปได้ว่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า ณ จุดๆ นี้จะมีการลดลงของกระแสไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 4.20 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang, Wu et al., 2013 และเมื่อนำ  $Q_{net}$  ที่ได้ไปคำนวณหาความเข้มข้นของซีไอดี พบว่าการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์ ได้ค่าซีไอดีที่ใกล้เคียงกับค่าซีไอดีในทางทฤษฎีที่สุด ค่า  $COD_{PEC}$  เท่ากับ 183.7 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์  $COD_{PEC}$  เท่ากับ 203.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการทดลองลำดับถัดไปจึงเลือกจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์ ในการวัดค่าซีไอดี



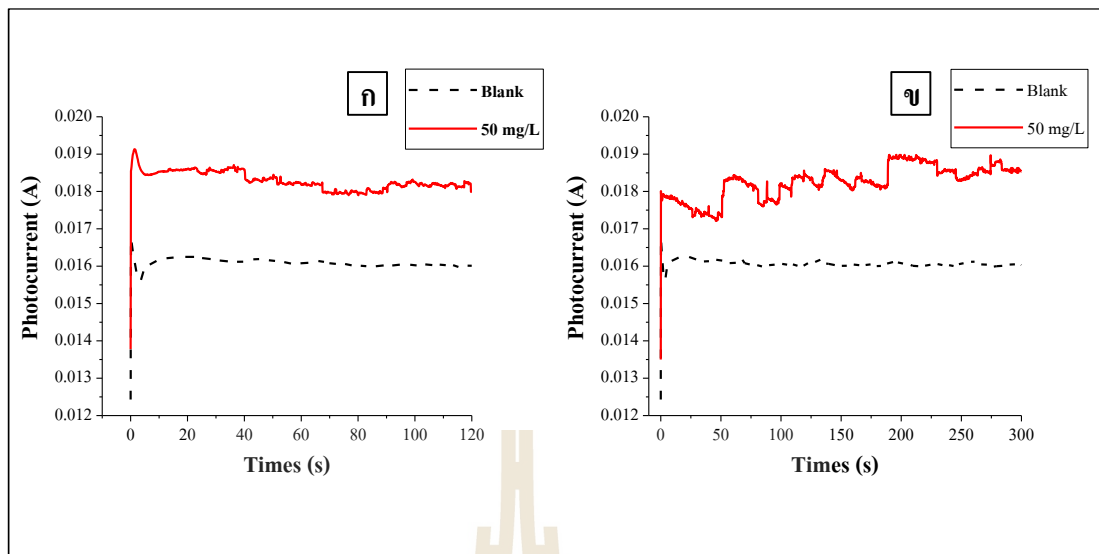
รูปที่ 4.20 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีไอดี จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.5 โวลต์ ข) 1 โวลต์ และ ค) 1.5 โวลต์



จากการทดลองในข้างต้น จะเห็นได้ว่า กระแสของการวัดค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นเดียวกันในแต่ละซ้ำที่ทำการตรวจวัดนั้นไม่มีค่าใกล้เคียงกัน และเพื่อตรวจสอบว่าผลจากการวัดที่ได้ไม่ได้เกิดจากการใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง จึงทดลองใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตทในการวัดค่ากระแสจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสแทน เป็นชุดการทดลองที่ 3 ตามหัวข้อ 4.3.3

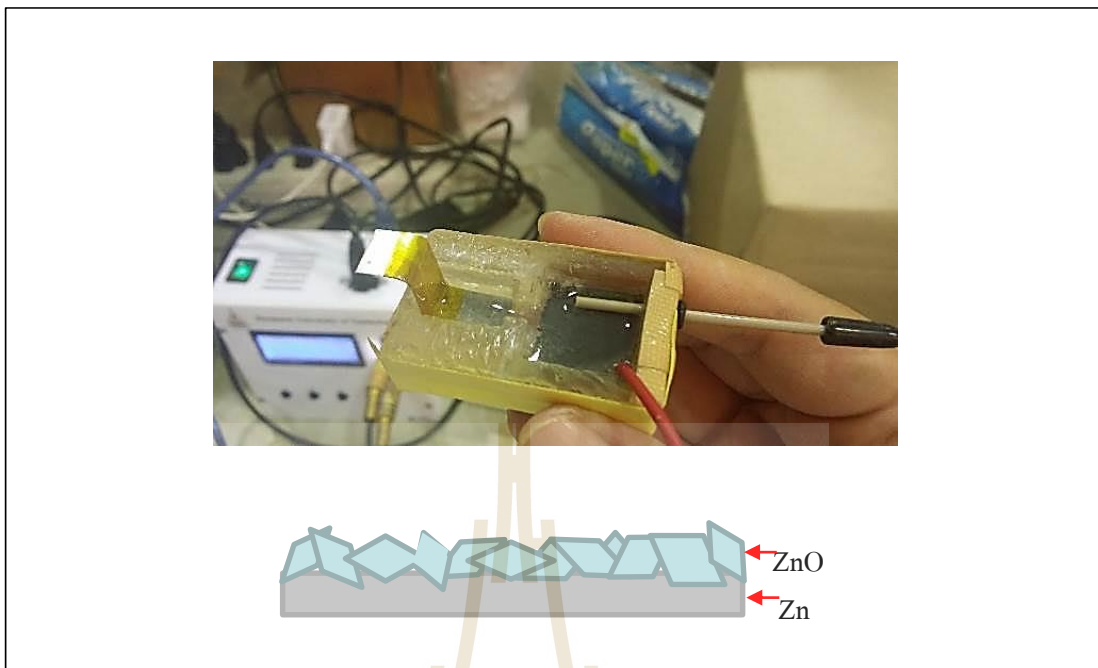
### 4.3.3 ชุดการทดลองที่ 3

ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการจ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท เมื่อทำการวัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ใช้ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดีเท่ากับ 2 นาที ผลของการวัดกระแสที่ได้เป็นดังรูปที่ 4.21-ก จากการทดลองจะเห็นว่า  $I_{\text{total}}$  ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกันกับ  $I_{\text{blank}}$  ในระยะเวลา 2 นาที นั้นหมายถึงสารอินทรีย์ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้ทั้งหมด และเมื่อทำการวัดความเข้มข้นของกลูโคสโดยใช้ระยะเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 5 นาที ก็ยังพบว่า  $I_{\text{total}}$  ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกันกับ  $I_{\text{blank}}$  นอกจากนั้นจะเห็นได้ว่า ชุดข้อมูลกระแสที่วัดได้มีค่าแกว่ง ไม่คงที่และมีแนวโน้มที่จะสูงเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อใช้ระยะเวลาในการวัดซีโอดีมากขึ้น เนื่องจากความไม่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน ดังรูปที่ 4.21-ข



รูปที่ 4.21 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส วัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ วัดเป็นระยะเวลา ก) 2 นาที ข) 5 นาที

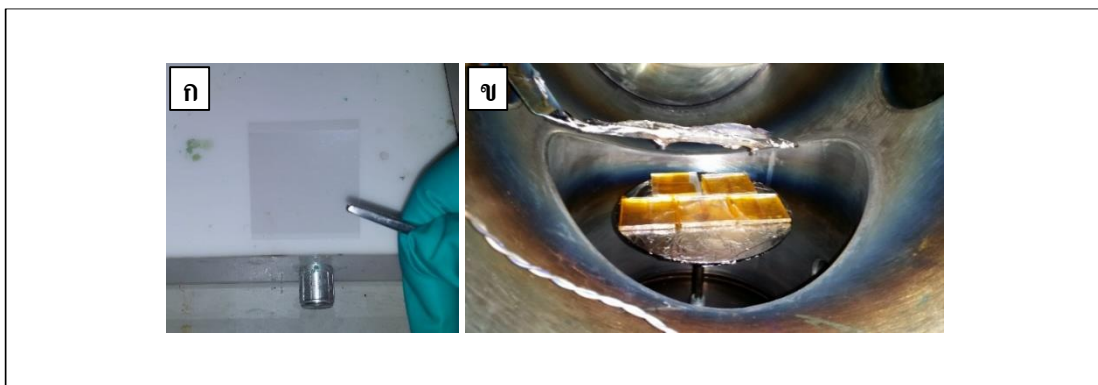
จากข้อมูลการวัดซีโอดีที่ผ่านมา พบว่า กระแสไฟฟ้าที่ทำการวัดด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสมีค่าไม่คงที่ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันนั้นมีการหลุดลอกปะปนกับน้ำเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.23 ซิงค์ออกไซด์จึงมีความไม่เสถียร ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบความแข็งแรงและคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่องอัลตราโซนิค และการทดสอบในการนำไปย่อยเมทิลีนบลู ดังภาคผนวก ข.5 จึงทำการเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการสเปคโตรริงแทน และทำการทดลองในชุดที่ 4 ตามหัวข้อ 4.6.1



รูปที่ 4.22 การหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีไอดี  
ด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

#### 4.4 สังกะสีออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนพลาสติก พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบ ด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO)

ก่อนที่จะทำการสังเคราะห์ตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนพลาสติก PET ขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.23-ก ซึ่งเป็นฐานรองรับ จะถูกนำไปล้างทำความสะอาดราบบไขมันและฝุ่นด้วยไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol; IPA) ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) เป่าด้วยก๊าซไนโตรเจน แล้วนำชิ้นงานไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที



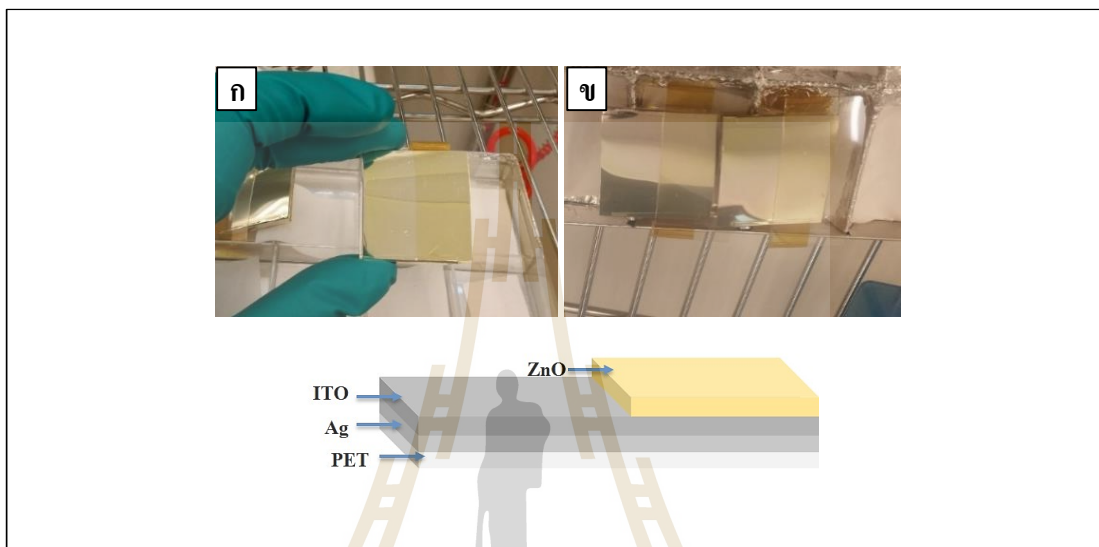
รูปที่ 4.23 ก) พลาสติก PET ข) เตรียมชิ้นงานใส่ห้องเคลือบสุญญากาศ

พลาสติก PET ซึ่งมีน้ำหนักเบา จะถูกนำไปติดบนกระจกเพื่อป้องกันการเคลื่อนที่เมื่อนำไปใส่ห้องเคลือบ ดังรูปที่ 4.23-ข ทำการลดความดันภายในห้องเคลือบจนมีสภาวะเป็นสุญญากาศ (ความดันประมาณ  $10^5 - 10^6$  ทอร์) แล้วทำการเติมด้วยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบที่ความดัน  $2.0 \times 10^{-2}$  ทอร์ ทำการสเป็คเตอร์เงิน (Ag) เป็นเวลา 3 นาที ก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออน (พลาสมา) ด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าพุ่งชนไปที่เป้าและสเป็คเตอร์เป้า เป็นผลให้อะตอมเป้าหลุดออกไปสู่ชิ้นงานแล้วก่อตัวเป็นฟิล์มบางของเงินบนพลาสติก PET จากนั้นเปลี่ยนเป้าสเป็คเตอร์จากเงินเป็นอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO) ลดความดันให้จนเป็นเป็นสุญญากาศ เติมด้วยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบที่ความดัน  $2.0 \times 10^{-2}$  ทอร์ แล้วทำการสเป็คเตอร์ ITO เป็นเวลา 5 นาที ลงบนพลาสติก PET ที่ถูกเคลือบด้วยเงิน ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าพื้นผิวของฐานรองรับจะมีความวาวลดลงเมื่อถูกเคลือบด้วย ITO จะได้ฐานรองรับที่มีการนำไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 4.24-ก และ 4.24-ข



รูปที่ 4.24 ฐานรองรับหลังทำการสเป็คเตอร์ด้วย ก) Ag ข) Ag และ ITO ตามลำดับ

เมื่อได้ฐานรองรับแล้วจึงทำการเปลี่ยนเป่าสปีเตอร์เป็นซิงค์ออกไซด์ ลดความดันและเติมก๊าซอาร์กอนเช่นเดียวกัน ซิงค์ออกไซด์จะถูกสปีเตอร์ลงไปที่ฐานรองรับ ที่ระยะเวลาแตกต่างกัน คือ 30 และ 120 นาที จะได้ซิงค์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.25-ก และ 4.25-ข จากนั้นนำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปทำการศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ดังหัวข้อ 4.5

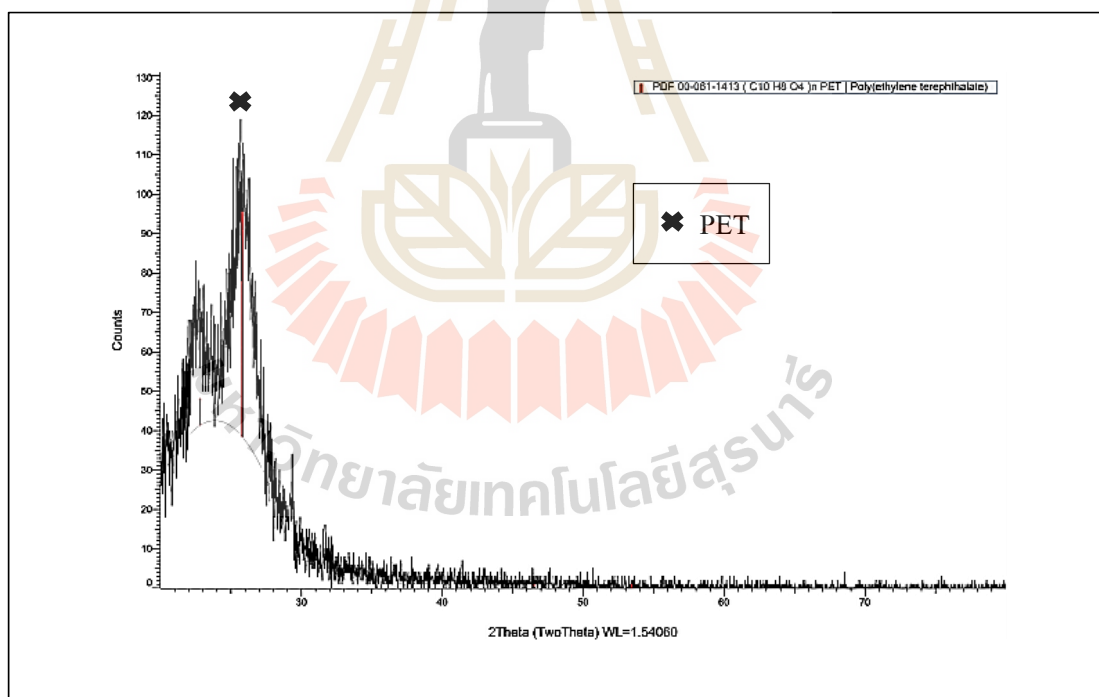


รูปที่ 4.25 ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีเตอร์เป็นเวลา ก) 30 นาที ข) 120 นาที

#### 4.5 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอร์ริง (sputtering) บนพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO)

##### 4.5.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD

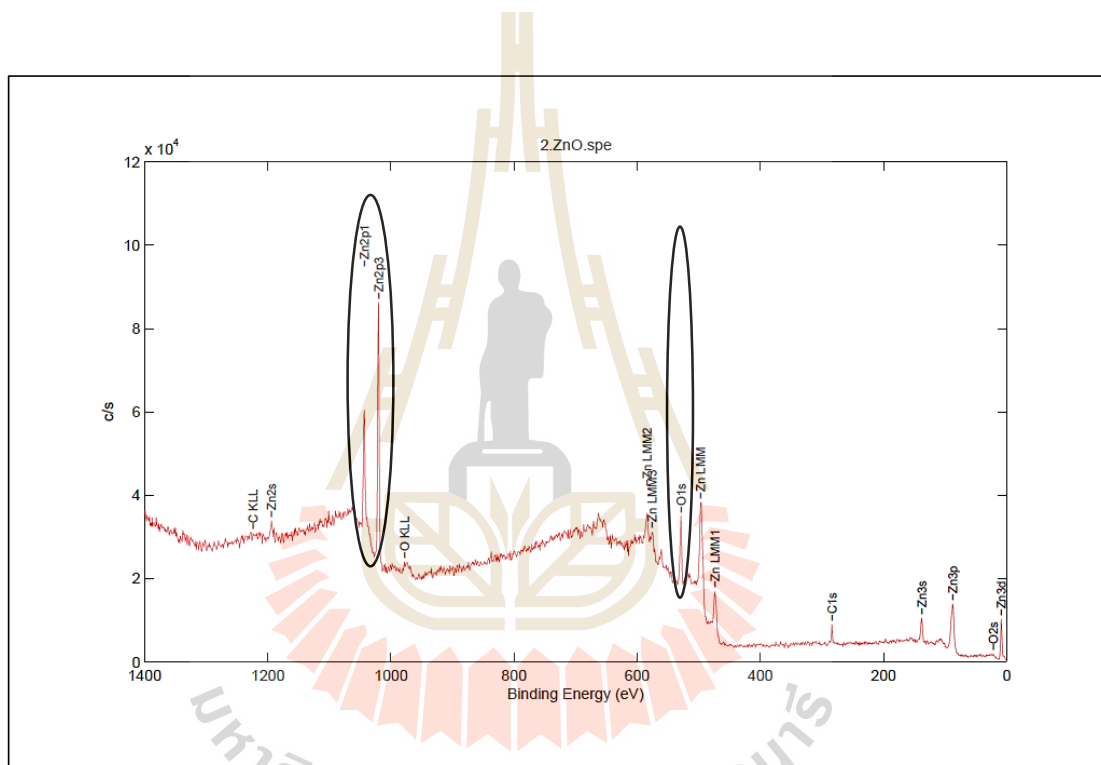
จากการนำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริงบนฐานรองรับพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมและเงินที่ระยะเวลาต่างกัน มาวิเคราะห์ด้วย XRD เพื่อตรวจสอบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นออกไซด์ของซิงค์ออกไซด์ พบว่า สปัตเตอร์ริงที่เวลา 30 และ 120 นาที พบเพียงพีคของ PET ที่เป็นฐานรองรับ จะปรากฏที่พีค  $2\theta = 25.87^\circ$  (Faraj and Ibrahim, 2011, Dhakal et al., 2015) แสดงดังรูปที่ 4.26 ซึ่งยังไม่สามารถสรุปได้ว่าเป็นพีคของซิงค์ออกไซด์ อาจเนื่องมาจากฟิล์มที่ทำการสปัตเตอร์ริงมีความบางมากจนไม่สามารถวิเคราะห์ผลได้ด้วยเครื่อง XRD



รูปที่ 4.26 XRD ของ ZnO ที่ผ่านการสปัตเตอร์ริงบน PET

#### 4.5.2 วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS

จากการนำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงบนฐานรองรับพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมและเงินไปวิเคราะห์ด้วย XRD แล้วไม่สามารถบอกได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นเป็นซิงค์ออกไซด์ จึงนำตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์ด้วย XPS จึงสามารถระบุได้ว่าเป็นซิงค์ออกไซด์เนื่องจากปรากฏพีค Binding energy = Zn2p และ O1s (Al-Gaashani et al., 2013) ดังรูปที่ 4.27 จึงอนุมานได้ว่าเป็นซิงค์ออกไซด์ และ C1s เป็นพีคของ PET



รูปที่ 4.27 XPS ของ ZnO ที่ผ่านการสปีดเตอริงบน PET

#### 4.6 ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี ( $COD_{PEC}$ ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริงบน Ag/ITO/PET เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.6.1 ชุดการทดลองที่ 4

ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสปีดเตอริงบน Ag/ITO/PET เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตรในการวัดซีโอดี ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร จ่ายความต่างศักย์ด้วยเครื่องมือที่สร้างขึ้นและเก็บข้อมูลกระแสด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) โดยทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือ น้ำตาลกลูโคส (D-glucose) โดยที่เมื่อทำการวัดซีโอดีที่จ่ายความต่างศักย์เพียง 0.1 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ก็ทำให้ซิงค์ออกไซด์รวมทั้งเงินและอินเดียมทินออกไซด์มีการหลุดลอกออกจากพลาสติก PET ดังรูปที่ 4.28 จึงไม่เหมาะสำหรับนำมาวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จึงทำการเปลี่ยนชนิดของฐานรองรับเป็น โพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงแทน และทำการทดลองในชุดการทดลองที่ 5 ตามหัวข้อ 4.9.1

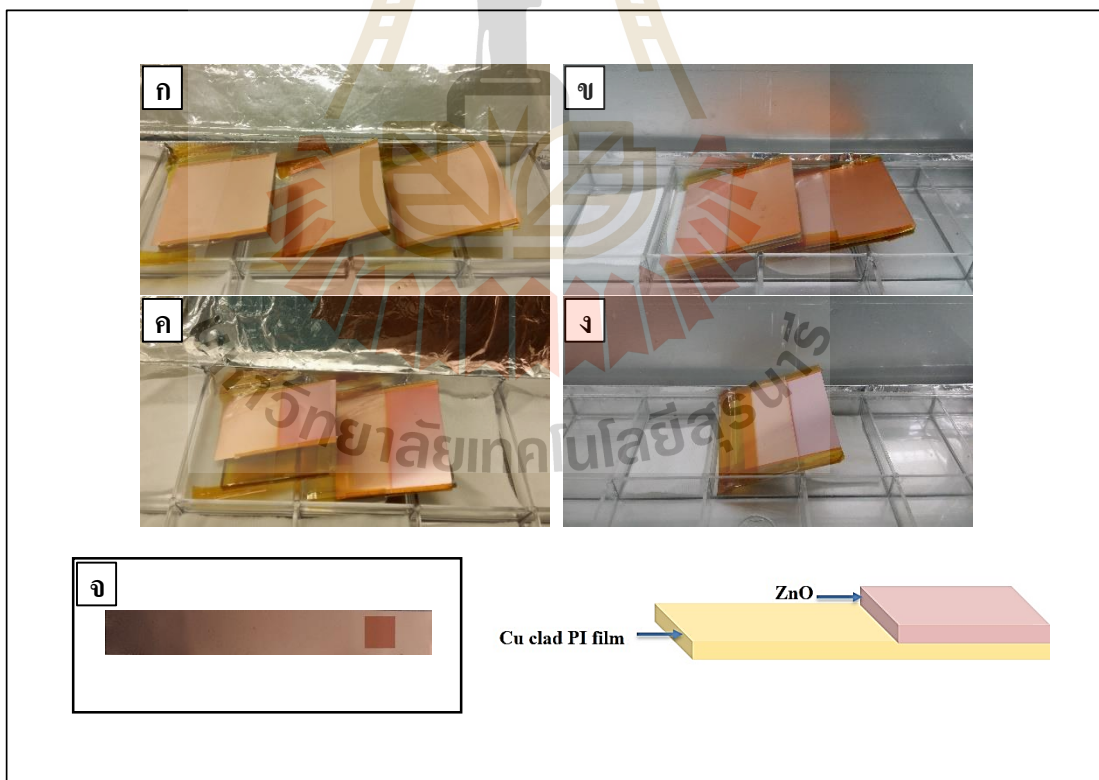


รูปที่ 4.28 การหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์หลังวัดซีโอดี



#### 4.7 สังกะสีออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film)

โพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง ถูกตัดให้มีขนาด ขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.29-ก มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า เป็นฐานรองรับอีกชนิดที่นำมาใช้ในการทดลอง และเมื่อนำมาทำการสปัตเตอริงสังกะสีออกไซด์ โดยทำให้ความดันภายในห้องเคลือบมีสถานะเป็นสุญญากาศ (ความดันประมาณ  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  ทอร์) แล้วทำการเติมด้วยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบที่ความดัน  $2.0 \times 10^{-2}$  ทอร์ สปัตเตอริงสังกะสีออกไซด์ใช้กำลังที่ 50 วัตต์ ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที และ 240 นาที จะได้สังกะสีออกไซด์ดังรูปที่ 4.29-ข ถึง 4.29-ง ในภายหลังได้เพิ่มเวลาสปัตเตอริงเป็น 480 นาที จะได้สังกะสีออกไซด์ดังรูปที่ 2.29-จ ซึ่งจะเห็นได้ว่าสีของสังกะสีออกไซด์บนฐานรองรับจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสปัตเตอริง โดยที่จะเห็นเป็นสีส้มเข้มขึ้นเมื่อใช้เวลา 60 นาที เปลี่ยนเป็นสีชมพูเมื่อใช้เวลา 120 นาที ชมพอม่วงเมื่อใช้เวลา 240 นาที และสีเข้มขึ้นเมื่อใช้เวลา 480 นาที

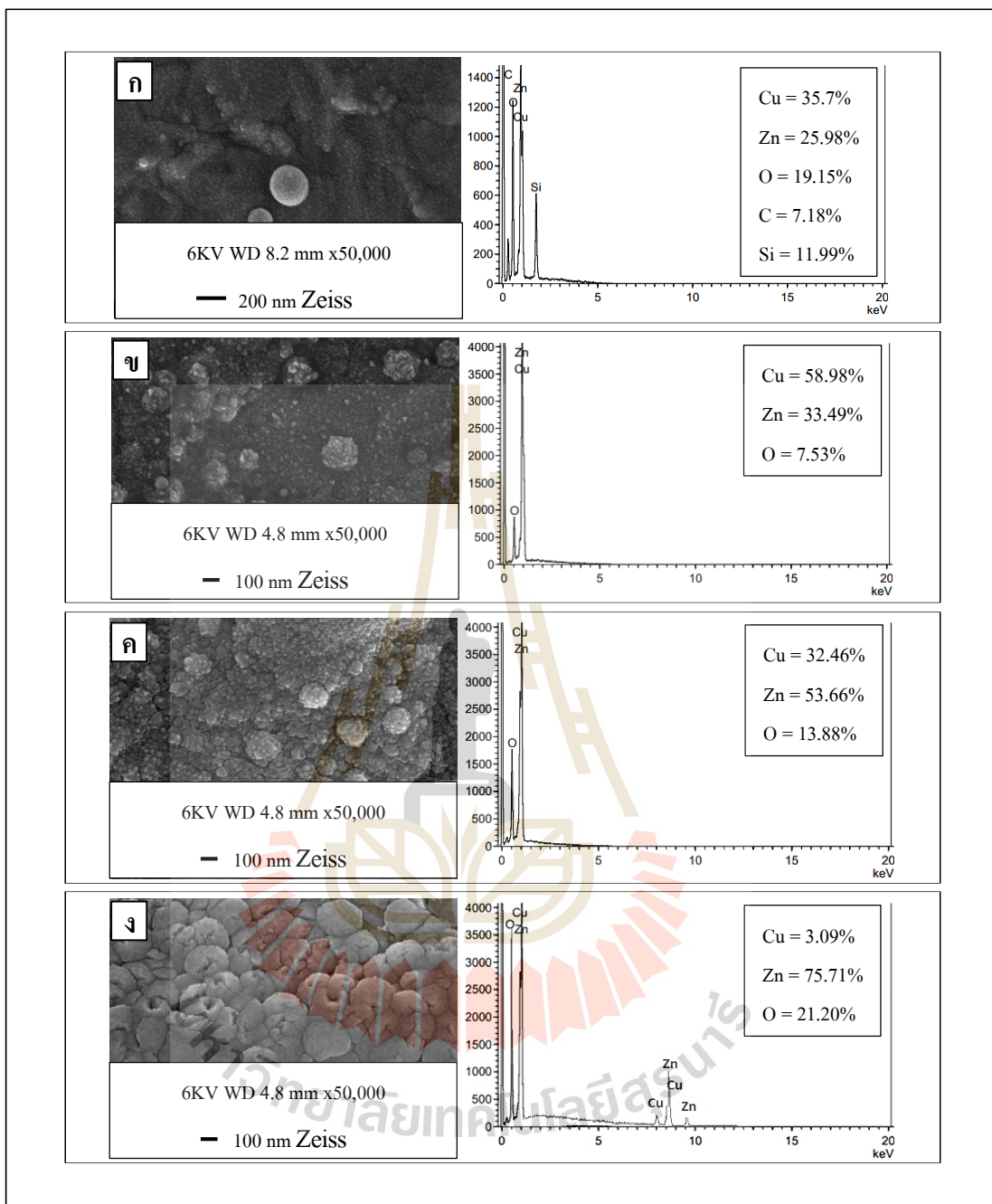


รูปที่ 4.29 ก) โพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง และสังกะสีออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอริงเป็นเวลา ข) 60 นาที ค) 120 นาที และ ง) 240 นาที จ) 480 นาที

#### 4.8 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์วิธีการสเปตเตอริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film)

##### 4.8.1 ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง FESEM

หลังจากทำการสังเคราะห์ตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสเปตเตอริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) เดิมที่ชออาร์กอนที่ความดัน  $2.0 \times 10^{-2}$  ทอรั กาลังไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที 120 นาที 240 และ 480 นาที นำไปทำการศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) พบว่า เวลา 60 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เริ่มมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาด 12-25 นาโนเมตร เกิดขึ้นอย่างกระจัดกระจายบนพื้นผิวฐานรองรับ แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 120 นาที ลักษณะทรงกลมจะเริ่มแตกกระจายตัวเป็นผลึก ขนาด 12-63 นาโนเมตร และมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มเป็น 240 นาที ผลึกบางส่วนมีขนาดใหญ่ขึ้นในช่วง 12-88 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาเป็น 480 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยมีลักษณะเป็นทรงกลมกลวง ขนาด 125-375 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างโดยใช้ FESEM ในโหมด EDS พบว่า มีฟลักของซิงค์และออกซิเจนเกิดขึ้น คิดเป็น 25.98% และ 19.15% ตามลำดับ ซึ่งสรุปได้ว่ามีซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นบนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พบทองแดงซึ่งเป็นฐานรองรับ 35.7% นอกจากนี้ยังมีคาร์บอนและซิลิกอนเกิดขึ้น 7.18% และ 11.99% จากการอาร์คในระบบ แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการสเปตเตอริงนานขึ้นเป็น 120 นาที 240 และ 480 นาที จะเห็นได้ว่า ไม่มีคาร์บอนและซิลิกอนเกิดขึ้นเลย อีกทั้งซิงค์ยังเพิ่มขึ้นเป็น 33.49% 53.66% และ 75.71% ตามลำดับ และออกซิเจนเพิ่มขึ้นเป็น 7.53% 13.88% และ 21.20% ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.30 แสดงให้เห็นว่า จะมีซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสเปตเตอริงนานขึ้น ซึ่งจากข้อมูลข้างต้นสามารถสรุปลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสเปตเตอริงบนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงที่สภาวะที่แตกต่างกันได้ดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.30 ภาพถ่าย FESEM และ EDS สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์ที่สเป็คเตอริ่งที่ระยะเวลา

ก) 60 นาที ข) 120 นาที ค) 240 นาที ง) 480 นาที

ตารางที่ 4.2 คุณลักษณะพื้นผิวออกไซด์ด้วย FESEM

รูปที่	สภาวะการสเปตเตอริง			ขนาด (นาโนเมตร)	ลักษณะสัณฐานวิทยา
	ความดัน (ทอ์)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ระยะเวลา (นาท)		
4.33-ก	$2 \times 10^{-2}$	50	60	12-25	ทรงกลมขนาดเล็ก
4.33-ข			120	12-63	ผลึกขนาดเล็ก
4.33-ค			240	12-88	ผลึกขนาดเล็ก
4.33-ง			480	125-375	ทรงกลมกลาง

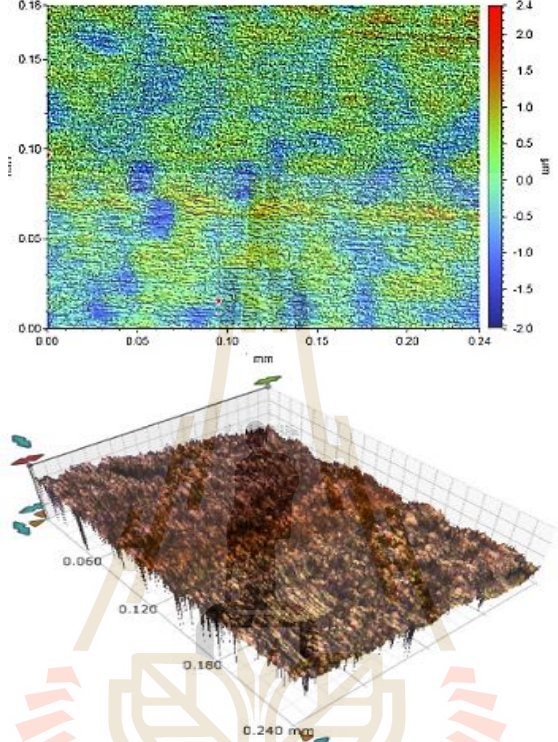
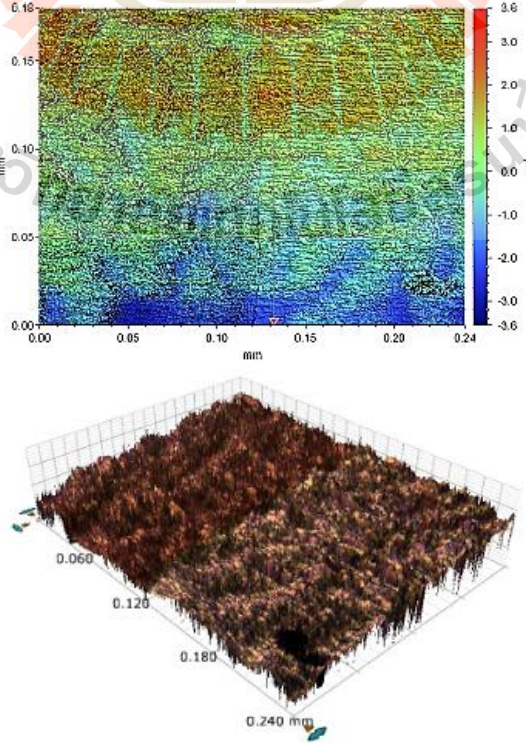
#### 4.8.2 ศึกษาความหนาของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Optical profiler

ตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสเปตเตอริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที 120 นาที 240 และ 480 นาที นำไปทำการศึกษาความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler รุ่น WYKO NT1100 บริษัท Veeco พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการสเปตเตอริงที่นานขึ้นนอกจากจะทำให้ซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นแล้วยังทำให้ความหนาของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ 120 นาที 240 และ 480 นาที มีความหนา 200-400 400-600 และ 600-1,200 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนที่ระยะเวลา 60 นาที ไม่สามารถวัดความหนาได้ด้วยเครื่องมือนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์ค่อนข้างบาง จากข้อมูลสรุปได้ดังตารางที่ 4.3

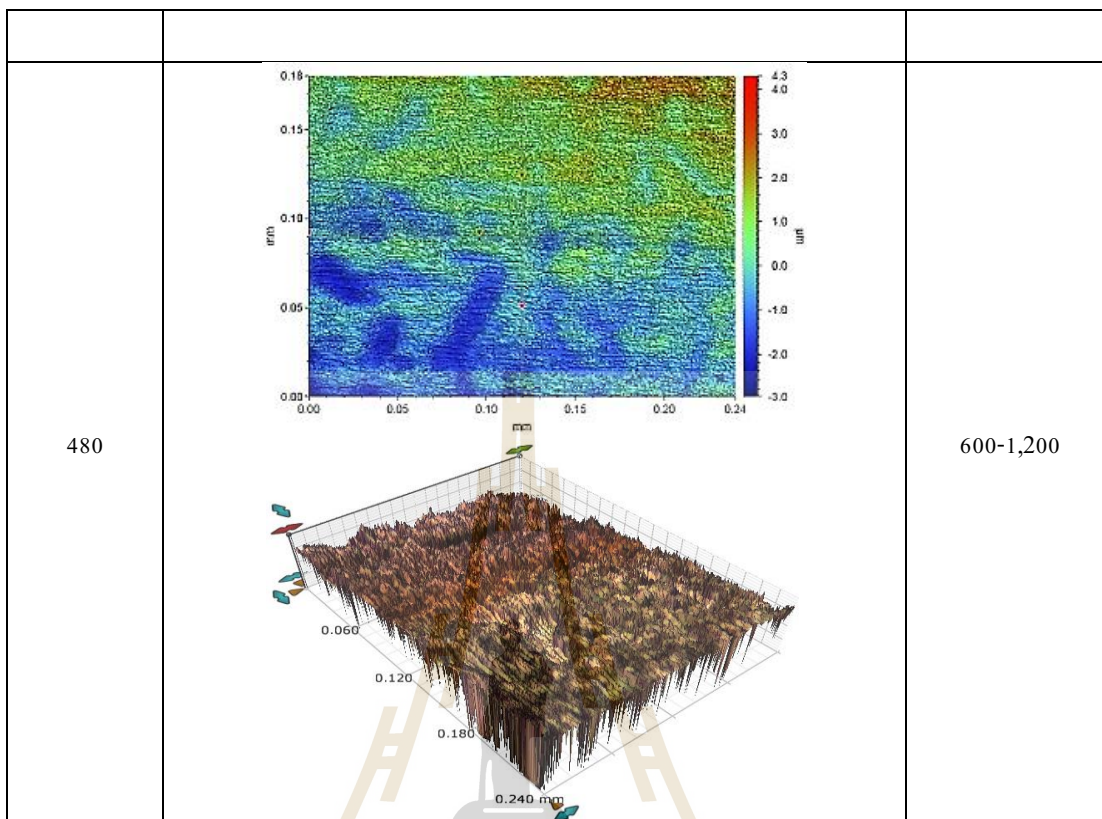
ตารางที่ 4.3 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสเปตเตอริงด้วยระยะเวลาต่างๆ

เวลาที่ใช้ สเปตเตอริง (นาท)	ภาพสามมิติ	ความหนา (นาโนเมตร)
60	-	ไม่สามารถ วัดได้

ตารางที่ 4.3 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสเป็คเตอรืงด้วยระยะเวลาต่างๆ (ต่อ)

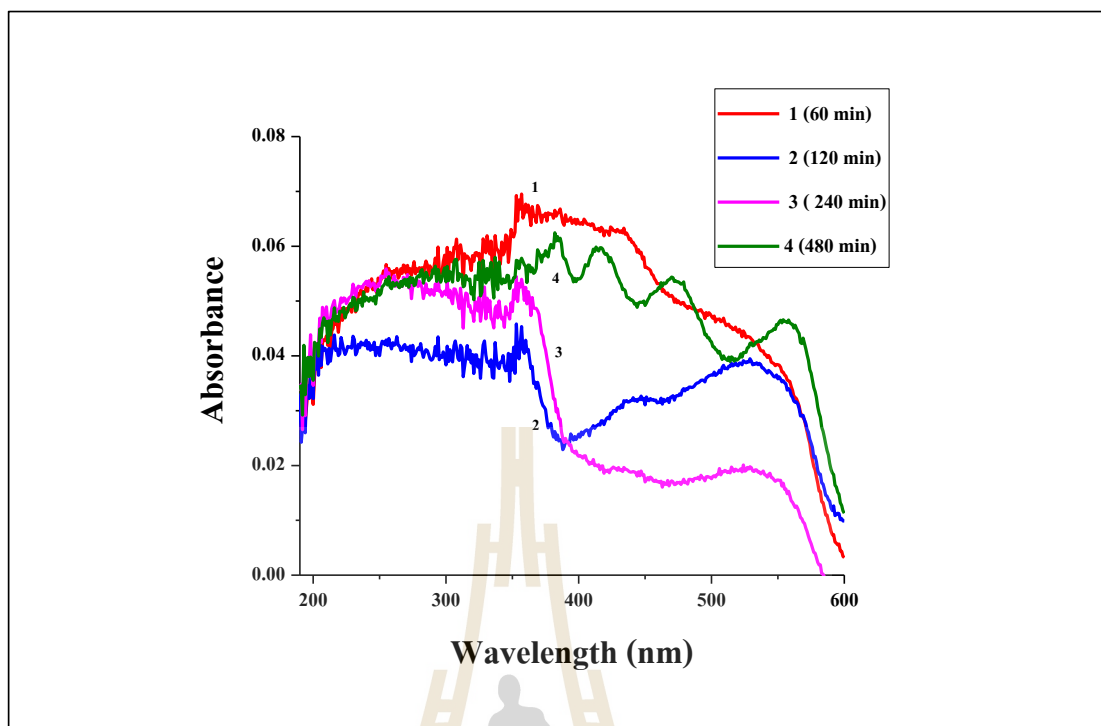
เวลาที่ใช้ สเป็คเตอรืง (นาทื)	ภาพสามมืติ	ความหนา (นาโนเมตร)
120		200-400
240		400-600

ตารางที่ 4.3 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสเป็คเตอริงด้วยระยะเวลาต่างๆ (ต่อ)



#### 4.8.3 วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer โดยได้ทำการวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ที่ผ่านการสเป็คเตอริง (sputtering) บนโพลีไธมาดฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที 120 นาที 240 และ 480 นาที ดังรูปที่ 4.31 พบว่า ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงยูวี โดยที่การดูดกลืนแสงในช่วงยูวีจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการสเป็คเตอริง เมื่อสเป็คเตอริงเป็นเวลา 120 240 และ 480 นาที อีกทั้งยังสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อสเป็คเตอริงที่ 60 และ 480 นาที อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการสเป็คเตอริงจะเห็นได้ว่ามีค่าการดูดกลืนแสงที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชันซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อการทำงานของกระแสเมื่อทำการวัดซีโอดี

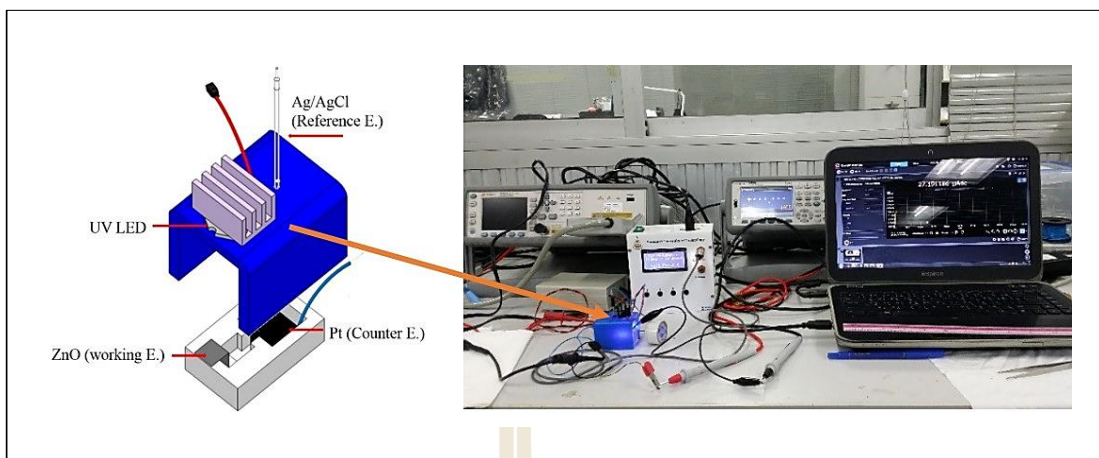


รูปที่ 4.31 UV-VIS ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสัปดาห์ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที 240 นาที และ 480 นาที

#### 4.9 ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี ( $COD_{PEC}$ ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสัปดาห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.9.1 ชุดการทดลองที่ 5

ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสัปดาห์บน Cu-clad PI film เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้น้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร จ่ายความต่างศักย์ด้วยเครื่องมือที่สร้างขึ้นและเก็บข้อมูลกระแสด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ เครื่องมือวัด ดังรูปที่ 4.32

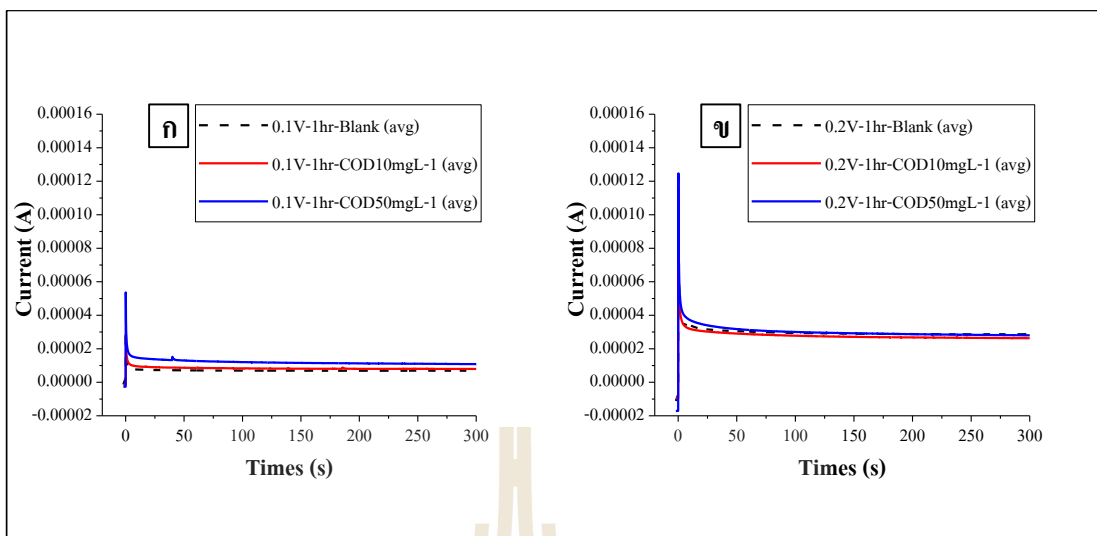


รูปที่ 4.32 เครื่องมัลติมิเตอร์ที่ประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อวัดซีโอดี

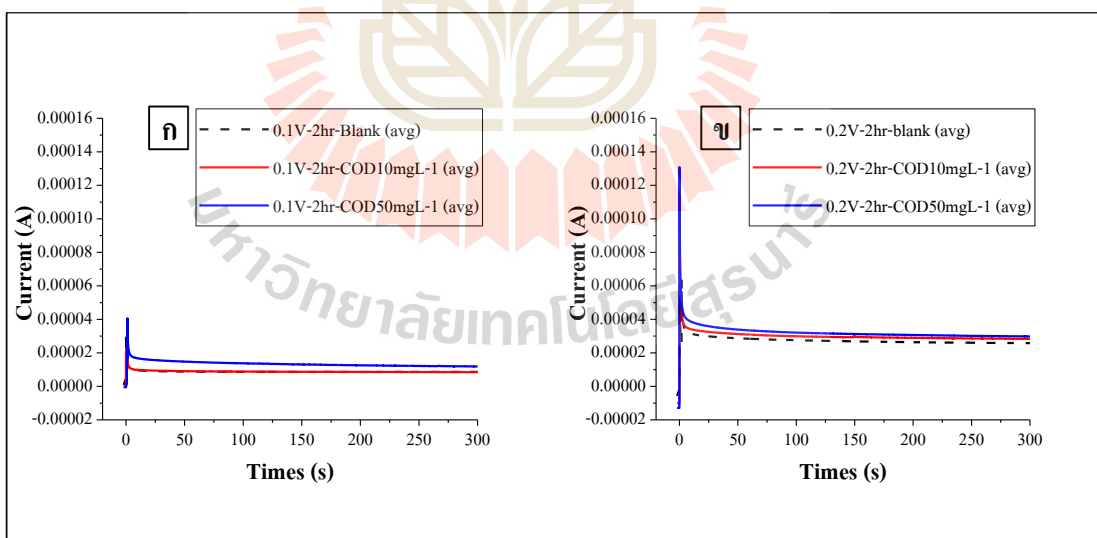
#### 4.9.1.1 ทดลองเบื้องต้นในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ทำการทดลองเบื้องต้นในการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือ กลูโคส (D-glucose) โดยที่นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเวลา 60 นาที บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) มาทำการวัดซีโอดีที่จ่ายความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ความเข้มข้นของกลูโคส 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ผลการวัดกระแสที่ได้เป็นดังรูปที่ 4.33-ก และ 4.33-ข ซึ่งเห็นได้ว่ากระแสที่วัดได้มีความสม่ำเสมอ และเมื่อเปรียบเทียบกระแสที่เกิดขึ้นจากการวัดความเข้มข้นของกลูโคสที่ต่างกันพบว่า เมื่อความเข้มข้นมากขึ้นกระแสที่วัดได้ก็มากขึ้นตามไปด้วย และเมื่อทำการจ่ายศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 0.2 โวลต์ ทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าสูงขึ้นไปด้วย และเมื่อวัดความเข้มข้นของกลูโคสมากขึ้น กระแสที่วัดได้ก็มากขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน และเมื่อนำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเวลา 120 นาที และ 240 นาที บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) มาวัดซีโอดีที่จ่ายความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ และ 0.2 โวลต์ ดังรูปที่ 4.34-ก 4.34-ข 4.35-ก และ 4.35-ข แนวโน้มของกระแสที่เกิดขึ้นก็คล้ายดังเช่นเดียวกับซิงค์ออกไซด์ที่สปัตเตอริง (sputtering) เป็นเวลา 60 นาที (ในแต่ละสถานะของการทดลองจะใช้แผ่นเดิมวัดเปรียบเทียบระหว่าง  $I_{(total)}$  ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์กับ  $I_{(blank)}$  ของน้ำตัวอย่างที่ไม่มีสารอินทรีย์) พื้นที่ใต้กราฟที่ได้นำมาคำนวณหาค่าซีโอดีโดยอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday' law)  $Q_{net} = \int I_{total} dt - \int I_{blank} dt = Q_{total} - Q_{blank}$  มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ ได้ดังตารางที่ 4.4

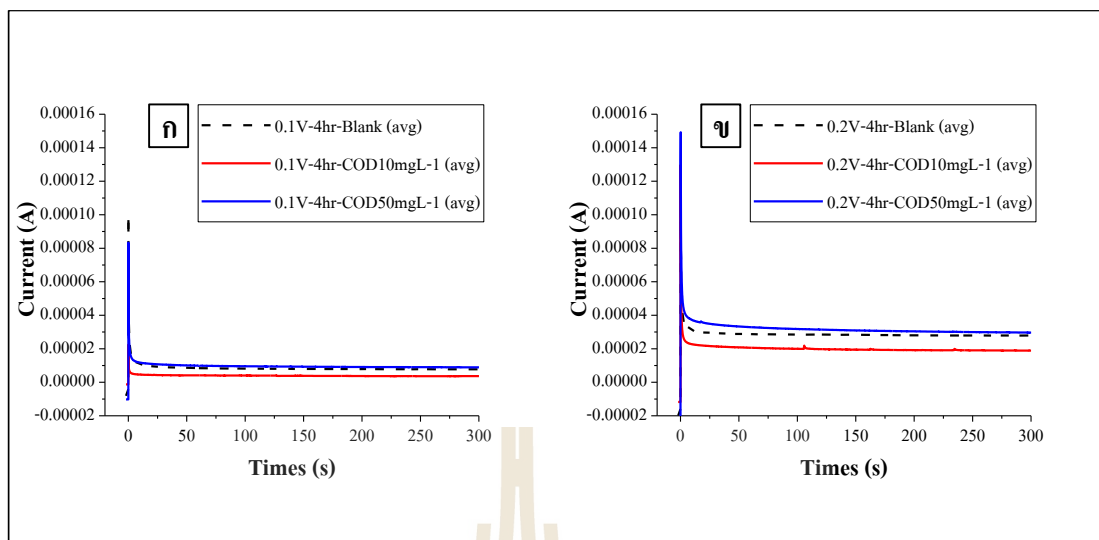




รูปที่ 4.33 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสับเตอริงเป็นเวลา 60 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์



รูปที่ 4.34 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสับเตอริงเป็นเวลา 120 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์



รูปที่ 4.35 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสปีดเตอริงเป็นเวลา 240 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ใต้กราฟ (Q) และค่าซีโอดีที่วัดได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

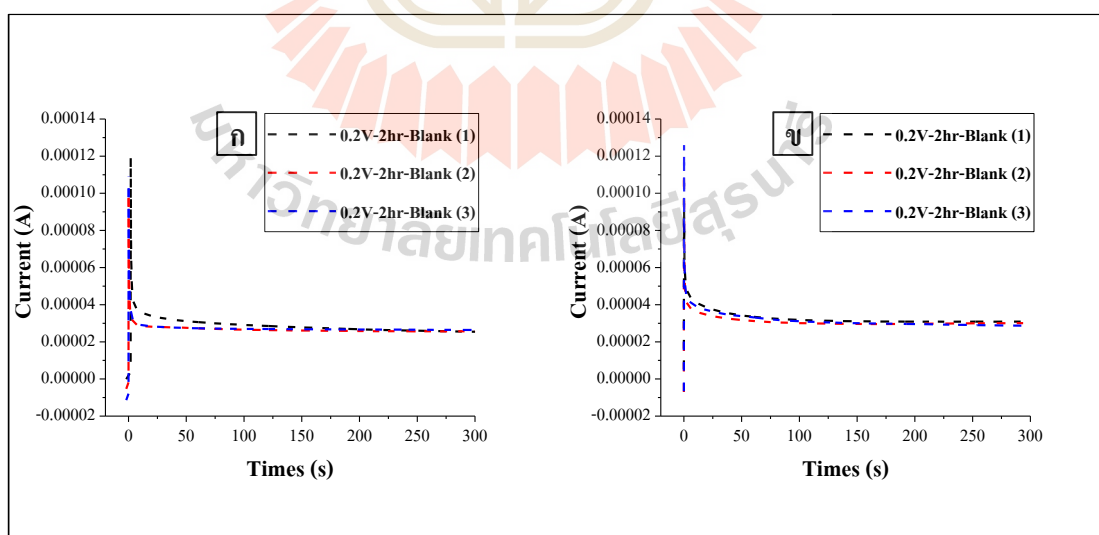
เวลาสปีดเตอริง (นาที)	ความต่างศักย์ 0.1 โวลต์				ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์			
	$Q_{(total)} - Q_{(blank)}$		COD <sub>(PEC)</sub>		$Q_{(total)} - Q_{(blank)}$		COD <sub>(PEC)</sub>	
	10 mg/L	50 mg/L	10 mg/L	50 mg/L	10 mg/L	50 mg/L	10 mg/L	50 mg/L
60	0.75120	2.85342	20.76	78.86	-0.82906	0.60704	-	16.78
120	0.05414	2.73777	1.50	75.67	1.19907	2.52479	33.14	69.78
240	-2.44729	0.62418	-	17.25	-4.29882	2.01364	-	55.65

อย่างไรก็ตาม การทดลองเบื้องต้นโดยนำซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงเป็นเวลา 60 120 และ 240 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.1 และ 0.2 โวลต์ ในการวัดค่าซีโอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้น 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วคำนวณหาค่าซีโอดี พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงที่เวลา 60 และ 240 นาที ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตรไม่สามารถ

หาค่าซีโอดีได้ เนื่องจากกระแสที่ได้จากการวัดสารละลายที่ไม่มีสารอินทรีย์ผสมมีค่าสูงกว่ากระแสที่ได้จากการวัดสารละลายที่มีสารอินทรีย์ผสม ทำให้  $Q_{net}$  ติดลบ ส่วนซึ่งค็อกซ์ที่สปีดเตอริงที่เวลา 120 นาที สามารถหาค่าซีโอดีได้โดยที่ค่า  $Q_{net}$  ไม่ติดลบ จึงเลือกนำไปทดลองในขั้นตอนถัดไป

#### 4.9.1.2 เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าร่วม

เปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิดกัน ได้แก่ แกรไฟต์และแพลทินัม ใช้ซึ่งค็อกซ์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำโดยการวัดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $Na_2SO_4$ ) 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที พบว่าพื้นที่ได้กราฟของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัด  $Na_2SO_4$  0.1 โมลาร์ ( $Q_b$ ) เมื่อใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมแล้วทำการวัดซ้ำเป็นจำนวน 3 ซ้ำ ได้ค่า  $Q_b = 20.24316$  18.82898 และ 19.13513 คูลอมป์ ตามลำดับ และเมื่อเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าร่วมเป็นแพลทินัม พบว่า  $Q_b = 17.02607$  15.92140 และ 16.62138 คูลอมป์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.36-ก และ 4.36-ข แสดงให้เห็นว่าการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมที่ต่างชนิดกันให้ผลการวัดที่ไม่แตกต่างกัน แต่เนื่องจากการออกแบบถึงปฏิกรณ์แต่เดิมที่ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมทำให้ต้องวางแกรไฟต์ในแนวนอนขนานกับถึงปฏิกรณ์ รอยเชื่อมต่อระหว่างแกรไฟต์และสายไฟที่ต่อปากกิบไฟฟ้าต้องจุ่มลงในสารละลายซึ่งอาจส่งผลต่อการวัดซีโอดี จึงเปลี่ยนมาใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมแทน

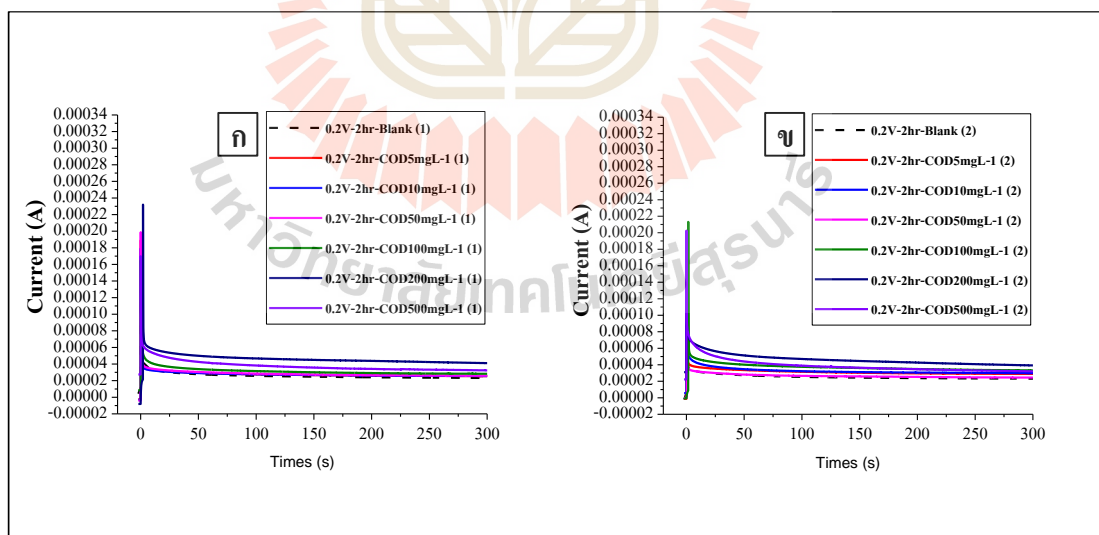


รูปที่ 4.36 เปรียบเทียบพื้นที่ได้กราฟที่เกิดขึ้นจากการวัดกระแสของ  $Na_2SO_4$  0.1 โมลาร์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมเป็น ก) แกรไฟต์ และ ข) แพลทินัม

#### 4.9.1.3 ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วย กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สัปดาห์ 120 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 1) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) ของกลูโคสที่ความเข้มข้นที่ต่างๆ

จากการศึกษาคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์โดยใช้ FESEM ในโหมด EDS พบว่าการสัปดาห์ (sputtering) เป็นเวลา 60 นาที ได้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณน้อย จึงไม่นำมาใช้ในการทดลองในการวัดซีโอดี โดยในที่นี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสัปดาห์เป็นเวลา 120 นาที บนโพลีไธไมด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงมาทำการวัดซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ใช้ ZnO แผ่นเดิมวัดทุกความเข้มข้นความเข้มข้นละ 1 ครั้ง เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นทำการล้างแผ่นซิงค์ออกไซด์ (ใช้ครอปเปอร์คูลน้ำออก) และเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนทุกครั้ง แบบไม่มีการขยับขั้วไฟฟ้า วัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง (0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.37-ก จากนั้นใช้แผ่นเดิมความเข้มข้นสูงไปต่ำ (500-0 มิลลิกรัมต่อลิตร) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.37-ข เพื่อดูความแม่นยำของค่าซีโอดีที่ทำการวัดได้ จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าซีโอดีด้วย Faraday' law ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.37 การวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

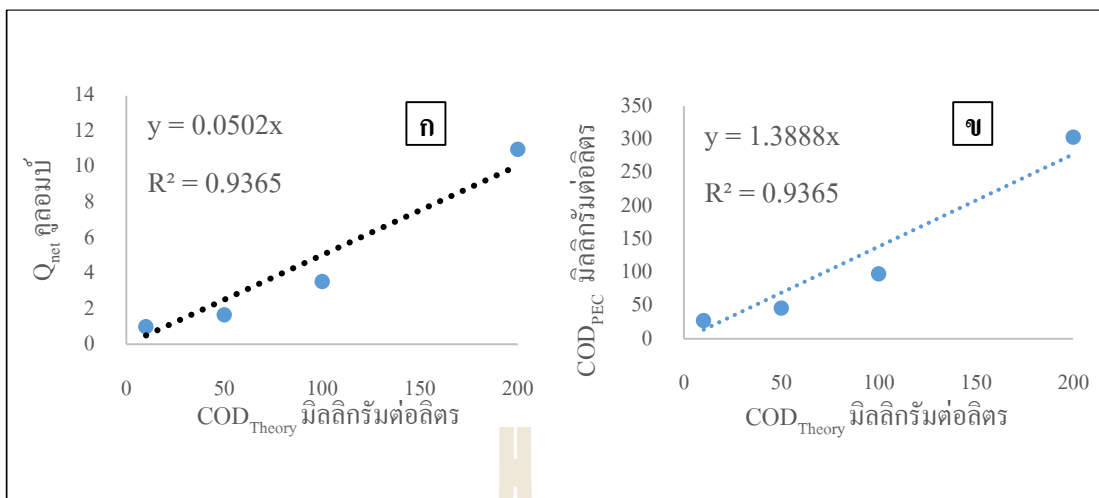
ก) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง

ข) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ

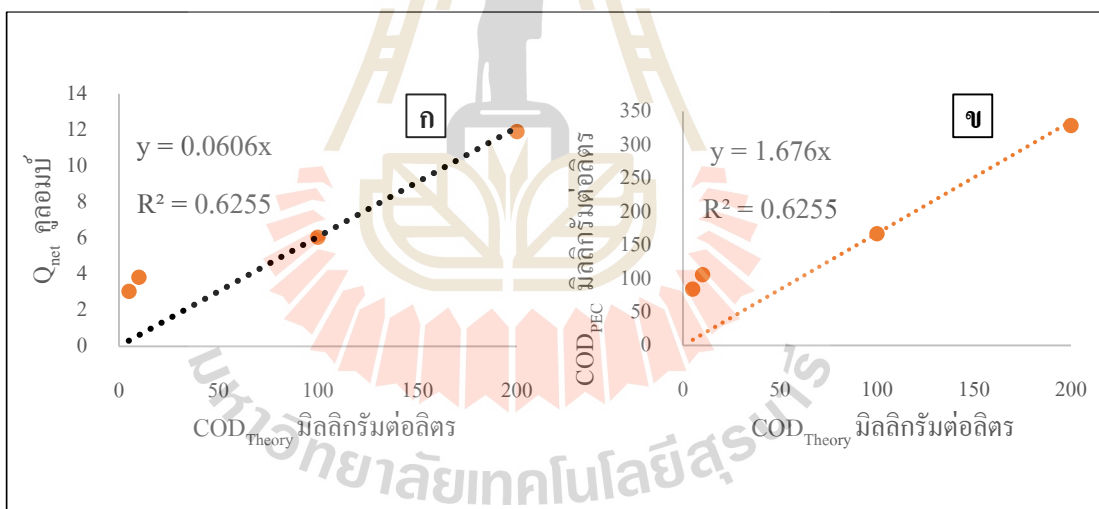
ตารางที่ 4.5 ค่าซีโอดีที่วัดจากความเข้มข้นต่ำไปสูงและสูงไปต่ำ

$COD_{(Theory)}$ (mg/L)	$Q_t - Q_b = Q_{net}$	$COD_{(PEC)}$ (mg/L)	$COD_{(Theory)}$ (mg/L)	$Q_t - Q_b = Q_{net}$	$COD_{(PEC)}$ (mg/L)
5	1.21806	33.66	500	8.13466	224.83
10	0.99547	27.51	200	11.9038	329
50	1.67173	46.20	100	6.05180	167.26
100	3.54542	97.99	50	0.36691	10.14
200	10.9753	303.34	10	3.83602	106.02
500	7.63870	211.12	5	3.04671	84.21

จากนั้นเมื่อนำไปทำการอินทิเกรตหาพื้นที่ใต้กราฟ ( $Q_{net}$ ) ซึ่งเป็นค่าผลต่างที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของกระแสจากการวัดสารละลายโซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ที่มีสารอินทรีย์ผสมอยู่ ซึ่งค่า  $Q_{net}$  และนำค่า  $Q_{net}$  มาคำนวณเป็นค่าซีโอดีได้ด้วยกฎของฟาราเดย์ โดยที่ ค่า  $Q_{net}$  จะแปรผันตรงกับค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) ที่ได้ จึงสามารถใช้ค่าทั้งสองมาพล็อตความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของซีโอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐานกลูโคส ( $COD_{theory}$ ) ได้ โดยตัดข้อมูลบางค่า ดังรูปที่ 4.38-ก จะได้สมการเส้นตรง  $y = 0.0502x$  และ  $R^2 = 0.9365$  สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง และรูปที่ 4.39-ก สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ จะได้สมการเส้นตรง  $y = 0.0606x$  และ  $R^2 = 0.6255$  เมื่อมาพล็อตความสัมพันธ์ความเข้มข้นของซีโอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐานกลูโคสกับค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ดังรูปที่ 4.38-ข จะได้สมการเส้นตรง  $y = 1.3888x$  และ  $R^2 = 0.9365$  สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง และรูปที่ 4.39-ข สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ จะได้สมการเส้นตรง  $y = 1.676x$  และ  $R^2 = 0.6255$  ซึ่งพบว่า ค่าที่วัดได้ไม่มีความแม่นยำ เนื่องจากการวัดทั้งสองแบบ ที่ความเข้มข้นเดียวกันค่า  $Q_{net}$  ที่ได้ไม่เท่ากัน จึงทำให้สมการเส้นตรงทั้งสองไม่เท่ากันด้วย และเมื่อพิจารณาค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส พบว่าค่าซีโอดีที่ได้บางความเข้มข้นไม่ใกล้เคียงกับค่าซีโอดีทางทฤษฎี



รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซี โอดีทางทฤษฎีกับ ก)  $Q_{net}$  และ ข) ค่าซี โอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยวัดซี โอดีที่ความเข้มข้นต่ำไปสูง



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซี โอดีทางทฤษฎีกับ ก)  $Q_{net}$  และ ข) ค่าซี โอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยวัดซี โอดีที่ความเข้มข้นสูงไปต่ำ

2) **ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน**

นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บน โพลีไอมาดฟีลล์ที่เคลือบด้วยทองแดงมาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส COD<sub>PEC</sub> ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 4 ซ้ำ (n=4) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดี เป็นเวลา 5 นาที ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร โดยอาศัยหลักการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ พบว่า ค่าที่ได้จากการวัดซ้ำมีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 104.00 มิลลิกรัมต่อลิตร และ S.D. เท่ากับ 8.45 ได้ผลดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจากการวัดซ้ำ

ครั้งที่ (COD <sub>(Theory)</sub> = 100 mg/L)	COD <sub>(PEC)</sub> (mg/L)
1	109.73
2	92.06
3	110.22
4	103.98
ค่าเฉลี่ย	104.00
S.D.	8.45

3) **ผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์**

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์วัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยทำการวัดซีโอดีของสารซีโอดีทางทฤษฎี คือ กลูโคสซึ่งเป็นตัวแทนของซีโอดีที่ย่อยสลายง่าย และ KHP เป็นตัวแทนของซีโอดีที่ย่อยสลายยาก ดังนี้

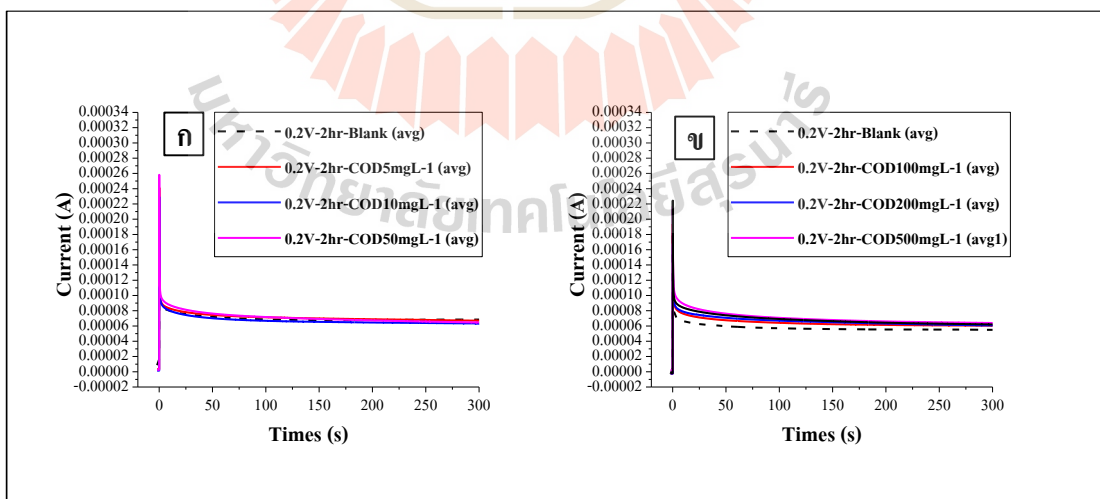
3.1) **วัดซีโอดีของกลูโคส**

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บน โพลีไอมาดฟีลล์ที่เคลือบด้วยทองแดงมาทำการวัดซีโอดีของกลูโคสความเข้มข้น 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร และเนื่องจากการใช้ซ้ำทำให้คุณภาพของซิงค์ออกไซด์ลดลง สังกะสีได้จากรอยบนผิวและสีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปจากการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งรอยที่เกิดขึ้นมาจากการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ ทำให้สังเกตเห็นทองแดงที่ใช้เป็นฐานรองรับ

ตารางที่ 4.7 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านการใช้ซ้ำ

ก่อน วัด	หลังวัดซีโอดีครั้งที่											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

ฉะนั้น จึงทำการวัด โดยแบ่งความเข้มข้นซีโอดีเป็น 2 กลุ่ม แต่ละกลุ่มใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดียวกัน และจะต้องทำการวัด  $I_{(blank)}$  ด้วยทุกครั้ง โดยกลุ่มแรกวัดซีโอดี 5 - 50 มิลลิกรัมต่อลิตร กลุ่มที่สองวัดซีโอดี 100 - 500 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ แล้ววัดซีโอดีเป็นเวลา 5 นาที โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่น วัดทุกความเข้มข้น ความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ ได้กราฟดังรูป 4.40 ซึ่งนำมาคำนวณเป็นค่าซีโอดี แสดงดังตาราง 4.8 จากผลการวัดซีโอดี พบว่า วัดค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำไม่ได้ ซึ่งเป็นข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำมาใช้วัดซีโอดี อันเนื่องมาจากการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำ จะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสารละลายได้น้อย กระแสที่วัดได้จึงมีค่าต่ำและใกล้เคียงกับกระแสที่ได้จากการวัดแบลนด์ที่ไม่มีสารอินทรีย์ผสม จึงทำให้ไม่สามารถคำนวณหาค่าซีโอดีได้



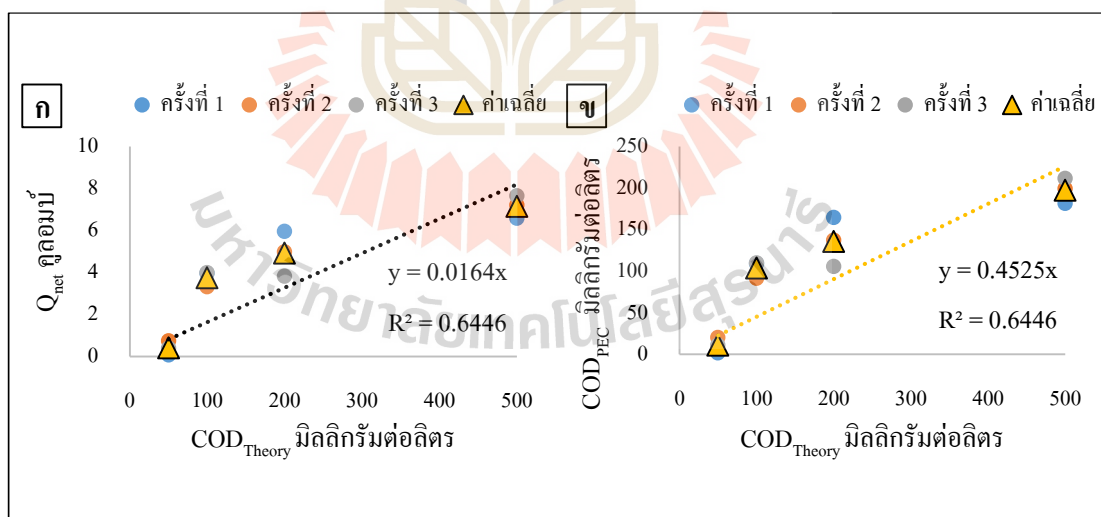
รูปที่ 4.40 การวัดซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี  
 ก) 5 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ข) 100 200 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร



ตารางที่ 4.8 ค่าซีไอของกลูโคสที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

COD <sub>(Theory)</sub> (mg/L)	Q <sub>f</sub> -Q <sub>b</sub> = Q <sub>net</sub> ครั้งที่				COD <sub>(PEC)</sub> (mg/L)
	1	2	3	เฉลี่ย	
5	1.41279	1.36360	1.48647	1.42095	39.27252
10	-2.06145	-1.74911	-1.5887	-1.79975	-
50	0.07218	0.73922	0.39666	0.40269	11.12951
100	3.95229	3.31750	3.98693	3.75224	103.705
200	5.95832	4.97604	3.82748	4.92061	135.9966
500	6.57629	7.21126	7.65302	7.14686	197.5259

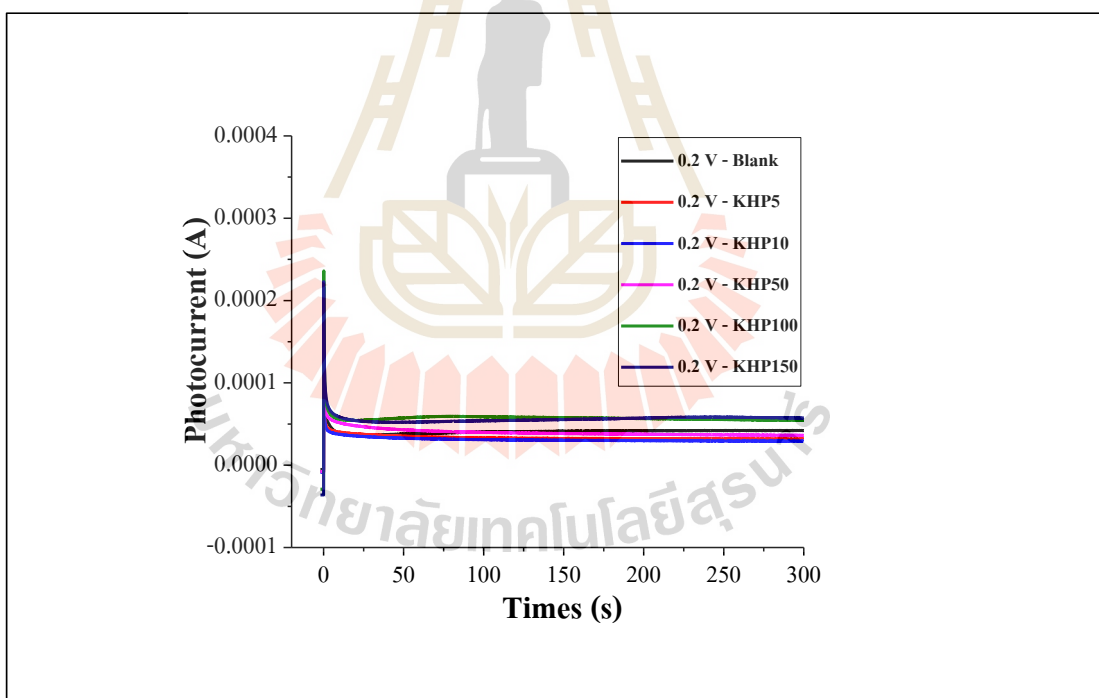
และเมื่อนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีไอทางทฤษฎีกับค่า Q<sub>net</sub> จะได้ความสัมพันธ์ ดังรูปที่ 4.41-ก และได้สมการเส้นตรง  $y = 0.0164x$  และ  $R^2 = 0.6446$  และความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีไอทางทฤษฎีกับค่าซีไอจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ดังรูปที่ 4.41-ข และได้สมการเส้นตรง  $y = 0.4525x$  และ  $R^2 = 0.6446$



รูปที่ 4.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีไอของกลูโคสทางทฤษฎีกับ ก)  $Q_{net}$  และ ข) ค่าซีไอจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นต่างๆ

### 3.2) วัดซีไอของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำ การตั้งเคราะห์ด้วยวิธีการสเป็คเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บน โพลีไอมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง มา ทำการวัดซีไอของ KHP ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่นวัด ทุกความเข้มข้น แต่ละความเข้มข้นทำการวัดซ้ำจำนวน 3 ซ้ำ ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีไอ 5 นาที ง่าย ความต่างศักย์ที่ 0.2 โวลต์ จะได้กราฟดังรูปที่ 4.42 พบว่า ซีไอ  $I_{total}$  ที่ความเข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร นั้น กระแสที่วัดได้มีค่าต่ำกว่ากระแสของแบลนค์  $I_{blank}$  ซึ่งเป็นข้อจำกัดของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้วัดซีไอ ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ส่วน 50 100 และ 150 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่า สูงกว่าแบลนค์ ซึ่งนำมาคำนวณเป็นค่าซีไอที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $n=3$ ) แสดงดังตารางที่ 4.9

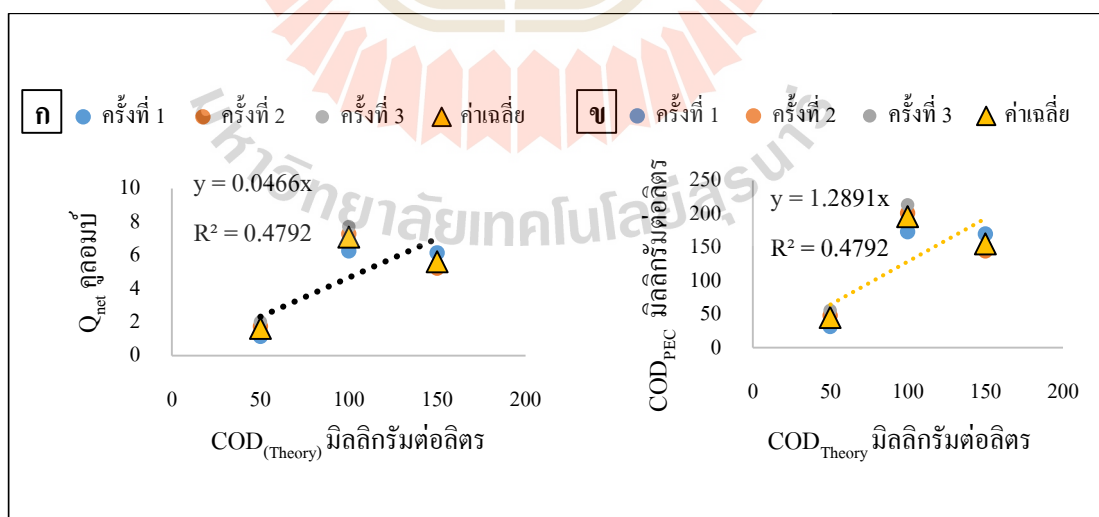


รูปที่ 4.42 การวัดซีไอของ KHP จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีไอ 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร (ซิงค์ออกไซด์สเป็คเตอริง 120 นาทีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ 4.9 ค่าซีไอดีของ KHP ที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

COD <sub>(Theory)</sub> (mg/L)	Q <sub>i</sub> -Q <sub>b</sub> = Q <sub>net</sub> ครั้งที่				COD <sub>(PEC)</sub> (mg/L)
	1	2	3	เฉลี่ย	
5	-1.73076	-1.58553	-2.67132	-1.99587	-
10	-3.1137	-2.73423	-2.6261	-2.82467	-
50	1.148883	1.739543	2.007293	1.63191	45.10
100	6.269613	7.276323	7.731013	7.09232	196.02
150	6.143393	5.226803	5.462213	5.61080	155.07

จากนั้นเมื่อนำไปทำการอินทิเกรตหาพื้นที่ใต้กราฟ (Q<sub>net</sub>) จากนั้นได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่า Q<sub>net</sub> กับความเข้มข้นของซีไอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐาน KHP ดังรูปที่ 4.43-ก จะได้สมการเส้นตรง  $y = 0.0466x$  และ  $R^2 = 0.4792$  และ ค่าซีไอดีทางทฤษฎีกับค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ดังรูปที่ 4.43-ข จะได้สมการเส้นตรง  $y = 1.2891x$  และ  $R^2 = 0.4792$  ซึ่งจะเห็นได้ว่าได้ค่า R<sup>2</sup> ก่อนข้างต่ำ และเมื่อพิจารณาค่า Q<sub>net</sub> ของซีไอดีจากกลูโคสและ KHP จะเห็นได้ว่า Q<sub>net</sub> ของ KHP จะมีค่าสูงกว่า เนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer) ของ KHP สูงกว่า โดยที่ electron transfer ของกลูโคสเท่ากับ 24 และ KHP เท่ากับ 30 (Mu et al., 2011)



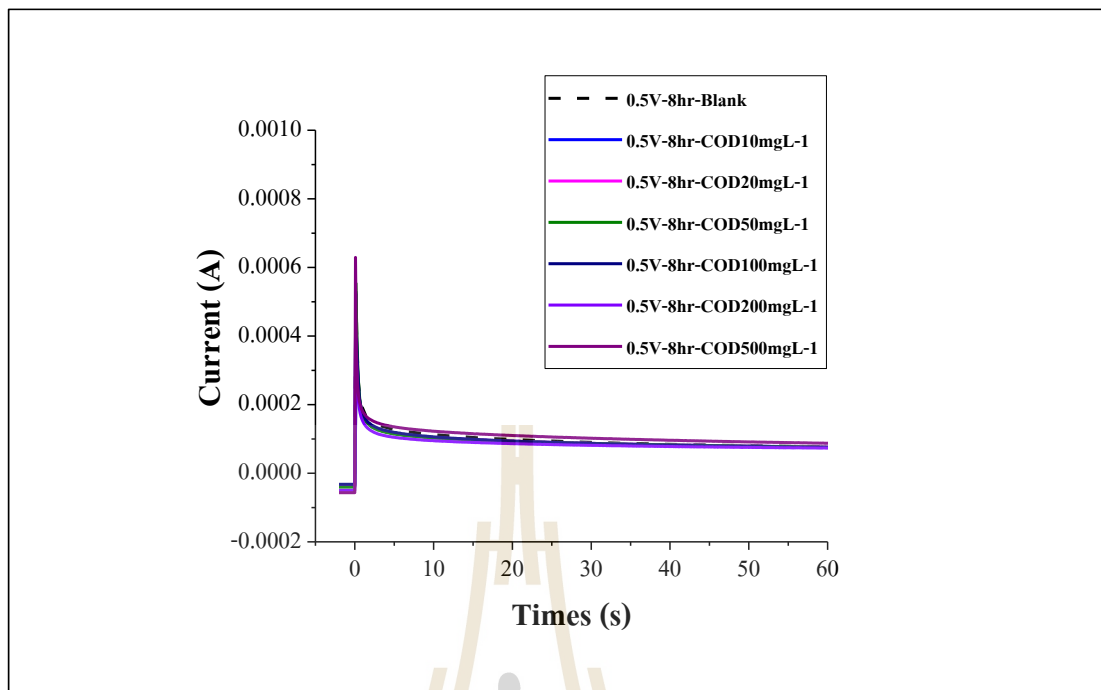
รูปที่ 4.43 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีไอดีของ KHP ทางทฤษฎีกับ ก) Q<sub>net</sub> และ ข) ค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นต่างๆ

#### 4.9.1.4 ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วย กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สเปตเตอริง 480 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการตั้งสมมติฐานที่ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่มีความหนาของออกไซด์มากกว่าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากกว่า และสามารถทำให้กระแสจากการวัดซีโอดีมีความเสถียรมากกว่า จึงทำการเพิ่มเวลาในการสเปตเตอริงซิงค์ออกไซด์เป็นเวลา 480 นาที เพื่อนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีโอดีของ KHP และทำการลดระยะเวลาในการวัดซีโอดีลงเหลือเพียง 1 นาที เพื่อป้องกันการเกิดรอยบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์จากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี โดยทำการทดลอง ดังนี้

##### 1) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ของ KHP ที่ความเข้มข้นที่ต่างๆ

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอริงเป็นเวลา 480 นาที ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร บนแคปตอนเทปที่เคลือบด้วยทองแดง มาทำการวัดซีโอดีของสารละลาย KHP ความเข้มข้นซีโอดีตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่นวัดทุกความเข้มข้น ความเข้มข้นละ 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดี 1 นาที จ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ จะได้กราฟ ดังรูปที่ 4.44 พบว่า กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดในบางความเข้มข้นยังต่ำกว่า Blank ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ไม่มี KHP ผสมอยู่ และเมื่อทำการวัดซ้ำโดยใช้ซิงค์ออกไซด์อีก 1 แผ่น วัดดั้งเดิม พบว่า ในการวัดซีโอดีจากซิงค์ออกไซด์ทั้งสองแผ่นเมื่อนำกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มาอินทิเกรตพื้นที่ได้กราฟ (Q) ดังตารางที่ 4.10 จะเห็นได้ว่า Q ที่ความเข้มข้นเดียวกันยังคงแตกต่างกัน



รูปที่ 4.44 การวัดซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส  
ความเข้มข้นซีไอดีของ KHP 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร (ซึ่งค้่ออกไซด์สปีดเตอริง  
480 นาทีเป็นตั้เร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ 4.10 พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีไอดีของ KHP ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	Q (จุลอมป์)	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
0	1.72021	1.69769
10	1.63574	1.72627
20	1.63574	1.51215
50	1.64343	1.71321
100	1.62219	1.48641
200	1.44848	1.76161
500	1.89693	1.98641

2) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ของ KHP ที่ความเข้มข้นเดียวกัน

จากนั้นทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้ ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่น วัดซีโอดีของ KHP ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการวัดซ้ำเป็น จำนวน 5 ซ้ำ (n=5) ด้วยแผ่นเดิม แต่ละซ้ำใช้เวลาในการวัด 1 นาทีแล้วคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ พบว่า มีบางซ้ำที่พื้นที่ใต้กราฟจากการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ยังคงมีค่าต่ำกว่า Blank และเมื่อทำการเปลี่ยนแผ่นใหม่แล้วทำการวัดดังเดิมก็พบว่า พื้นที่ใต้กราฟจากการวัดซีโอดีของ ซิงค์ออกไซด์แผ่นละแผ่นก็ยังคงมีค่าไม่เท่ากัน ดังตารางที่ 4.11

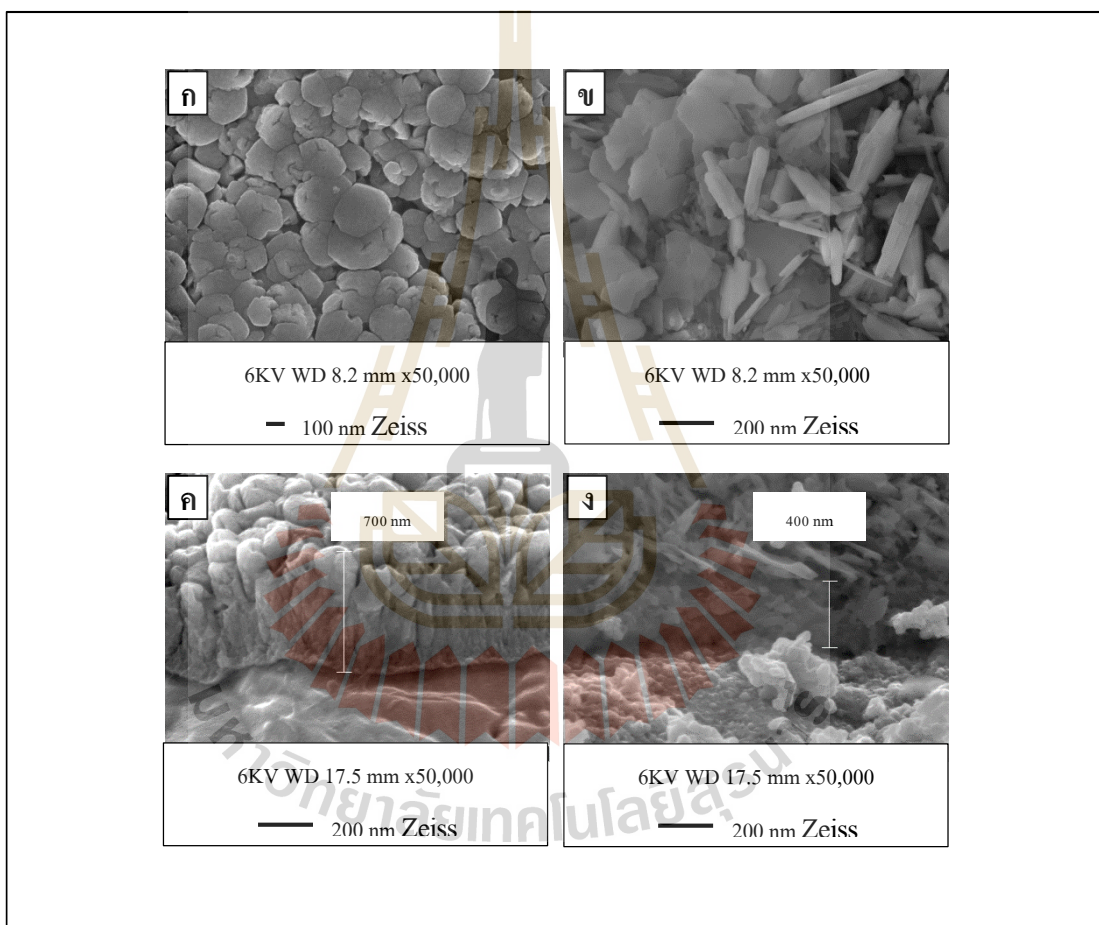
ตารางที่ 4.11 พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีโอดีของ KHP ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

ครั้งที่	ซิงค์ออกไซด์แผ่นที่			
	1		2	
	Q <sub>b</sub>	Q <sub>total</sub>	Q <sub>b</sub>	Q <sub>total</sub>
1	1.66629	1.66117	1.75199	1.47133
2	1.37062	1.33711	1.44971	1.60330
3	1.49937	1.37059	1.50851	1.61479
4	1.47101	1.45453	1.62353	1.72170
5	1.41319	1.30308	1.61068	1.60744
ค่าเฉลี่ย	1.48410	1.42530	1.58888	1.60371
S.D.	0.11	0.14	0.12	0.09

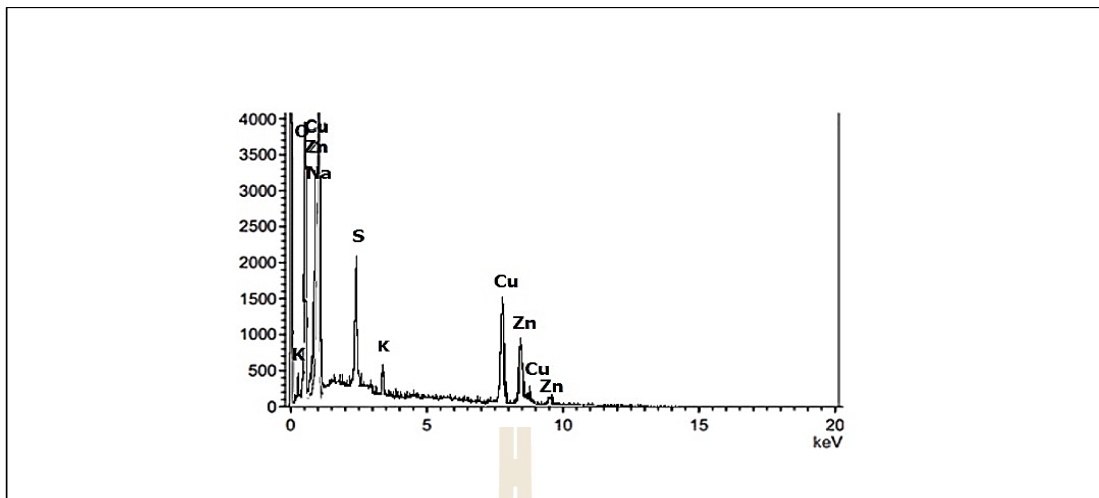
#### 4.9.1.5 เปรียบเทียบภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ก่อนและหลังวัดซีโอดี

ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสเป็คเตอรืงเป็นเวลา 480 นาที มีความหนาเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 600-1,200 นาโนเมตร และจากการคาดการณ์ที่ว่าความหนาที่เพิ่มขึ้นนี้จะช่วยทำให้ การวัดค่าซีโอดีมีความเสถียรขึ้นและลดสัญญาณรบกวนของกระแสไฟฟ้าเมื่อทำการวัดน้ำตัวอย่าง blank ที่มีเฉพาะสารอิเล็กโทรไลต์ และน้ำตัวอย่างที่มีสารอิเล็กโทรไลต์และสารให้ค่าซีโอดีผสมอยู่ที่ ความเข้มข้นต่างๆ จึงทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์ โดยนำ ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีโอดีเปรียบเทียบกับภาพถ่าย FESEM ของ ซิงค์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการวัดซีโอดี ดังรูปที่ 4.45 พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการวัดซีโอดีมี

ลักษณะสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมที่เป็นทรงกลมกลายเป็นผลึกแบนๆ และเมื่อเปรียบเทียบภาพถ่ายตัดขวาง (cross section) พบว่า ความหนาของซิงค์ออกไซด์ลดลงถึงครึ่งหนึ่งของความหนาเดิม และข้อมูลจากโหมด EDS ดังรูปที่ 4.46 พบว่า ซิงค์ออกไซด์หลังการถูกนำไปวัดค่าซีไอดีมีความสอดคล้องกัน คือมีการลดลงของซิงค์ที่อยู่บนฐานรองรับ นอกจากนั้นยังพบฟิสิกของโซเดียม (Na) ซัลเฟอร์ (S) และโพแทสเซียม (K) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) และโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเตด (KHP) ที่ใช้ในการทดลองด้วย



รูปที่ 4.45 ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์เปรียบเทียบก่อนและหลังใช้วัดซีไอดี ก) ก่อนใช้วัดซีไอดี  
 ข) หลังใช้วัดซีไอดี ค) ภาพตัดขวางก่อนใช้วัดซีไอดี ง) ภาพตัดขวางหลังใช้วัดซีไอดี



รูปที่ 4.46 EDS สเปกตรัม ของซิงค์ออกไซด์หลังนำไปวัดซีโอดี

จากการทดลองในส่วนของผลการวัดซีโอดี พบว่า ค่าซีโอดียังไม่มี ความแม่นยำในการวัด และในการวัดซีโอดีบางครั้งมีค่าต่ำกว่า Blank ซึ่งเกิดจากการที่ซิงค์ออกไซด์ที่นำมา ทำการวัดซีโอดีไม่เสถียร เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงและ ความหนาลดลงหลังใช้วัดซีโอดี นอกจากนี้แล้วได้ทำการยืนยันผลการทดลองเพิ่มเติม โดยนำน้ำเสีย ที่ผ่านการวัดค่าซีโอดีไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อดูว่ามีการหลุดลอกของซิงค์ออก ไซด์ในน้ำตัวอย่างหรือไม่

#### 4.9.1.6 วิเคราะห์หาซิงค์และทองแดงในน้ำเสียที่ผ่านการวัดค่าซีโอดีด้วยด้วย กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส (COD<sub>PEC</sub>) ด้วยเครื่อง ICP-MS

นำน้ำเสียที่ผ่านการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์ริงที่เวลา 120 นาที (ขนาด 1.0x1.0 ตารางเซนติเมตร) และ 480 นาที (ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อหาปริมาณซิงค์ ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ และทองแดงซึ่งเป็นฐานรองรับของซิงค์ออกไซด์ เพื่อตรวจสอบดูว่า วัสดุที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวัดค่าซีโอดีนั้นมีความเสถียรหรือไม่ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS พบว่า ในน้ำ ตัวอย่างมีซิงค์และทองแดง แสดงดังตารางที่ 4.12 โดยที่ 1) ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์ริงที่เวลา 120 นาที (ขนาด 1.0x1.0 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 620 และ 480.9 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และ 2) ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์ริงที่เวลา 480 นาที (ขนาด 0.5x0.5



ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 160.6 และ 602.2 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์และทองแดงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลต่อการวัดซีโอดี ทำให้ค่าซีโอดีที่ทำการวัดซ้ำมีค่าไม่เท่ากัน และในบางครั้งมีค่าต่ำกว่า blank

ตารางที่ 4.12 ความเข้มข้นของซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีโอดี

ระยะเวลาในการสปีดเตอริงซิงค์ออกไซด์			
120 นาที		480 นาที	
Zn (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Cu (ppb)
620.0	480.9	160.6	602.2

## บทที่ 5

### สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการศึกษา

การศึกษาครั้งนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการแอนโนไดเซชันและวิธีการสเปตเตอริง แล้วนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อวัดซีโอดีในน้ำเสีย ซึ่งอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday's law) มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ ทำการศึกษาความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการ โดยเปรียบเทียบกับค่าซีโอดีจากการคำนวณในทางทฤษฎีและการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน จากการศึกษาสามารถสรุปผลการศึกษา ได้ดังนี้

##### 5.1.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

1) จากการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมซัลเฟต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ พบว่า การจ่ายความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์ ในระยะเวลาเพียง 5 นาที ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดความร้อนและเดือด ส่งผลให้แผ่นซิงค์ละลายจนเสียรูป ส่วนที่สภาวะอื่นๆ เมื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วย FESEM จะพบว่ามีลักษณะลักษณะพื้นฐานวิทยาเป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนขนาดนาโนเมตรขึ้นกระจุกกระจายกันทั่วทั้งแผ่น โดยที่ขนาดของผลึกจะใหญ่ขึ้นและชัดเจนขึ้นเมื่อใช้ระยะเวลาการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้น ยกเว้นการจ่ายความต่างศักย์ที่ 10 โวลต์ ลักษณะพื้นฐานวิทยาจะเปลี่ยนแปลงไป โดยที่มีชั้นออกไซด์ทับถมกันจนหนาและเกิดรอยแยกขึ้นที่บนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ และในภายหลังที่มีการเพิ่มระยะเวลาในการแอนโนไดซ์เป็น 60 นาที และ 120 นาที สำหรับการจ่ายความต่างศักย์ที่ 3 โวลต์ ก็ยังคงพบว่ามีลักษณะพื้นฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ยังคงเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนอยู่ แต่ที่ 120 นาที แผ่นซิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดการละลาย

2) การทดสอบความแข็งแรงของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน โดยนำมาการเขย่าในน้ำ DI ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก พบว่า น้ำ DI มีความขุ่น และซิงค์ออกไซด์มีการหลุดลอกจากการเขย่า โดยนำผงตะกอนในน้ำไปวิเคราะห์ด้วย FESEM

3) จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์แล้วไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่อบหลังจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การอบที่อุณหภูมิต่ำแผ่นซิงค์ออกไซด์ยังคงรูปเดิมและลักษณะสัณฐานวิทยาไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม แต่ที่ 450 องศาเซลเซียส แผ่นซิงค์ออกไซด์เกิดการบิดงอเสียรูป

4) จากการวิเคราะห์ความขรุขระของซิงค์ออกไซด์ด้วย AFM พบว่า การใช้เวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นทำให้ขนาดผลึกที่หยาบขมเม็ดใหญ่ขึ้นและมีความหนาของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวของซิงค์ออกไซด์มีความหยาบหรือมีพื้นผิวขรุขระมากขึ้นด้วย

5) จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย XRD พบว่า ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ไซต์ (hexagonal wurtzite structure) ขนาดและความสูงของพีคจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความต่างศักย์และระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้น และยืนยันได้ว่าซิงค์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์บนแผ่นซิงค์ได้ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

6) วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วย UV-Vis spectrophotometer พบว่า ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล และการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อผ่านการแอนโนไดซ์ที่ระยะเวลามากขึ้น เนื่องจากการใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นทำให้ผลึกที่หยาบขมเม็ดใหญ่กว่าการใช้ระยะเวลาที่สั้นกว่า ขนาดผลึกที่ใหญ่ทำให้เกิดสะท้อนแสงได้ดีกว่า

7) การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีด้วยแสงเป็นตัวแทนในการวัดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่จะนำไปใช้สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Photocurrent density) เมื่อได้รับการกระตุ้นจากการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความต่างศักย์ 0.4 โวลต์ พบว่า การฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยามี Photocurrent density สูงกว่าการไม่ฉายแสงประมาณ 1.3 เท่า จากผลของการแอนโนไดซ์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลาใช้แตกต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที พบว่า การใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นทำให้เกิดอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น เท่ากับ 55.481 188.951 189.535 และ 201.333 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ จากผลการแอนโนไดซ์ที่จ่ายความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ระยะเวลา 30 นาทีเท่ากัน มี Photocurrent density สูงขึ้นเท่ากับ 71.564 189.535 198.019 และ 223.185 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และเมื่อกระตุ้นด้วยแสงต่างชนิดกัน พบว่า แผ่นซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นตอบสนองต่อแสงยูวีได้ดีกว่าแสงวิสิเบิล Photocurrent density เท่ากับ 201.333 และ 357.049 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

### 5.1.2 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) ด้วยคุณลักษณะของซิงค์ออกไซด์ที่ศึกษาจึงเลือกซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาซีโอดีในน้ำเสียในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส และจากการวัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องวัดที่สร้างขึ้น โดยวัดซีโอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้น 10-500 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า สารอินทรีย์ออกซิไดซ์ได้ไม่สมบูรณ์ จึงสร้างถึงปฏิกรณ์ขึ้นใหม่เพื่อลดปริมาณน้ำตัวอย่างในการวัดซีโอดี จากนั้นจึงศึกษาโดยแปรผันความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นต่างกัน พบว่า ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ให้กระแสสูงที่สุด และเมื่อทำการแปรผันความต่างศักย์ พบว่า 0.5 โวลต์ เมื่อค่า  $COD_{PEC}$  มีค่าใกล้เคียงกับค่าของ  $COD_{theory}$  ที่สุด

2) จากการวัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของเครื่องมือวัดซีโอดีที่สร้างขึ้น พบว่า สารอินทรีย์ออกซิไดซ์ได้ไม่สมบูรณ์แม้ว่าจะเพิ่มระยะเวลาในการวัดซีโอดีจาก 2 นาที เป็น 5 นาที และกระแสมีแนวโน้มที่จะสูงเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อใช้ระยะเวลาในการวัดซีโอดีมากขึ้น เนื่องมาจากความไม่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแอโนไดเซชัน จึงทำการเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีสปีดเตอริงแทน

### 5.1.3 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง

1) จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงที่ระยะเวลา 30 และ 120 นาที บนฐานรองรับพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมและเงิน ทำการศึกษาความเป็นผลึกและเฟสด้วย XRD พบเพียงฟีกของ PET ซึ่งเป็นฐานรองรับเนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีขนาดบางมาก จึงนำไปวิเคราะห์ด้วย XPS แทน จึงระบุได้ว่ามีซิงค์ออกไซด์บนฐานรองรับเนื่องจากพบฟีก Binding energy = Zn2p และ O1s แต่เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวัดซีโอดี พบว่า ซิงค์ออกไซด์รวมทั้งเงินและอินเดียมทินออกไซด์มีการหลุดลอกออกจากพลาสติก PET ไม่เหมาะสำหรับนำมาวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จึงทำการเปลี่ยนชนิดของฐานรองรับเป็นโพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงแทน

2) จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์วิธีการสปีดเตอริงเป็นเวลา 60 120 240 และ 480 นาที บนโพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วย FESEM พบว่า มีลักษณะสัณฐานเป็นทรงกลมเมื่อใช้เวลาสปีดเตอริงที่ 60 นาที เป็นผลึกเมื่อใช้เวลา 120 และ 240 นาที และลักษณะสัณฐานวิหยาที่เป็นทรงกลมกลวง เมื่อใช้เวลา 480 นาที มีโครงสร้างขนาดระดับนาโนเมตร โดยที่ขนาดใหญ่ขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้สปีดเตอริง

3) ผลของ FESEM มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างโดยใช้ FESEM ในโหมด EDS พบว่า ระยะเวลาในการสเปคโตรริงที่ 60 นาที มีฟีกของซิงค์และออกซิเจนเกิดขึ้น คิดเป็น 25.98% และ 19.15% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มเวลาในการสเปคโตรริงเป็น 120 นาที 240 และ 480 นาที ซิงค์เพิ่มขึ้นเป็น 33.49% 53.66% และ 75.71% ตามลำดับ และออกซิเจนเพิ่มขึ้นเป็น 7.53% 13.88% และ 21.20% ตามลำดับ สรุปได้ว่าจะมีซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสเปคโตรริงนานขึ้น

4) ผลของการศึกษาความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการสเปคโตรริงที่นานขึ้นนอกจากจะทำให้ซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่มากขึ้นแล้วยังทำให้ความหนาของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ 120 นาที 240 และ 480 นาที มีความหนา 200-400 400-600 และ 600-1,200 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนที่ระยะเวลา 60 นาที ไม่สามารถวัดความหนาได้ด้วยเครื่องมือนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์ค่อนข้างบาง

5) ผลวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer พบว่า ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงยูวี โดยที่การดูดกลืนแสงในช่วงยูวีจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการสเปคโตรริง เมื่อสเปคโตรริงเป็นเวลา 120 240 และ 480 นาที อีกทั้งยังสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อสเปคโตรริงที่ 60 และ 480 นาที แต่เมื่อพิจารณาจากลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ได้สัณฐานวิทยาเป็นผลึกทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่แยกกันอย่างชัดเจนและกระจัดกระจายสม่ำเสมอบนฐานรองรับ ส่วนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปคโตรริงมีลักษณะเป็นผลึกทรงกลมซ้อนทับกันอย่างหนาแน่น ด้วยลักษณะสัณฐานนี้จึงทำให้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปคโตรริงมีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

6) จากการวัดการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวัดสลับการปิด-เปิดสวิตซ์ไฟ พบว่า การตอบสนองของตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มืดเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยซึ่งจะไม่เกิดการออกซิเดชันทางเคมี แต่เมื่อมีการฉายแสงยูวีไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการวัดการตอบสนองต่อแสงมีค่าสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงยูวีได้ดี และยิ่งดีขึ้นเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการฉายไฟไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาที่นานขึ้นกระแสที่วัดได้ลดลงประมาณ 10% ในทุกๆ รอบของการวัด ในภายหลัง จึงได้ทำการปรับปรุงที่แหล่งกำเนิดแสงโดยการเพิ่มพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิ พบว่า กระแสที่วัดได้ในแต่ละรอบมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อทำการเปิด

หลอดไฟตลอดการวัด แล้วทำการปิด-เปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสลับกันแทน พบว่า กระแสที่ได้ยังมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น

#### 5.1.4 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การตอบสนองของกระแสที่ได้จากการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซิงค์ออกไซด์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันมีค่าสูงกว่า โดยที่กระแสของซิงค์ออกไซด์จากวิธีแอนโนไดเซชันมีค่ากระแสอยู่ในระดับมิลลิแอมแปร์ ส่วนกระแสที่ได้ของซิงค์ออกไซด์จากวิธีสปีดเตอริงมีค่ากระแสอยู่ในระดับไมโครแอมแปร์ เนื่องจากซิงค์ออกไซด์จากวิธีแอนโนไดเซชันมีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้มากกว่า

2) การทดลองเบื้องต้น โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงเวลา 60 120 และ 240 นาที ทำการวัดซีโอดีของกลูโคสที่มีความเข้มข้น 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์ 0.1 และ 0.2 โวลต์ พบว่า ในส่วนของการศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงที่ระยะเวลาต่างกันและการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดียังไม่สามารถแปรผลจากข้อมูลได้ ส่วนการศึกษาส่วนของการจ่ายความต่างศักย์ พบว่า การตอบสนองของกระแสมีค่าสูงขึ้นเมื่อจ่ายความต่างศักย์สูงขึ้น และเมื่อทดลองจ่ายความต่างศักย์เพิ่มจนถึง 1.0 โวลต์ การตอบสนองของกระแสก็ยังคงมีค่าสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่อย่างไรก็ตามในการจ่ายความต่างศักย์เพื่อวัดซีโอดีควรจ่ายที่ความต่างศักย์ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกนำมาใช้งาน เนื่องจากการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงมากเกินไปจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดความเสียหายได้

3) จากการเปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิดคือ แกรไฟต์และแพลทินัม เพื่อตรวจสอบว่าขั้วไฟฟ้าร่วมชนิดใดจะเป็นผู้ช่วยที่ดีในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ดีกว่า พบว่า ทั้งสองชนิดให้ผลไม่ต่างกัน แต่เนื่องจากการออกแบบถึงปฏิกรณ์ต้องวางแกรไฟต์ในแนวนอนซึ่งมีโอกาสรอยต่อของขั้วมีโอกาที่จะรั่วเมื่อโดนสารละลายจึงเปลี่ยนมาใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมแทน

4) จากการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที วัดซีโอดีที่ความเข้มข้น 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิม ทำการวัดจากความเข้มข้นต่ำไปสูงและสูงไปต่ำสลับกัน พบว่า การวัดค่าซีโอดียังไม่มีความแม่นยำเท่าใดนัก ที่ความเข้มข้นเดียวกันค่าที่วัดได้ไม่เท่ากัน และเมื่อสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่า  $Q_{net}$  กับความเข้มข้นของซีโอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐานกลูโคส พบว่าสมการเส้นตรงที่ได้จากการวัดซ้ำมีค่าไม่เท่ากัน และในการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำๆ (ต่ำกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตร) ไม่สามารถวัดได้ เนื่องจากเป็นข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำมาใช้วัดซีโอดี

5) จากการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที วัดซีไอดี ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร วัดซ้ำด้วยซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิม เมื่อคำนวณหาค่าซีไอดี พบว่าค่าที่ได้ใกล้เคียงกันและใกล้เคียงความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่เตรียมโดยคำนวณค่าซีไอดี ในทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 104.00 มิลลิกรัมต่อลิตร และ S.D. เท่ากับ 8.45

6) การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ทำให้คุณภาพของซิงค์ออกไซด์ลดลง พื้นที่ผิวบางส่วนถูกทำลายซึ่งส่งผลทำให้กระแสจากการวัดซีไอดีจากการใช้ซ้ำมีค่าต่ำลงจนบางครั้งการวัดกระแสของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์มีค่าต่ำกว่ากระแสของน้ำตัวอย่างที่มีเพียงสารอิเล็กโทรไลต์ ค่าที่วัดได้จึงไม่มีความแม่นยำและไม่เสถียร

7) การเปลี่ยนที่ของตำแหน่งการใช้ปากคีบคีบที่ขั้วไฟฟ้าหรือการขยับตำแหน่งการวางขั้วไฟฟ้าเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการวัดซีไอดี ทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนแปลงไป แต่ปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่งที่สำคัญคือความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจากผลของการทดลองการวัดซีไอดีโดยที่เพิ่มความเข้มข้นของซีไอดีของกลูโคสจาก 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการเติมสารละลายที่มีความเข้มข้นของซีไอดีทีละ 0.5 มิลลิลิตร ต่อการวัดที่ 1 ความเข้มข้นพบว่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q) จากการอินทิเกรตของของกระแสที่วัดได้มีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นแต่ยังคงมีบางความเข้มข้นที่มีพื้นที่ใต้กราฟต่ำกว่าที่ควรเป็น และเมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟหารด้วยปริมาณน้ำตัวอย่างกลับพบว่าค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่ม ซึ่งในความเป็นจริงควรเพิ่มขึ้น โดยแปรผันตรงกับ Q ที่วัดได้

8) จากการคาดการณ์ที่ว่าความหนาของซิงค์ออกไซด์มีผลต่อการวัดค่าซีไอดี โดยซิงค์ออกไซด์ที่หนามากกว่าจะช่วยทำให้การวัดค่าซีไอดีมีความเสถียรขึ้นและลดสัญญาณรบกวนของกระแสไฟฟ้าเมื่อทำการวัดน้ำตัวอย่าง blank ที่มีเฉพาะสารอิเล็กโทรไลต์ และน้ำตัวอย่างที่มีสารอิเล็กโทรไลต์และสารให้ค่าซีไอดีผสมอยู่นั้นยังคงหาข้อสรุปไม่ได้ เนื่องจากได้ทำการทดลองใช้ซิงค์ออกไซด์ที่เพิ่มเวลาในการสปีดเตอริงเป็น 480 นาที มาทำการวัดซีไอดีของ KHP พบว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดในบางความเข้มข้นยังต่ำกว่าเบลงค์ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ไม่มี KHP ผสมอยู่ และเมื่อทำการวัดซ้ำที่ความเข้มข้นเดียวกันคือที่ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ก็มีบางซ้ำที่วัดแล้วค่าต่ำกว่าเบลงค์ทำให้ไม่สามารถคำนวณออกมาเป็นค่าซีไอดีได้

9) จากภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการวัดซีไอดีเปรียบเทียบกับก่อนวัดซีไอดี พบว่า ลักษณะสัญญาณวิทยาของซิงค์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงและความหนาลดลงหลังใช้วัดซีไอดี และเมื่อใช้ FESEM โหมด EDS เพื่อตรวจสอบประกอบของธาตุที่มีอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็พบว่า มีการลดลงของซิงค์ที่อยู่บนฐานรองรับ เมื่อทำการเก็บตัวอย่างน้ำหลังการวัดซีไอดี โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS พบว่า

ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงที่เวลา 120 นาที (ขนาด 1.0x1.0 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 620 และ 480.9 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และ 480 นาที (ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 160.6 และ 602.2 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์และทองแดงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลต่อการวัดซีโอดี ทำให้ค่าซีโอดีที่ทำการวัดซ้ำมีค่าไม่เท่ากัน และในบางครั้งมีค่าต่ำกว่า blank ซึ่งเมื่อพิจารณาจากข้อมูลการทดสอบที่ได้นี้ทำให้สรุปได้ว่าไม่ควรนำซิงค์ออกไซด์มาใช้งานซ้ำในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการแอนโนไดเซชันและวิธีสปีดเตอริง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากทั้งสองวิธีตอบสนองต่อแสงได้ในช่วงยูวีและวิสิเบิล ด้วยลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันได้สัณฐานวิทยาเป็นผลึกทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่แยกกันอย่างชัดเจนและกระจายสม่ำเสมอบนฐานรองรับ ส่วนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงมีลักษณะเป็นผลึกทรงกลมซ้อนทับกันอย่างหนาแน่น ด้วยลักษณะสัณฐานนี้จึงทำให้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง มีความสามารถในการตอบสนองต่อแสงได้น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ในการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลู พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงมีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลูสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีไปวัดค่าซีโอดี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากทั้งสองวิธีสามารถนำไปวัดค่าซีโอดีได้ แต่มีความถูกต้องแม่นยำค่อนข้างน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับค่าซีโอดีในทางทฤษฎี และการตอบสนองของกระแสจากการวัดซีโอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันให้กระแสที่สูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง แต่อย่างไรก็ตามพบว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแอนโนไดเซชันมีความไม่เสถียรเมื่อนำมาวัดค่าซีโอดี เนื่องจากมีการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์จากพื้นผิวของซิงค์ซึ่งเป็นฐานรองรับ ซึ่งอาจส่งผลต่อการใช้ซ้ำทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนแปลงไป สำหรับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสปีดเตอริง กระแสที่วัดได้มีความคงที่มากกว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้จึงมีความเป็นไปได้ในการนำไปวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ดังนั้นจึงต้องมีการวิจัยและศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาให้วิธีการหาค่าซีโอดีมีความน่าเชื่อถือมากขึ้น



## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1) ถ้าแสงที่ฉายไปยังตัวเร่งปฏิกิริยามีความไม่เสถียรจะทำให้วัสดุกึ่งตัวนำซึ่งค้ออกไซด์ที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสทำงานได้ไม่สมบูรณ์และส่งผลกระทบต่อกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดซีโอดี ดังนั้น แหล่งกำเนิดแสงจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งที่ต้องพิจารณาสำหรับกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

2) ขนาดพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีความสอดคล้องกับความเข้มข้นและปริมาตรของตัวอย่างน้ำ และควรควบคุมให้พื้นที่ของซึ่งค้ออกไซด์ให้มีขนาดที่เท่ากันเพื่อให้มีพื้นที่ผิวที่ใกล้เคียงกันและมีค่าซีโอดีที่ใกล้เคียงกันเมื่อนำไปวัดซีโอดีซ้ำโดยใช้ตัวอย่างคนละแผ่น นอกจากนั้น ควรศึกษาเพิ่มเติมเรื่องขนาดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีโอดี เนื่องจากขนาดที่ต่างกันย่อมส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันด้วย

3) ตำแหน่งของการใช้ปากคิบคิบขั้วไฟฟ้ามีผลต่อค่ากระแสที่ทำการวัด หากการคิบไม่อยู่ในตำแหน่งเดิมจะทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนแปลง ฉะนั้นควรมีการตรึงตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วให้อยู่กับที่

4) ควรเก็บตัวอย่างสารละลายวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Liquid Chromatograph (LC) เพื่อทราบความเข้มข้นของกลูโคสที่เหลืออยู่หลังการทำปฏิกิริยา หรือเก็บตัวอย่างสารละลายวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานโคโครเมตเพื่อทราบความเข้มข้นของซีโอดีที่เหลืออยู่

5) เนื่องจากคุณภาพของซึ่งค้ออกไซด์ลดลงเมื่อมีการใช้ซ้ำ ดังนั้นจึงควรทำการทดลองโดยทำการวัดแบลงค์ที่ความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ ถึง 1.0 โวลต์ เก็บข้อมูลหลายๆ ซ้ำ เพื่อเป็นฐานข้อมูลของแบลงค์ในการนำไปใช้วัดซีโอดี

6) ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งค้ออกไซด์โดยการผสมหรือเจือโลหะชนิดอื่นเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งค้ออกไซด์ที่จะนำมาใช้วัดซีโอดีในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสมีความเสถียรและมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

7) ทำการศึกษาปัจจัยที่อาจส่งผลต่อการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีโดยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส เช่น พีเอช ความเข้มข้นของคลอไรด์ และความกระด้าง เป็นต้น รวมถึงการนำไปทดลองใช้กับน้ำเสียจริงจากแหล่งที่มีคุณลักษณะน้ำเสียแตกต่างกัน

## รายการอ้างอิง

- กิตติพงษ์ ลีมีวิเชียร. (2554). การปลูกผักกานาโนพอร์สซิงค์ออกไซด์โดยระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสเป็คเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยาและการประยุกต์ใช้. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 121 น.
- กรมควบคุมมลพิษ. (2556). คู่มือวิธีการหรือเทคโนโลยีที่เหมาะสมสำหรับเลี้ยงสุกรประเภท ค. สำนักจัดการคุณภาพน้ำ กรมควบคุมมลพิษ.
- กรมควบคุมมลพิษ. (2557). คู่มือการจัดการน้ำเสียจากอาคารประเภทโรงพยาบาล. กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม.
- กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2545). ตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย.
- กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2552). ตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ. พิมพ์ครั้งที่ 5. กรุงเทพฯ : สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย.
- ขนิษฐา หมูโสภิญ. (2554). เซลล์เชื้อเพลิงจุลินทรีย์: แนวทางใหม่เพื่อการผลิตพลังงาน. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีที่ 13(1), 20-23.
- ชวิศร์ ธีรณชัยเมฆากุล. (2549). การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 120 น.
- ชูศรี วงศ์รัตน์. (2550). เทคนิคการใช้สถิติเพื่อการวิจัย. พิมพ์ครั้งที่ 10. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 382 น.
- นิยม โอง์สิทธิ์. (2548). การสังเคราะห์เส้นเข็มขัณฑานาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีอาร์เอฟสเป็คเตอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 117 น.
- ธีรพงศ์ เทินเกษม. (2546). การกำจัดนิกเกิลออกจากน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ผงไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 145 น.
- พนม กาศรุณ. (2550). การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางนิกเกิล ที่เคลือบด้วยวิธีระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอนดีซีสเป็คเตอริงและอาร์เอฟสเป็คเตอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 87 น.

- ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข, (2555). การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น. กรมโรงงานอุตสาหกรรม. สืบค้นเมื่อ 15 กุมภาพันธ์ 2557. จาก [www2.diw.go.th/research/เอกสารเผยแพร่/A15-COD-w.pdf](http://www2.diw.go.th/research/เอกสารเผยแพร่/A15-COD-w.pdf)
- มันสิน ตันทุลเวศม์. (2543). คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- รัฐพล คามัน. (2555). วิเคราะห์และออกแบบชุดโคม LED โดยมีชุดบัคควบคุมแรงดัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี กรุงเทพมหานคร. 51 น.
- ศรัญญา ทองอ่อน. (2555). การบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 135 น.
- ศุภกิตติ พรหมวิกร. (2552). การสร้างสวิตซ์ความเร่งโดยวิธีการลิโธกราฟฟีด้วยรังสีเอ็กซ์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 117 น.
- อดุล คีอราแม. (2554). การศึกษาฟิล์มบางอลูมิเนียม-ทองแดงที่เคลือบด้วยกระบวนการอาร์เอฟสเป็คโตริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 92 น.
- อานันท์ปภา ชื่นทรัพย์. (2555). การบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ทังสเตนไดรอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 146 น.
- Ai, S., Gao, M., Yang, Y., Li, J. and Jin, L. (2004). **Electrocatalytic Sensor for the Determination of Chemical Oxygen Demand Using a Lead Dioxide Modified Electrode.** *Electroanalysis*, 16: 404-409
- Al-Gaashani, R., Radiman, S. Tabet, N., Daud, A.R., (2011). **Effect of microwave power on the morphology and optical property of zinc oxide nano-structures prepared via a microwave-assisted aqueous solution method.** *Materials Chemistry and Physics* 125(3), 846-852.
- Andrew D. Eaton, Mary Ann H. and Franson. (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21<sup>st</sup> Edition.** *American Public Health Association.* Washington DC. Method 5220 Chemical oxygen demand (COD).

- Ahmed, F., Arshi, N., Anwar, M. S., Danish, R., and Koo, B. H. (2014). **Morphological evolution of ZnO nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties.** *RSC Advances*, 4(55), 29249-29263.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R. and Hashib, M. A. (2011). **Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review.** *J Environ Manage*, 92(3), 311-330.
- Basu, P. K., Saha, N., Maji, S., Saha, H. and Basu, S. (2008). **Nanoporous ZnO thin films deposited by electrochemical anodization: effect of UV light.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(6), 493-499.
- Berthouex, P. and Brown, L. (2002). **Statistics for Environmental Engineers.** 2<sup>nd</sup> Edition. New York: LEWIS PUBLISHERS.
- Bing-Nan, L., Woei-Deng, L. and Jie-Chung, L. (1999). **Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension.** *Environmental Engineering Science*, 16(3), 165-175.
- Chen, C., Yu, B., Lui, P., Lui, J., and Wang, L. (2011). **Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes.** *Journal of Ceramic Processing Research*, 12: 420-425.
- Deng, Z., Huang, C., Huang, J., Wang, M., He, H., Wang, H., and Cao, Y. (2010). **Effects of Al content on the properties of ZnO:Al films prepared by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO co-sputtering.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(10), 1030-1035.
- Dhakal, R., et al. (2015). **Screen-Printed Flexible Bandstop Filter on Polyethylene Terephthalate Substrate Based on Ag Nanoparticles.** *Journal of Nanomaterials*, 1-8.
- Domini, C. E., Hidalgo, M., Marken, F. and Canals, A. (2006). **Comparison of three optimized digestion methods for rapid determination chemical oxygen demand: Closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation.** *Analttica Chimica Acta*, 561: 210-217
- Domini, C. E., Vidal, L. and Canals, A. (2009). **Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound-assisted demand chemical oxygen determination.** *Ultrasonics Sonochemistry*, 16: 686-691.

- Chen, J., Zhang, J., Xian, Y., Ying, X., Liu, M. and Jin, L. (2005). **Preparation and application of TiO<sub>2</sub> photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research.** *Water Research*, 43: 1340-1346.
- Faraj and K. Ibrahim (2011). **Optical and Structural Properties of Thermally Evaporated Zinc Oxide Thin Films on Polyethylene Terephthalate Substrates.** *International Journal of Polymer Science*, 1-4.
- Farrukh, M. A., Thong, C.-K., Adnan, R., & Kamarulzaman, M. A. (2012). **Preparation and characterization of zinc oxide nanoflakes using anodization method and their photodegradation activity on methylene blue.** *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(13), 2041-2048.
- Fox, M.A., and Duley, M.T. (1993). **Heterogeneous photocatalysis.** *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
- Gratzel, M. (2001). **Photoelectrochemical cells.** *Nature*. 414: 338-344.
- Han, D., Y. Wang, S. Zhang, L. Sun, R. Han, S. Matsumoto and Y. Ino (2011). **Influence of sputtering power on properties of ZnO thin films fabricated by RF sputtering in room temperature.** *Science China Information Sciences* 55(4): 951-955.
- He, S., Zheng, M., Yao, L., Yuan, X., Li, M., Ma, L. and Shen, W. (2010). **Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method.** *Applied Surface Science*, 256(8), 2557-2562.
- Heng, W., Zhang, W., Zhang, Q., Wang, H. and Li, Y. (2016). **Photoelectrocatalytic microfluidic reactors utilizing hierarchical TiO<sub>2</sub> nanotubes for determination of chemical oxygen demand.** *RSC Advances*, 6(55), 49824-49830.
- Herrmann, J. M. (1999). **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis Today*. 53: 115-129.
- Hwang, S., Lee, M. C. and Choi, W. (2003). **Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: kinetics and mechanism.** *Applied Catalysis*. 46: 49-63.

- Jayaraman, V. K., Y. M. Kuwabara, A. M. Álvarez and M. d. I. O. Amador (2016). **Importance of substrate rotation speed on the growth of homogeneous ZnO thin films by reactive sputtering.** *Materials Letters* 169: 1-4.
- Khataee, A. R. and Zarei, M. (2011). **Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process.** *Desalination*, 273(2-3), 453-460.
- Khazamipour, N., S. Kabiri-Ameri-Aboutorabi and E. Asl-Solaimani (2013). **The structural, electrical and optical properties of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer deposited on PET substrates by RF sputtering.** *Renewable Energy* 49: 275-277.
- Kim, S. J., Lee, J., and Choi, J. (2008). **Understanding of anodization of zinc in an electrolyte containing fluoride ions.** *Electrochimica Acta*, 53(27), 7941-7945.
- Kim, Y.-C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., and Karube, I. (2001). **Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis.** *Analytica Chimica Acta*, 432(1), 59-66.
- Li, S., Qiu, J., Ling, M., Peng, F., Wood, B., and Zhang, S. (2013). **Photoelectrochemical Characterization of Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Photoanodes for Sensing Applications.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, (Vol. 5).
- Li, L., Zhang, S., Li, G. and Zhao, H. (2012). **Determination of chemical oxygen demand of nitrogenous organic compounds in wastewater using synergetic photoelectrocatalytic oxidation effect at TiO<sub>2</sub> nanostructured electrode.** *Anal Chim Acta*, 754, 47-53.
- Lupan, O., Chow, L., Chai, G., and Heinrich, H. (2008). **Fabrication and characterization of Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods.** *Chemical Physics Letters*, 465(4-6): 249-253
- Ma, C., Tan, F., Zhao, H., Chen, S. and Quan, X. (2011). **Sensitive amperometric determination of chemical oxygen demand using Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> composite electrode.** *Sensors and Actuators B*, 155: 114-119.
- Mu, Q., Li, Y., Zhang, Q. and Wang, H. (2011). **TiO<sub>2</sub> nanofibers fixed in a microfluidic device for rapid determination of chemical oxygen demand via photoelectrocatalysis.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(2), 804-809.

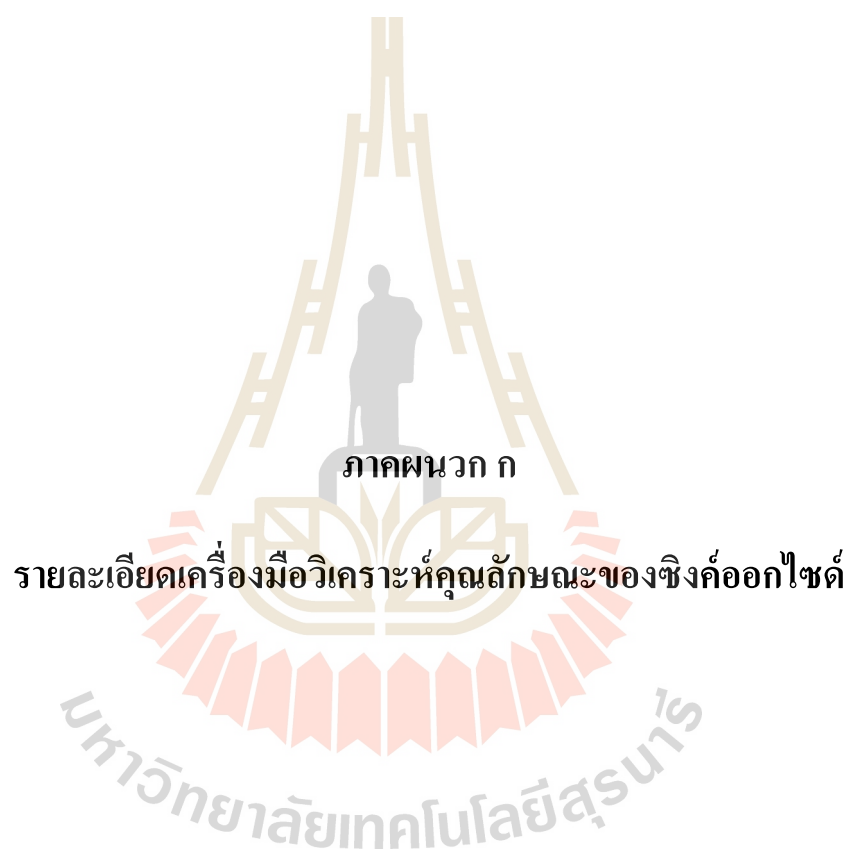
- Nandi, R. and S. S. Major (2017). **The mechanism of growth of ZnO nanorods by reactive sputtering.** *Applied Surface Science* 399: 305-312.
- Lee, O. (2002). **Mechanistic Studies of the Oxidation of Lignin and Cellulose Models.** Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. The University of Maine. 199 pp.
- Portillo-Vélez, N. S., Hernández-Gordillo, A., and Bizarro, M. (2017). **Morphological effect of ZnO nanoflakes and nanobars on the photocatalytic dye degradation.** *Catalysis Today*, 287(Supplement C), 106-112.
- Prepelita, P., V. Craciun, M. Filipescu and F. Garoi (2013). **Sputtered zinc oxide thin films deposited on polyimide substrate and annealing effect on the physical characteristics.** *Thin Solid Films* 545: 564-570.
- Purohit, A., S. Chander, A. Sharma, S. P. Nehra and M. S. Dhaka (2015). **Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications.** *Optical Materials* 49: 51-58.
- Rapoport, B. I., Kedzierski, J. T., and Sarpeshkar, R. (2012). **A Glucose Fuel Cell for Implantable Brain–Machine Interfaces.** *PLOS ONE*, 7(6), 1-15.
- Shetty, A., and Nanda, K. K. (2012). **Synthesis of zinc oxide porous structures by anodization with water as an electrolyte.** *Applied Physics A*, 109(1), 151-157.
- Silvestre, C. I.C., Frigerio, C., Santos, J. L.M. and Lima, J. L.F.C. (2011). **Quantum dots assisted photocatalysis for the chemiluminometric determination of chemical oxygen demand using a single interface flow system.** *Analttica Chimica Acta*, 699: 193-197.
- Sreedhar, A., J. H. Kwon, J. Yi, J. S. Kim and J. S. Gwag (2016). **Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering.** *Materials Science in Semiconductor Processing* 49: 8-14.
- Stafford, U., Gray, K.A. and Kamat, P.V. (1996). **Photocatalytic degradation of organic contaminants: halophenols and related model compounds, Heterogen.** *Chemical Reviews*, 3, 77–104.
- Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O. and Torres, D.F. (1997). **Photodegradation of azo dyes in aqueous solution.** *Environmental Technology*, 18, 112.

- Venkatadri, R. and Peters, R.W. (1993). **Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis.** *Hazardous Waste Hazard Mater.* 2, 107–149.
- Wang, C., Wu, J., Wang, P., Ao, Y., Hou, J., and Qian, J. (2013). **Investigation on the application of titania nanorod arrays to the determination of chemical oxygen demand.** *Analytica Chimica Acta*, 767(Supplement C), 141-147.
- Wang, C., Wu, J., Wang, P., Ao, Y., Hou, J. and Qian, J. (2013). **Photoelectrocatalytic determination of chemical oxygen demand under visible light using Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 1-8.
- Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G. (1987). **The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloy.** Finshing Publications, Middlesex, England.
- Yang, J., Chen, J., Zhou, Y. and Wu, K. (2011). **A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand.** *Sensors and Actuators B*, 153: 78-82.
- Yamamoto A, Nagato K, Tsukada T, Tanaka A, Hamaguchi T, Nakao M, and Suzurikawa J. (2010) **Biomolecular-imaging Device Using Light-addressed Excitation on a Photocatalyst Substrate.** *Proceedings of ASPE 2010 Annual Meeting*, 385-388.
- Zhang, A., Zhou, M. and Zhou, Q. (2011). **A combined photocatalytic determination system for chemical oxygen demand with a highly oxidative reagent.** *Analttica Chimica Acta*, 686: 133-143.
- Zhang, J., Zhou, B., Zheng, Q., Li, J., Bai, J., Liu, Y. and Cai, W. (2009). **Photoelectrocatalytic COD determination method using highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array.** *Water Research*, 43: I986-I992.
- Zhang, Z., Chang, X., and Chen, A. (2016). **Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223(Supplement C), 664-670.
- Zhang, Z., Yuan, Y., Fang, Y., Liang, L., Ding, H. and Jin, L. (2007). **Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO<sub>2</sub> film and application for determination of chemical oxygen demand.** *Talanta*, 73: 523-528.



- Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall, K. and John, R. (2004). **Development of a Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand.** *Anal. Chem.*, 76:155-160.
- Zhao, J. and Yang, X. (2003). **Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review.** *Building and Environment*. 38: 645 – 654.
- Zhao, J., Wang, X., Liu, J., Meng, Y., Xu, X. and Tang, C. (2011). **Controllable growth of zinc oxide nanosheets and sunflower structures by anodization method.** *Materials Chemistry and Physics*, 126(3), 555-559.



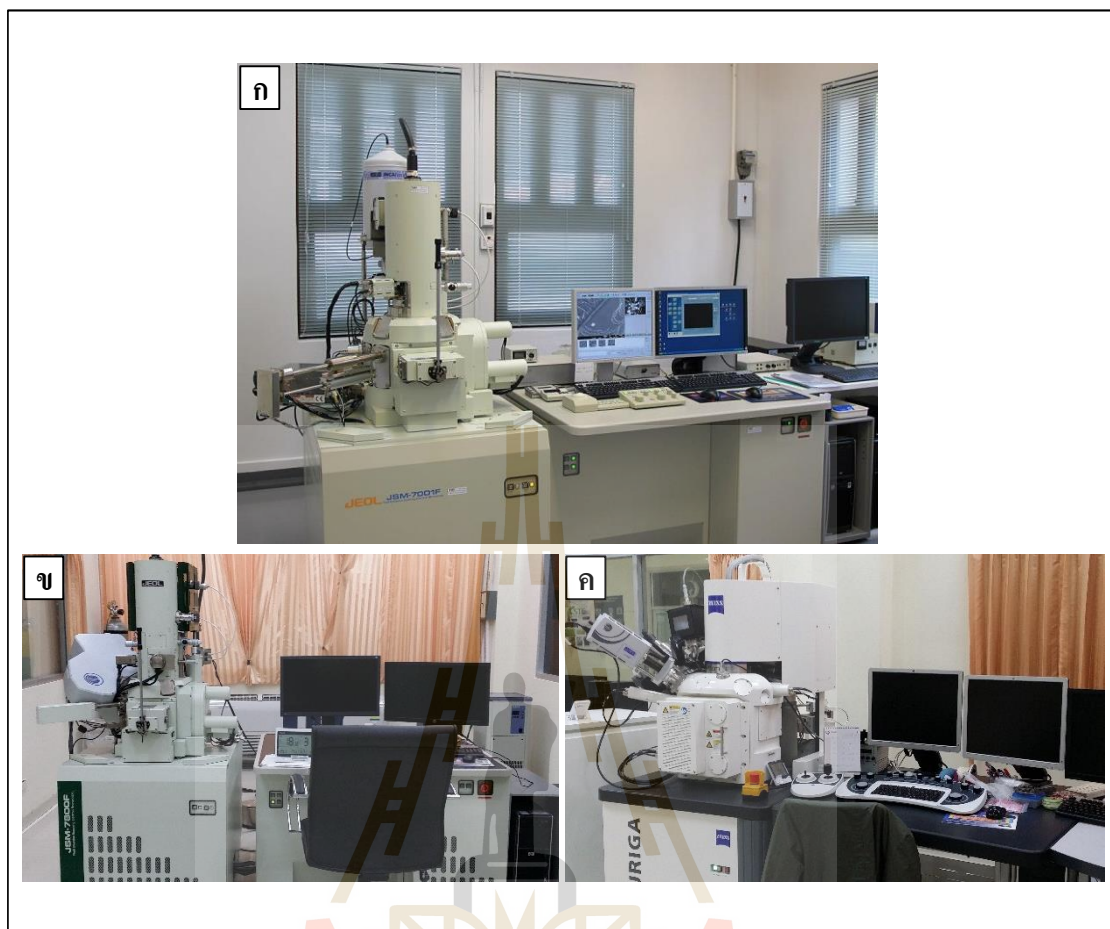


### ก. รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะของซิงค์ออกไซด์

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยมีรายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์ ดังนี้

#### ก.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FESEM) เป็นเครื่องมือที่สามารถใช้ในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ขนาด รูปร่างของอนุภาค และลักษณะการกระจายของเฟสใน โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ มีกำลังขยายสูงถึง 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งยังเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer : EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาองค์ประกอบของธาตุทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุ ในงานวิจัยได้ใช้ FESEM ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7001F ที่ศูนย์วิจัยทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 7800F และยี่ห้อ Zeiss รุ่น AURIGA ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยที่ทั้ง 3 เครื่อง ดังรูปที่ ก.1 มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission 1) FESEM ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 7800F มี resolution สูงถึง 1.2 nm ที่ 30 kV ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV 2) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 7800F มี resolution สูงถึง 0.8 nm ที่ 15 kV และ 1.2 ที่ 1 kV ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.1-30 kV 3) FESEM ยี่ห้อ Zeiss รุ่น AURIGA มี resolution สูงถึง 1.0 nm ที่ 15 kV และ 1.9 ที่ 1 kV ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.1-30 kV ส่งสัญญาณภาพจาก secondary electrons (SEs) ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผล ภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของบนชิ้นงาน (Morphology) และสัญญาณภาพจาก Backscattered Electron (BSEs) ที่สะท้อนจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผลสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้ จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้



รูปที่ ก.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

ก) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7001F

ข) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 7800F และ

ค) ยี่ห้อ Zeiss รุ่น AURIGA

## ก.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ความขรุขระ และการกระจายตัวของสารเคลือบบนผิวฟิล์มบาง หลักการสำคัญของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม คือ จะนำผลของแรงระหว่างอะตอมหรือที่เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) ระหว่างปลายของโพรบ (probe) หรือเข็ม (tip) ขนาด 2-10 นาโนเมตร และพื้นผิวของตัวอย่างไปประมวลผลโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ให้ผลออกมาเป็นรูปภาพพื้นผิวทั้งในแบบ 2 มิติหรือ 3 มิติ ซึ่งแรงแวนเดอร์วาลส์นี้จะเป็นได้ทั้งแรงดูดและแรงผลักโดยจะขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างปลายเข็มและพื้นผิวของชิ้นงาน (พิจนศ อุปชัย, 2557) ในงานวิจัยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ยี่ห้อ Park Systems รุ่น XE-120 ดังรูปที่ ก.2 สามารถสแกนภาพขนาดใหญ่ที่สุดไม่เกิน 100x100 ไมโครเมตร พื้นผิวตัวอย่างควรมีระดับความสูงต่ำไม่เกิน 25 ไมโครเมตร โดยการสแกนในแนวนอนมีกำลังแยกแยะ (spatial resolution) 0.05 นาโนเมตร การสแกนในแนวตั้งมีกำลังแยกแยะ 0.1 นาโนเมตร



รูปที่ ก.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ก.3 เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง

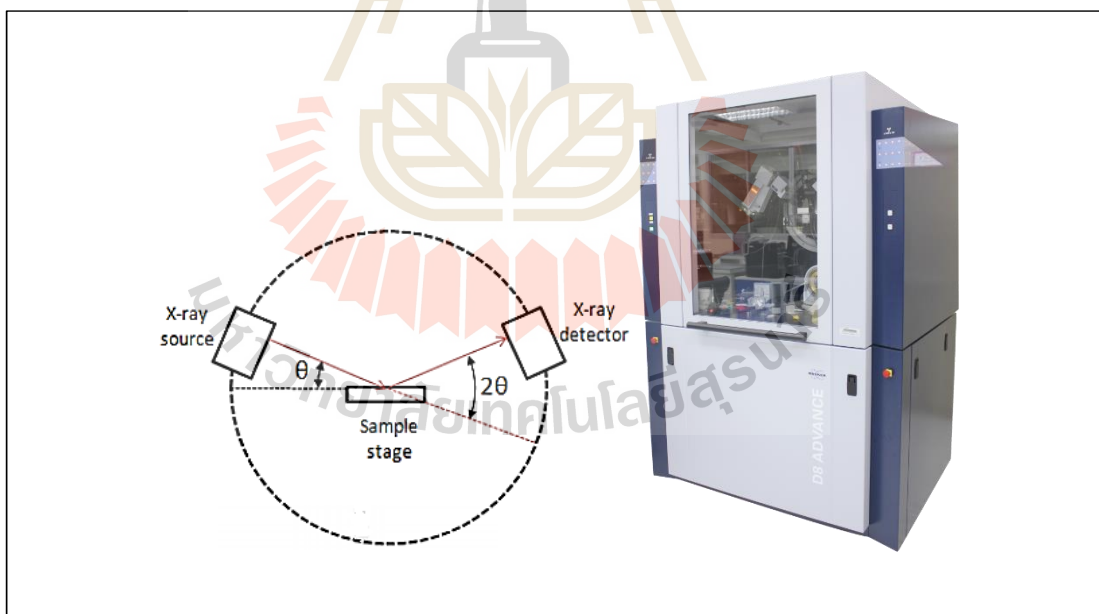
ในงานวิจัยใช้เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง (Optical profiler) ของบริษัท Veeco รุ่น WYKO NT9100 ดังรูปที่ ก.3 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สามารถวัดความหนาของชิ้นงานตั้งแต่ 0.1 นาโนเมตรถึง 1 มิลลิเมตร และความหยาบของพื้นผิวตั้งแต่ระดับอังสตรอมถึงนาโนเมตร ความเร็วในการสแกนสูงสุด 7.2 ไมโครเมตรต่อวินาที มีกำลังขยายตั้งแต่ 1.5-50 เท่า สามารถวัดค่าพื้นผิววัตถุในรูปแบบ 3 มิติ ความกว้าง ความยาว ความลึก (ในแนวแกน X, Y, Z) และวัดค่าความหนาออกมาเป็นตัวเลขได้ มีหลักการทำงาน คือ ใช้ความแตกต่างกันของคลื่นสเปกตรัมโดยเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงในระดับความสูงที่แตกต่างกันของพื้นผิวที่ต้องการทราบความหนากับพื้นผิวอ้างอิง



รูปที่ ก.3 เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

#### ก.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) อาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุ (Incident X-ray) หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆ กัน โดยมีตัวรับสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล มุมในการหักเหของรังสีจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของอนุภาคที่อยู่บนชิ้นงาน ข้อมูลที่ได้รับสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ ในงานวิจัยใช้เครื่อง XRD ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 ADVANCE ดังรูปที่ ก.4 โดยทำการสแกนที่มุม  $2\theta$  ตั้งแต่  $20^\circ$  ถึง  $80^\circ$  ความเร็วในการแสกน  $0.5 \text{ sec/step}$  ข้อมูลที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลที่ต้องการทราบ เช่น ซิงค์ออกไซด์ ตามข้อมูล JCPDS card (No. 36-1451,  $a = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5206 \text{ nm}$ ) จะปรากฏที่พีค  $2\theta = 31.7^\circ 34.4^\circ 36.3^\circ 47.5^\circ 56.6^\circ 62.3^\circ 66.5^\circ 67.9^\circ$  และ  $69.1^\circ$  สอดคล้องกับระนาบผลึก(100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ เป็นต้น

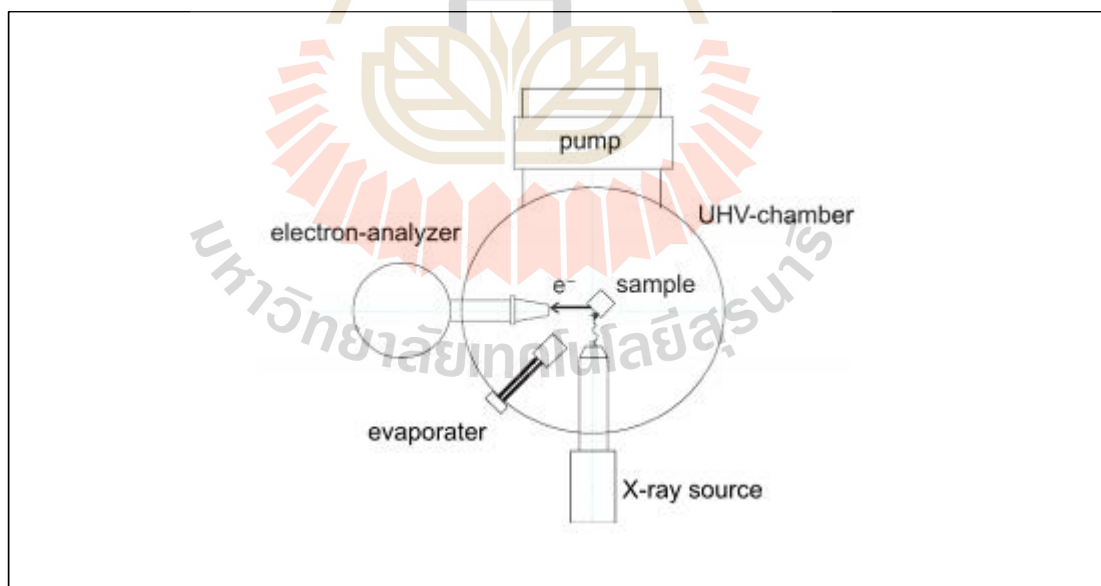


รูปที่ ก.4 การหักเหของรังสี X-Ray (ใจเพชร แก้วโกคา, 2557)

ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ก.5 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ

เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) มีหลักการคือ ใช้พลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์เพื่อกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนแล้วทำการวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, BE) ของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นลักษณะเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมี (Chemical state) ของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ ซึ่งสภาวะทางเคมี (Chemical Environment) และเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมามีผลต่อรูปร่างของพีคและค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ในขณะที่ความสูงของพีคมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่าง เทคนิคนี้จึงวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ งานวิจัยใช้เครื่อง XPS ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในการวิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอร์ริงบน PET ในงานวิจัยใช้เครื่องมือที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)



รูปที่ ก.5 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy  
(อดิพล สว่างอารมย์, 2557)



### ก.6 เครื่องมือวิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง

การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง เพื่ออธิบายความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ในการตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสง โดยใช้วิธีการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นของกระแส (Photocurrent density) หลังจากการกระตุ้นด้วยการฉายแสงผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยหลักการของเซลล์เคมีไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้แผ่นซิงค์ออกไซด์ ขนาด 4 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ทำปฏิกิริยา 1 ตารางเซนติเมตร ต่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน แพลทินัมต่อเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ลงในสารละลายน้ำไฟฟ้าโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สารละลายที่ใช้จะถูกนำไปเป่าไล่ออกซิเจน (Deoxygenated) โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลาอย่างน้อย 20 นาที และต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตต (Potentiostat, Metrohm Autolab) ที่ต่อกับคอมพิวเตอร์ กำหนดค่าความต่างศักย์ ที่ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยกำหนดค่า Start potential Stop potential Step potential และ Scan rate เท่ากับ -0.1 โวลต์ 2.0 โวลต์ 0.001 โวลต์ และ 0.005 โวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ โดยแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้อยู่ในช่วงแสงขาว (PHILIPS Essential Halogen 12 โวลต์ 50 วัตต์) ซึ่งอยู่ห่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนประมาณ 2 เซนติเมตร โดยมีการควบคุมให้ไม่มีผลกระทบจากแสงภายนอก ดังแสดงเครื่องมือตามรูปที่ ก.6



รูปที่ ก.6 การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตต  
ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ก.7 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง

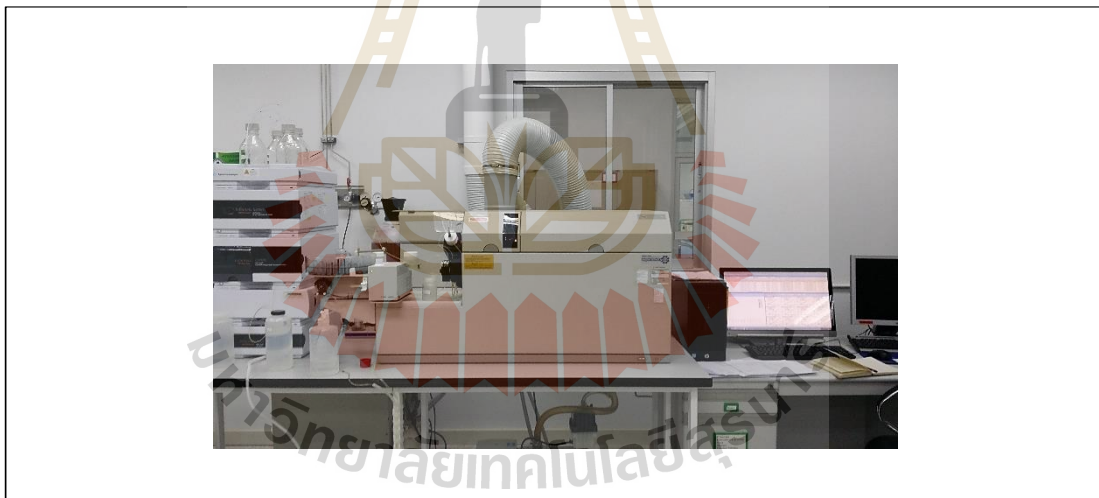
เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ (Organic Compound) สารประกอบเชิงซ้อน (Complex Compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic Compound) ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ (คู่มือวิเคราะห์เครื่องมือชั้นสูง ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, 2555) ในงานวิจัยใช้ เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น Cary 300 ทำการวัดการสะท้อนของแสงของตัวอย่างซึ่งคัดออกไซด์ที่มีความยาวคลื่น 190-600 นาโนเมตร แล้วแปลงเป็นค่าการดูดกลืนแสง เครื่องมือแสดงดังรูปที่ ก.7



รูปที่ ก.7 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง  
ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ก.8 เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (ICP-MS)

เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS) ใช้เป็นเครื่องมือหาปริมาณธาตุในตัวอย่างชนิดต่างๆ สามารถวิเคราะห์ชนิดของธาตุได้ถึง 81 ชนิด ในการวัดตัวอย่างหนึ่งครั้ง โดยปริมาณของธาตุในตัวอย่าง ควรอยู่ในช่วงความเข้มข้นระดับส่วนใน พันล้านส่วน (ppb) และมีปริมาณของแข็งที่ละลายอยู่ไม่เกิน 0.2 % เครื่อง ICP-MS จะประกอบด้วยระบบหลักๆ 2 ระบบ คือ ส่วนของ ICP (Inductively Coupled Plasma) ที่ธาตุในตัวอย่างจะถูกไอออไนซ์เป็นไอออน แล้วผ่านไปสู่ระบบของ Quadrupole Mass Spectrometer ในการแยกชนิดของธาตุๆ ตาม อัตราส่วนของมวลต่อประจุ (Atomic Mass-to-Charge Ratio) ก่อนตรวจวัดปริมาณด้วย Electron Multiplier Detector (คู่มือวิเคราะห์เครื่องมือชั้นสูง ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, 2555 ) งานวิจัยใช้เครื่อง ICP-MS รุ่น Agilent 7500 series ดังรูปที่ ก.8 เพื่อหาปริมาณซิงค์ ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ และทองแดงซึ่งเป็นฐานรองรับของซิงค์ออกไซด์ เพื่อตรวจสอบดูว่า วัสดุที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีไอตินั้นมีความเสถียรหรือไม่



รูปที่ ก.8 Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer



ภาคผนวก ข

ผลการทดลองเบื้องต้น

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ข.1 ผลการทดลองการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต แบบ Closed Reflux

ในการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์จะต้องทำการหาค่าซีโอดีในน้ำตัวอย่างเพื่อนำไปใช้เปรียบเทียบกับค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ( $COD_{PEC}$ ) โดยในที่นี่จะใช้วิธีมาตรฐานไดโครเมต ( $COD_{cr}$ ) แบบ Closed Reflux ในการหาค่าซีโอดี และจากการหาค่าซีโอดีของสารละลายมาตรฐานดิกลูโคส และ KHP ซึ่งเป็นตัวแทนของค่าซีโอดีในน้ำ แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ 1) สารละลายมาตรฐานซีโอดี และ 2) สารละลายมาตรฐานซีโอดีที่เติมโซเดียมซัลเฟตเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ แสดงดังตารางที่ ข.1.1 และตารางที่ ข.1.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าซีโอดีที่ได้จากวิธีมาตรฐานไดโครเมตมีค่าใกล้เคียงกับค่าซีโอดีจากการคำนวณทางทฤษฎี

ตารางที่ ข.1.1 ค่าซีโอดีของกลูโคสที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ( $COD_{cr}$ )

แบบ Closed Reflux (n=5)

จำนวนทาง ทฤษฎี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	วิธีมาตรฐานไดโครเมต			
	ดิกลูโคส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	S.D.	ดิกลูโคส + โซเดียมซัลเฟต 0.01 โมลาร์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	S.D.
10	12.76	1.994	16.82	4.494
25	28.35	0.906	30.40	1.837
50	60.35	1.109	59.57	1.125
100	103.03	3.954	95.32	3.843
125	130.21	2.868	123.90	5.403
250	239.32	0.907	247.80	1.853
500	485.14	7.369	477.38	2.930

ตารางที่ ข.1.2 ค่าซีโอดีของ KHP ที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD<sub>cr</sub>)

แบบ Closed Reflux (n=5)

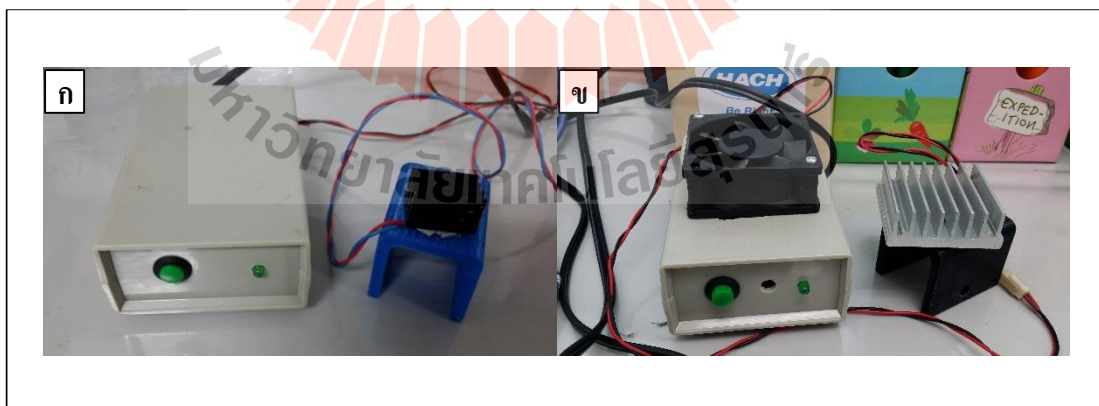
จำนวนทาง ทฤษฎี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	วิธีมาตรฐานไดโครเมต			
	KHP (มิลลิกรัมต่อลิตร)	S.D.	KHP + โซเดียมซัลเฟต 0.01 โมลาร์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	S.D.
50	51.09	5.29	41.11	4.99
75	87.50	6.55	78.30	6.19
100	101.99	5.10	89.66	4.46
200	224.14	3.10	212.59	2.23
500	509.36	5.94	482.35	5.81



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## ข.2 ผลการทดลองการวัดค่าความส่องสว่างของแสงด้วยลักซ์มิเตอร์ (lux meter)

แสงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส เนื่องจากวัสดุกึ่งตัวนำจะต้องได้รับพลังงานจากแสงมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) อิเล็กตรอนในชั้นแถบเวเลนซ์ จึงจะถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มขึ้นจนเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้นแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole,  $h^+$ ) ในชั้นแถบเวเลนซ์ กลายเป็นคู่ของอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน ( $e^-/h^+$ ) ที่วิ่งกระจายตัวอยู่ที่ผิวของวัสดุกึ่งตัวนำ ที่ว่างของอิเล็กตรอนหรือโฮลในชั้นแถบเวเลนซ์จะเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong Oxidant) และอิเล็กตรอนในแถบคอนดักชันจะเป็นตัวรีดิวซ์หรือตัวให้อิเล็กตรอนที่ดี (Hoffman, Martin, Choi and Behnemann, 1995, Ahmed, Rasul, Brown, and Hashib, 2011 และอนันต์ปภา ชื่นทรัพย์, 2555) ดังนั้น ถ้าแสงที่ฉายไปยังตัวเร่งปฏิกิริยามีความไม่เสถียรจะทำให้วัสดุกึ่งตัวนำซึ่งค้อออกไซด์ที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสทำงานได้ไม่สมบูรณ์และส่งผลต่อกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดซีโอดี จึงทำการปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง โดยติดพัดลมระบายอากาศ ดังรูปที่ ข.1 เพื่อลดอุณหภูมิและป้องกันไม่ให้ความเข้มแสงของหลอดไฟลดลง (รัฐพล ดามัน, 2555) จากนั้นจึงทำการทดสอบโดยการวัดค่าความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง ด้วยลักซ์มิเตอร์ (lux meter) ยี่ห้อ Konica Minolta รุ่น T10A เพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาความเสถียรของแสงที่ใช้ โดยทำการวัดค่าความส่องสว่างของแสงก่อนปรับปรุงต่อเนื่องเป็นเวลา 60 นาที จะเห็นได้ว่าความส่องสว่างลดลงเรื่อยๆ เมื่อระยะเวลาผ่านไป ข้อมูลดังตารางที่ ข.2.1



รูปที่ ข.1 ติดพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิเครื่องแหล่งกำเนิดแสง  
ก) ก่อนปรับปรุง ข) หลังปรับปรุง

ตารางที่ ข.2.1 ความส่องสว่างของแสงก่อนติดตั้งหลอดระบายอากาศ

ระยะเวลาที่เปิดไฟ (นาทีก)	ความเข้มแสง (ลักซ์)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
1	158.6	159.5	162.4
5	106.4	107.4	110.0
10	87.7	89.6	90.9
15	81.5	84.6	84.8
30	80.0	81.3	80.1
60	78.6	81.8	77.5

จากนั้นทำการศึกษาเปรียบเทียบความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังปรับปรุงโดยทำการเก็บข้อมูลเมื่อเปิดใช้งานเป็นเวลา 1 นาที และ 5 นาที ทุกๆ รอบของการวัดจะรอกระทั่งหลอดไฟเย็นลงและค่าความส่องสว่างเริ่มต้นมีค่าใกล้เคียงกัน ข้อมูลดังตารางที่ ข.2.2

ตารางที่ ข.2.2 ค่าความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังติดตั้งหลอดระบายอากาศ

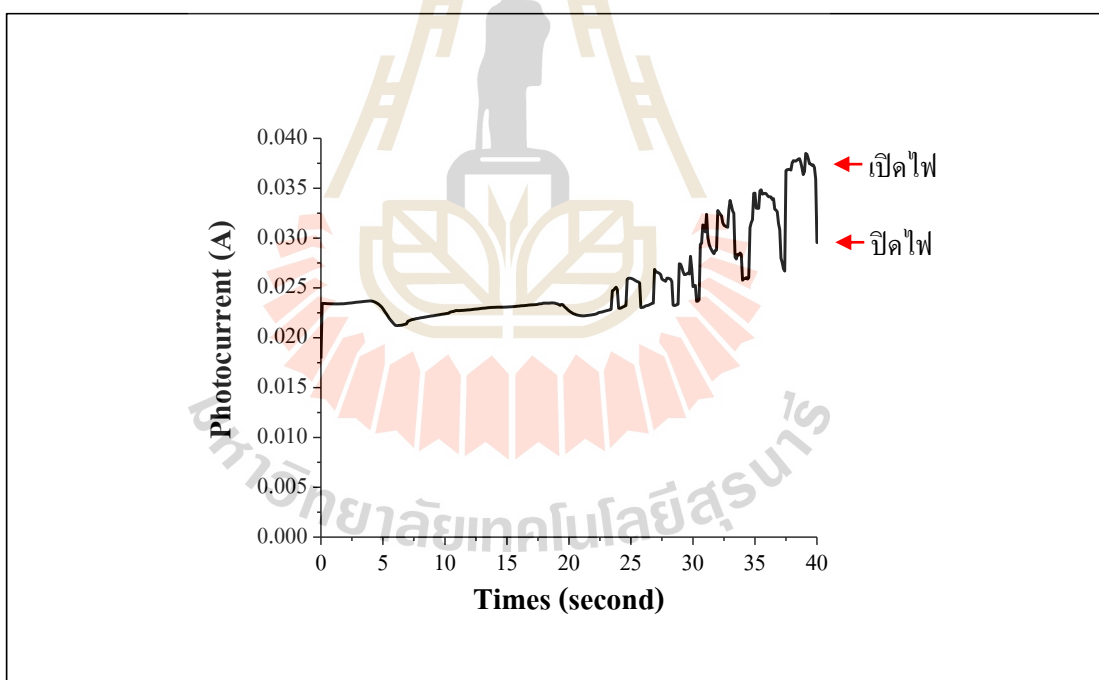
ความส่องสว่าง (ลักซ์)	ก่อน			หลัง		
	เริ่มต้น	1 นาที	5 นาที	เริ่มต้น	1 นาที	5 นาที
	202.04	159.02	106.64	93.50	91.86	89.06
<b>S.D. (n=5)</b>	0.61	1.54	1.63	0.75	0.36	0.68
การลดลง (%)	-	21.29	47.22	-	1.75	4.74



### ข.3 ผลศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

#### ข.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

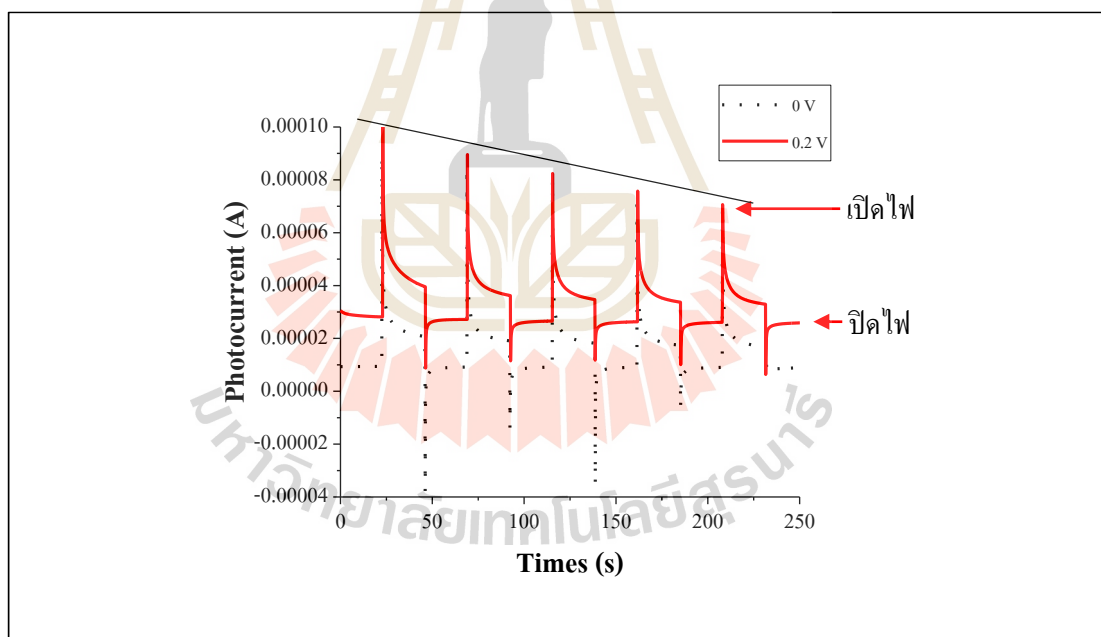
ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) โดยฉายแสงจากหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ที่ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ซึ่งในช่วงระยะเวลาแรกของการทดลองได้ทำการปิดสวิตซ์ไฟ พบว่า กระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าต่ำ แต่เมื่อทำการเปิดสวิตซ์ไฟกระแสไฟฟ้าก็จะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากแสงเป็นตัวกระตุ้นที่ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ดังรูปที่ ข.2 แต่จะเห็นได้ว่าเมื่อเปิดไฟและปิดไฟค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและไม่อยู่ในระดับเดิมที่ประมาณ 0.022 แอมแปร์ แต่กลับมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ จึงสันนิษฐานว่าอาจเกิดเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันนั้นมีความไม่เสถียร



รูปที่ ข.2 การตอบสนองต่อแสงของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน  
ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์

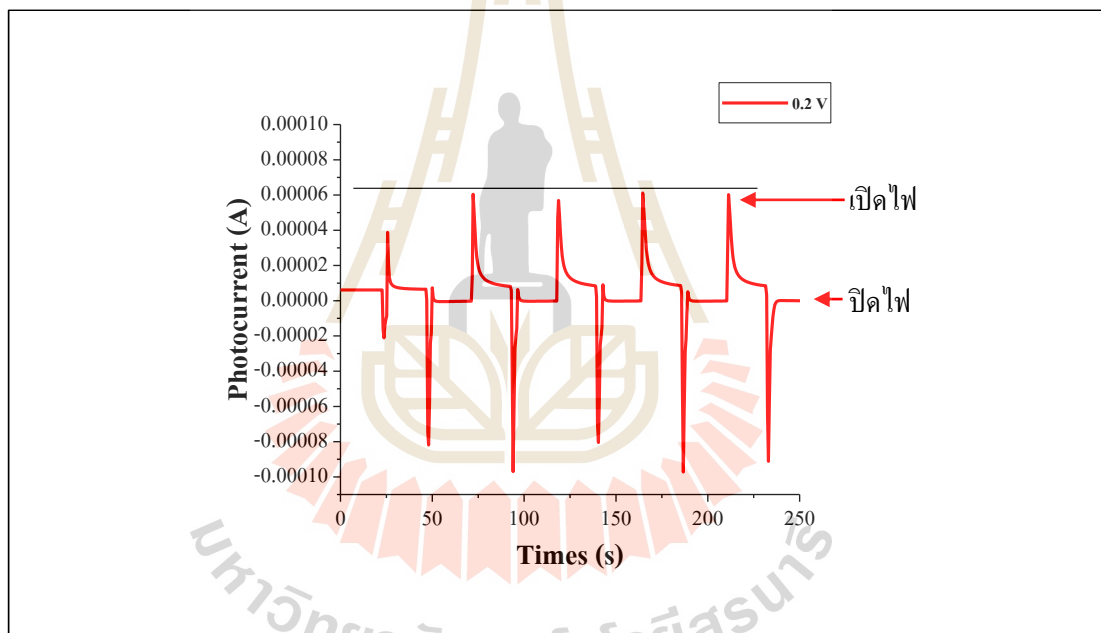
### ข.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปตเตอริง

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง โดยฉายแสงจากหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ที่ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสเปตเตอริง และทำการเปิด-ปิดไฟ สลับกันรอบละ 20 วินาที จากการทดลอง พบว่า การตอบสนองของตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มีเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยซึ่งจะไม่เกิดการออกซิเดชันทางเคมี แต่เมื่อมีการฉายแสงยูวีไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการวัดการตอบสนองต่อแสงมีค่าสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงยูวีได้ดี และยิ่งดีขึ้นเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Mu et al., 2011 และ Wang et al., 2013 อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการฉายไฟไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาที่นานขึ้นจะเห็นได้ว่ากระแสที่วัดได้ลดลงประมาณ 10% ในทุกๆ รอบของการวัด ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ ข.3

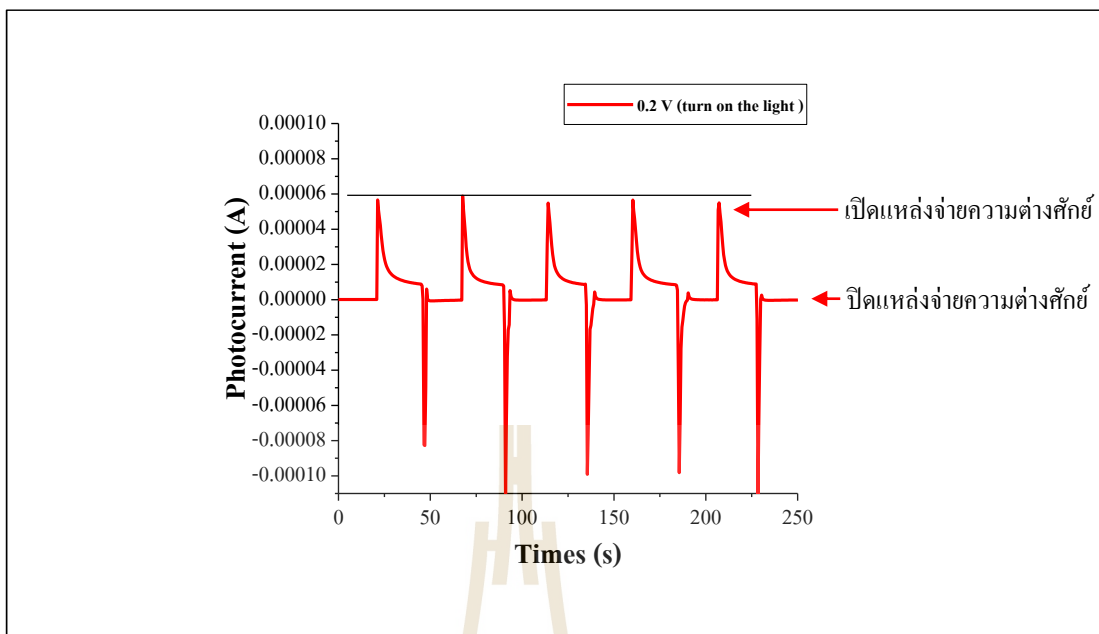


รูปที่ ข.3 แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์  
(ก่อนปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง)

ในภายหลัง จึงได้ทำการปรับปรุงที่แหล่งกำเนิดแสงโดยการเพิ่มพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ความเข้มแสงของหลอดไฟลดลง (รัฐพล ดามัน, 2555) และทำการทดสอบโดยการวัดค่าความส่องสว่างของแสงด้วยลักซ์มิเตอร์ (lux meter) เพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาความเสถียรของแสงที่ใช้ แสดงในภาคผนวก ข.2 เมื่อทำการปรับปรุงที่แหล่งกำเนิดแสงแล้วทำการวัดการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังการทดลองข้างต้น พบว่า กระแสที่วัดได้ในแต่ละรอบมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น ดังรูปที่ ข.4 นอกจากนี้เมื่อทำการเปิดหลอดไฟตลอดการศึกษา แล้วทำการปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและเปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสลับกันแทน พบว่า กระแสที่ได้ยังมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น ดังรูปที่ ข.5



รูปที่ ข.4 แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์  
(หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดไฟสลับกัน



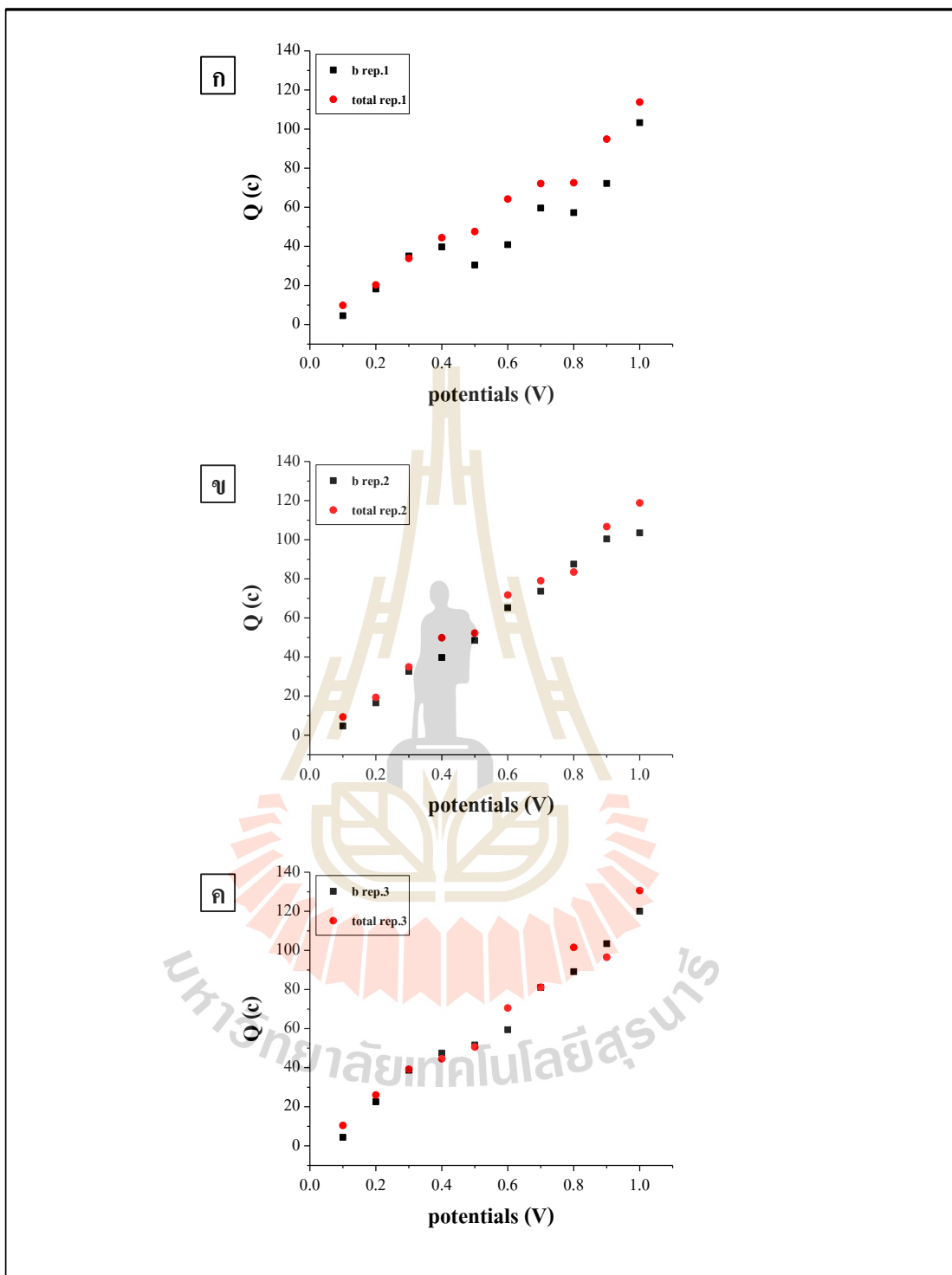
รูปที่ ข.5 แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์  
(หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์สลับกัน

#### ข.4 ผลการศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ

การวัดซ้ำจากการศึกษาผลของการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าของน้ำตัวอย่างที่มีเพียงสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ( $Q_b$ ) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ที่มีสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือ โพลเทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP) ที่มีความเข้มข้นของซีโอดี 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ( $Q_{total}$ ) โดยใช้แผ่นซิงค์ออกไซด์เดียวกันวัดสลับกันระหว่าง  $Q_{blank}$  และ  $Q_{total}$  ที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ จนถึง 1.0 โวลต์ เพื่อตรวจสอบดูว่าการจ่ายความต่างศักย์ใดเหมาะสมสำหรับการวัดซีโอดี ข้อมูลแสดงดังตารางที่ ข.3 และเมื่อนำมาพล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์กับ  $Q$  ในแต่ละซ้ำจะได้กราฟดังรูปที่ ข.6.ก-ข.6.ค

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟ ( $Q$ ) ที่ความต่างศักย์ใดๆ

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3	
	$Q_b$	$Q_{total}$	$Q_b$	$Q_{total}$	$Q_b$	$Q_{total}$
0.1	4.53341	9.80895	4.70922	9.37398	4.40678	10.45215
0.2	18.24098	20.25814	16.57639	19.37094	22.55435	26.06447
0.3	35.09862	33.87175	32.67961	34.96138	38.71873	39.17332
0.4	39.72926	44.41153	39.77803	49.88387	47.46717	44.57147
0.5	30.44202	47.58473	48.4887	52.25405	51.61956	50.59977
0.6	40.87928	64.23221	65.21867	71.72779	59.42707	70.53605
0.7	59.58360	72.11777	73.64127	79.04827	81.02114	81.11437
0.8	57.25652	72.52023	87.53233	83.44413	89.15465	101.5189
0.9	72.20565	94.88299	100.4087	106.6557	103.4588	96.47843
1	103.28990	113.8003	103.5072	118.8128	120.1028	130.6365

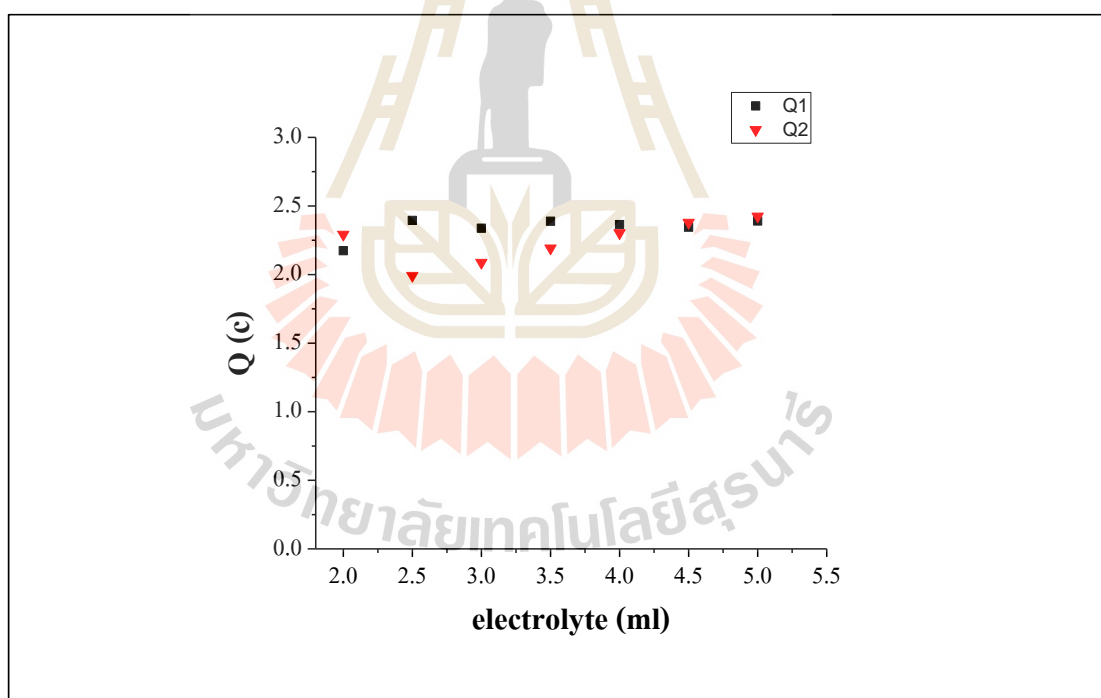


รูปที่ ข.6 พื้นที่ใต้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใดๆ

ก) ครั้งที่ 1 ข) ครั้งที่ 2 ค) ครั้งที่ 3

### ข.5 ผลการศึกษาการทดสอบทางสถิติของการเปลี่ยนที่ของตำแหน่งการใช้ปากคีบคืบที่ขั้วไฟฟ้าในการวัดซีไอดี

จากการทดสอบโดยการวัดและคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ภายใต้แสงยูวีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงค้อออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร จำนวน 1 แผ่น โดยที่ทำการเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ รอบละ 3 นาที โดยที่ไม่มีการเปลี่ยนที่ของตำแหน่งการใช้ปากคีบคืบที่ขั้วไฟฟ้าหรือการขยับตำแหน่งการวางขั้วไฟฟ้าในการวัด พบว่า พื้นที่ใต้กราฟอยู่ในช่วง 1.99 -2.4 คูลอมม์ แสดงให้เห็นว่าปริมาตรน้ำที่ต่างกันของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ซึ่งนำมาใช้เป็นแปลงค่าในการวัดซีไอดี พบว่า เมื่อมีการทดลองซ้ำ  $Q_1$  มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.34 คูลอมม์ และ  $Q_2$  ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.24 คูลอมม์ ดังรูปที่ ข.7



รูปที่ ข.7 พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงค้อออกไซด์

และเมื่อทำการทดสอบข้อมูลทางสถิติด้วยโปรแกรม SPSS จากการตั้งสมมติฐานว่า

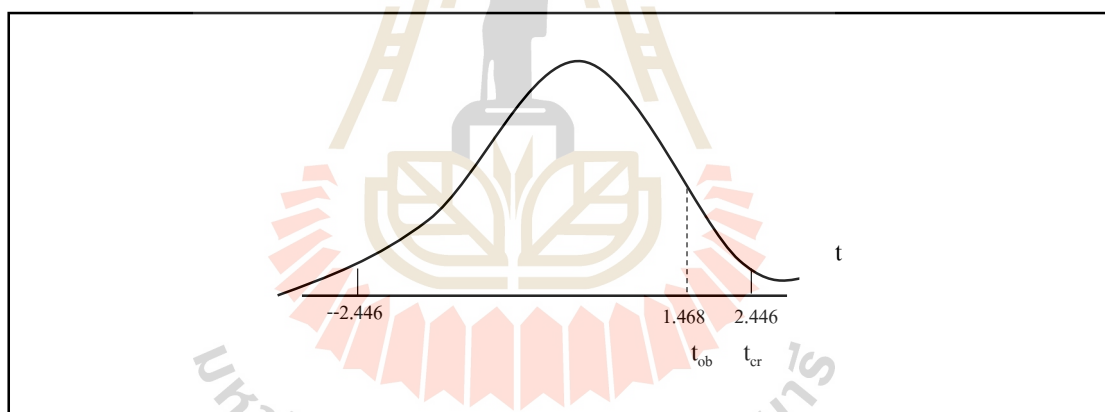
$$H_0: Q_1 = Q_2$$

และ  $H_a: Q_1 \neq Q_2$

จากข้อมูลตาราง ข.4 นำค่า df ไปหาค่าวิกฤต (Critical:  $t_{cr}$ ) จากตารางการแจกแจง t ที่  $\alpha$  0.05

จะได้  $t_{cr} = 2.4469$

นำค่า  $t_{cr}$  เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการสังเกต (Observed:  $t_{ob}$ )



รูปที่ ข.8 ค่าวิกฤต

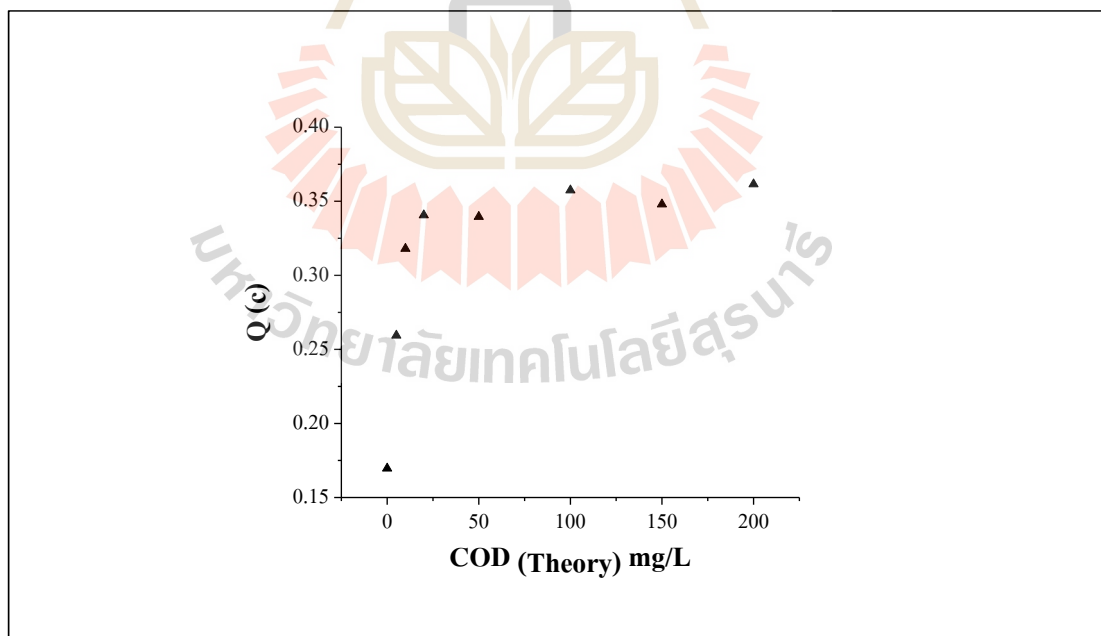
พบว่า  $t_{ob}$  ตกอยู่ในเขตยอมรับ  $H_0$  จึงสรุปได้ว่า ค่าเฉลี่ยของ Q ที่ได้จากการใช้ซิงค์ออกไซด์ ทั้งสองแผ่นไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95%



ตารางที่ ข.4 การทดสอบทางสถิติเปรียบเทียบผลต่างค่าเฉลี่ยของการวัด Q ด้วยซิงค์ออกไซด์ 2 แผ่น

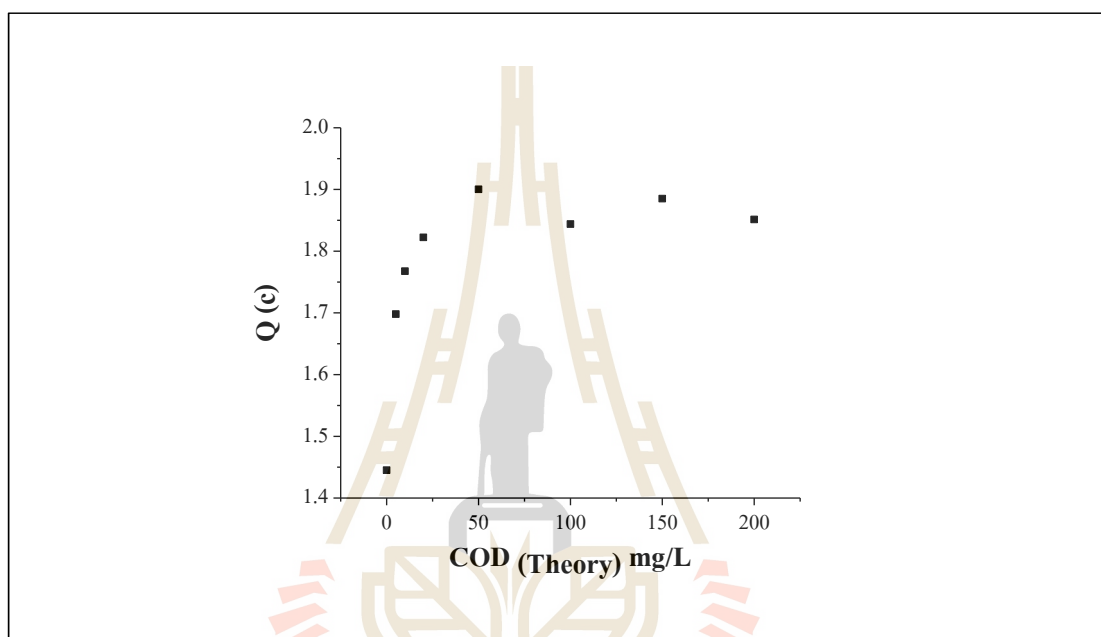
การทดสอบ	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean				
Q1	7	2.3420	0.07763	0.02934				
Q2	7	2.2386	0.15663	0.05920				
Paired Differences								
Q1 - Q2	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean	95% CI of the Difference		t	df	Sig. (2-tailed)
				Lower	Upper			
	0.10349	0.18656	0.07051	-0.06904	0.27602	1.468	6	0.193

จากนั้นทำการวัดดั้งเดิมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่มีสารละลายกลูโคส โดยทำการเติมสารละลายที่มีความเข้มข้นของซีโอดีทีละ 0.5 มิลลิลิตร ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตรใช้ซิงค์ออกไซด์ 1 แผ่นวัดทุกความเข้มข้น ในการวัดแต่ละรอบๆ ละ 1 นาทีพบว่า พื้นที่ใต้กราฟสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซีโอดีสูงขึ้น ดังรูปที่ ข.9



รูปที่ ข.9 พื้นที่ใต้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

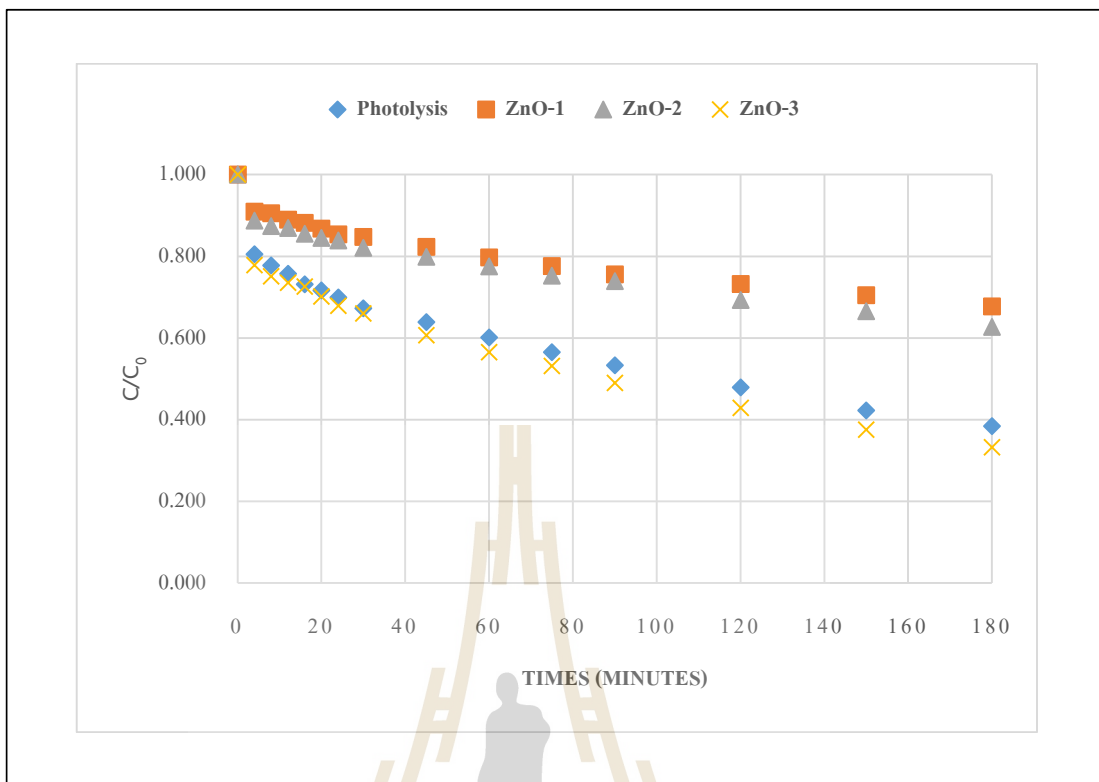
และเมื่อทำการวัดดั้งเดิมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่มีสารละลาย กลูโคสเมื่อคำนวณในรูปของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการวัดแต่ละรอบๆ ละ 1 นาที แต่เพิ่มความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งคือออกไซด์เป็น 0.5 โวลต์ พบว่า แนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.2 โวลต์ คือพื้นที่ใต้กราฟสูงขึ้นเมื่อ ความเข้มข้นของซีโอดีสูงขึ้น แต่มีพื้นที่ใต้กราฟเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ ข.10



รูปที่ ข.10 พื้นที่ใต้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ไม่มีการขยับตำแหน่งการใช้ปากคิบบิ้วสายไฟ จ่ายความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งคือออกไซด์

#### ข.6 ผลการทดลองย่อยเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน 2 สภาวะ ได้แก่ 1) ซิงค์ออกไซด์ที่แอนโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์ 3 โวลต์ เป็นเวลา 60 นาที (ZnO-1) และ 2) ซิงค์ออกไซด์ที่แอนโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์ 5 โวลต์ เป็นเวลา 30 นาที (ZnO-2) และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริงที่ค่าลึงไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 120 นาที (ZnO-3) ไปย่อยเมทิลีนบลูความเข้มข้นเริ่มต้น 20 ไมโครโมลาร์ ทำการเก็บตัวอย่างไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร เป็นเวลา 180 นาที ซึ่งก่อนทำการวัดจะต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการอิ่มตัวด้วยออกซิเจนเสียก่อน และในการทดลองยังมีชุดควบคุมซึ่งชุดควบคุมนี้เป็นการใช้หลักการโฟโตไลซิส (เติมออกซิเจนและฉายแสง) เท่านั้น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ทั้งสองสภาวะ คือ จ่ายความต่างศักย์ 3 โวลต์ เป็นเวลา 60 นาที และจ่ายความต่างศักย์ 5 โวลต์ เป็นเวลา 30 นาที มีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลู อยู่ที่ 32.4% และ 37.2% ตามลำดับ นอกจากนี้จากรูปที่ ข.11 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันมีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลูน้อยกว่าชุดควบคุมซึ่งมีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลู 61.6% จึงสันนิษฐานว่าเกิดการหลุดลอกของออกไซด์บนวัสดุตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ทำให้ตัวอย่างหลังการทดลองมีสารแขวนลอยและเกิดการบดบังแสง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริง มีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลู 66.8% ซึ่งมากกว่าชุดควบคุม



รูปที่ ข.11 เปรียบเทียบการย่อยเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตไลซิส และกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน



ภาคผนวก ค

บทความทางวิชาการที่ได้นำเสนอในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## รายชื่อบทความทางวิชาการที่ได้นำเสนอในระหว่างการศึกษา

Apichon Watcharenwong, Pimchanok Leuasoongnoen, **Synthesis of rhombic ZnO rods using anodization technique and their properties**, GTSNN 2014 International Conference on “Safe and Sustainable Nanotechnology” (in conjunction with 4<sup>th</sup> German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology), Phitsanulok, Thailand, October 14<sup>th</sup>-17<sup>th</sup>, 2014.





GTSNN 2014

Oral Presentations

GTSNN2014-0068

### Synthesis of rhombic ZnO rods using an anodization technique and their properties

Apichon Watcharenwong<sup>1,a</sup> and Pimchanok Leuasongnoen<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup>Lecturer at School of Environmental Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

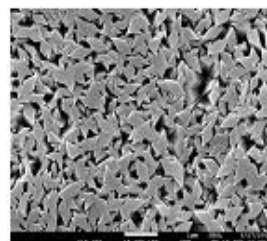
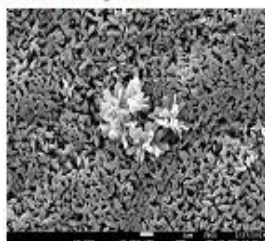
<sup>2</sup>Masters Degree Student at School of Environmental Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>a</sup>w.apichon@sut.ac.th, <sup>b</sup>pimchanok.envi@gmail.com

**Keywords:** zinc oxide, anodization, rhombic ZnO rods, characterization

#### Abstract

In this study, an electrochemical anodization technique was used to synthesize ZnO nanostructures. The anodic growth experiment was performed in a two-electrode electrochemical cell using platinum wire as a counter electrode and zinc foil as a working electrode. The electrolyte was aqueous ammonium fluoride. The effects of anodization potentials of 1, 3, 5, and 10 volts and anodizing durations of 5, 10, and 30 minutes upon ZnO morphology were investigated. Then the morphological, structural, and optical properties of ZnO samples were characterized. Field emission scanning electron microscope (FESEM) was used to determine the morphologies of the resulting samples. The sizes and shapes of rhombic ZnO rods obtained during this study depended upon the anodizing conditions. The prepared rhombic ZnO had high specific surface areas and could be used as a photocatalyst. Surface roughness of ZnO samples was analyzed using atomic force microscope (AFM). Patterns and crystallinity of the prepared ZnO samples were measured using X-ray diffraction (XRD). UV-visible diffuse reflectance spectroscopy was used to study the absorbance spectrum of the ZnO samples. Furthermore, the effects of calcination temperature and physical vibration from ultrasonic cleaning upon ZnO morphology were investigated.





GTSNN 2014

Oral Presentations

GTSNN2014-0068

### Introduction

Zinc oxide (ZnO) containing semiconductor material has been widely used in applications such as solar cells[1], 2[, gas sensors[3], biological sensing, photocatalysis [4], and photoelectrocatalysis. ZnO is a wide band gap energy 3.37 eV semiconductor with unique electrical and optical properties [5]. Moreover, zinc substrate materials for production of oxide semiconductor are low in cost compared to other materials such as titanium and tungsten.

Zinc oxide can be synthesized using various techniques such as laser ablation, hydrothermal methods, thermal decomposition, electrochemical deposition, electrophoretic deposition, chemical vapor deposition, sol-gel methods, combustion methods, ultrasound, microwave-assisted combustion methods, co-precipitation, and anodization [6]. Different morphologies of zinc oxide can result from varying the synthesis technique used. For example, nanowires, nanodots, nanoflowers, nanobelts, nanorods, nanoflakes, nanotubes, nanorings, and nanopropeller can be formed [7,8]. Synthesis methods are selected to produce nanomaterials with different morphologies and properties depending upon their purpose and application. Anodization is an especially popular technique. It has been long used for surface modification and characterization of metals. Bengough and Stuart's patent in 1923 was the first patent for a process to protect Al and its alloys from corrosion by means of an anodic treatment [9]. Anodization was used to create oxides on metal surfaces. To achieve characteristics at the interface of a semiconductor, anodization potentials were applied to metal surfaces in an electrolyte using a power supply. These reactions involve electric charges moving between the electrodes and the electrolyte. Anodization techniques are highly efficient in producing very uniform and adhesive oxide on metals. Anodization in a solution containing fluoride ions leads to the formation of nanostructures whose shapes and dimensions can be controlled by tuning anodization conditions[10] -14[

This research aimed to study the properties of rhombic zinc oxide using an anodization technique under different conditions.

### Experimental

#### Prepare substrate materials

Zinc metal (Alfa Aesar, 0.25 mm thickness, 99.98% purity) was cut into pieces that were 1 cm wide and 4cm long. They were used as substrate materials for synthesis of zinc oxide. Zinc foil was cleaned with acetone in an ultrasonic cleaner for 15 minutes, washed with deionized water (18.2 MΩ cm) and dried in a stream of nitrogen gas [15] to avoid contamination of zinc surfaces before synthesis.

#### Synthesis

Zinc oxide was obtained using a two-electrode electrochemical cell employing platinum wire as a counter electrode and zinc foil as a working electrode separated by a distance of 2 cm as shown in Fig. 1. Then the samples were anodized in 0.2 M NH<sub>4</sub>F at room temperature with applied potentials of 1, 3, 5 and 10 volts and anodizing durations of 5, 10, and 30 minutes. In addition, samples which were prepared





GTSNN 2014

## Oral Presentations

GTSNN2014-0068

with 3 volts were anodized for longer times of 1 and 2 hours. After anodization, all samples were washed with deionized water and dried in a stream of nitrogen gas, to avoid contamination of the newly synthesized surfaces of zinc oxide.

The effects of calcination temperatures of 70 and 250 °C after anodization and physical vibration from 15 minutes of ultrasonic cleaning upon ZnO morphology were investigated.

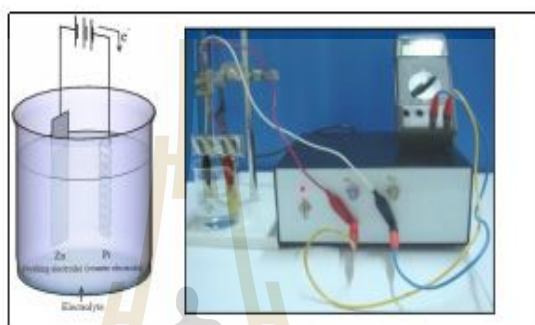


Figure 1. Equipment for the synthesis of zinc oxide by an anodization technique.

#### Characterization

The morphologies of zinc oxides prepared by anodization were characterized using field emission scanning electron microscopy (FESEM, JSM-7001F and JSM-7800F, JEOL) operated at an accelerating voltage of 15 kV. The surface roughness was characterized using atomic force microscopy (AFM, XE-120). The crystalline phases of the zinc oxides were characterized using X-ray diffraction (XRD, D8 ADVANCE, Bruker) with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54060$  nm) in the  $2\theta$  range of 20° to 80° at a scan rate of 0.02°/ 0.2 seconds. UV-Visible Spectrophotometry (UV-Vis, Cary 300, Agilent Technologies) was used to characterize the optical absorption properties of zinc oxides which were recorded in the wavelength range of 190-600 nm in diffuse reflectance mode.

#### Results and Discussion

##### Field emission scanning electron microscope (FESEM)

After anodization of zinc substrates, morphologies of all samples were characterized using field emission scanning electron microscopy. Fig. 2 shows FESEM images of nanostructures prepared by anodization of a Zn foil in 0.2 M NH<sub>4</sub>F at room temperature with different potentials and durations. The details of anodization conditions and morphology of prepared samples are shown in Table 1.

Fig. 2(a) - (c) show morphologies of zinc oxide anodized under a constant potential of 1 volt for durations of 5, 10 and 30 minutes. The sample anodized for 5 minutes showed a sparse distribution of small rhombic-like structures. As anodization time increased, sizes of rhombic structures increased.



Fig. 2(d) - (f) show morphologies of zinc oxide anodized under a constant potential of 3 volts and for 5, 10 and 30 minutes. At 5 and 10 minutes, rhombic-like structures were obtained but they were not well developed. However, after 30 minutes, well defined rhombic-like structures were obtained.

Fig. 2(g) - (i) show morphology of zinc oxide anodized at a constant potential of 5 volts for 5, 10 and 30 minutes. The size of the rhombic structures increased with increasing anodization time. Moreover, well define rhombic structures were obtained with 10 minutes anodization.

However, when anodized at the highest potential, 10 volts, rhombic-like structures were not observed as shown in Figures 2 (j), (k), and (l).

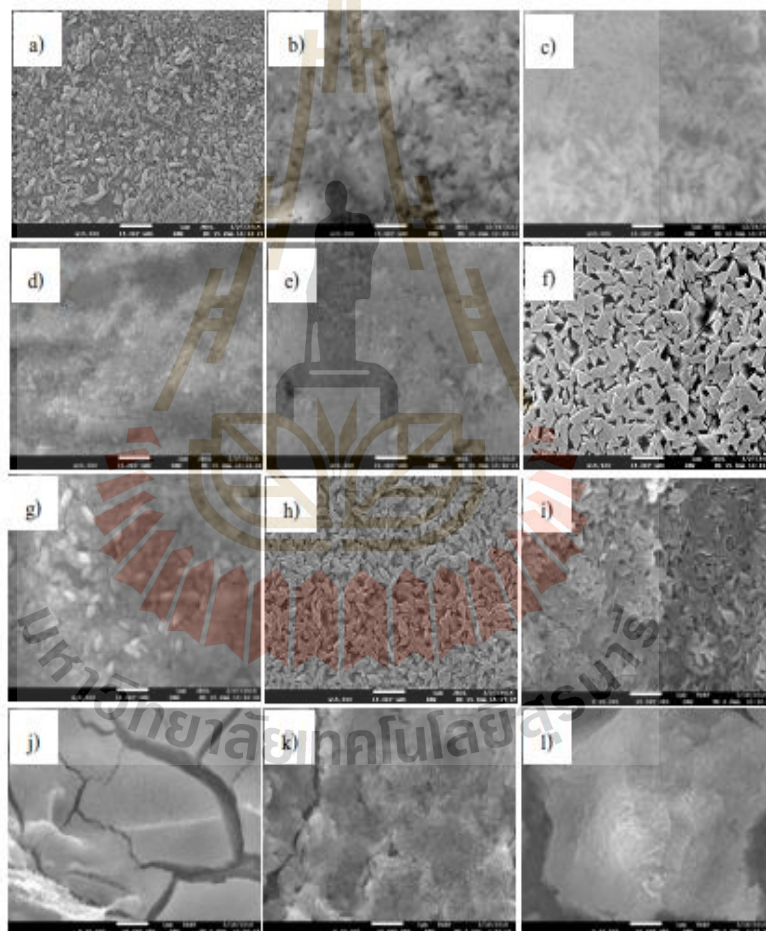


Figure 2. FESEM of ZnO anodizing in 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  at room temperature (a) 1 V 5 min (b) 1 V 10 min (c) 1 V 30 min (d) 3 V 5 min (e) 3 V 10 min (f) 3 V 30 min (g) 5 V 5 min (h) 5 V 10 min (i) 5 V 30 min (j) 10 V 5 min (k) 10 V 10 min and (l) 10 V 30 min.



GTSNN 2014

## Oral Presentations

GTSNN2014-0068

Table 1. Anodization condition and morphology of prepared samples

Figure 2	Anodization conditions			Main diagonal [nm]	Morphology
	Electrolyte	Potentials [volts]	Durations [min]		
a	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	1	5	100 - 200	Small rhombic shape
b	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	1	10	500 - 600	Merged rhombic shape
c	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	1	30	300 - 400	Merged rhombic shape
d	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	3	5	< 100	Very small rhombic shape
e	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	3	10	300 - 400	Merged rhombic shape
f	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	3	30	200 - 700	Well define rhombic shape
g	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	5	5	200 - 300	Melted rhombic shape
h	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	5	10	200 - 500	Well define rhombic shape
i	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	5	30	300 - 500	Merged rhombic shape
j	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	10	5	-	Compact oxide
k	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	10	10	-	Compact oxide
l	0.2 M $\text{NH}_4\text{F}$	10	30	-	Compact oxide



GTSNN 2014

Oral Presentations

GTSNN2014-0068

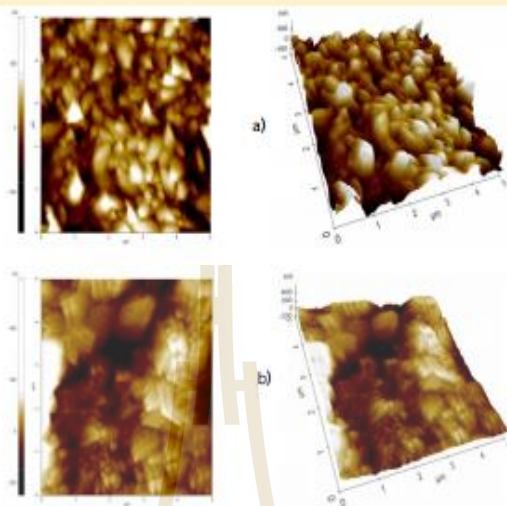


Figure 3. AFM images of zinc oxide prepared at an anodization potential of 3 volts for (a) 30 minutes and (b) 1 hour.

From atomic force microscopy analysis, the samples anodized for 30 minutes and 1 hour had average surface roughness values ( $R_a$ ) of 48.203 nm and 58.745 nm, respectively. As clearly seen in Fig. 3, the sizes of rhombic structures increased with increasing anodization time. As the crystalline structure grew bigger with increased anodization, longer rhombic rods were obtained resulting in more surface roughness.

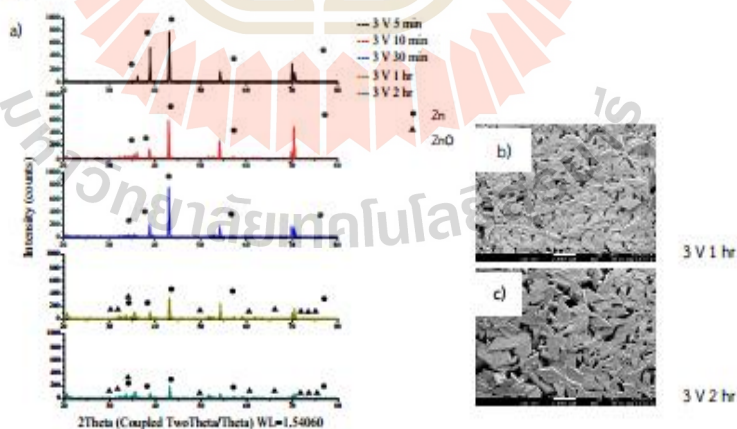


Figure 4. a) XRD of the as-anodized ZnO samples.

b) and c) FESEM images of ZnO sample being anodized for 1 and 2 hours, respectively.



Zinc oxide samples obtained in 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  at an anodization potential of 3 volts for 5, 10, 30 minutes, 1 hour, and 2 hours were characterized using X-ray diffraction. The X-ray diffractogram (Fig. 4) shows that all samples had a hexagonal phase as JCPDS card (No. 01-1238,  $a = 2.6591$  nm,  $c = 4.9353$  nm) with peak  $2\theta = 36.496^\circ, 39.134^\circ, 43.473^\circ, 54.582^\circ, \text{ and } 70.785^\circ$ , corresponding to (002), (100), (101), (102), and (110), respectively. High peak intensities were observed with a short anodization time of 5 minutes and gradually decreased with longer anodization durations of 10 and 30 minutes. When anodization proceeded to 1 and 2 hours, zinc oxide peaks were observed following JCPDS cards (No. 36-1451,  $a = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm) with peak  $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.3^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.3^\circ, 66.5^\circ, 67.9^\circ, 69.1^\circ$  corresponding to 100, (002), (101), (102), 110, (103), (200), (112), and (201), respectively [15]. With very short anodization durations, zinc oxide formed in amounts so small that the XRD instrument could not detect a zinc oxide peak.

Fig. 5 shows the XDR patterns of as-prepared ZnO samples obtained in 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  at anodization potentials of 1, 3, 5, and 10 volts for the same 30 minute anodization time. It can be clearly seen that although the anodization potential was increased from 1 volt to 3 volts, zinc oxide peaks could not be observed after a short anodization time of 30 minutes. With higher anodization potentials of 5 volts and 10 volts, zinc oxide peak were gradually observed. This indicated that with a short anodization time of 30 minutes, the anodization potential had influence upon the growth of oxides. The higher the anodization potential, the more oxide growth.

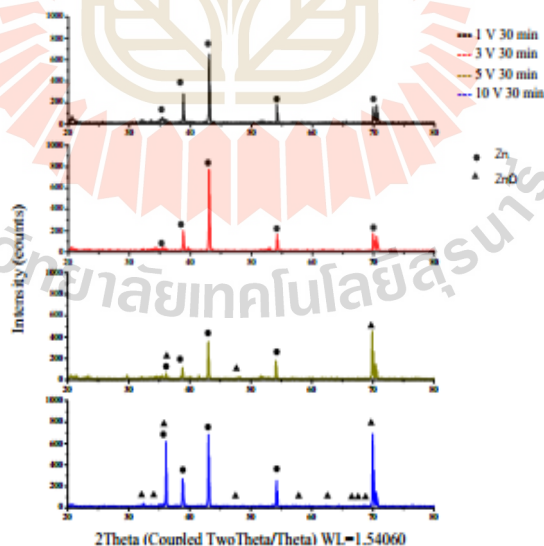


Figure 5. XDR of the as-anodized ZnO samples prepared with applied potentials of 1, 3, 5, and 10 volts for 30 minutes.



UV-visible diffuse reflectance spectroscopy was applied to study the absorbance spectrum of ZnO samples. Two sets of samples were characterized. The first set was the zinc substrate, i.e., the polished as-purchased zinc metals (Alfa Aesar, 0.25 mm thickness, 99.98% purity). The second were the as-anodized zinc oxide samples prepared using a potential of 3 volts while varying anodization time. The absorbance spectra are given in Fig. 6.

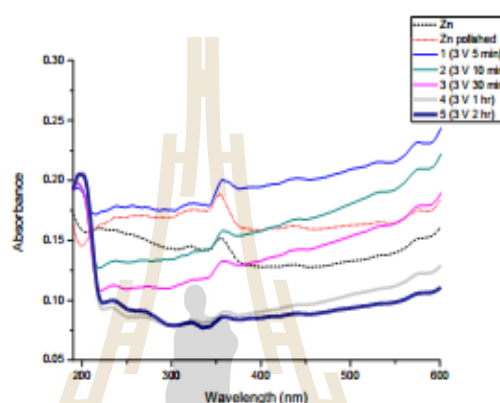


Figure 6. UV-visible diffuse reflectance absorption spectrum of ZnO samples.

From Fig. 6, polished zinc substrate had a higher absorption spectrum in both UV and visible regions than non-polished samples. Absorption spectrum of the latter decreased with increasing anodization potential. When using short anodization durations, very small rhombic-like structures were obtained. Conversely, large rhombic structures were obtained when anodized for longer times. Thus, larger morphology will reflect light more than smaller resulting in lower light absorbance.

The effects of calcination temperatures of 70 and 250 °C on selected samples were investigated. ZnO prepared at an anodization potential of 5 volts for durations of 5, 10 and 30 minutes were treated at 70 °C. FESEM images showed the same morphology as the rhombic-like structures shown in Fig. 7 and compared to Fig. 2 g), h), i), respectively. Next, the ZnO sample prepared at 5 volts for 30 minutes was subjected to XRD analysis. The resultant peak shown in Fig. 8 can be compared to the as-prepared ZnO sample. This indicated that increasing calcination temperature led to an increased degree of crystallinity. Moreover, ZnO prepared at an anodization potential of 10 volts for 5, 10 and 30 minutes was treated at 250 °C. They were then characterized using FESEM and XRD yielding the same results.



GTSNN 2014

Oral Presentations

GTSNN2014-0068

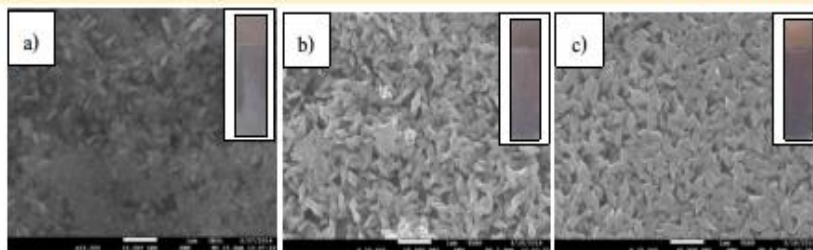


Figure 7. FESEM of ZnO anodized in 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  at 5 V for a) 5 min b) 10 min and c) 30 min. Calcination temperature was 70 °C for all samples.

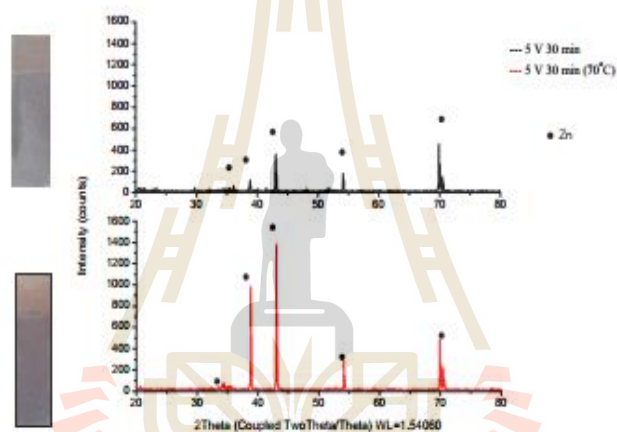


Figure 8. XRD pattern of as-anodized ZnO compared to ZnO calcined at 70 °C.

The stability of ZnO prepared by the anodization technique was investigated. The cleaning process of as-anodized ZnO using deionized water was tested in an ultrasonic cleaner for 15 minutes. ZnO samples prepared at an anodization potential of 3 volts for 5, 10 and 30 minutes were selected to test the stability. After cleaning process was done, turbidity of deionized water was observed as shown in Fig. 9. These samples were characterized with FESEM, morphologies after cleaning and are shown in Fig. 10. It is notable that rhombic-like structures were not observed. Only an unorganized oxide layer remained on the surface.



GTSNN 2014

Oral Presentations

GTSNN2014-0068



Figure 9. Cleaning solution a) before and b) after the cleaning process of ZnO anodized at 3 volts for 30 minutes.

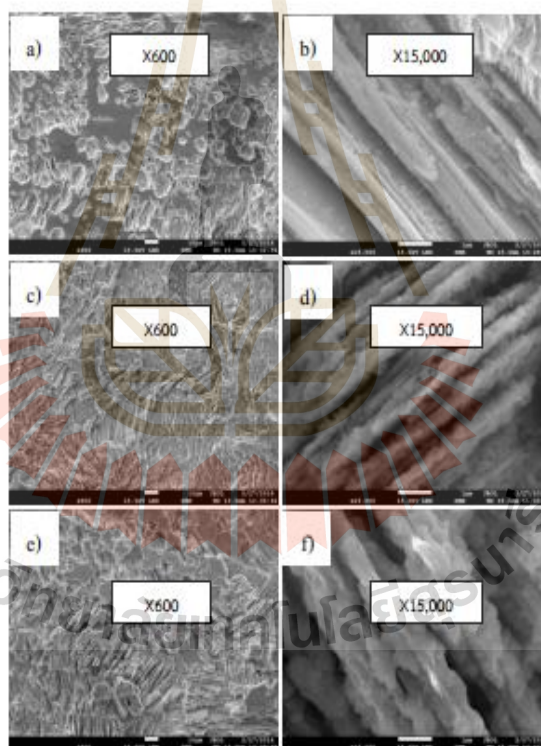


Figure 10. Different magnifications of FESEM images of ZnO anodized in 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  at 3 V for a) and b) 5 min., c) and d) 10 min., and e) and f) 30 min. after the cleaning process.

Moreover, the particles in the cleaning solution was also investigated using FESEM and the image shown in Fig. 11. This confirmed that the ZnO rhombic structure was washed from the surface of the





GTSNN 2014

## Oral Presentations

GTSNN2014-0068

sample. This result shows the rhombic zinc oxide prepared by this anodization technique was less stable under the vibration of ultrasonic cleaner.

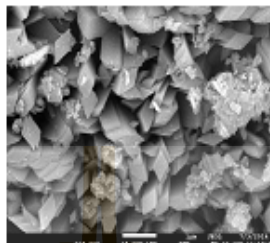


Figure 11. FESEM image of the particle in a cleaning solution after cleaning ZnO. This sample was anodized at 3 volts for 30 minutes.

#### Conclusions

This study aimed to investigate the characteristics of zinc oxide prepared using an anodization technique. ZnO rhombic-like structures could be fabricated using 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  as an electrolyte while varying anodization potentials and times as seen in FESEM images. The surface roughness of ZnO rhombic structures increased with increasing anodization time as determined by AFM. Samples anodized for very short durations of 5, 10, 30 minutes did not exhibit a zinc oxide XRD peak. Only samples anodized for 1 and 2 hours showed zinc oxide peaks. Calcination temperatures of 70 and 250 °C did not affect the morphology of rhombic structures. Increased calcination temperature led to an increase in the degree of crystallinity. Moreover, rhombic zinc oxide prepared by this anodization technique had less stability under the vibration of an ultrasonic cleaner.

#### Acknowledgments

This work was funded by Suranaree University of Technology under the research and development fund / One Research One Grant program (OROG). The authors are grateful to the Center for Scientific and Technological Equipment, Suranaree University of technology.

#### References

- [1] V.M. Guérin, J. Rathousky, T. Pauporté, Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 102(2012) 8-14.
- [2] Y.-M. Sung, F.-C. Hsu, Y.-F. Chen, Improved charge transport in inverted polymer solar cells using surface engineered ZnO-nanorod array as an electron transport layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 125(2014) 239-247.
- [3] A. Mortezaali, R. Moradi, The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H<sub>2</sub>S gas sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*. 206(2014) 30-34.



GTSNN 2014

## Oral Presentations

GTSNN2014-0068

- ]4 [M. Vaseem, A. Umar, Y.-B. Hahn, ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications, in: Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, Umar, Ahmad Hahn, Yoon-Bong, American Scientific Publishers, Los Angeles, 2010, pp. 1-36.
- ]5 [A. Shetty, K.K. Nanda, Synthesis of zinc oxide porous structures by anodization with water as an electrolyte, *Applied Physics A*. 109(2012) 151-157.
- ]6 [S.S. Kumar, P. Venkateswarlu, V.R. Rao, G.N. Rao, Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles, *International Nano Letters*. 3(2013) 1-6.
- ]7 [S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Applied Surface Science*. 256(2010) 2557-2562.
- ]8 [Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 16(2004) 829-858.
- ]9 [S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloy*, Finishing Publications, England, 1987.
- ]10 [H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina *Science*. 268(1995) 1466-1468.
- ]11 [D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Materials Research Society*. 16(2001) 3331-3334.
- ]12 [K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gosele, Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule, *Nano Letter*. 2(2002) 677-680.
- ]13 [G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90(2006) 2011-2075.
- ]14 [M.A. Farukh, C.-K. Thong, R. Adnan, M.A. Kamarulzaman, Preparation and characterization of zinc oxide nanoflakes using anodization method and their photodegradation activity on methylene blue, *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 86(2012) 2041-2048.
- ]15 [C. Chen, B. Yu, P. Lui, J. Lui, L. Wang, Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes, *Journal of Ceramic Processing Research*. 12(2011) 420-425.

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวพิมพ์ชนก เหลือสูงเนิน เกิดเมื่อวันที่ 24 กันยายน 2531 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสตรีชัยภูมิ จังหวัดชัยภูมิ และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม) จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปี 2554 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในขณะที่ทำการศึกษาได้รับทุนการศึกษา 1 ทุนวิจัย 1 บัณฑิต (OROG) ของสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ระหว่างที่ทำการศึกษาได้นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่า เรื่อง **“Synthesis of rhombic ZnO rods using an anodization technique and their properties”** ในการประชุมวิชาการนานาชาติ GTSNN 2014 International Conference on “Safe and Sustainable Nanotechnology” (in conjunction with 4<sup>th</sup> German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology) ระหว่างวันที่ 14-17 ตุลาคม 2557 ณ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี