

รหัสโครงการ SUT7-715-56-24-48



รายงานการวิจัย

การวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส
โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
(Analysis of COD by photoelectrocatalysis
using semiconductors as catalyst)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส
โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
(Analysis of COD by photoelectrocatalysis
using semiconductors as catalyst)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร.อภิชน วิชเรนทร์วงศ์

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวอริยา จินตานันท์

นางสาวพิมพ์ชนก เหลือสูงเนิน

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2556-2557
ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2560

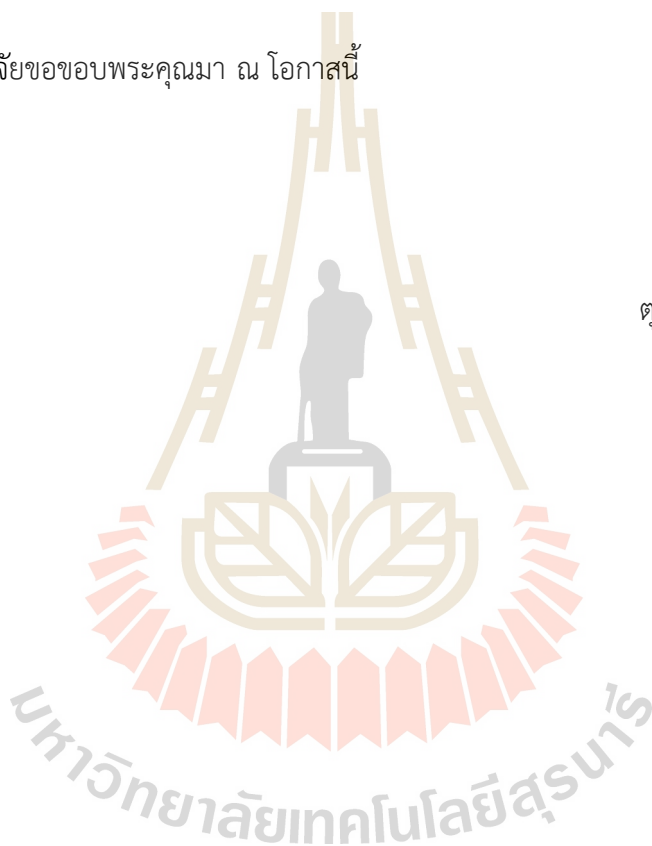
กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2556-2557 งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยการได้รับความช่วยเหลือจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่ให้เงินสนับสนุนงานวิจัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือและวิทยาศาสตร์ ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) รวมถึงบุคคลที่ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัย ได้แก่ คุณมานพ จรโคกกรวด คุณสินีนานู นอกกระโทก (เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการ) ขอขอบคุณ คุณนารี กลิ่นกลาง (เจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไปประจำสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม) ที่ได้ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือด้านการดำเนินการวิจัยเป็นอย่างดี

ทางคณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัย

ตุลาคม 2560



บทคัดย่อ

ค่าซีไอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบ ติดตามควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย ซึ่งในการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีตามวิธีมาตรฐานไดโครเมตที่นิยมใช้กันในปัจจุบันนั้น จำเป็นต้องใช้สารเคมีหลายชนิด ซึ่งเป็นสารเคมีอันตราย มีความกัดกร่อนสูง มีราคาแพง และต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน 3-5 ชั่วโมง เพื่อลดปัญหาของการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีตามวิธีมาตรฐาน งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาการสังเคราะห์วัสดุกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวแทนในการนำมาใช้หาค่าซีไอดีของน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จากการศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าการแอนโนไดซ์ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.30 โมลาร์ ผสมด้วยกลีเซอรอลและน้ำในอัตราส่วน 60 : 40 โดยจ่ายความต่างศักย์แบบพัลส์ที่ 20 โวลต์ 5 นาที่ / -5 โวลต์ 5 วินาที เป็นเวลารวม 90 นาที ทำให้ได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อขนาดนาโนเมตรที่มีการเรียงตัวอย่างสม่ำเสมอ สามารถตอบสนองต่อปฏิกิริยาเคมีแสงมากกว่าการแอนโนไดซ์แบบจ่ายความต่างศักย์คงที่ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ พบว่า การแอนโนไดซ์ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ โดยจ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เป็นเวลา 60 นาที จะได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซด์ ลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นผลึกทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนขนาดนาโนเมตร มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซิงค์ออกไซด์นี้ให้ค่าความหนาแน่นกระแสได้ถึง 357.049 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับแสงยูวี และได้ถึง 201.333 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับแสงวิสิเบิล และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์โดยการเตรียมจากวิธีสปัตเตอริงบนโพลีไธไมด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง ที่เวลา 120 นาที มีลักษณะเป็นผลึกขนาดนาโนเมตร และ 480 นาที มีลักษณะทรงกลมคล้ายลำไยถูกคว้านเมล็ด ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกนำมาวัดซีไอดีและคำนวณค่าซีไอดีโดยอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ และทำการศึกษาเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมตแบบ Closed Reflux กลูโคสและโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลตถูกใช้เป็นสารทดสอบการวัดค่าซีไอดี พบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถวัดค่าซีไอดีได้ในช่วง 20-500 mg/L ที่สมการเส้นตรง $y = 0.0896x + 18.5$ และ $R^2 = 0.9742$ ส่วนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการทั้งสองเมื่อนำไปวัดค่าซีไอดีพบว่าซิงค์ออกไซด์มีความไม่เสถียรและมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ซึ่งส่งผลการวัดค่าซีไอดี อย่างไรก็ตามจากการทดลองหาค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสพบว่า ยังคงมีความถูกต้องแม่นยำค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงต้องมีการวิจัยและศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาให้วิธีการหาค่าซีไอดีมีความน่าเชื่อถือมากขึ้น

Abstract

COD is an important parameter used for qualitative measurement of wastewater including following up and measuring quality of wastewater treatment system. 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, Titanium dioxide and Zinc oxide for using as catalyst in photoelectrocatalysis for investigating COD of wastewater. By studying the properties of Titanium dioxide catalyst, there is an anodization of a 0.3 M ammonium fluoride solution mixed with glycerol and water by ratio 60:40. The method is run by applying voltage of 20 V for 5 minutes / -5 V for 5 minutes, and 90 minutes in total. Titanium dioxide is found with constantly nanotube, which can respond to photoelectrochemistry better than a constant voltage anodization. For zinc oxide catalyst, an anodization in 0.2 M ammonium fluoride with applying 3 V for 60 minutes provides zinc oxide with hexagonal-wurtzite structure, morphology of a rhombic shaped crystal in nanometer scale, which being uniformly distributed. It has the photocurrent density up to 357.049 mA cm⁻² for UV light and 201.333 mA cm⁻² for visible light. Zinc oxide catalysts prepared from sputtering method on copper-clad polyimide film for 120 minutes has the crystal shaped in nanometer scale, and the one which was prepared for 480 minutes has the spherical space which a hollow inside. Those catalysts were used to measured COD and were calculated COD value by Faraday's law. And finally were compared with standard dichromate analysis by closed reflux method. Glucose and Potassium hydrogen phthalate were used as probe for COD measurement. It was found that titanium dioxide was suitable for COD measurement with the range of 20-500 mgL⁻¹ with a linear equation of $y = 0.0896x + 18.5$ and $R^2 = 0.9742$. Zinc oxides, which are synthesized by both methods, have instability and changeable physical characteristic, therefore, affect COD measurements. However, COD measurement by photoelectrocatalysis method has less accuracy so further research and studies are required for more reliability.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ปรีศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ซีโอดี.....	4
2.1.1 ความสำคัญของการวิเคราะห์ซีโอดี.....	4
2.1.2 ทฤษฎีของซีโอดีและหลักการวิเคราะห์พื้นฐาน.....	4
2.1.3 สารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน.....	5
2.1.4 สารมาตรฐานซีโอดี.....	7
2.1.4.1 น้ำตาลกลูโคส (D-glucose).....	7
2.1.4.2 โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP).....	8
2.1.5 คุณลักษณะน้ำเสียจากแหล่งต่าง ๆ.....	8
2.1.5.1 น้ำเสียชุมชน.....	9
2.1.5.2 น้ำเสียจากโรงพยาบาล.....	9
2.1.5.3 น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม.....	11
2.1.5.4 น้ำเสียจากพื้นที่ทางการเกษตร.....	12
2.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส.....	12
2.2.1 หลักการและกลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส.....	12
2.2.1.1 การเกาะหรือดูดติดผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption Process).....	13
2.2.1.2 การฉายแสง (Irradiation process).....	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....15
2.3.1	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....16
2.3.2	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง.....19
2.3.2.1	วิธีดีซีสปัตเตอร์ริง (DC Sputtering).....19
2.3.2.2	วิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง (RF Sputtering).....21
2.3.2.3	ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Magnetron Sputtering).....22
2.4	กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis).....23
2.4.1	ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry).....24
2.4.1.1	เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell).....24
2.4.1.2	อิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis)25
2.5	การวิเคราะห์ซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....27
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....28
2.6.1	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดซ์.....28
2.6.2	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดซ์แบบพัลส์.....29
2.6.3	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง.....30
2.6.4	การวิเคราะห์ซีโอดีโดยกระบวนการต่าง ๆ.....32
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1	ไทเทเนียมไดออกไซด์.....36
3.1.1	การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการแอนโนไดซ์แบบพัลส์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....36
3.1.1.1	การศึกษามูลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นไทเทเนียม ที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อที่ เตรียมโดยการแอนโนไดซ์แบบพัลส์.....39
3.1.1.2	การหาค่าซีโอดี.....40
3.1.1.2.1	การทดลองชุดควบคุม.....41
3.1.1.2.2	การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้.....43
3.1.1.2.3	ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียร ของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....46
3.2	ซิงค์ออกไซด์.....51
3.2.1	สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....51

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
3.2.2	สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	54
3.2.3	ศึกษาคุณลักษณะต่าง ๆ ของซิงค์ออกไซด์.....	57
3.2.4	การหาค่าซีไอดี.....	58
3.2.4.1	ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	58
3.2.4.2	ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธี การหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้ ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
3.2.4.3	ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง.....	64
3.2.4.4	ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธี การหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
บทที่ 4 ผลการวิจัย		
4.1	ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	73
4.1.1	การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน แบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.1.1.1	การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา.....	73
4.1.1.2	การวิเคราะห์ความหนาของออกไซด์.....	85
4.1.1.3	การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง.....	86
4.1.1.4	การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของออกไซด์.....	91
4.1.1.5	การวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	92
4.1.2	การทดลองการหาค่าซีไอดีด้วยการบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....	93
4.1.2.1	การหาค่าซีไอดีด้วยการบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ชุดการทดลองที่ 1.....	93
4.1.2.2	การหาค่าซีไอดีด้วยการบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ชุดการทดลองที่ 2.....	96
4.1.2.3	การหาค่าซีไอดีด้วยการบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ชุดการทดลองที่ 3.....	100
4.2	ซิงค์ออกไซด์.....	108
4.2.1	สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	109

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.2 ศึกษาคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ แอนโนไดเซชัน.....	111
4.2.2.1 ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM.....	111
4.2.2.2 วิเคราะห์ความขรุขระของซิงค์ออกไซด์ด้วย AFM.....	117
4.2.2.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRD.....	117
4.2.2.4 วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer.....	120
4.2.2.5 วิเคราะห์อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Photocurrent density) ของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง Potentiostat.....	121
4.2.2.6 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	125
4.2.3 ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี (COD _{PEC}) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	126
4.2.3.1 วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องวัดที่สร้างขึ้น.....	126
4.2.3.2 วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat).....	131
4.2.4 สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO).....	132
4.2.5 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ สปัตเตอริง (sputtering) บนพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO).....	135
4.2.5.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRD.....	135
4.2.5.2 วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS.....	136
4.2.6 สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บน โพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film).....	137

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
4.2.7	ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอร์ริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film).....	138
4.2.7.1	ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง FESEM.....	138
4.2.7.2	ศึกษาความหนาของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Optical profiler...	140
4.2.7.3	วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer.....	143
4.2.7.4	ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	143
4.2.8	ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี (COD _{PEC}) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสปัตเตอร์ริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	146
4.2.8.1	ทดสอบความเสถียรของซิงค์ออกไซด์โดยการวัดซ้ำของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat).....	146
4.2.8.2	วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องมือมัลติมิเตอร์ (multimeter).....	147
4.2.8.2.1	ทดลองเบื้องต้นในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	148
4.2.8.2.2	เปรียบเทียบข้อดีข้อเสีย.....	150
4.2.8.2.3	ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปัตเตอร์ริง 120 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	151
4.2.8.2.4	ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปัตเตอร์ริง 480 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	162
4.2.8.2.5	เปรียบเทียบภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ก่อนและหลังวัดซีโอดี.....	164
4.2.8.2.6	วิเคราะห์หาซิงค์และทองแดงในน้ำเสียที่ผ่านการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD _{PEC}) ด้วยเครื่อง ICP-MS.....	166

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	167
5.1.1 สรุปผลการศึกษา.....	167
5.1.1.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อน ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	167
5.1.1.2 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ในการวัดค่าซีไอดีโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อนที่เตรียมด้วย กระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	168
5.1.2 ข้อเสนอแนะ.....	168
5.2 ซิงค์ออกไซด์.....	169
5.2.1 สรุปผลการศึกษา.....	169
5.2.1.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	169
5.2.1.2 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ในการวัดค่าซีไอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	170
5.2.1.3 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการสปีดเทอริง.....	171
5.2.1.4 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ในการวัดค่าซีไอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ จากกระบวนการสปีดเทอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	172
5.2.2 ข้อเสนอแนะ.....	174
บรรณานุกรม.....	175
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	182
ภาคผนวก ข ผลการทดลองเบื้องต้น.....	192
ภาคผนวก ค การปรับวัตถุดิบประสงค์และขอบเขตงานวิจัย.....	202
ประวัติผู้วิจัย.....	206

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	ลักษณะน้ำเสียตามกิจกรรมต่าง ๆ10
ตารางที่ 2.2	ลักษณะน้ำเสียทั่วไปของโรงพยาบาล..... 11
ตารางที่ 2.3	ลักษณะน้ำเสียจากอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ.....11
ตารางที่ 2.4	ลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากฟาร์มสุกร ประเภท ค จำแนกตามประเภทสุกรที่เลี้ยง.....12
ตารางที่ 3.1	สภาวะทดลองเพื่อศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นไทเทเนียม ที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อที่เตรียมโดยการแอนโนไดซ์ แบบพัลส์..... 39
ตารางที่ 3.2	สภาวะทดลองเพื่อศึกษาประเภทของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม ต่อกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 47
ตารางที่ 3.3	สภาวะทดลองเพื่อศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสมต่อกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 47
ตารางที่ 3.4	สภาวะทดลองเพื่อศึกษาประเภทของขั้วไฟฟ้าร่วมที่ส่งผลต่อกระบวนการโฟโตอิเล็ก โทรคะตะไลซิส..... 48
ตารางที่ 3.5	สภาวะทดลองเพื่อศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสมของชุดการทดลองที่ 3 ส่งผลต่อกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 48
ตารางที่ 3.6	สารละลายมาตรฐานกลูโคสความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ใช้เป็นตัวแทนน้ำเสีย ในการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 49
ตารางที่ 3.7	สารละลายมาตรฐานกลูโคสความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ใช้เป็นตัวแทนน้ำเสีย ในการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 49
ตารางที่ 3.8	สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (KHP) ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ใช้ เป็นตัวแทนน้ำเสียในการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 50
ตารางที่ 3.9	สภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน..... 52
ตารางที่ 3.10	สภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง..... 57
ตารางที่ 3.11	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ซีไอดีความเข้มข้นต่าง ๆ..... 61
ตารางที่ 3.12	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ..... 63
ตารางที่ 3.13	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่จ่ายความต่างศักย์ต่างกัน..... 63
ตารางที่ 3.14	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ระยะเวลาต่างกัน..... 64
ตารางที่ 3.15	สภาวะการทดลองการวัดซีไอดีในเบื้องต้นโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 67
ตารางที่ 3.16	สภาวะการทดลองการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิด..... 67

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า	
ตารางที่ 3.17	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ที่ซีไอดีความเข้มข้นต่าง ๆ.....	68
ตารางที่ 3.18	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีของสารซีไอดีทางทฤษฎีต่างชนิดกัน.....	69
ตารางที่ 3.19	สภาวะการศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ.....	70
ตารางที่ 3.20	สภาวะการทดลองเพื่อตรวจสอบปัจจัยการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ ในการวัดซีไอดี.....	71
ตารางที่ 3.21	สภาวะการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ที่ซีไอดีความเข้มข้นต่าง ๆ.....	72
ตารางที่ 4.1	สภาวะการทดลองที่จะเปรียบเทียบลักษณะสัญญาณวิทยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM).....	75
ตารางที่ 4.2	ลักษณะสัญญาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 1.....	76
ตารางที่ 4.3	ลักษณะสัญญาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 2.....	77
ตารางที่ 4.4	ลักษณะสัญญาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 3.....	78
ตารางที่ 4.5	ลักษณะสัญญาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 4.....	79
ตารางที่ 4.6	เปรียบเทียบลักษณะไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในแต่ละสภาวะการสังเคราะห์.....	81
ตารางที่ 4.7	สภาวะการทดลองลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด.....	82
ตารางที่ 4.8	ลักษณะสัญญาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการทดลอง ลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด.....	83
ตารางที่ 4.9	ค่า Photocurrent density ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์และ แบบการจ่ายความต่างศักย์คงที่ ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง.....	87
ตารางที่ 4.10	ค่า Photocurrent density ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์.....	89
ตารางที่ 4.11	ค่า Photocurrent density ที่สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที่ / -5 โวลต์ 5 วินาที ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ 3 ชั่วโมง.....	91
ตารางที่ 4.12	ค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส เปรียบเทียบกับค่าซีไอดีทฤษฎี.....	104
ตารางที่ 4.13	เปรียบเทียบค่าพื้นที่ใต้กราฟ จากสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต.....	105
ตารางที่ 4.14	ลักษณะสัญญาณวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สภาวะการแอนโนไดซ์ต่าง ๆ.....	116
ตารางที่ 4.15	คุณลักษณะพื้นผิวออกไซด์ด้วย FESEM.....	140
ตารางที่ 4.16	ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสปีตเตอริงด้วยระยะเวลาต่าง ๆ.....	140

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.17	พื้นที่ใต้กราฟ (Q) และค่าซีโอดีที่วัดได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส... 150
ตารางที่ 4.18	ค่าซีโอดีที่วัดจากความเข้มข้นต่ำไปสูงและสูงไปต่ำ..... 152
ตารางที่ 4.19	แสดงค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจากการวัดซ้ำ..... 154
ตารางที่ 4.20	แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อผ่านการใช้ซ้ำ..... 154
ตารางที่ 4.21	แสดงค่าซีโอดีของกลูโคสที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 155
ตารางที่ 4.22	แสดงค่าซีโอดีของ KHP ที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 157
ตารางที่ 4.23	พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่าง ๆ..... 163
ตารางที่ 4.24	พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร..... 164
ตารางที่ 4.25	ความเข้มข้นของซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีโอดี..... 166
ตารางที่ ข.1	แสดงค่าซีโอดีที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD _{Cr}) แบบ Closed Reflux (n=5)..... 193
ตารางที่ ข.2.1	ความส่องสว่างของแสงก่อนติดพัดลมระบายอากาศ..... 195
ตารางที่ ข.2.2	ค่าความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังติดพัดลมระบายอากาศ..... 195
ตารางที่ ข.3	ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใด ๆ..... 196
ตารางที่ ข.4	การทดสอบทางสถิติเปรียบเทียบผลต่างค่าเฉลี่ยของการวัด Q ด้วยซิงค์ออกไซด์ 2 แผ่น..... 199



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1	ค่าช่องว่างของพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ ที่พีเอช 1.....14
รูปที่ 2.2	การเกิดอิเล็กตรอน (e ⁻) และที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole: h ⁺)ในปฏิกิริยา โฟโตคะตะไลซิส.....14
รูปที่ 2.3	เซลล์โครงสร้างหกเหลี่ยมของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์.....16
รูปที่ 2.4	ไดอะแกรมการพัฒนาของไทเทเนียมรูปท่อนาโน.....17
รูปที่ 2.5	สัญญาณพัลส์.....18
รูปที่ 2.6	ส่วนประกอบของสัญญาณพัลส์.....18
รูปที่ 2.7	ระบบคิซีสปัตเตอริง.....20
รูปที่ 2.8	ระบบอาร์เอฟสปัตเตอริง.....22
รูปที่ 2.9	ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง.....23
รูปที่ 2.10	กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....23
รูปที่ 2.11	เซลล์ไฟฟ้าเคมีทองแดงและสังกะสี.....24
รูปที่ 2.12	เซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell).....25
รูปที่ 3.1	ขั้นตอนการศึกษาวิจัย.....35
รูปที่ 3.2	การเตรียมแผ่นไทเทเนียมที่จะใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์.....37
รูปที่ 3.3	ลักษณะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....38
รูปที่ 3.4	วิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดซ์.....38
รูปที่ 3.5	ลักษณะการแอนโนไดซ์แบบพัลส์.....40
รูปที่ 3.6	โครงสร้างของกลูโคสและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....40
รูปที่ 3.7	วิธีวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยวิธีมาตรฐานโคโครเมต.....42
รูปที่ 3.8	ถึงปฏิกรณ์ชุดการทดลองที่ 1.....43
รูปที่ 3.9	เครื่องมือที่ใช้จ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่สร้างขึ้น.....44
รูปที่ 3.10	ถึงปฏิกรณ์ชุดการทดลองที่ 2.....45
รูปที่ 3.11	เครื่องดิจิทัล มัลติมิเตอร์ รุ่น keysight 34465a ที่ใช้ในการวัดกระแส.....46
รูปที่ 3.12	ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....51
รูปที่ 3.13	วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....53
รูปที่ 3.14 ¹	วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง.....55
รูปที่ 3.14 ²	วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง.....56
รูปที่ 3.15	ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง.....57
รูปที่ 3.16	ลักษณะการทดลองตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา.....58
รูปที่ 3.17	การหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....59
รูปที่ 3.18	เครื่องวัดซีไอดีที่สร้างขึ้น.....60
รูปที่ 3.19	ถึงปฏิกรณ์สำหรับวัดซีไอดี.....62

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.20	เครื่องมือลติมิเตอร์รุ่น keysight 34465a.....64
รูปที่ 3.21	ลักษณะการทดลองการวัดซีโอดีโดยใช้เซลล์ไฟฟ้า 3 ชั่วโมงเข้ากับเครื่องมือลติมิเตอร์.....66
รูปที่ 4.1	ภาพถ่าย FESEM กำลังขยาย 50,000 เท่าของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์(แบบต่อเนื่อง) เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง.....74
รูปที่ 4.2	ภาพถ่าย FIB-FESEM แสดงความหนาชั้นออกไซด์ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์.....85
รูปที่ 4.3	ภาพถ่าย FIB-FESEM แสดงความหนาชั้นออกไซด์ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ตามระยะเวลาที่ใช้การสังเคราะห์ทั้งหมด.....86
รูปที่ 4.4	กราฟ Photocurrent density ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์และแบบการจ่ายความต่างศักย์คงที่ ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง.....87
รูปที่ 4.5	กราฟ Photocurrent density ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์ทั้งหมด.....88
รูปที่ 4.6	กราฟ Photocurrent density ของแผ่น TiO ₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์ โดยเปรียบเทียบระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง.....90
รูปที่ 4.7	กราฟ Photocurrent density ที่สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ 3 ชั่วโมง.....91
รูปที่ 4.8	วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของแผ่น TiO ₂ ด้วยเครื่อง XRD.....92
รูปที่ 4.9	การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง UV/VIS Spectrophotometer.....93
รูปที่ 4.10	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 (ครั้งที่1).....94
รูปที่ 4.11	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 (ครั้งที่2).....95
รูปที่ 4.12	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 (ครั้งที่3).....96
รูปที่ 4.13	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่เปรียบเทียบประเภทของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของชุดการทดลองที่ 297
รูปที่ 4.14	เปรียบเทียบการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.5 โวลต์และ 2.0 โวลต์ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ของชุดการทดลองที่ 2.....98
รูปที่ 4.15	เปรียบเทียบการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.5 โวลต์และ 2.0 โวลต์ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 1.0 โมลาร์ ของชุดการทดลองที่ 2.....99
รูปที่ 4.16	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่เปรียบเทียบประเภทของขั้วไฟฟ้าร่วม.....100
รูปที่ 4.17	เปรียบเทียบการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของชุดการทดลองที่ 2.....101

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.18	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 1).....102
รูปที่ 4.19	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 2).....103
รูปที่ 4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตร-คะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 3.....104
รูปที่ 4.21	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากแบลงค์ โดยไม่มีการคืบสายไฟใหม่.....105
รูปที่ 4.22	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q_{net}) กับค่าซีโอดีทางทฤษฎีของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 1).....106
รูปที่ 4.23	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q_{net}) กับค่าซีโอดีทางทฤษฎีของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 2).....107
รูปที่ 4.24	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q_{net}) กับค่าซีโอดีทางทฤษฎีของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 3).....107
รูปที่ 4.25	ลักษณะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....110
รูปที่ 4.26	ภาพถ่าย FESEM ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ และระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์.....112
รูปที่ 4.27	ภาพถ่าย FESEM เมื่อทำการแอนโนไดซ์ซิงค์ออกไซด์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ที่เวลาต่าง ๆ หลังการล้างด้วย เครื่องอัลตราโซนิก.....113
รูปที่ 4.28	ผงตะกอนซิงค์ออกไซด์ในน้ำ DI เมื่อผ่านอัลตราโซนิก.....113
รูปที่ 4.29	ซิงค์ออกไซด์หลังอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....114
รูปที่ 4.30	ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์หลังอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....115
รูปที่ 4.31	ภาพถ่าย AFM ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง และความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลาต่าง ๆ.....117
รูปที่ 4.32	XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลาต่าง ๆ.....118
รูปที่ 4.33	XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ต่าง ๆ ที่ระยะเวลาเท่ากัน คือ 30 นาที.....119
รูปที่ 4.34	UV-VIS ของซิงค์ที่ผ่านการขัด และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ที่เวลาต่างกัน.....120
รูปที่ 4.35	อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO เปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการฉายแสง และไม่ผ่านการฉายแสง.....121
รูปที่ 4.36	อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์จ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน ที่ระยะเวลาต่าง ๆ.....122

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.37	อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ระยะเวลาเท่ากัน คือ 30 นาที.....123
รูปที่ 4.38	อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO เปรียบเทียบการฉายแสงจากแหล่งกำเนิดต่างกัน.....124
รูปที่ 4.39	การตอบสนองต่อแสงของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ในสารละลาย Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์.....125
รูปที่ 4.40	ชุดการทดลองการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....126
รูปที่ 4.41	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ซีโอดีความเข้มข้นต่าง ๆ.....127
รูปที่ 4.42	ถังปฏิกรณ์สำหรับวัดซีโอดี.....128
รูปที่ 4.43	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสของซีโอดี ที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างกัน.....129
รูปที่ 4.44	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสของซีโอดี ที่ความต่างศักย์ต่างกัน.....130
รูปที่ 4.45	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส วัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร วัดที่ระยะเวลาต่างกัน.....131
รูปที่ 4.46	การหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีโอดี ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....132
รูปที่ 4.47	ก) พลาสติก PET ข) เตรียมชิ้นงานใส่ห้องเคลือบสุญญากาศ.....133
รูปที่ 4.48	ฐานรองรับหลังทำการสปีดเตอร์ด้วย ก) Ag ข) Ag และ ITO ตามลำดับ.....133
รูปที่ 4.49	ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอร์เป็นเวลา ก) 30 นาที ข) 120 นาที.....134
รูปที่ 4.50	XRD ของ ZnO ที่ผ่านการสปีดเตอร์อิงบน PET.....135
รูปที่ 4.51	XPS ของ ZnO ที่ผ่านการสปีดเตอร์อิงบน PET.....136
รูปที่ 4.52	โพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอร์ที่เวลาต่าง ๆ.....137
รูปที่ 4.53	ภาพถ่าย FESEM และ EDS สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอร์ ที่ระยะเวลาต่าง ๆ.....139
รูปที่ 4.54	UV-VIS ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอร์ที่ระยะเวลาต่างกัน.....143
รูปที่ 4.55	แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (ก่อนปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง).....144
รูปที่ 4.56	แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดไฟสลับกัน.....145
รูปที่ 4.57	แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์สลับกัน.....145

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.58	เครื่องโพเทนชิโอสแตทที่ใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....146
รูปที่ 4.59	ทดสอบการวัดค่าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์.....147
รูปที่ 4.60	เครื่องมือวัดที่ประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส เพื่อวัดซีโอดี.....147
รูปที่ 4.61	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สปีดเตอริง เป็นเวลา 60 นาที วัดซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์.....148
รูปที่ 4.62	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สปีดเตอริง เป็นเวลา 120 นาที วัดซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์.....149
รูปที่ 4.63	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สปีดเตอริง เป็นเวลา 240 นาที วัดซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์.....149
รูปที่ 4.64	การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สปีดเตอริง เป็นเวลา 120 นาที วัดซีโอดี (กลูโคส) 100 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.2 โวลต์.....150
รูปที่ 4.65	แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟจากการวัดกระแสของ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมเป็น ก) แกรไฟต์ และ ข) แพลตทินัม.....151
รูปที่ 4.66	การวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ก) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง ข) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ.....152
รูปที่ 4.67	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและ Q_{net} จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จากการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำไปสูง.....153
รูปที่ 4.68	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและ Q_{net} จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จากการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นสูงไปต่ำ.....153
รูปที่ 4.69	การวัดซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี ก) 5 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ข) 100 200 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร.....155
รูปที่ 4.70	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....156
รูปที่ 4.71	การวัดซีโอดีของ KHP จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร.....157
รูปที่ 4.72	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดี จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....158
รูปที่ 4.73	การจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าของ $Q_{(\text{blank})}$ และ $Q_{(\text{total})}$159

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า	
รูปที่ 4.74	พื้นที่ได้กราฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	160
รูปที่ 4.75	พื้นที่ได้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	161
รูปที่ 4.76	พื้นที่ได้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ไม่มีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัด จ่ายความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์.....	162
รูปที่ 4.77	การวัดซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ความเข้มข้นซีโอดีของ KHP 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	163
รูปที่ 4.78	ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์เปรียบเทียบก่อนและหลังใช้วัดซีโอดี.....	165
รูปที่ 4.79	แสดง EDS สเปกตรัม ของซิงค์ออกไซด์หลังนำไปวัดซีโอดี.....	165
รูปที่ ก.1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	184
รูปที่ ก.2	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	185
รูปที่ ก.3	เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง.....	186
รูปที่ ก.4	การหักเหของรังสี X-Ray.....	187
รูปที่ ก.5	ส่วนประกอบหลักของเครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	188
รูปที่ ก.6	การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท.....	189
รูปที่ ก.7	เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง.....	190
รูปที่ ก.8	Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer.....	191
รูปที่ ข.2	ติดพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิเครื่องแหล่งกำเนิดแสง.....	194
รูปที่ ข.3	พื้นที่ได้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใด ๆ.....	197
รูปที่ ข.4	แสดงค่าวิกฤต.....	198
รูปที่ ข.5	เปรียบเทียบการย่อยเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตไลซิส และกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน.....	201

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

โลกของเราประกอบขึ้นด้วยพื้นดินและพื้นน้ำ โดยส่วนที่เป็นผิวน้ำนั้น มีอยู่ประมาณ 3 ส่วน (75%) และเป็นพื้นดิน 1 ส่วน (25%) น้ำเป็นทรัพยากรที่สามารถเกิดหมุนเวียนได้เรื่อย ๆ ไม่มีวันหมดสิ้น ซึ่งเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรหมุนเวียนต่อเนื่องกันตลอดเวลา น้ำมีความสำคัญอย่างยิ่งกับชีวิตของพืชและสัตว์บนโลกรวมทั้งมนุษย์เราด้วย และยังมีความจำเป็นทั้งในภาคเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาประเทศ ปัญหาเกี่ยวกับทรัพยากรน้ำ แบ่งเป็นปัญหาที่สำคัญ ๆ ได้แก่ ปัญหาการขาดแคลนน้ำ ปัญหาน้ำท่วม และปัญหาน้ำเสีย ซึ่งปัญหาน้ำเสียเป็นปัญหาที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในปัจจุบัน โดยแหล่งที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดน้ำเสีย มีดังนี้ น้ำทิ้งจากบ้านเรือน น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม น้ำฝนพัดพาเอาสารพิษที่ตกค้างจากแหล่งเกษตรกรรมลงสู่แม่น้ำลำคลอง รวมถึงขยะมูลฝอยและสิ่งปฏิกูลที่ถูกทิ้งลงสู่แม่น้ำลำคลองก็ทำให้เกิดปัญหาน้ำเน่าเสีย น้ำเสียที่เกิดขึ้นนี้เป็นอันตรายต่อสัตว์น้ำ ส่งผลเสียต่อสุขภาพอนามัย ของมนุษย์ ส่งกลิ่นเหม็นรบกวน และทำให้ไม่สามารถนำแหล่งน้ำนั้นมาใช้ประโยชน์ได้ทั้งการอุปโภค บริโภค เกษตรกรรม และอุตสาหกรรม ในการตรวจสอบความสกปรกของน้ำเสียจำเป็นต้องมีดัชนีหรือตัวชี้วัด ซึ่งในการวิเคราะห์คุณลักษณะของน้ำเสียที่นิยม ได้แก่ การวิเคราะห์ค่าออกซิเจนละลาย (DO), ค่าบีโอดี (BOD), ค่าซีโอดี (COD), ค่าความกรด-ด่าง (pH) เป็นต้น

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand: COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการ เพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบ ติดตาม ควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย ด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้นสามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (Biological oxygen demand: BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5วัน) และมีวิธีการที่ยุ่งยากกว่า ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐานมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธี Open Reflux, วิธี Closed Reflux; Titrimetric Method และ วิธี Closed Reflux; Colorimetric Method ซึ่งในแต่ละวิธีจะมีข้อบ่งชี้ในการใช้ที่แตกต่างกัน แต่ทุกวิธีจะมีหลักการเหมือนกัน กล่าวคือ ค่าซีโอดีจะเป็นปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยที่สารอินทรีย์เกือบทั้งหมด (95 - 100%) จะถูกออกซิไดซ์โดยสารออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong oxidizing agent) เช่น โปแตสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด หลักการคือ สารอินทรีย์คาร์บอนจะถูกออกซิไดซ์โดยโปแตสเซียมไดโครเมต ในสภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ดังนั้นจึงใช้การ reflux เพื่อป้องกันการระเหยสูญหายของสารเคมี จากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณโปแตสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่ด้วย ferrous ammonium sulfate โดยใช้ ferroin เป็นอินดิเคเตอร์ มีการเติม $AgSO_4$ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของพวกกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ และในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีสารรบกวนที่สำคัญคือ Cl^- จึงต้องใส่ $HgSO_4$ เพื่อไปจับกับ Cl^- ให้อยู่ในรูปของ mercuric chloride complex ทำให้ได้ค่าซีโอดีที่ถูกต้อง จากวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีดังที่กล่าวมานั้น ทำให้เห็นว่าการวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้

สารเคมี หลายชนิด ได้แก่ $K_2Cr_2O_7$, Ag_2SO_4 , H_2SO_4 และ $HgSO_4$ โดยสาร $K_2Cr_2O_7$ และ $HgSO_4$ เป็นสารเคมีอันตราย H_2SO_4 เป็นกรดชนิดเข้มข้นมีความสามารถในการกัดกร่อนสูง และ Ag_2SO_4 ที่ใช้การวิเคราะห์ซีโอไซด์นี้เป็นสารเคมีที่มีราคาแพง ซึ่งทั้งหมดนี้ถือได้ว่าเป็นข้อเสียของการวิเคราะห์หาค่าซีโอไซด์ตามวิธีมาตรฐาน (ใช้ $K_2Cr_2O_7$ เป็นตัว oxidizing agent)

ในระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา มีนักวิจัยคิดค้นวิธีการหาค่าซีโอไซด์ด้วยวิธีต่างๆ เช่น อาศัยหลักการออกซิไดซ์โดยคลื่นไมโครเวฟ (microwave-assisted) หรือหลักการอัลตราซาวด์ (ultrasound-assisted (Domini et al., 2006) เพื่อช่วยในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ และยังมี การเพิ่มตัว oxidizing agent เพื่อให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดีขึ้น (Domini et al., 2009) หรืออาศัยหลักการทาง electrochemical sensor ในการหาค่าซีโอไซด์โดยใช้ nano-PbO₂ (Ai et al., 2004) ใช้ nano-Cu (Yang et al., 2010) หรือใช้วัสดุผสม Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ เป็นอิเล็กโทรด (Ma et al., 2010) นักวิจัยหลายกลุ่มยังได้ศึกษาการประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเพื่อช่วยในการย่อยสลายสารอินทรีย์แทนการใช้สารเคมี โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายๆ รูปแบบ เช่น TiO₂ ในรูปแบบเม็ดลูกปัด (Kim et al., 2001) ฟิล์มบาง TiO₂ (Chen et al., 2005) วัสดุผสมระหว่าง ZnO/TiO₂ (Zhang et al., 2007) อนุภาคนาโน TiO₂ เคลือบบนแผ่น Ti และมีการเติมตัว oxidizing agent (Zhang et al., 2011) หรือใช้ CdTe quantum dots (Silvestre et al., 2011) นอกจากกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอไซด์แล้ว วิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสก็ยังมี การศึกษาเพื่อใช้วิเคราะห์หาค่าซีโอไซด์เช่นกัน ซึ่งแต่ละกลุ่มวิจัยได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน ได้แก่ Zhao et al., 2004 ประยุกต์ใช้ฟิล์ม TiO₂ แบบ nanoporous เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Zhang et al., 2009 ใช้ TiO₂ nanotubes เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Mu et al., 2011 ใช้ TiO₂ ชนิด nanofiber เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ซึ่งจากการที่ผู้วิจัยเป็นผู้ที่มีความรู้พื้นฐานในการสังเคราะห์วัสดุกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ (TiO₂, WO₃, ZnO เป็นต้น) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส และทำโครงการวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมาก่อนแล้ว รวมทั้งได้ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับบวการวิเคราะห์ซีโอไซด์ด้วยวิธีการต่าง ๆ เห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่จะศึกษาและพัฒนาวิธีการเหล่านั้นเพื่อใช้วิเคราะห์ค่าซีโอไซด์ของน้ำเสียเพื่อลดปัญหาของการวิเคราะห์หาค่าซีโอไซด์ตามวิธีมาตรฐาน ซึ่งต้องใช้สารเคมีที่อันตราย มีความเป็นพิษ มีราคาแพง และใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ซึ่งผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะศึกษาวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ขึ้น ซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความน่าสนใจ ที่สามารถจะลดปัญหาและข้อจำกัดดังกล่าวได้ เนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุกึ่งตัวนำที่สังเคราะห์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกลางที่มีเสถียรภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งยังสามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง และกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสก็เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก และใช้เวลาอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสีย

1.2.2 เพื่อศึกษาถึงความถูกต้องและแม่นยำของการใช้วัสดุกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสียโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาการหาค่าซีโอดี ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำ TiO_2 และวัสดุกึ่งตัวนำ ZnO ซึ่งในการตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของกระบวนการนี้ จะศึกษาเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) และใช้ทดลองกับสารอินทรีย์ที่หาค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ทำการศึกษาเกี่ยวกับตัวรบกวนการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้วิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีที่สามารถลดปัญหาของวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ตามวิธีมาตรฐาน อีกทั้งได้วิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

1.4.2 เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป เนื่องจากงานวิจัยที่เกี่ยวกับการหาค่าซีโอดีโดยวิธีโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในประเทศไทยยังไม่ได้รับความนิยม ดังนั้น จึงสามารถนำงานวิจัยนี้ไปศึกษาต่อเพื่อเป็นประโยชน์ต่อไป

1.4.3 ทำให้ทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และทราบถึงความถูกต้องแม่นยำของตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานไดโครเมต

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

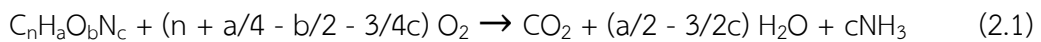
2.1 ซีโอดี

2.1.1 ความสำคัญของการวิเคราะห์ซีโอดี

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการเพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบติดตามควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ยังทำให้ทราบถึงผลกระทบและศักยภาพของแหล่งรับน้ำทิ้งว่าจะสามารถรับความสกปรกได้มากน้อยเพียงใดด้วย และด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้น สามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5 วัน) และมีวิธีการที่ยุ่งยากกว่า จึงทำให้มีประโยชน์อย่างมากในการควบคุมและแก้ไขปัญหาในเรื่องของมลพิษทางน้ำได้เป็นอย่างดีและทันท่วงที ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย

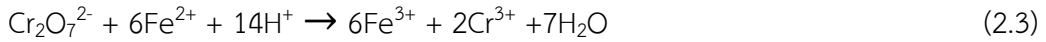
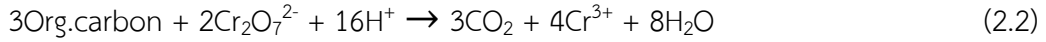
2.1.2 ทฤษฎีของซีโอดีและหลักการวิเคราะห์พื้นฐาน

การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐานมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/ไทเทรต (Closed Reflux/Titrimetric Method) และวิธีรีฟลักซ์แบบปิด/เปรียบเทียบสี (Closed Reflux/Colorimetric Method) โดยที่วิธีรีฟลักซ์แบบเปิดจะเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียหลากหลายชนิดโดยใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำในการวิเคราะห์จำนวนมาก เพื่อลดความผิดพลาดในการสุ่มตัวอย่างและการปิเปตตัวอย่าง แต่จะใช้สารประกอบโลหะต่าง ๆ ในปฏิกิริยาจำนวนมากตามไปด้วย ส่วนวิธี Closed Reflux ทั้งสองแบบ เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างประหยัดการใช้สารประกอบโลหะต่าง ๆ 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) และโปแตสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate) ซึ่งการหาค่าซีโอดีโดยใช้โปแตสเซียมไดโครเมตเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก เพราะให้ผลที่น่าเชื่อถือและแน่นอน หลักการของวิธีนี้คือ สารอินทรีย์คาร์บอนจะถูกออกซิไดซ์โดยโปแตสเซียมไดโครเมตในสภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ดังนั้นจึงใช้การรีฟลักซ์เพื่อป้องกันการระเหยสูญหายของสารเคมี

จากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณโปแตสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่ด้วยเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) โดยใช้เฟอร์โรอินเป็นอินดิเคเตอร์ (มันสิน ตันจุลเวศม์, 2543) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



มีการเติมซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4) เพื่อเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดส์ของพวกกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ (Straight chain aliphatic) นอกจากนี้ ซิลเวอร์ซัลเฟตที่ใส่ไปจะไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเฮไลด์ (Halide Compounds) พวกคลอไรด์ (Cl^-) โบรมีน (Br^-) หรือไอโอดีน (I^-) ได้ แต่ซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผลในการออกซิไดส์สารประกอบพวกอะโรมาติก (aromatic) อะลิฟาติก (Aliphatic) และสารไพริดีน (Pyridine) และในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่มีสารรบกวนที่สำคัญคือคลอไรด์จึงต้องใส่เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) ลงไปเพื่อไปจับกับคลอไรด์ให้อยู่ในรูปของสารประกอบเมอร์คิวริกคลอไรด์ (Mercuric chloride complex) ทำให้ได้ค่าซีโอดีที่ถูกต้อง โดยวิธีนี้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีค่าซีโอดี ตั้งแต่ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ขึ้นไปได้และมีความแน่นอน

2.1.3 สารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน

โดยทั่วไปสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ถูกออกซิไดซ์อยู่ในช่วง 95 ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในทางทฤษฎี สารไพริดีนและสารประกอบของไพริดีนจะต่อต้านการออกซิไดส์สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds) โดยเฉพาะสารประกอบพวกอะลิฟาติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายจะถูกออกซิไดซ์ไม่หมดโดยจะถูกออกซิไดซ์จนถึงระดับหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายจะลอยตัวอยู่ในบริเวณช่องว่างเหนือชั้นของสารละลายที่เกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้ทั้งหมด ส่วนสารประกอบพวกอะลิฟาติกประเภทโซ่ตรงจะถูกออกซิไดซ์ได้ดีกว่าสารประกอบพวกอะลิฟาติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายโดยการเติมซิลเวอร์ซัลเฟตลงไปในปฏิกิริยาเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ซิลเวอร์ซัลเฟตที่ใส่ไปจะไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเฮไลด์ได้ อย่างไรก็ตามถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณเฮไลด์ไอออนมากจะทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์เฮไลด์ทำให้ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลดลงและไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และยังทำให้ผลการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่ได้มีค่ามากกว่าความเป็นจริงด้วย ดังนั้นจึงต้องใส่เมอร์คิวริกซัลเฟต ลงไปก่อนเพื่อไปจับกับคลอไรด์ (Zhang, Zhoua and Zhou, 2011) ให้อยู่ในรูปของสารประกอบเมอร์คิวริกคลอไรด์ทำให้ได้ค่าซีโอดีที่ถูกต้อง (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005 และโพซุรย์ หมายถึงสนสมสุข, 2555) ซึ่งการทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและซิลเวอร์ซัลเฟตเกิดขึ้นดังสมการ (2.4) ถึง (2.8)

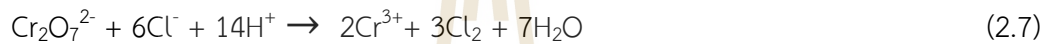
การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและซิลเวอร์ซัลเฟต



การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและไดโครเมต



ได้เป็น

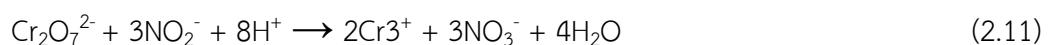


เติมเมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate, HgSO_4) เพื่อป้องกันการรบกวนการวิเคราะห์ซีโอดี ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ

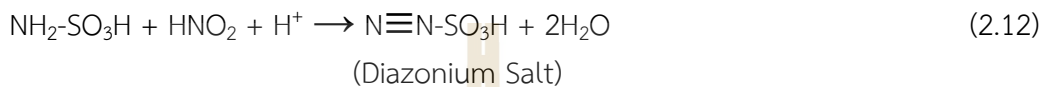


โดยทั่วไปจะใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในปริมาณ 1 กรัม สำหรับตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร กรณีที่ใช้ตัวอย่างน้อยกว่า 50 มิลลิลิตร ก็สามารถใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในปริมาณที่ลดลงตามส่วนได้ถ้าทราบว่าในตัวอย่างน้ำที่ต้องการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีปริมาณคลอไรด์น้อยกว่า 2,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ทั้งนี้จะต้องใช้อัตราส่วนของเมอร์คิวริกซัลเฟตและคลอไรด์ไม่น้อยกว่า 10:1

ไนไตรท์ไอออน (Nitrite ion, NO_2^-) ในทางทฤษฎีจะมีค่าซีโอดี 1.14 มิลลิกรัมต่อ มิลลิกรัมไนไตรท์ไนโตรเจน ดังสมการ



จะเห็นว่า ไนไตรท์หรือไนไตรท์ไนโตรเจน (Nitrite Nitrogen) 3 โมล ทำปฏิกิริยากับ ไดโครเมต 1 โมล หรือออกซิเจนเทียบเท่า 1.5 โมล นั่นคือ ไนไตรท์ มีค่าซีไอดี 1.14 มิลลิกรัมต่อ มิลลิกรัมไนไตรท์ไนโตรเจน แต่เนื่องจากในตัวอย่างน้ำส่วนใหญ่มีปริมาณไนไตรท์จำนวนน้อยมากซึ่ง ส่วนใหญ่จะน้อยกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตรของไนไตรท์ไนโตรเจน โดยถือว่าปริมาณน้อยไม่รบกวนต่อ การวิเคราะห์จึงไม่ต้องนำมาพิจารณา แต่ถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณไนไตรท์เกินกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตร ของไนไตรท์ไนโตรเจน ก็สามารถลดการรบกวนการวิเคราะห์ได้โดยการเติมกรดซัลฟามิก (Sulfamic Acid) ลงไปในปฏิกิริยาในอัตราส่วน 10 มิลลิกรัมของกรดซัลฟามิกต่อ 1 มิลลิกรัมในรูปของไนไตรท์ ไนโตรเจน โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังสมการ



2.1.4 สารมาตรฐานซีไอดี

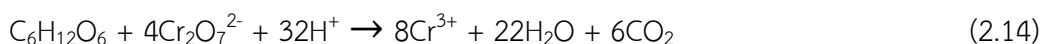
สารประกอบที่ใช้เป็นมาตรฐานสำหรับการตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์และการ ดำเนินการวิเคราะห์ซีไอดีนั้นมีหลายชนิด ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส (D-glucose) กรดออกซาลิก (Oxalic acid) โพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต (Potassium hydrogen phthalate) กรดกลูตาริก (Glutaric acid) กรดนิโคตินิก (Nicotinic acid) และเมทานอลไพริดีน (Methanol pyridine) แต่ที่ใช้กัน โดยทั่วไปมี 2 ชนิด คือ

2.1.4.1 น้ำตาลกลูโคส (D-glucose)

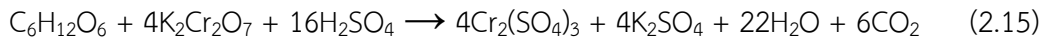
น้ำตาลกลูโคส (Glucose) เป็น คาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภท น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (Monosaccharide) มีคาร์บอน 6 อะตอม (Hexose) เซลล์ของสิ่งมีชีวิตทุกชนิดใช้ กลูโคสเป็นแหล่งพลังงานและสารเผาผลาญขั้นกลาง (Metabolic intermediate) กลูโคสเป็นหนึ่งใน ผลิตภัณฑ์หลักของการสังเคราะห์แสง (Photosynthesis) และเป็นแหล่งพลังงานสำหรับการหายใจของ เซลล์ (Cellular respiration) โครงสร้างโมเลกุลตามธรรมชาติของมัน (D-glucose) จะอยู่ในรูปที่ เรียกว่า เดกซ์โตรส (Dextrose) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมอาหาร

ไพทูร์ย์ หมายมั่นสมสุข, 2555 กล่าวว่า เมื่อน้ำกลูโคสทำปฏิกิริยากับ โพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีไอดี ตามมาตรฐาน กลูโคสจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์และ ได้ผลิตภัณฑ์คือ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

ปฏิกิริยาการรีฟลักซ์ในสารละลายกรด



ปฏิกิริยาในกรดซัลฟิวริก



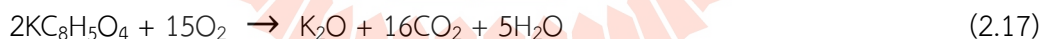
กรณีการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์กลูโคสในลักษณะเช่นเดียวกับการย่อยสลายกลูโคสแบบสมบูรณ์จะได้ตั้งสมการ



ทั้งนี้เนื่องจาก $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ O_2 จำนวน 1.5 โมล จากสมการ (2.15) กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับโปแทสเซียมไดโครเมต จำนวน 4 โมล และจากสมการ (2.16) กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจำนวน 6 โมล และกลูโคสมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 180 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 32 กรัมต่อ โมล ดังนั้นกลูโคส มีค่าซีไอดีเท่ากับ 1.067 กรัมออกซิเจนต่อกรัมกลูโคส

2.1.4.2 โปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP)

เมื่อนำโปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตมาทำปฏิกิริยาร่วมกันกับโปแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีไอดี โปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์และได้ผลิตภัณฑ์คือ โปแทสเซียมออกไซด์ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์จะได้ตั้งสมการ



จากสมการ (2.17) โปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตจำนวน 2 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจำนวน 15 โมล แต่โปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 204.1 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 32 กรัมต่อโมล ดังนั้นโปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลตมีค่าซีไอดี เท่ากับ 1.176 กรัมออกซิเจนต่อกรัมโปแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต

2.1.5 คุณลักษณะน้ำเสียจากแหล่งต่าง ๆ

น้ำเสีย ตามพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ.2535 หมายถึง ของเสียที่อยู่ในสภาพของเหลวรวมทั้งมลสารที่ปะปนและปนเปื้อนอยู่ในของเหลวนั้น กิจกรรมต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นโดยมนุษย์ เป็นตัวการสำคัญในการเพิ่มปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำและก่อให้เกิดน้ำเสียที่มีปริมาณสารอินทรีย์หรือค่าซีไอดีสูง โดยกิจกรรมหลักที่ทำให้เกิดน้ำเสียได้แก่ ชุมชนและพาณิชย์ โรงงานอุตสาหกรรม และเกษตรกรรม (ตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ, 2552) ดังนี้

2.1.5.1 น้ำเสียชุมชน

น้ำเสียชุมชน หมายถึงน้ำที่เกิดจากการใช้ประโยชน์จากกิจกรรมต่าง ๆ และระบายลงสู่ท่อระบายน้ำ แหล่งรองรับน้ำ หรือแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยไม่ได้ผ่านการบำบัดให้มีลักษณะดีขึ้นหรือสะอาดก่อน ซึ่งทำให้น้ำได้รับความเสื่อมโทรม สามารถสรุปลักษณะน้ำเสียตามกิจกรรมที่เกิดขึ้นดังตาราง 2.1 และกิจกรรมที่จัดอยู่ในกลุ่มน้ำเสียชุมชนนี้ เช่น

1) น้ำเสียจากบ้านเรือนเกิดจากกิจกรรมการใช้น้ำต่าง ๆ ของผู้ที่พักอาศัยภายในบ้านเรือน เช่น การดื่ม การอาบน้ำ การซักล้าง การครัว การทำความสะอาด การกำจัดสิ่งปฏิกูล อัตราการใช้น้ำมักจะไม่ค่อยแน่นอน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องอีกหลาย ๆ อย่าง เช่น ชนิด และความหนาแน่นของชุมชน ฐานะเศรษฐกิจและนิสัยความเป็นอยู่ สภาพทางด้านสุขภาพ การบริการของการประปา โดยลักษณะน้ำเสียที่เกิดจากบ้านเรือนมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับกิจกรรมการใช้น้ำและช่วงเวลาของการเกิดน้ำเสีย เช่น น้ำเสียจากครัว (การประกอบอาหาร การล้างภาชนะ) จะมีเศษอาหาร ไขมันและน้ำมันเจือปนเป็นหลัก และน้ำเสียที่เกิดจากการซักล้างหรือการอาบน้ำ จะมีสบู่ สารซักฟอก สำหรับน้ำเสียจากส้วมจะมีสิ่งปฏิกูลและแอมโมเนียเจือปนอยู่ในน้ำเสียด้วย โดยปริมาณน้ำเสียที่ปล่อยทิ้งจากบ้านเรือนจะมีค่าประมาณร้อยละ 80 ของปริมาณน้ำใช้ หรืออาจประเมินได้จากจำนวนผู้อยู่อาศัยในบ้านเรือน คิดเป็นปริมาณน้ำเสียรวม 150 ลิตรต่อคนต่อวัน (กรมควบคุมมลพิษ, 2555)

2) ภัตตาคารอาหาร และโรงแรมมีน้ำเสียที่เกิดจากห้องครัว และห้องส้วม โดยเฉพาะค่าน้ำมันจะทำให้เกิดการอุดตันของท่อระบายน้ำ

3) โรงแรมมีน้ำเสียจากห้องน้ำและห้องส้วมภายในห้องพัก และห้องครัว ภัตตาคารภายในโรงแรมอาคารสำนักงาน

4) กิจกรรมอื่น ๆ เช่น สถานบริการอาคารพาณิชย์ โรงเรียน อาคารชุด ตลาด สถานีบริการน้ำมัน เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ลักษณะน้ำเสียตามกิจกรรมต่าง ๆ

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 ไม่ว่าจะเป็นสถานที่ตรวจคนไข้นอก สถานที่ตรวจคนไข้ใน โรงซักผ้า ห้องผ่าตัด ห้องคลอด ห้องยา อาคารบ้านพัก และอาคารสถานที่อื่น ๆ 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)	4.6×10^3 - 1.1×10^9	1.5×10^8
ฟิคัลโคลิฟอร์ม (เอ็มพีเอ็นต่อ 100 มิลลิลิตร)	9.3×10^2 - 1.1×10^9	1.2×10^8

หมายเหตุ จากคู่มือการจัดการน้ำเสียจากอาคารประเภทโรงพยาบาล, โดยกรมควบคุมมลพิษ, 2557

2.1.5.3 น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

เป็นที่ทราบกันดีว่าประเทศไทยได้ก้าวสู่ประเทศอุตสาหกรรม และในขณะที่เศรษฐกิจของประเทศมีการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ปัญหาสิ่งแวดล้อมก็ได้เพิ่มขึ้นเช่นกัน และจากการที่โรงงานอุตสาหกรรมมีหลายประเภท ลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้นย่อมมีความแตกต่างกัน แม้กระทั่งโรงงานประเภทเดียวกันที่ช่วงเวลาต่างกัน อัตราการไหลที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถสรุปลักษณะน้ำเสียตามประเภทอุตสาหกรรมได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ลักษณะน้ำเสียจากอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ

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
โม้แปง/ แบะแซ	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) พื้นที่ในการเพาะปลูกเป็นพื้นที่ที่สำคัญเนื่องจากมีเนื้อที่มากที่สุด และมีการใช้สารเคมีมากที่สุด โดยที่มลพิษส่วนใหญ่มาจาก การใช้ปุ๋ยและสารเคมีที่ใช้ทางการเกษตร ซึ่งปุ๋ยที่ใส่ให้กับพืชจะถูกใช้ไม่หมดและตกค้างอยู่ในดินซึ่งถูกดูดซับไว้ในรูปของสารคอลลอยด์ในดิน และส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำที่อยู่ใกล้เคียง โดยที่ปุ๋ยเคมีส่วนใหญ่ประกอบด้วยธาตุไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโปแตสเซียม ซึ่งเป็นธาตุอาหารหลักของพืช และสารเคมีที่ใช้ทางการเกษตรซึ่งประกอบด้วยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อโรค และยาฆ่าหญ้าเมื่อถูกฉีดพ่นลงในไร่นา บางส่วนจะติดอยู่ที่ใบ บางส่วนตกลงที่พื้นดิน บางส่วนถูกพัดพาไปยังที่ต่าง ๆ และเมื่อถูกชะล้างลงสู่ลำน้ำทำให้เกิดการปนเปื้อน

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

3) การเพาะเลี้ยงปลา เป็นกิจกรรมหนึ่งที่เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมทั้งภายในและภายนอกฟาร์ม ซึ่งมลพิษที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก ๆ 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 จากคู่มือวิธีการหรือเทคโนโลยีที่เหมาะสมสำหรับเลี้ยงสุกร ประเภท ค, โดยกรมควบคุมมลพิษ, 2556

2.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

2.2.1 หลักการและกลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้ถูกปรับปรุง พัฒนาและนำมาใช้ในงานด้าน การบำบัดมลพิษอย่างแพร่หลายในปัจจุบันทั้งมลพิษด้านน้ำและอากาศ โดยพื้นฐานของปฏิกิริยา โฟโตคะตะไลซิสนั้นมาจากปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemistry) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสาร ซึ่งหากการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม และมีตัวเร่งปฏิกิริยาใน

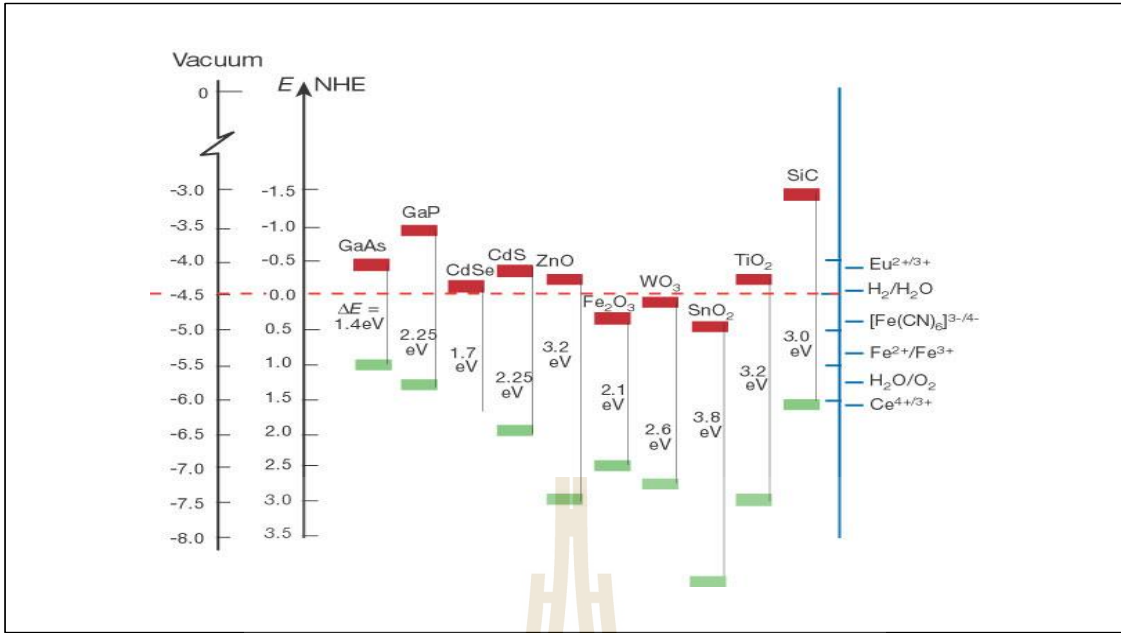
กระบวนการจะเรียกว่า โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) และเมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถแบ่งโฟโตคะตะไลซิสได้เป็น 2 ประเภท คือ โฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ UV/H_2O_2 และโฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้ UV/TiO_2 เป็นต้น ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะต่าง โดยทั่วไปนั้นโมเลกุลของสารจะถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและบางพันธะของโมเลกุลจะเริ่มสลาย โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนี้จะประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่

2.2.1.1 การเกาะหรือดูดติดผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption Process)

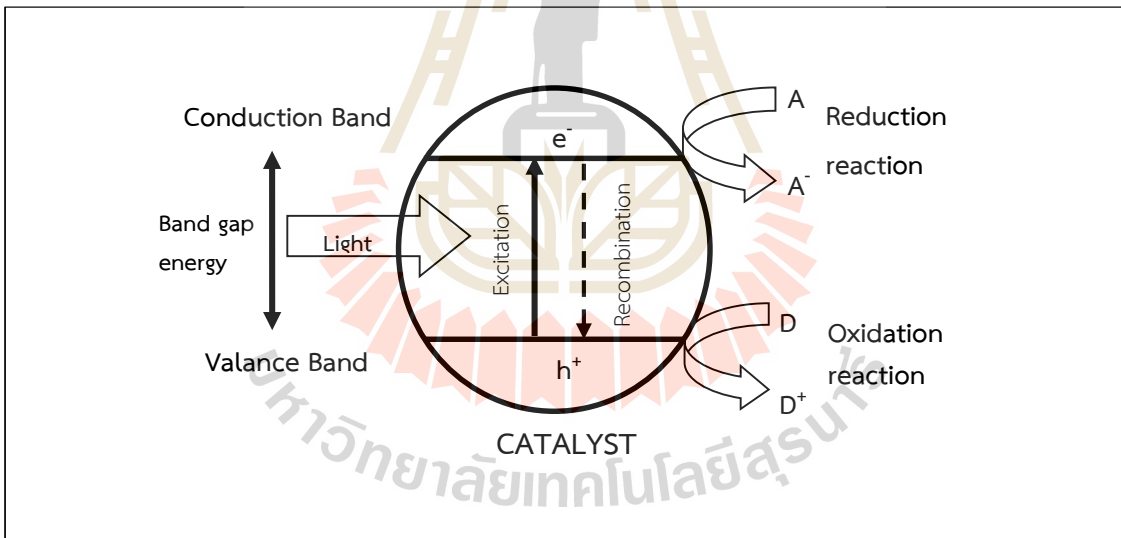
กระบวนการดูดซับของโมเลกุลของสารหรือคอลลอยด์ที่บริเวณที่บริเวณพื้นผิว หรือระหว่างผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ต่างสถานะกัน เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารถูกดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพ หรือด้วยแรงเคมีหรือทั้งสองอย่างร่วมกัน โดยแรงทางกายภาพ เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ เป็นต้น และแรงทางเคมีเป็นการสร้างพันธะเคมีขึ้นระหว่างผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารถูกดูดซับ โดยสารถูกดูดซับไม่สามารถหลุดออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่วนในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส การดูดซับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก (ศรัญญา ทองอุ่น, 2555)

2.2.1.2 การฉายแสง (Irradiation process)

ตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งที่เป็นสารตัวนำและกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานอยู่ 2 แถบ คือ แถบเวเลนซ์ (valence band) เป็นแหล่งพลังงานที่มีอิเล็กตรอน (e^-) บรรจุอยู่เต็ม และแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) เป็นแหล่งพลังงานที่มีออร์บิทัลว่างอยู่ โดยสารทั้ง 2 ประเภทจะแตกต่างกันในเรื่องของช่องว่างพลังงาน กล่าวคือ หากเป็นสารตัวนำแถบพลังงานทั้งสองจะอยู่ติดกัน ส่วนสารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) คั่นอยู่ระหว่างแถบพลังงานทั้งสอง ค่าของแถบช่องว่างพลังงานจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารกึ่งตัวนำ โดยสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีค่าต่างกันออกไปดังรูปที่ 2.1 เมื่อสารกึ่งตัวนำที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสง (แสงอัลตราไวโอเล็ต, UV) ที่มีพลังงานเพียงพอ หรือมีพลังงานมากกว่า หรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนในชั้นแถบเวเลนซ์ จะถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มขึ้นจนเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้นแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole, h^+) ในชั้นแถบเวเลนซ์ กลายเป็นคู่ของอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน (e^-/h^+) ในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.2 ในกรณีที่ไม่มีตัวรับอิเล็กตรอนหรือตัวให้อิเล็กตรอนในระบบ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มมากขึ้นนี้ สามารถรวมตัวกับที่ว่างของอิเล็กตรอนได้อีก เกิดเป็นปฏิกิริยาที่เรียกว่า Recombination แต่ในกรณีที่มีตัวให้หรือตัวรับอิเล็กตรอนในระบบ อิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอนจะมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันต่อไป



รูปที่ 2.1 ค่าช่องว่างของพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ 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



การเกิดเรดิคอลล จาก e^-_{CB} , h^+_{VB}



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



2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

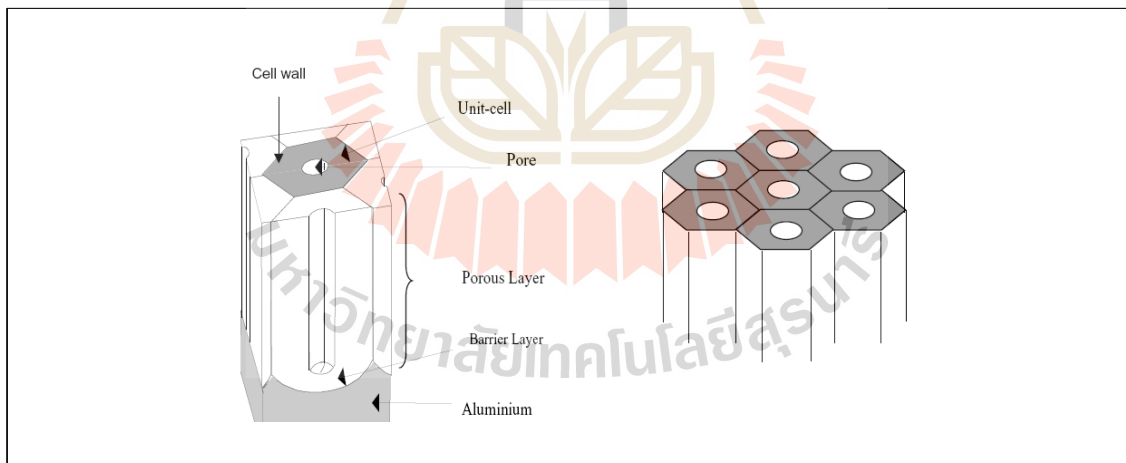
ตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนประกอบหลักของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเหมาะสมกับแสงที่มีความยาวคลื่นแตกต่างกันไป อีกทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสยังแตกต่างกัน ดังนั้นการเข้าใจหลักการและการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมีหลายชนิด ได้แก่ โลหะแทนซิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง โคโรเนียม นิกเกิล เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้กันมากคือวัสดุกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น เนื่องจากมีโครงสร้างทางไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเกิดอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้สามารถใช้ประโยชน์ในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ ซึ่งซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีแถบของช่องว่างพลังงานที่กว้างเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นตัวดูดซับสารอินทรีย์ที่ดี โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เหมาะที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ และสามารถรีดักชันออกซิเจนได้ในขณะเดียวกัน อีกทั้งราคาค่อนข้างถูกเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีด้วยกันขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของลักษณะการนำไปใช้งาน ซึ่งซิงค์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีต่าง ๆ เช่น โซล-เจล (sol gel) ไฮโดรเทอร์มอล

(hydrothermal) การปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (electrospinning) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด (anodic oxidation) การแอโนไดเซชัน (Anodization) และการสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น จากขั้นตอนการสังเคราะห์ที่มีหลากหลายวิธีนั้นนำมาซึ่งวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้าง คุณสมบัติแบบต่าง ๆ เช่น ลวดนาโน (Nanowires) เข็มชัตนาโน (nanobelt) ท่อนาโน (nanotubes) ดอกไม้นาโน (nanoflower) ขดเป็นชั้นนาโน (nanorings) ใบพัดนาโน (nanopropeller) ฯลฯ (He et al., 2010) ในที่นี้จะกล่าวถึงเพียงการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันและสปัตเตอริงเท่านั้น ซึ่งหลักการมีดังนี้

2.3.1 การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

กระบวนการแอโนไดเซชันเป็นเทคนิคการทำให้เกิดออกไซด์บนพื้นผิวของโลหะโดยใช้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่โลหะ (Working Electrode) ที่มีผิวสัมผัสกับสารละลายที่นำไฟฟ้าได้ (Electrolyte) กระบวนการนี้ถูกคิดค้นโดย Bengough-Stuart ในปี 1923 (Wernick et al. 1987) เริ่มแรกได้ทดลองใช้อะลูมิเนียมเป็นวัสดุปลูก (Substrate) ชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกสร้างขึ้นนี้ประกอบด้วยส่วนแรกคือ ชั้นออกไซด์ที่มีความบางมีลักษณะเนื้อแน่น (Compact) เรียกว่า ชั้น Barrier ซึ่งชั้น Barrier มีความหนาประมาณ 0.1-2.0 % ของความหนาทั้งหมดของชั้นออกไซด์ ชั้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ และส่วนที่สอง ได้แก่ ชั้นออกไซด์ที่มีรูพรุนมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก และจะเห็นได้ว่าการก่อตัวเป็นท่อซึ่งมีผนังท่อ (Cell wall) ให้เห็นได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

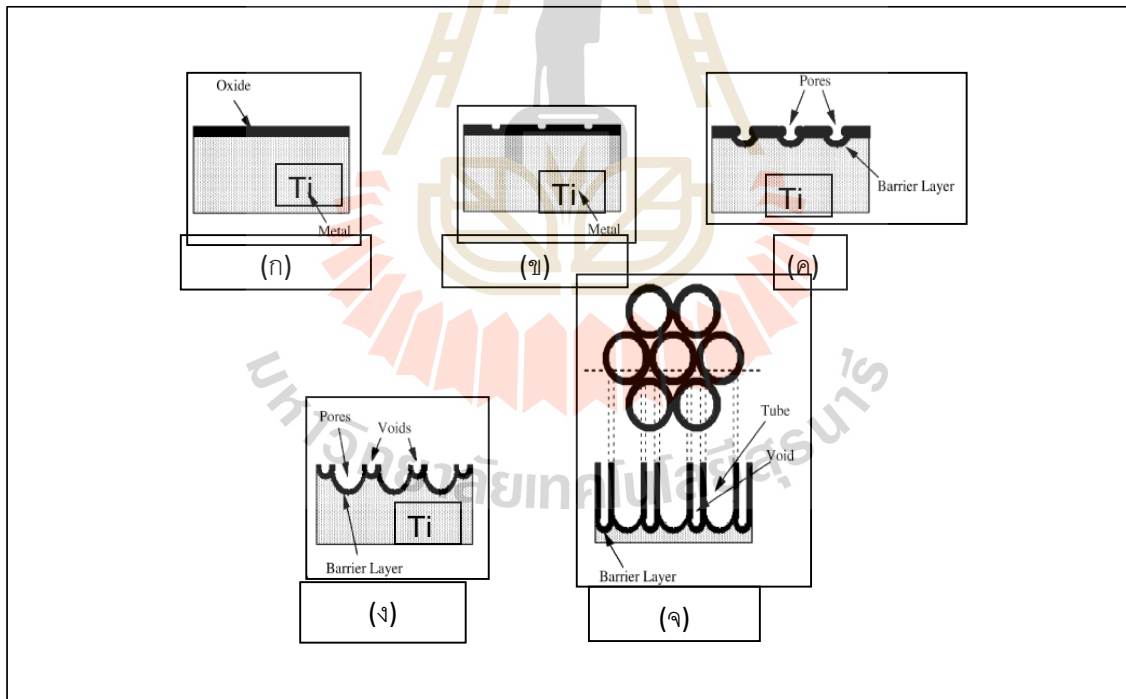


รูปที่ 2.3 เซลล์โครงสร้างหกเหลี่ยมของชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ (Wernick et al. 1987)

Mor et al. (2006) ได้เสนอว่าการก่อตัวของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีรูพรุนนี้มีลักษณะเช่นเดียวกันและเป็นพื้นฐานของการก่อตัวของไทเทเนียมไดออกไซด์รูท่อนาโน (TiO_2 nanotubes) กระบวนการแอโนไดเซชันเริ่มด้วยการเริ่มก่อตัวของชั้นออกไซด์บนผิวโลหะไทเทเนียม ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาระหว่างไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) กับออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ในสารละลาย ซึ่งปฏิกิริยาโดยรวมสามารถแสดงในสมการที่ 2.25 และ 2.26



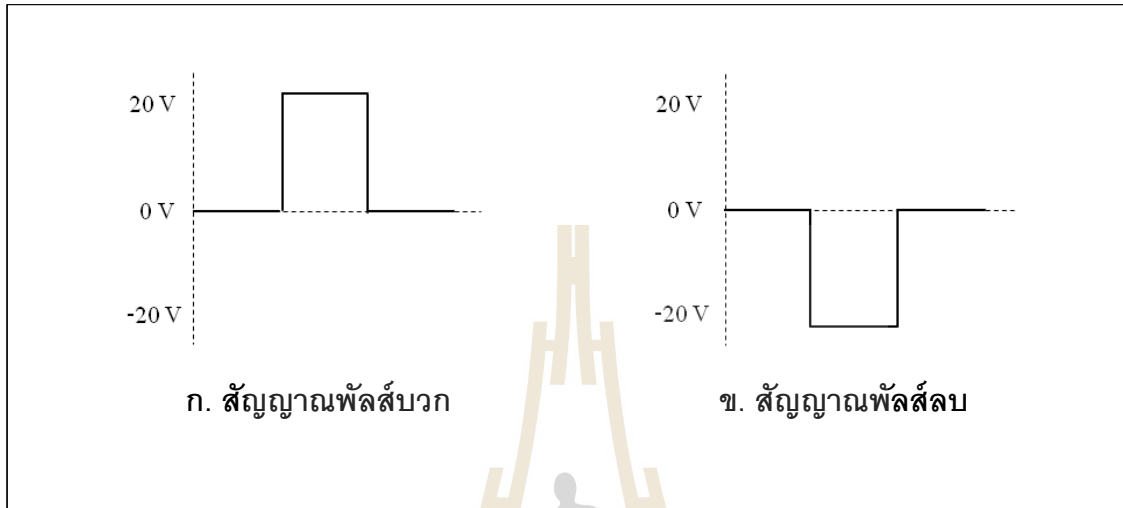
ในช่วงแรกของกระบวนการแอโนไดเซชัน แรงขับเคลื่อนของความต่างศักย์ไฟฟ้ามีมากกว่าการกัดกร่อนด้วยสารละลายเนื่องจากสนามไฟฟ้าที่ค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับความหนาของชั้นออกไซด์และต่อมารูเล็ก ๆ ค่อย ๆ เกิดขึ้นบนชั้นออกไซด์เนื่องจากการกัดกร่อนด้วยสารละลาย (สารละลายที่ประกอบด้วยฟลูออไรด์ไอออน) ทำให้เกิดการก่อตัวของรูพรุนดังสมการที่ 8.13 และรูเล็ก ๆ เหล่านี้ก็ค่อย ๆ ขยายใหญ่ขึ้นเป็นรูขนาดใหญ่และความหนาแน่นของรูพรุนเหล่านี้ก็เพิ่มขึ้นจนทั่วพื้นผิวโลหะ ไดอะแกรมการพัฒนาของไทเทเนียมรูปร่างท่อขนาดนาโน (TiO_2 nanotubes) แสดงดังรูปที่ 2.27



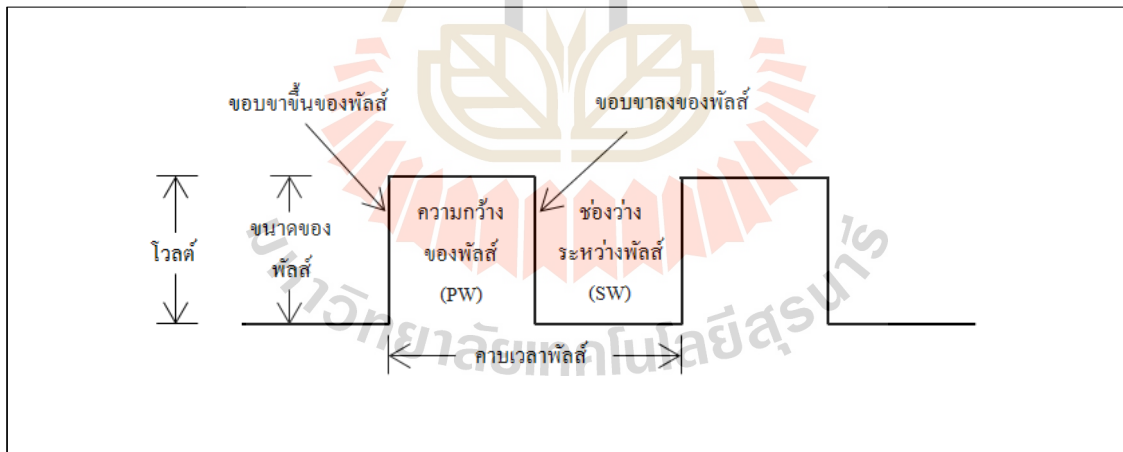
รูปที่ 2.4 ไดอะแกรมการพัฒนาของไทเทเนียมรูปร่างท่อขนาดนาโน (TiO_2 nanotubes) (Mor et al. 2006)

- (ก) การก่อตัวของชั้นออกไซด์
- (ข) การเริ่มเกิดรูพรุนเล็กๆ บนชั้นออกไซด์
- (ค) การเกิดขึ้น Barrier
- (ง) การขยายขนาดของรูพรุนและเกิดเป็นผนังท่อ
- (จ) การพัฒนาอย่างสมบูรณ์ของไทเทเนียมรูปร่างท่อขนาดนาโน (TiO_2 nanotubes)

สัญญาณพัลส์เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากระดับสัญญาณไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงจากระดับหนึ่งไปสู่อีกระดับหนึ่งที่มีความแตกต่างกันระหว่างแรงดันต่ำสุดกับแรงดันสูงสุดอย่างรวดเร็ว อาจมีความต่อเนื่องหรือไม่ก็ได้ แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ สัญญาณพัลส์บวก และสัญญาณพัลส์ลบ แสดงดังรูปที่ 2.5 (กรกฎ ชูเจริญ, 2554)



รูปที่ 2.5 สัญญาณพัลส์



รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบของสัญญาณพัลส์

ส่วนประกอบของสัญญาณพัลส์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งประกอบได้ด้วยส่วนที่สำคัญดังนี้

- 1) **ขนาดของพัลส์ (Pulse amplitude)** หมายถึง ค่าที่วัดจากระดับแรงดันศูนย์ ไปถึงค่าสูงสุด (Peak value)
- 2) **ขอบขาของพัลส์ (Edge)** มี 2 ลักษณะ
ขอบขาขึ้นของพัลส์ (Leading edge or rising edge or positive – going edge) หมายถึง ค่าของสัญญาณที่เปลี่ยนค่าจากระดับแรงดันต่ำไประดับแรงดันสูงสุด พิจารณาที่เวลา $t = 0$
ขอบขาลงของพัลส์ (Trailing edge or falling edge or negative – going edge) หมายถึง ค่าของสัญญาณที่เปลี่ยนค่าจากระดับแรงดันสูงสุดไปสู่ระดับต่ำสุดของพัลส์
- 3) **ความกว้างของพัลส์ (Pulse Width of PW)** หมายถึง ช่วงเวลาที่วัดจากขอบขาขึ้นของพัลส์จนถึงขอบขาลงของพัลส์
- 4) **ช่องว่างของพัลส์ (Space Width of SW)** หมายถึง ช่วงเวลาที่วัดจากขอบขาลงของพัลส์ในรูปคลื่นแรกจนถึงขอบขาขึ้นในรูปคลื่นถัดไป
- 5) **คาบของเวลาพัลส์ (Time period of T)** หมายถึง ระยะเวลาที่วัดจากขอบขาขึ้นของพัลส์ที่เวลา $t = 0$ จนถึงขอบขาขึ้นของพัลส์รูปคลื่นต่อไป
- 6) **ความถี่ของพัลส์ (Pulse Repetition Frequency or F)** หมายถึง ค่าส่วนกลับของเวลา

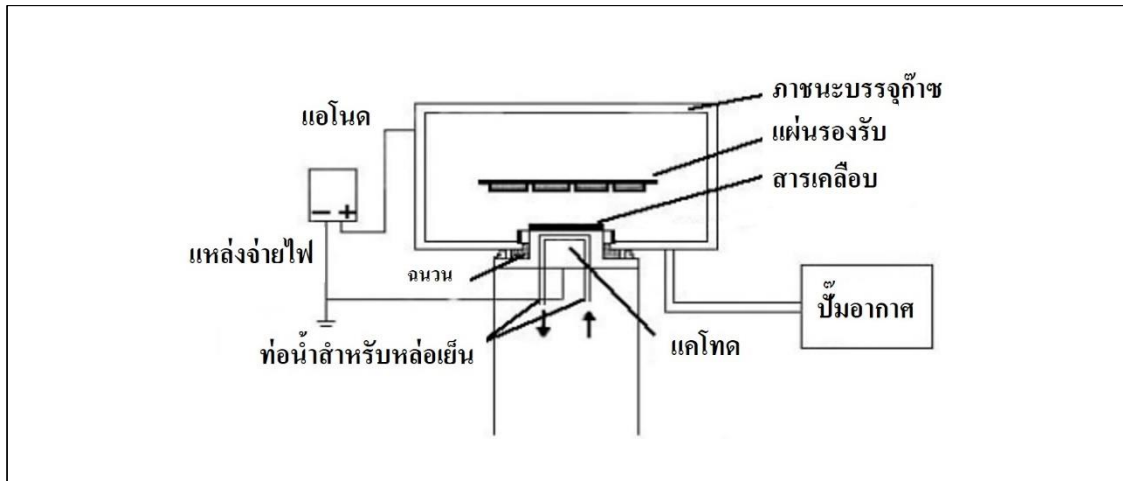
นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ เช่น WO_3 ZnO เป็นต้น ก็ยังสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเดียวกันนี้ แต่ลักษณะพื้นผิวออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับธรรมชาติของวัสดุแต่ละชนิด และสภาวะที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดเซชันด้วย เช่น pH ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความเข้มข้นของสาร เป็นต้น

2.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสปัตเตอริง

กระบวนการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเทคนิคเคลือบทางฟิสิกส์อย่างหนึ่ง ที่เกิดขึ้นเมื่อผิวหน้าของวัสดุ ถูกชนด้วยอนุภาคพลังงานสูงจนอนุภาคของวัสดุที่อยู่ผิวหน้าของวัสดุนั้น ๆ เกิดการหลุดออกมา กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นจากการถ่ายเทโมเมนตัมของอนุภาคพลังงานสูงที่วิ่งเข้าชนกับอนุภาคของวัสดุที่ถูกชน ทำให้อะตอมที่ผิวสารเคลือบหลุดออกมาแล้วไปเคลือบบนแผ่นฐานรองรับ โดยการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการสปัตเตอริงนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering) และวิธีอาร์เอฟสปัตเตอริง (RF Sputtering) ดังนี้

2.3.2.1 วิธีดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีสปัตเตอริง เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ซึ่งระบบสปัตเตอริงจะประกอบไปด้วยคู่ของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ระบบดีซีสปีดเตอริง

โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นแคโทดเย็น (cold cathode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยสารที่เป็นเป้า (target) ที่จะเป็สารเคลือบ และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (anode) ซึ่งจะมีส่วนของชิ้นงานที่ต้องการเคลือบจะวางอยู่ มีอุปกรณ์ทำความร้อนอยู่ด้านล่างเพื่อใช้เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ฐานในขณะเคลือบชั้นฟิล์ม ภายในห้องเคลือบ (chamber) จะถูกดูดอากาศออกจนมีสถานะสุญญากาศ จากนั้นจะถูกเติมด้วยก๊าซเฉื่อยโดยใช้ความดันก๊าซต่ำ ซึ่งก๊าซเฉื่อยมักจะใช้ก๊าซอาร์กอนเนื่องจากเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมค่อนข้างมากจึงเหมาะแก่การระดมยิงเป้าสารเคลือบ เมื่อให้เริ่มให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดในช่วงที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ อิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงไม่เพียงพอที่จะไอออไนซ์อะตอมของก๊าซได้ และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงขึ้นจนสามารถชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยและจะถ่ายโอนพลังงานให้กับอะตอมของก๊าซเฉื่อย (A) ทำให้ก๊าซเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออนบวก (A^+) และอิเล็กตรอน (e^-) เรียกว่าสถานะพลาสมา ดังสมการที่ 2.28

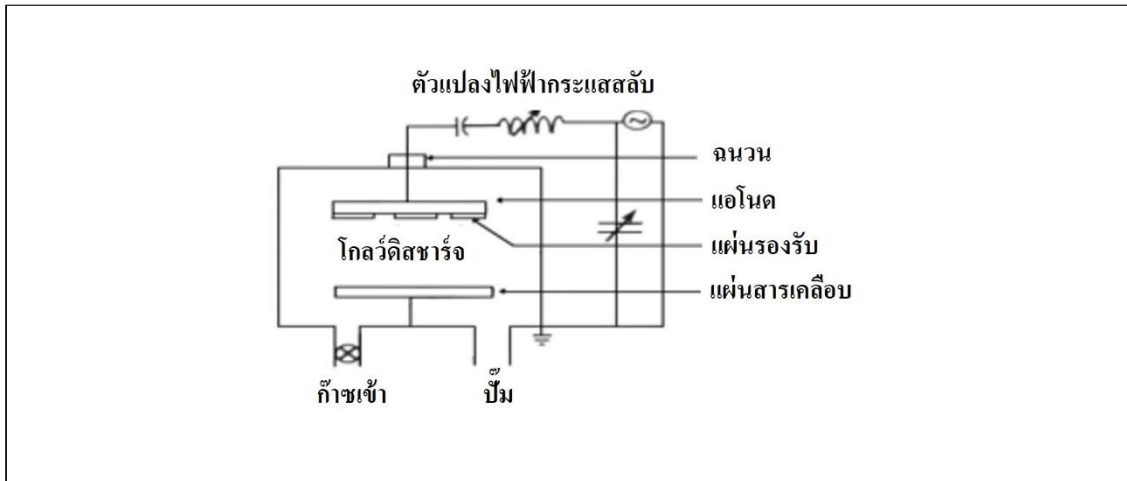


อิเล็กตรอน 2 ตัวที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังขั้วแอโนดและชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย 2 ตัว เป็นการเพิ่มจำนวนไอออนและอิเล็กตรอน ในขณะเดียวกันไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนขั้วแคโทดเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่ 2 (secondary electron) เรียกว่ากระบวนการอะวาลานซ์ (avalanche) การชนกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีปริมาณไอออนและอิเล็กตรอนคงที่ และรักษาสภาพสมดุลของการดีสชาร์จได้โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากภายนอก เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่าทาวนด์ดีสชาร์จ (townsend discharge) จากนั้นกระแสดีสชาร์จจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงค่า ๆ หนึ่งจึงเริ่มเกิดการเรืองแสงขึ้น เรียกว่าดีซีโกลว์ดีสชาร์จ (DC glow discharge) แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมจะมีค่าลดลงค่าเล็กน้อยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสง การชนกันของไอออนบนแคโทดจะเกิดขึ้นในบางบริเวณและมีความไม่

สม่ำเสมอ ความเข้มของการเรืองแสงจะเกิดขึ้นตามแนวหรือมุมของแคโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูง เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัวเพิ่มขึ้นจนครอบคลุมเต็มพื้นที่ของแคโทดจนกระทั่งมีความหนาแน่นของกระแสสม่ำเสมอและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดจะคงที่ด้วย จากนั้นการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น การเรืองแสงจะเปล่งจ้าขึ้น ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้ในระบบสเปกโตรริง ในช่วงขณะนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับแคโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสแคโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการชนกันของไอออนบวกบนผิวแคโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดกระบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและกระบวนการอะวาลานซ์ ทำให้ความนำไฟฟ้าของก๊าซในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดจะตกลงมากในขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเกิดการเปล่งแสงประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge) (พนม กาศรุณ, 2550 และ กิตติพงษ์ ลิ้มวิเชียร, 2554)

2.3.2.2 วิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง (RF Sputtering)

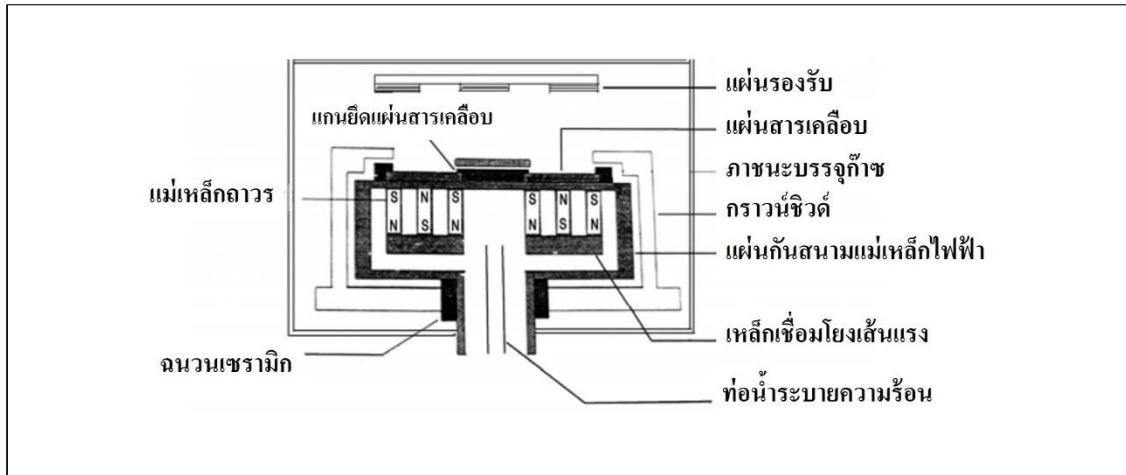
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริงเป็นกระบวนการเคลือบโดยจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับความถี่สูงให้กับขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ดังรูปที่ 2.8 โดยทั่วไปความถี่วิทยุที่ใช้ในวิธีนี้จะอยู่ในช่วง 5 – 30 เมกกะเฮิร์ต (MHz) ใช้ไฟฟ้ากระแสสลับความถี่ในช่วง 13.56 – 40.80 เมกกะเฮิร์ต เป็นค่าความถี่ที่คณะกรรมการ FCC (Federal Communications Commission) กำหนดไว้สำหรับใช้งานที่เกี่ยวข้องกับพลาสมา เพื่อไม่ให้เกิดการรบกวนการทำงานของอุปกรณ์ไฟฟ้าอื่น ๆ และเป็นความถี่ที่ให้อัตราการไอออไนซ์สูง โดยในกระบวนการอาร์เอฟสปัตเตอร์ริงจะต้องทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดจากขั้วแคโทดมีพลังงานที่สูงพอที่จะทำให้เกิดการไอออไนซ์ก๊าซในห้องเคลือบ ดังสมการ 2.28 เช่นเดียวกับระบบดีซีสปัตเตอร์ริง และเกิดการกระเจิงของอะตอมเป้าสารเคลือบ แล้วตกลงบนแผ่นรองรับ โดยที่การเคลือบฟิล์มในช่วงครึ่งรอบแรกซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวก จะเกิดการเคลือบบนแผ่นรองรับ แต่ในครึ่งรอบหลังซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบ แผ่นฟิล์มที่เคลือบบางส่วนจะถูกสปัตเตอร์หลุดออกแต่น้อยกว่าการเคลือบในครึ่งรอบแรกที่เป็นบวก จึงเกิดกระบวนการเคลือบและหลุดออกสลับกันเพื่อลดปริมาณการปนเปื้อน (contamination) ของฟิล์มเคลือบบนแผ่นรองรับ ฟิล์มบางจึงมีความบริสุทธิ์สูง มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ และคงทน (อดุล คือราแม, 2554) สามารถผลิตไอออนหรืออะตอมในอัตราที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบดีซีสปัตเตอร์ริงที่ใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากัน นอกจากนี้ยังสามารถใช้กับเป้าที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนได้ (นิยม โสงสิทธิ์, 2548)



รูปที่ 2.8 ระบบอาร์เอฟสปีดเตอริง

2.3.2.3 ระบบเมกนีตรอนสปีดเตอริง (Magnetron Sputtering)

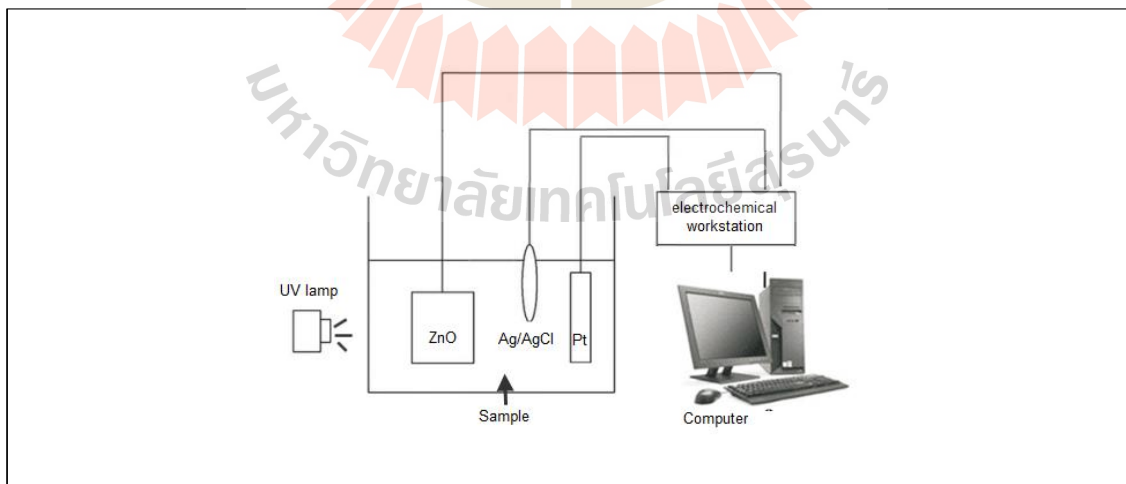
เมกนีตรอนสปีดเตอริงเป็นการใส่สนามแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในระบบ ดังรูปที่ 2.9 เพื่อเพิ่มปริมาณไอออน โดยเพิ่มระยะทางในการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอเรนซ์ทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนตัวเป็นเกลียวหรือเป็นวงกลม เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ท่ามกับสนามแม่เหล็ก ทำให้อนุภาคมีโอกาสที่จะไปชนกับอนุภาคอื่น ๆ มากขึ้น จึงเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มได้มากถึง 10-100 เท่า และช่วยลดความดันของก๊าซเฉื่อยเมื่อทำการเคลือบได้มาก ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีความสะอาดสูง จึงเป็นที่นิยมแพร่หลายในปัจจุบัน ซึ่งเมกนีตรอนสปีดเตอริงสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในระบบกระแสตรงและกระแสสลับ ถ้าในระบบกระแสตรง เรียก ดีซีเมกนีตรอนสปีดเตอริง (DC Magnetron Sputtering) และกระแสสลับเรียกอาร์เอฟเมกนีตรอนสปีดเตอริง (RF Magnetron Sputtering) โดยที่สนามแม่เหล็กที่ใช้ในระบบเมกนีตรอนสปีดเตอริงมี 2 แบบถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว (longitudinal field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนไม่สูง แต่สามารถเคลือบฟิล์มได้สม่ำเสมอ และไม่ทำให้เกิดโกลด์ดีสชาร์จเปลี่ยนแปลงไป ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง (transverse field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนดีกว่าสนามตามยาว และเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเคลือบฟิล์ม



รูปที่ 2.9 ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

2.4 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis)

กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส คือ การนำกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมาประยุกต์เข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว กล่าวคือ มีการให้พลังงานจากแสงจากแหล่งกำเนิดแสงภายนอก เช่น แสงอัลตราไวโอเล็ต แก่ตัวตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อกระตุ้นให้เกิดการอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน และในที่สุดจะเกิดเรดิคอลที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ และเมื่อต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว ซึ่งจะมีการจ่ายความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยเพื่อช่วยให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์เป็นไปอย่างสมบูรณ์มากขึ้น และสามารถวัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าที่อยู่ในสารละลายได้อีกด้วย ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.10



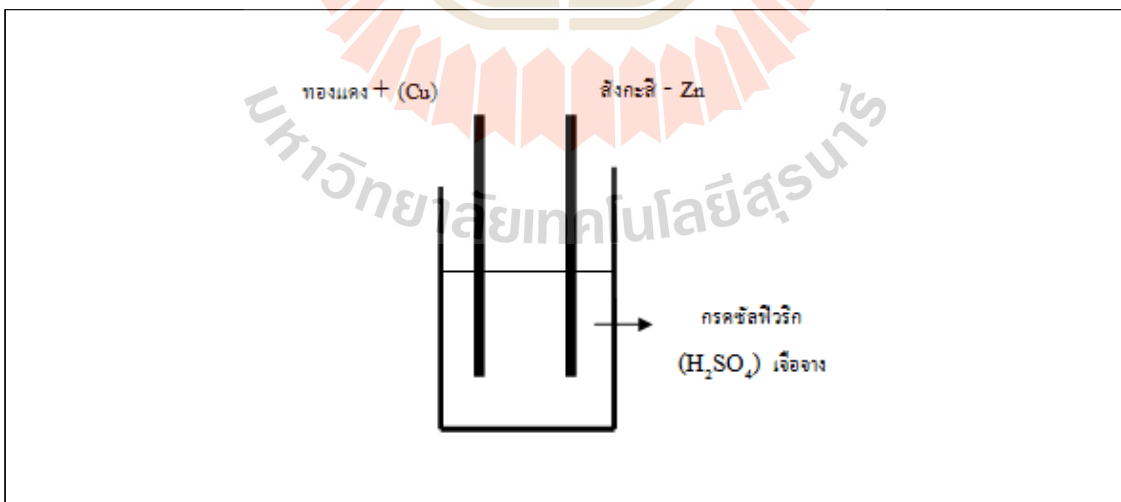
รูปที่ 2.10 กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

2.4.1 ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry)

ไฟฟ้าเคมี เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีและพลังงานไฟฟ้า หลักการของเคมีไฟฟ้าได้ถูกประยุกต์นำไปใช้งานด้านต่าง ๆ มากมาย อาทิเช่น การศึกษาปรากฏการณ์กัดกร่อน การศึกษากลไกและจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และอนินทรีย์ด้วยไฟฟ้า และการใช้หลักการเคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์ เป็นต้น ซึ่งกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีจะเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากสารหนึ่งไปยังสารหนึ่ง และเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาเคมีก็จะสามารถทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าได้ ในทำนองกลับกันพลังงานไฟฟ้าก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เช่นกัน ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนนี้เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และรีดักชัน (reduction) กล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า ไฟฟ้าเคมี เป็นศาสตร์ ของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าสัมผัสของวัสดุตัวนำ (conductor material) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรด (electrode) ที่อาจเป็นโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำ อย่างเช่น กราไฟต์ (graphite) และไอออนิกคอนดักเตอร์อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

2.4.1.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)

หลักการของเซลล์ไฟฟ้าเคมี คือ การเปลี่ยนจากพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยในเซลล์ไฟฟ้าเคมี 1 เซลล์ต้องประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยมีตัวอย่างของเซลล์ไฟฟ้าเคมีแสดงดังรูปที่ 2.11 เมื่อนำแผ่นสังกะสีและแผ่นทองแดงจุ่มลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจาง สังกะสีและทองแดงจะแตกตัวเป็นไอออน โดยที่สังกะสีสามารถแตกตัวและให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่าทองแดงจึงมีศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า ส่วนทองแดงซึ่งสามารถแตกตัวและให้อิเล็กตรอนได้น้อยกว่าจึงมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า ทำให้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำไปยังขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าสูง (จากขั้วสังกะสีไปสู่ขั้วทองแดง) แล้วจึงเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น เช่น เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) เซลล์วอลแตอิก (Voltaic cell) เป็นต้น

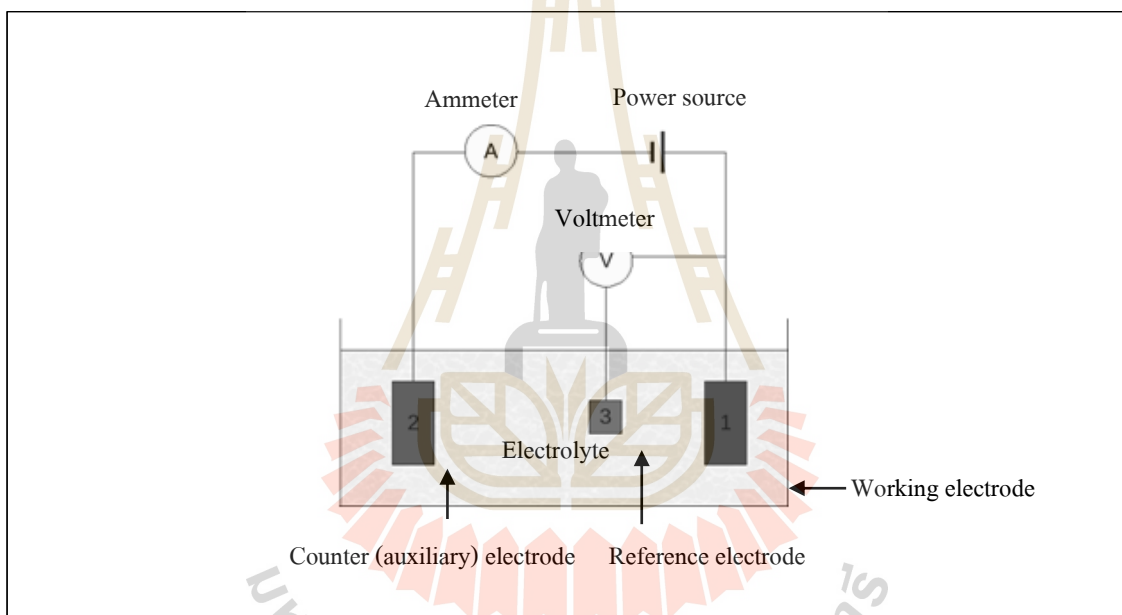


รูปที่ 2.11 เซลล์ไฟฟ้าเคมีทองแดงและสังกะสี

2.4.1.2 อิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis)

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

เซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell) เป็นอุปกรณ์พื้นฐานสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณเกี่ยวกับสมบัติสารกักตรอนของวัสดุต่าง ๆ ซึ่งอุปกรณ์นี้จะถูกใช้ได้หลายรูปแบบที่เกี่ยวข้องกับการกักตรอน แต่ก็สามารถนำมาใช้วัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าที่อยู่ในสารละลายได้เช่นกัน โดยส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 เซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell)

1) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) เป็นชื่อสำหรับใช้เรียกขั้วไฟฟ้าที่จะถูกวัดค่าต่าง ๆ โดยปกติแล้วขั้วไฟฟ้าใช้งานนี้จะต้องมีพื้นที่ประมาณ 1 ตารางเซนติเมตรเพื่อความสะดวกในการใช้งาน โดยสามารถแปลงค่ากระแส (Measured current) ที่วัดได้ไปเป็นความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current density) ได้เลย แต่ไม่จำเป็นที่จะต้องมีความหนาแน่นเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตรก็ได้ ขึ้นอยู่กับขนาดของชิ้นงานที่สามารถเตรียมได้และจำเป็นต้องใช้ในแต่ละประเภทงาน สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งานสามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยวิธีที่ง่ายที่สุด คือ การติดชิ้นงานลงบนฐานรองที่ทำด้วยเรซินที่ทนทานต่อสารละลายที่ใช้ และต่อสายไฟออกมาไปยังวงจรภายนอก เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีและมีอิเล็กตรอนเกิดขึ้นในขั้ว อิเล็กตรอนนั้นก็จะถูกขับด้วยแหล่งจ่ายพลังงาน (Power Source) ไปยังขั้วไฟฟาร่วม ทำให้เกิดการครบวงจรและเกิดเป็นกระแสที่สามารถวัดได้ด้วย

แอมป์มิเตอร์ ซึ่งกระแสที่วัดได้นี้จะเป็นตัวแทนของกระแสหรืออิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาในสารละลาย

2) ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) เป็นชื่อที่ใช้เรียกขั้วไฟฟ้าอีกประเภทหนึ่งที่ใช้ในเทคนิคนี้ โดยขั้วไฟฟ้านี้จะถูกออกแบบให้กระแสที่เกิดขึ้นในวงจรไหลผ่านได้และถูกวัดออกมา ซึ่งจะไม่พิจารณาความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าชนิดนี้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทั่วไปแล้วจะนิยมใช้แท่งคาร์บอน (Carbon rod) แต่สามารถใช้วัสดุอื่น ๆ ที่ไม่ก่อให้เกิดการเจือปนของไอออนในสารละลายแทนได้เช่นกัน ซึ่งแพลทินัม และทองคำเป็นที่นิยมนำมาใช้เช่นกัน รวมทั้งไทเทเนียมด้วย

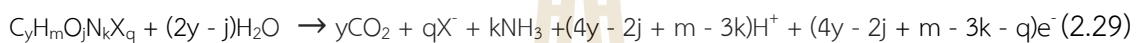
3) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) โดยทั่วไปแล้วการทดลองด้วยเทคนิคนี้จะนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (Saturated calomel electrode, SCE) หรือขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยขั้วอ้างอิงนี้จะมีลวดเงินต่อกับซิลเวอร์คลอไรด์และจุ่มซิลเวอร์คลอไรด์ลงใน KCl ชนิดอิ่มตัว KCl นี้จะซึมผ่านรูเล็ก ๆ ที่ปลายของหลอดแก้วเพื่อสัมผัสกับสารละลายที่จะวัด การเชื่อมต่อระหว่างสารละลายทั้งสองนี้ เรียกว่า salt bridge รูที่เชื่อมต่อนี้มักจะมีสารเอสเบสตอสหรือเซรามิก วางคั่นเอาไว้ เพื่อให้การไหลของ KCl คงที่ตลอดเวลาขณะทำการวัด ขั้วไฟฟ้าประเภทนี้ถูกสร้างขึ้นเพื่อสร้างความเสถียรให้กับการวัดค่าความต่างศักย์ในระบบ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าร่วมจะเกิดค่าความต่างศักย์ตกคร่อมขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ทำให้การวัดค่าความต่างศักย์บริเวณนี้มีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่วัดเฉพาะความต่างศักย์ของไอออนที่เกิดขึ้นในสารละลายแทนการวัดโดยตรงที่ขั้วทั้งสองจะช่วยลดค่าความคลาดเคลื่อนได้ โดยขั้วไฟฟ้านี้จะต้องไม่มีกระแสที่เกิดขึ้นจากขั้วไฟฟ้าใช้งานไหลผ่าน ถ้ามีกระแสจากขั้วไฟฟ้าใช้งานไหลผ่านจะทำให้ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไม่คงที่ ซึ่งเป็นเรื่องสำคัญสำหรับขั้วไฟฟ้าประเภทนี้ และสามารถแก้ไขได้ด้วยการนำโวลต์มิเตอร์ที่มีค่าอิมพีแดนซ์สูง ๆ มาต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อป้องกันไม่ให้กระแสไหลย้อนมาทางขั้วไฟฟ้าอ้างอิง แต่ข้อควรระวัง คือ ขั้วเปรียบเทียบที่ใช้ต้องเป็นชนิดเดียวกับอิเล็กโทรดในขั้วแก้ว นอกจากนี้ความเข้มข้นของสารละลาย KCl ในอิเล็กโทรดอ้างอิงต้องเท่ากับในขั้วแก้วด้วยโดยการใช้เทคนิคนี้ กระแสที่เกิดขึ้นจะไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับขั้วไฟฟ้าร่วมและถูกวัดออกมาด้วยแอมป์มิเตอร์ สำหรับความต่างศักย์จะถูกวัดระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงโดยอาศัยโวลต์มิเตอร์ โดยแอมป์มิเตอร์จะต้องมีความสามารถในการอ่านค่าได้ละเอียดถึงระดับไมโครแอมป์เป็นอย่างน้อย ในขณะที่โวลต์มิเตอร์จะต้องกันกระแสที่เกิดขึ้นจากการทดลองไม่ให้เข้ามารบกวนการวัดค่าความต่างศักย์ตลอดการทดลอง โดยทั่วไปแล้วจะนิยมใช้โพเทนทิโอมิเตอร์ (Potentiometer) เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามเครื่องมือวัดแบบดิจิตอลสมัยใหม่ (Modern digital meter) ก็มีความสามารถในการวัดที่ให้ค่าความถูกต้องได้ใกล้เคียงกับโพเทนทิโอมิเตอร์

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

5) แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้า (Source of potential) เป็นแหล่งพลังงานที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปสำหรับนักวิทยาศาสตร์ที่ทดลองเกี่ยวกับการกัดกร่อน มักจะใช้โพเทนทิโอสแตต (Potentiostats) ที่มีขั้วทั่วไปเป็นแหล่งพลังงาน ซึ่งโพเทนทิโอสแตตจะให้ความต่างศักย์ที่มีค่าเปลี่ยนแปลงเป็นช่วงไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานและจะทำให้เกิดการไหลของกระแส และในขณะเดียวกันก็จะทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

2.5 การวิเคราะห์ซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

การหาค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่มีการต่อเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้วเข้ากับเครื่องจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่อทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ออกมาเป็น photocurrent: I_{ph} (Li, Zhang, Li, and Zhao, 2012; Z. Zhang et al., 2007; Zhao, Jiang, Zhang, and Catterall, 2004) การออกซิไดซ์สารอินทรีย์สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.29)



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

และในการหาค่าซีไอดีจะอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday' law) มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ สมการเป็นดังนี้

$$Q = \int I_{ph} dt = nFVC \quad (2.30)$$

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

หลักการของการหาค่าซีไอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสคือ เมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา แล้ววัดกระแสไฟฟ้าช่วงระยะเวลาหนึ่ง จะพบว่า $I_{ph(blank)}$ จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนเข้าสู่สภาวะสมดุล หรือเสถียร และ $I_{ph(total)}$ จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ และจะค่อย ๆ ลดลงจนถึงระดับเดียวกันกับ $I_{ph(blank)}$ เมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์จนหมด โดยที่ $I_{ph(blank)}$ คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่ไม่มีสารอินทรีย์ $I_{ph(total)}$ คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่มีสารอินทรีย์ ปริมาณประจุไฟฟ้าของน้ำที่ไม่มีสารอินทรีย์ (Q_{blank}) และปริมาณประจุไฟฟ้าของน้ำที่มีสารอินทรีย์ (Q_{total}) จะได้จากการอินทิเกรต ของ $I_{ph(blank)}$ และ $I_{ph(total)}$ จากสมการที่ (2.30) และการออกซิไดซ์สารอินทรีย์อย่างสมบูรณ์ (Q_{net}) หาได้จากการแทนค่าแสดงดังสมการที่ (2.31)

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

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



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

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดซ์

จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้มีการพัฒนาเกี่ยวกับซิงค์ออกไซด์ เช่น Basu, Saha et al. (2008) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของแสงยูวีต่อซิงค์ออกไซด์ฟิล์มสังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการแอนโนไดเซชัน 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 ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่างกัน คือ 0.3 0.5 และ 1 โมลาร์ ทั้งในสภาวะที่ฉายแสงและไม่ฉายแสง พบว่าความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์สูงและการฉายแสงมีผลทำให้ขนาดของผลึกและเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น และในปีเดียวกันนั้น Kim, Lee et al. ได้ทำการศึกษากระบวนการแอนโนไดเซชันของซิงค์ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีฟลูออไรด์ไอออนเป็นองค์ประกอบ พบว่าเมื่อทำการจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำ ๆ และศักย์ไฟฟ้าที่สูง ๆ ลักษณะสัณฐานของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) จะมีโครงสร้างแตกต่างกัน โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำ ๆ เป็นแบบ Etching structure และศักย์ไฟฟ้าที่สูง ๆ เป็นแบบ Nanowires แต่สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดโซเดียมฟลูออไรด์กลับมีโครงสร้างเป็นแบบ Nanowires เหมือนกัน He, Zheng et al. (2010) ได้ทำการเตรียมและศึกษาคุณสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน โดยใช้แผ่นซิงค์บริสุทธิ์ (Zn) 99.99% หนา 0.25 มิลลิเมตร เป็น working electrode ใช้แผ่นกราไฟต์ (graphite plate) เป็น counter electrode ใช้น้ำ กรดไฮโดรฟลูออริก และเมทานอลเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำการจ่ายแรงดันคงที่ที่ 9.7 โวลต์ พบว่าที่ระยะเวลาต่างกัน ลักษณะโครงสร้างและขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดแตกต่างกัน Zhao, Wang et al. (2011) ทำการศึกษาการควบคุมลักษณะโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ ขนาด $20 \times 20 \times 0.1$ ตารางมิลลิเมตร ที่ผ่านการแอนโนไดเซชันที่ระยะเวลาต่างกัน ในสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟต 0.2 โมลาร์ ผสมกับแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.2 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ เมื่อนำไปส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าลักษณะโครงสร้างและขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดแตกต่างกันเช่นกัน Farrukh, Thong et al. (2012) ยังได้ทำการศึกษาย่อยสลายเมทิลีนบลูโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง

ประสิทธิภาพการย่อยสลายจะเกิดขึ้นได้ดีกว่าที่ความต่างศักย์ต่ำ นอกจากนี้ Shetty and Nanda (2012) ก็ได้ทำการสังเคราะห์ซึ่งคือออกไซด์เพื่อให้โครงสร้างมีรูพรุนโดยใช้น้ำเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ พบว่าการจ่ายความต่างศักย์ในช่วงแรกจะทำให้เกิดการก่อตัวของออกไซด์บนพื้นผิวซึ่ง จนเมื่อระยะเวลาผ่านไปก็จะเกิดเป็นซึ่งคือออกไซด์ และเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำแอนโอดซ์นานขึ้นลักษณะของโครงสร้างรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ความหนาลดลง

2.6.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโอดซ์แบบพัลส์

ปัจจุบันได้มีการปรับปรุงโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อด้วยวิธีการต่าง ๆ ให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น ซึ่งการพัลส์เป็นวิธีการหนึ่งที่ได้นำมาใช้กัน (Han, Choi, Zhao, Baik, & Lee, 2007) ซึ่งได้มีศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และการจ่ายศักย์ไฟฟ้าแบบพัลส์ด้วยวิธีการแอนโอดซ์ ในด้านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (Ammonium fluoride : NH_4F) และกลีเซอรอล (Glycerol) พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนผสมของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ในกลีเซอรอลมีรูปร่างและขนาดรูพรุนเล็กกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้แอมโมเนียมฟลูออไรด์เพียงอย่างเดียว และในด้านการใช้ศักย์ไฟฟ้าแบบพัลส์นั้นพบว่าขนาดของรูพรุนเล็กลง ความหนาแน่นกระแสที่ถูกกระตุ้นจากแสงยังมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย (Chanmanee et al., 2007) ในด้านการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูและการฆ่าเชื้อแบคทีเรียด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อที่เตรียมโดยการแอนโอดซ์แบบพัลส์ โดยระหว่างการแอนโอดซ์จะแบ่งการทดลองให้มีการกวนสารละลายอิเล็กโทรไลต์และไม่กวนร่วมด้วย ซึ่งพบว่าเมื่อมีการกวนในระหว่างแอนโอดซ์นั้น ความยาวของท่อจะเพิ่มขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดเล็กลง แต่จะให้รูปร่างลักษณะของท่อที่ไม่เป็นระเบียบ ส่วนในด้านการย่อยสลายของสีเมทิลีนบลูนั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกวนนั้นให้ประสิทธิภาพดีที่สุด ซึ่งหมายความว่ารูปร่างที่ไม่เป็นระเบียบนั้นไม่ส่งผลต่อการย่อยสลายของสี แต่ในด้านการฆ่าเชื้อโรคด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกจะเป็นการทำลายเยื่อหุ้มภายนอกของเซลล์แบคทีเรีย ในขั้นตอนนี้ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างช้า ๆ และเมื่อเยื่อหุ้มภายนอกเซลล์ถูกทำลายแล้วจะเข้าสู่ขั้นตอนที่ 2 คือการทำลายเซลล์นั้น ๆ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดในขั้นตอนนี้จะเกิดอย่างรวดเร็ว (Sunada, Watanabe, & Hashimoto, 2003) ซึ่งตรงกับผลการทดลองที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นจะใช้เวลาในขั้นตอนแรก 2 – 3 ชั่วโมง และ 30 นาที ถึง 1 ชั่วโมงในขั้นตอนที่สอง และยังให้ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียมากถึง 95% (Chang, Lee, Chen, Liu, & Weng, 2011) ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อที่เตรียมโดยการแอนโอดซ์แบบพัลส์นั้น นอกจากขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่าวิธีการแอนโอดซ์แบบธรรมดาแล้ว ยังทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เกิดเป็นโครงสร้างลักษณะไม้ไผ่ (Bamboo-type) ซึ่งข้อดีโครงสร้างลักษณะไม้ไผ่ คือ ทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับลักษณะท่อที่เกิดขึ้นแบบปกติ (Roy, Berger, & Schmuki, 2011) และยังปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแสงที่มากขึ้นอีกด้วย (Xie et al., 2012)

2.6.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการสเปตเตอริง

จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่า นักวิจัยได้ทำการศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ด้วยกระบวนการสเปตเตอริง โดยได้ทำการศึกษาในประเด็นที่แตกต่างกันออกไป ดังนี้ Deng, Huang et al. (2010) ได้ทำการศึกษาผลของคุณสมบัติของฟิล์ม ZnO ที่มีการเจือด้วย Al ที่อัตราส่วนต่างกัน บนควอตซ์ โดยใช้วิธี RF magnetron sputtering สเปตเตอริงร่วมกันระหว่างเป้าของ Al_2O_3 ที่มีการแปรผันกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงที่ 50 ถึง 100 วัตต์ และ ZnO ใช้กำลังไฟฟ้าคงที่ 100 วัตต์เท่ากัน ทุก ๆ อัตราส่วนใช้เวลาในการสเปตเตอริง 30 นาที พบว่า เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าจะมีสัดส่วนของ Al เพิ่มขึ้นจาก 1.80 ถึง 8.06% โดยมีสัดส่วนการเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเส้นตรง และจากภาพถ่าย FESEM พบว่า ZnO ที่ไม่มีการเจือด้วย Al จะมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นรูปทรงพีระมิด (pyramidal shape) ขนาด 120 – 180 นาโนเมตร หน้า 200 ± 20 นาโนเมตร แต่เมื่อมีการเจือ Al ลงไปจะพบรูปทรงกระสวย (fusiform shape) ขนาดเล็กที่บริเวณพื้นผิวด้านบนบนแทนความหนาเพิ่มขึ้นเป็น 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 ลักษณะสัณฐานวิทยา และความขรุขระของฟิล์มบาง พบว่า พิกของความเป็นผลึกของ ZnO สูงขึ้น ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น และชัดเจนขึ้น อีกทั้งยังพื้นผิวยังมีความหยาบมากขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าในการสเปตเตอริง นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุที่อุณหภูมิห้องด้วย ซึ่งพบว่ากำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมในการสเปตเตอริงคือ 100 วัตต์ เนื่องจากมีสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะอยู่ที่ 34 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์ต่อวินาที ($cm^2/V \cdot s$) ซึ่งมีความสูงกว่่าที่สเปตเตอริงด้วยกำลังไฟฟ้าอื่น ๆ 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 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าฟิล์มที่มีความหนาทั้ง 2 ชุด เมื่อผ่านการนำไปอบจะทำให้มีความขรุขระของฟิล์มมากขึ้นและเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิสูงกว่าความขรุขระก็จะสูงกว่า และความหนาของฟิล์มที่ 150 นาโนเมตร เมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD จะพบพิกของ ZnO ที่มีความเข้มสูงกว่าที่ 70 นาโนเมตร และการส่งผ่านของแสงเพิ่มขึ้นจาก 70% เป็น 85% ในช่วง 400 – 600 นาโนเมตร หลังจากที่ทำกรอบ อีกทั้งยังพบว่าทำให้แถบช่องว่างพลังงานของฟิล์มที่มีความหนา 70 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจาก 3.19 eV เป็น 3.22 eV และของฟิล์มที่มีความหนา 150 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจาก 3.20 eV เป็น 3.24 eV ซึ่งคุณภาพของฟิล์มที่ได้นี้สามารถนำไปใช้ในงานโซลาร์เซลล์ได้ และในปีเดียวกันนั้น Khazamipour, Kabiri-Ameri-Aboutorabi et al. ก็ได้ใช้วิธี RF sputtering เคลือบ ZnO ลงบนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) โดยดูผลของการเคลือบ Al_2O_3 และ SiO_2 ลงบน PET ก่อนที่จะสเปตเตอริง ZnO ลงไป ต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและแสง ซึ่งพบว่า การสเปตเตอริง ZnO ลงบน PET เลย (ZnO/PET) การ

ส่องผ่านของแสงเฉลี่ยอยู่ที่ 80% ในช่วง 200 – 800 นาโนเมตร และลดลงเป็น 69% เมื่อเคลือบ Al_2O_3 ลงบน PET ก่อนที่จะสปีดเตอร์ ZnO ลงไป ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PET}$) และเพิ่มขึ้นเป็น 81% เมื่อเคลือบเคลือบ SiO_2 และ Al_2O_3 ลงบน PET ตามลำดับ ก่อนที่จะสปีดเตอร์ ZnO ลงไป ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{PET}$) ซึ่งทำให้มีแถบช่องว่างพลังงานเป็น 3.25 2.75 และ 3.3 eV ตามลำดับ จากนั้น Purohit, Chander et al. (2015) ได้ทำการสปีดเตอร์ ZnO บน ITO glass ด้วยวิธี RF sputtering โดยทำงานศึกษาผลของการอบฟิล์มที่อุณหภูมิต่าง ๆ ช่วง 150 – 450 องศาเซลเซียส พบว่า ความหนาแน่นของผลึกต่อพื้นที่ลดลงแต่ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นและมี texture coefficient มากขึ้นซึ่งมีการจัดเรียงตัวในแนวระนาบที่มีความจำเพาะเจาะจง แต่การดุดกลืนของแสงบนฟิล์มต่ำลงเมื่ออบที่อุณหภูมิสูงขึ้น และมีความสามารถดุดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้น้อยแต่ดุดกลืนแสงในช่วงยูวีได้สูง อีกทั้งยังมีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.30 - 3.52 eV โดยที่แถบช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบ ยกเว้นที่ 150 องศาเซลเซียสที่มีการเพิ่มเนื่องจากมีจำนวนผลึกของ ZnO ต่อพื้นที่สูงกว่าฟิล์มอื่น Sreedhar, Kwon et al. (2016) ทำการสปีดเตอร์โดยเจือ Cu ด้วยวิธี DC magnetron sputtering ลงไปยังฟิล์ม ZnO ที่สปีดเตอร์ด้วยวิธี RF magnetron sputtering บนกระจกเป็นเวลา 40 นาที ใช้กำลังไฟฟ้าสำหรับสปีดเตอร์ ZnO 150 วัตต์ และกำลังไฟฟ้าสำหรับสปีดเตอร์ Cu 0 4 6 และ 8 วัตต์ เพื่อให้มี Cu ในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าสำหรับสปีดเตอร์ Cu ซึ่งปริมาณของ Cu ที่เพิ่มขึ้นทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นการส่องผ่านของแสงลดลง และแถบช่องว่างพลังงานลดลง Jayaraman, Kuwabara et al. (2016) ได้ศึกษาผลของความเร็รรอบการหมุนของแท่นรองรับเมื่อทำการสปีดเตอร์ต่อการก่อตัวของฟิล์ม ZnO โดยทดลองที่ความเร็วรอบ 0 20 40 60 และ 80 รอบต่อนาที (rpm) พบว่า ฟิล์มมีค่าการส่องผ่านแสงมากกว่า 90% ความเร็วที่ 40 rpm ทำให้ผลึกของ ZnO มีขนาดใหญ่กว่าความเร็วรอบอื่น ๆ และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างการไม่หมุนแท่นรองรับและการหมุนที่แท่นรองรับที่ความเร็วรอบต่าง ๆ พบว่า การไม่หมุนแท่นรองรับขนาดผลึกจะแตกต่างกันซึ่งอยู่ในช่วง 50 – 200 นาโนเมตร และบางพื้นที่มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่ม การหมุนแท่นรองรับที่ความเร็วรอบ 20 rpm จะทำให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแต่ละจุดมีความคล้ายคลึงกัน ขนาดของผลึกใกล้เคียงกัน แต่ก็มีบางจุดที่ขนาดผลึกใหญ่กว่าจุดอื่น ๆ เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 40 rpm ขนาดผลึกมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีขนาดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 60 และ 80 rpm บนฟิล์มเริ่มมีการรวมกลุ่มกันของ ZnO ขนาด 50 – 100 นาโนเมตร อีก Nandi and Major (2017) ทำการสปีดเตอร์ ZnO ด้วยวิธี DC sputtering โดยศึกษาการก่อตัวของ ZnO บน Si เมื่อแปรเปลี่ยนปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ฐานรองรับ พบว่า จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พีคของ ZnO ลดลงแต่ชัดเจนขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ฐานรองรับซึ่งสอดคล้องกันกับผลของรามาน (raman spectra) และจากภาพถ่าย FESEM ในภาพตัดขวางจะเห็น ZnO ที่มีลักษณะเป็นแท่งรูปร่างชัดเจนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ผลของกำลังไฟฟ้า พบว่าลักษณะรูปร่างมีความคล้ายคลึงกันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ขนาดและความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า ผลของความดันก๊าซอาร์กอน พบว่าลักษณะรูปร่างมีความคล้ายคลึงกันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ขนาดไม่แตกต่างกันแต่ความหนาของฟิล์มลดลงเมื่อเพิ่มความดันก๊าซอาร์กอน และผลของปริมาณก๊าซออกซิเจน พบว่าลักษณะรูปร่างมีความคล้ายคลึงกัน มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ขนาดและความหนาของฟิล์มแทบไม่แตกต่างกันเมื่อเพิ่มปริมาณก๊าซออกซิเจน ซึ่งจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ฐานรองรับเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่จะทำให้คุณลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มเปลี่ยนแปลงไป

2.6.4 การวิเคราะห์ซีโอดีโดยกระบวนการต่าง ๆ

จากการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี โดยกระบวนการอื่น ๆ ที่ไม่ใช่วิธีมาตรฐานไดโครเมต พบว่า มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้การไหลแบบต่อเนื่อง (flow injection) ในการหาค่าซีโอดี ซึ่งใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นชนิดเม็ดลูกปัดบรรจุไว้ในคอลัมน์ ซึ่งผลการทดลองพบว่า สามารถหาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0.12 – 8 ppm และใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 10 นาที (Kim et al., 2001) และในปี 2004 Zhao, Jiang et al. ประยุกต์ใช้ฟิล์ม TiO_2 แบบ nanoporous เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเคลือบบน Indium tin oxide แล้วนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0 – 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ระยะเวลาเพียง 5 – 10 นาที เท่านั้น ต่อมาได้มีการพัฒนาขึ้นโดยเปลี่ยนมาใช้ TiO_2 ชนิดเคลือบแผ่นฟิล์มบาง ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel dip coating method) และในชุดการทดลองได้เพิ่มส่วนที่เป็นเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี โดยการแปลงผลจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกล่าวคือ ปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวจะให้พลังงานไฟฟ้าออกมา ซึ่งสามารถวัดค่าออกมาในรูปของการไหลของกระแส (photocurrent: I_{photo}) และนำมาแทนค่าในสมการเพื่อให้ได้ค่าซีโอดี ผลการทดลองของงานวิจัยนี้พบว่า สามารถหาค่าซีโอดี ได้ในช่วง 0.5 – 235 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9998 (Chen et al., 2005) ต่อมาได้มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำอย่างต่อเนื่องโดย Zhang, Yuan et al. 2007 ทำการปรับปรุงให้มีสารกึ่งตัวนำสองชนิดผสมกันคือ ZnO/TiO_2 เตรียมโดยวิธี vacuum vaporized และ sol-gel ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีโดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พบว่า สามารถหาค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ 0.3 – 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งประสิทธิภาพของกระบวนการที่เกิดขึ้นจะสูงกว่าการใช้ ZnO หรือ TiO_2 เพียงอย่างเดียว นอกจากกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีแล้ว วิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสก็ยังมี การศึกษาเพื่อใช้วิเคราะห์หาค่าซีโอดีเช่นกัน โดย Zhang et al. (2009) ได้ทำการศึกษาระบบการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการหาค่าซีโอดี โดยใช้ TiO_2 ชนิดท่อนาโนที่เรียงเป็นแถว ในงานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์ TiO_2 โดยใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน (Anodization) โดยใช้พารามิเตอร์ที่ต่างกัน 2 แบบ โดยพารามิเตอร์ที่ให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ดีที่สุด คือ ใช้ 1% HF เป็นสารละลายนำไฟฟ้า (electrolyte) ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เวลา 5 นาที และอุณหภูมิในการอบ 450°C ใช้เวลา 3 ชม. สามารถวิเคราะห์หาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0-850 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อใช้ TiO_2 แบบฟิล์มบาง โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอด UV-LED สามารถหาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0-300 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับวิธีมาตรฐานไดโครเมต มีความถูกต้องสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร สามารถทำซ้ำได้ และสามารถหาค่าซีโอดีได้ในน้ำเสียหลายประเภท รวมถึงสามารถแก้ปัญหาของน้ำที่มีการเจือปนของคลอไรด์และแอมโมเนียได้ จากนั้น Mu et al., 2011 ใช้ TiO_2 ชนิด nanofiber เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาค่าซีโอดีได้ในช่วง 0-250 มิลลิกรัมต่อลิตร ไม่เพียงเท่านั้น การพัฒนาของวัสดุในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ยังมีเรื่อยมา โดย Wang, Wu et al. (2013) ได้ทำการวิเคราะห์ซีโอดีโดยใช้ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ทำการจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.3 V โดยมี Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และสามารถวัดซีโอดีได้อยู่ในช่วง 20-30 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการตอบสนองต่อแสงช่วง visible ได้มากขึ้น ในปีเดียวกันนี้นักวิจัยกลุ่มดังกล่าวก็ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 บน FTO ด้วยกระบวนการ

ไฮโดรเทอร์มอล มาทำการวัดค่าซีโอดีโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ศึกษาปัจจัยซึ่งได้แก่

- 1) ความต่างศักย์ พบว่า ที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.5- 1 โวลต์ จะมีสัญญาณรบกวนของกระแสจากการวัดซีโอดีน้อยกว่าที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า 0.5 โวลต์ จึงทำการเลือกจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ในการวัดค่าซีโอดี
- 2) ความเข้มแสงของแหล่งกำเนิดแสงมีผลต่อการวัดค่าซีโอดีเป็นอย่างมาก โดยที่ความเข้มสูงจะทำให้การวัดค่าซีโอดีมีความเสถียรมากขึ้น โดยความเข้มแสงที่เหมาะสมอยู่ที่ 10 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และ
- 3) ผลของพีเอช พบว่าที่พีเอช 4-10 ไม่มีผลต่อการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส และจากการวัดซีโอดีจากน้ำเสียสังเคราะห์ 5 ชนิด ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส ไกลซีน โพแทสเซียมไฮโดรเจนซัลเฟต น้ำตาลซูโครส และกรดแลคติก นอกจากนั้นยังนำไปใช้วัดซีโอดีจากแหล่งน้ำโรงงานอุตสาหกรรม และน้ำใต้ดิน 9 แหล่ง พบว่า วัดซีโอดีได้ในช่วง 20-280 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นในปี 2016 Zhang et al. ยังได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน ที่ความต่างศักย์ 50 โวลต์ เป็นเวลา 15 นาที มาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้น้ำตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่เตรียมจากสารให้ค่าซีโอดีทางทฤษฎี 5 ชนิด ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส โพแทสเซียมไฮโดรเจนซัลเฟต กรดแลคติก ฟีนอล และกรดอะซิติก ทำการจ่ายความต่างศักย์ที่ 1.5 V แล้ววัดซีโอดีได้ในช่วง 20 – 250 มิลลิกรัมต่อลิตร

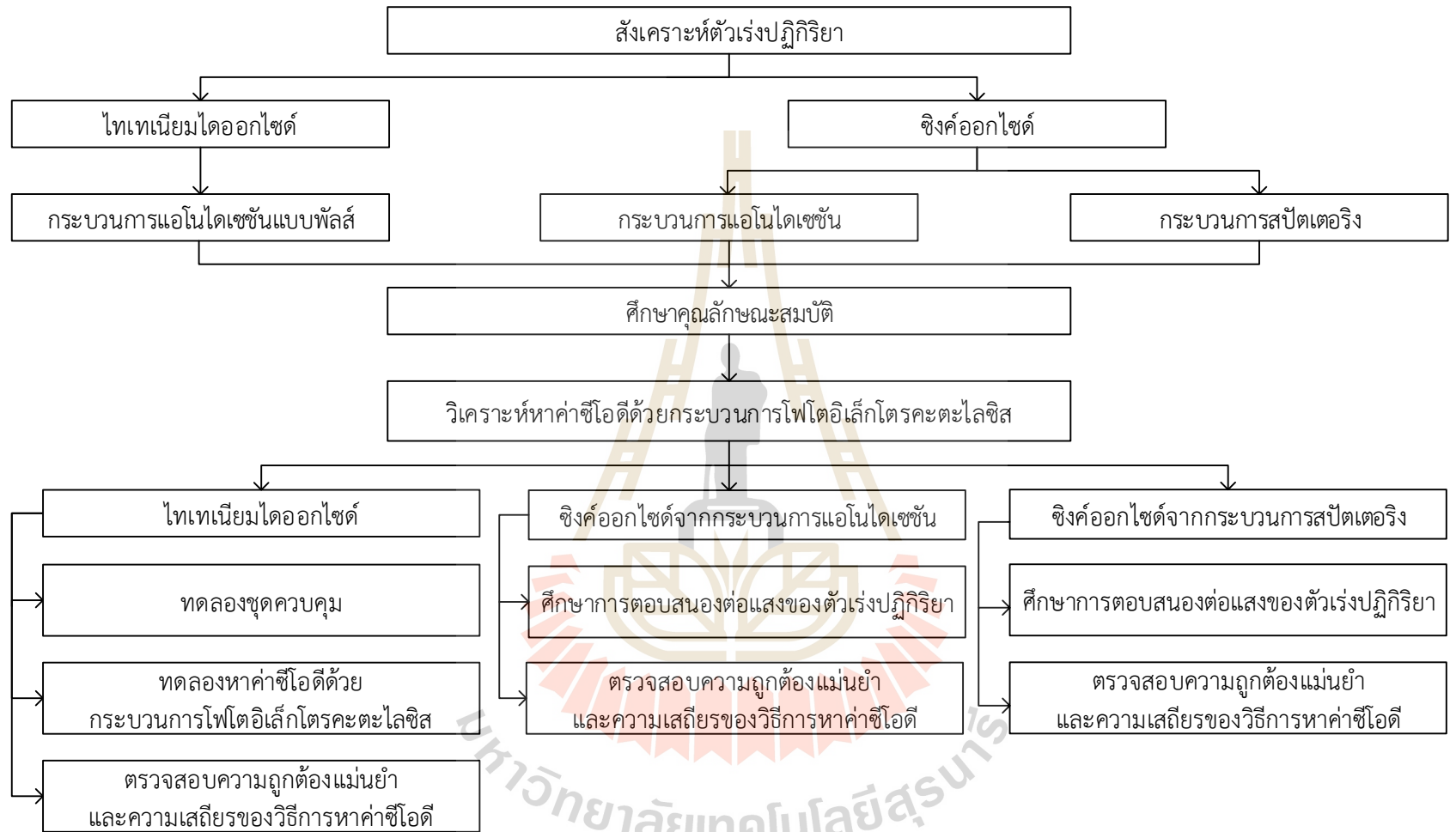


บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand; COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการ เพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบ ติดตาม ควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย ด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้น สามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (Biological oxygen demand; BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5วัน) และมีวิธีการที่ยุ่งยากกว่า ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย และจากการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐาน เห็นได้ว่าการวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้สารเคมี หลายชนิด ได้แก่ โปแตสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) โดยที่สารโปแตสเซียมไดโครเมตและกรดซัลฟิวริก เป็นสารเคมีอันตราย กรดซัลฟิวริก เป็นกรดชนิดเข้มข้นมีความสามารถในการกัดกร่อนสูง และซิลเวอร์ซัลเฟตที่ใช้การวิเคราะห์ซีโอดีนี้เป็นสารเคมีที่มีราคาแพง และจากการศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการต่าง ๆ เห็นความเป็นไปได้ที่จะศึกษาและพัฒนาวิธีการเหล่านั้นเพื่อใช้วิเคราะห์ค่าซีโอดีของน้ำเสีย โดยการศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาวิจัยเชิงทดลอง (Experimental Research) ที่มุ่งเน้นศึกษาวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีแอนโนดเซชัน และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีสปีดเตอริง จนมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส เพื่อวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสีย และสถานที่ทำการศึกษาในครั้งนี้ได้ทำการทดลอง ณ ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม บริเวณอาคารศูนย์เครื่องมือ 4 5 และ 11 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา ซึ่งมีขั้นตอนการศึกษาวิจัย ดังรูปที่ 3.1

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

3.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

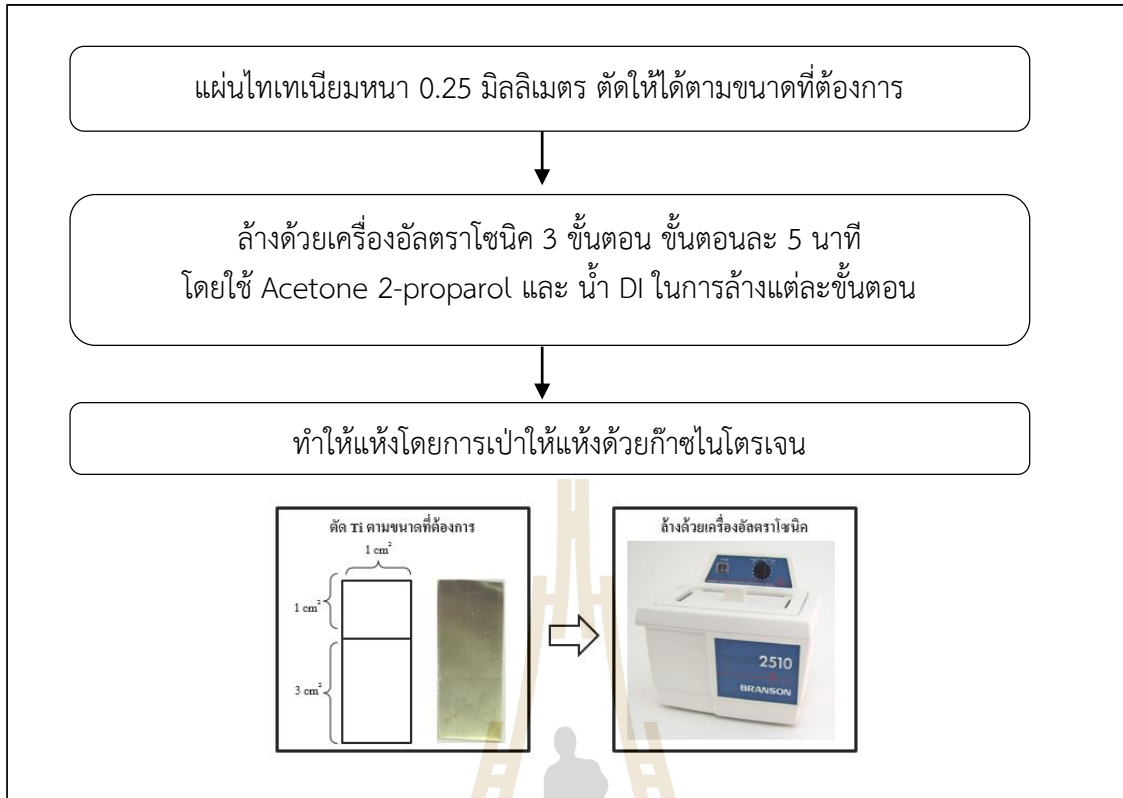
3.1.1 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการแอโนไดซ์แบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนานาสามารถทำได้โดยกระบวนการแอโนไดเซชัน ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำให้เกิดออกไซด์บนพื้นผิวหน้าของไทเทเนียมมีลักษณะเป็นท่อนานา (Nanotubes) กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียม เกิดจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าเป็นจังหวะจากแหล่งกำเนิดปัสเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrodechemical cell) ซึ่งประกอบด้วยสองขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) เพื่อให้เกิดการก่อตัวของออกไซด์บนพื้นผิวแผ่นไทเทเนียม โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีรูปแบบลักษณะที่แตกต่างกันออกไปตามแต่ชนิดของตัวกลาง และสภาวะในการสังเคราะห์

โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันนั้น จะใช้แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.5% หนา 0.25 มิลลิเมตร ตัดด้วยกรรไกรให้ได้ขนาด 1×4 เซนติเมตร หรือมีพื้นที่รวม 4 ตารางเซนติเมตร โดยจุ่มแผ่นไทเทเนียมในสารละลายนำไฟฟ้าให้มีพื้นที่ที่เกิดออกไซด์ขนาด 3 ตารางเซนติเมตร (กว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 3 เซนติเมตร) ส่วนที่เหลือใช้ต่อเข้ากับอุปกรณ์ในการกระบวนการแอโนไดเซชัน โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ดังต่อไปนี้

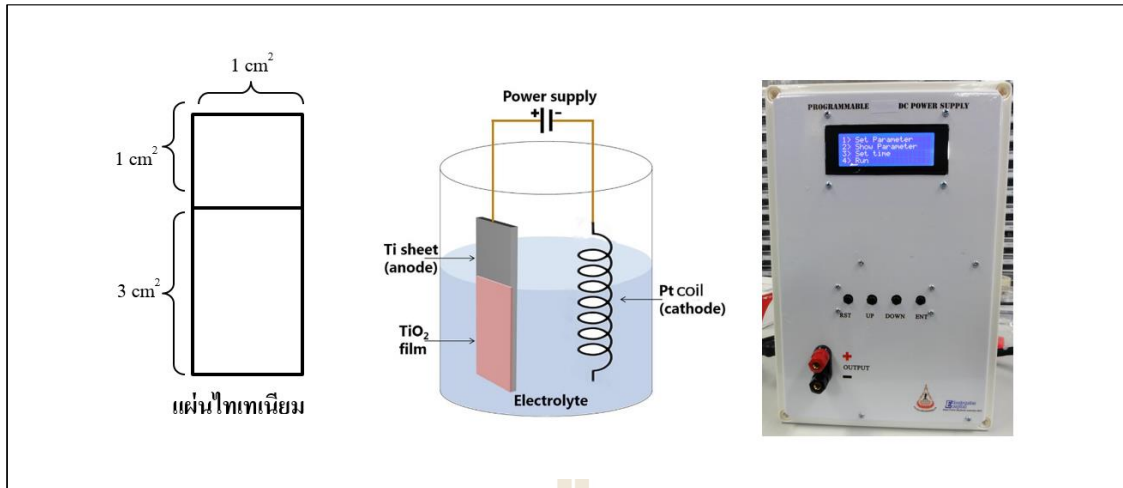
- 1) การเตรียมแผ่นไทเทเนียมที่จะใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ทำได้ตามรูปที่ 3.2 โดยตัดแผ่นไทเทเนียมขนาดที่ต้องการ แล้วนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) 3 ขั้นตอน ใช้เวลาขั้นตอนละ 5 นาที คือ ล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ทุ-โพรพานอล (2-propanol) และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) ตามลำดับ จากนั้นนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนให้แห้งเพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นบนพื้นผิวของไทเทเนียมก่อนการสังเคราะห์



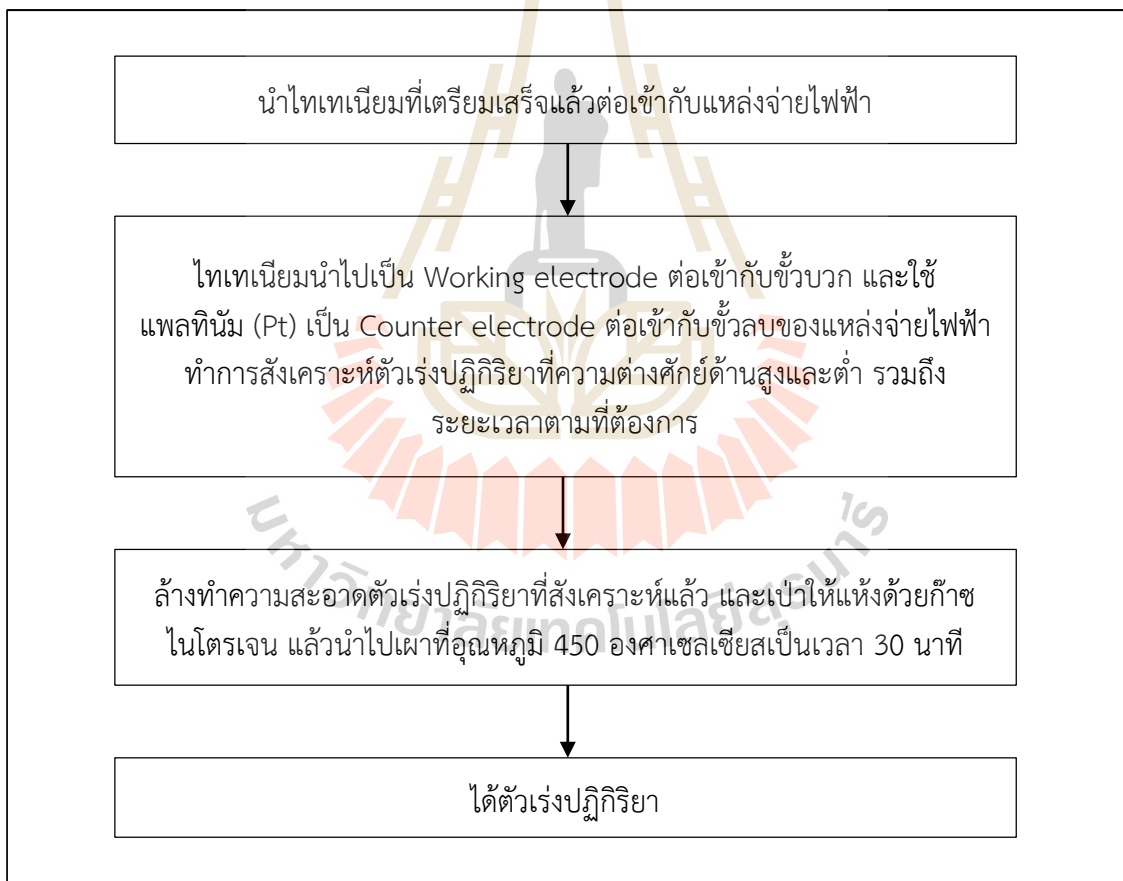


รูปที่ 3.2 การเตรียมแผ่นไทเทเนียมที่จะใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

2) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน มีอุปกรณ์แสดงดังรูปที่ 3.3 ประกอบด้วย ชุดแหล่งจ่ายไฟฟ้า (Power supply) โวลต์มิเตอร์ สายไฟไทเทเนียม (Ti) แพลทินัม (Pt) สารเคมีที่นำมาใช้เป็นสารละลายนำไฟฟ้า คือ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) และกลีเซอรอล (Glycerol) ในการทดลองจะใช้แผ่นไทเทเนียมมาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วม (Counter electrode) ต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายนำไฟฟ้า (Electrolyte) กำหนดความต่างศักย์ด้านสูงและต่ำ รวมถึงระยะเวลาตามที่ต้องการ หลังจากสังเคราะห์เสร็จแล้ว นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำ DI เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นบนพื้นผิวของไทเทเนียมหลังการสังเคราะห์ และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลาสามสิบนาทีเพื่อให้คงคุณสมบัติของโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่ได้เป็นแบบอะนาทาส (Anatase) ก่อนนำไปใช้ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่อไป แสดงวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ตามรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 ลักษณะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน



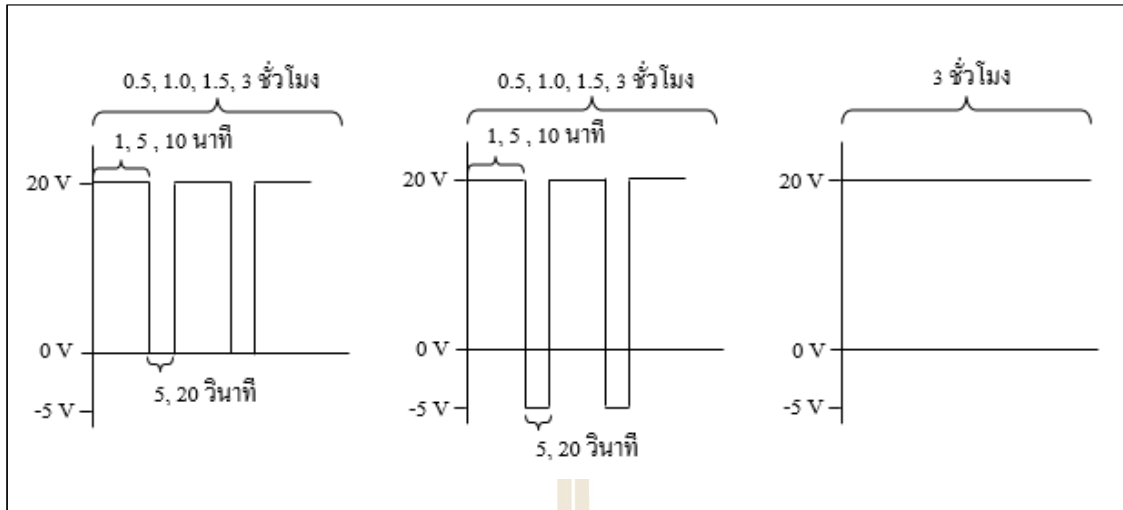
รูปที่ 3.4 วิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดซ์

3.1.1.1 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นไทเทเนียมที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์รูปลูกบ่อที่เตรียมโดยการแอนโนไดซ์แบบพัลส์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน กำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลายนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.30 โมลาร์ ของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ผสมด้วยกลีเซอรอลและน้ำในอัตราส่วน 60 : 40 (ศรีธัญญา ; 2555) จากนั้นทำการศึกษาค่าความต่างศักย์ด้านสูงและต่ำ รวมถึงระยะเวลาที่เหมาะสม ดังรูปที่ 3.5 จากนั้นนำไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้อง FE-SEM ดูความหนาของชั้นออกไซด์ด้วยเครื่อง FIB-FESEM วิเคราะห์ Photocurrent density เพื่อวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นบนไทเทเนียมไดออกไซด์รูปลูกบ่อที่เตรียมโดยการแอนโนไดซ์แบบพัลส์ในรูปของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการฉายแสงผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาในการตรวจสอบการตอบสนองต่อแสงของแผ่นนั้นใช้เทคนิค UV-VIS Spectrophotometer เพื่อดูว่าแผ่นตอบสนองในช่วง UV หรือ Visible สุดท้ายวิเคราะห์ X-ray Diffractometer (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของออกไซด์ที่เกิดบนพื้นผิวไทเทเนียม ซึ่งเป็นการตรวจสอบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทส โดยสภาวะการทดลองมีดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะทดลองเพื่อศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นไทเทเนียมที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์รูปลูกบ่อที่เตรียมโดยการแอนโนไดซ์แบบพัลส์

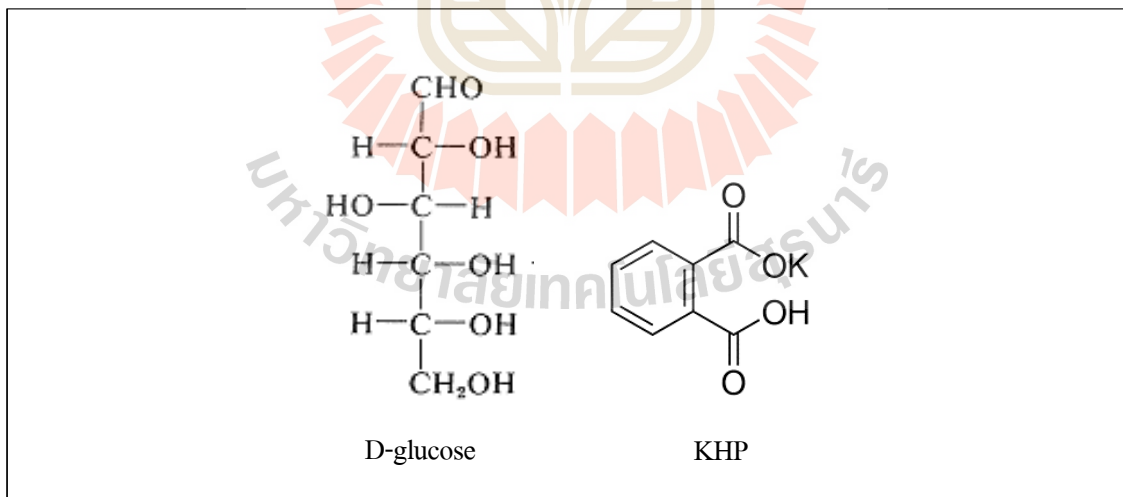
ลำดับ	สารละลายนำไฟฟ้า	สภาวะการสังเคราะห์	ระยะเวลาทั้งหมด (ชั่วโมง)
1	0.30 M NH ₄ F , Glycerol:H ₂ O (60 : 40)	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	0.5
2		20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	
3		20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	1.0
4		20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	
5		20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	1.5
6		20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	
7		20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	3.0
8		20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	
9		20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	
10		20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	
11		20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	
12		20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	
13		20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที	
14		20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที	
15		20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที	
16		20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	
17		20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	
18		20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	



รูปที่ 3.5 ลักษณะการแอมโวนโดซ์แบบพัลส์

3.1.1.2 การหาค่าซีโอดี

ทำการศึกษาการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยศึกษาเปรียบเทียบกับ การทดลองชุดควบคุม 2 ชุด ได้แก่ ค่าซีโอดีที่คำนวณจากการเตรียมสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ได้แก่ กลูโคส (D-glucose) และโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟลาเลต (KHP) โดยที่กลูโคสใช้เป็นตัวแทนของสารซีโอดีที่มีโซ่ตรงซึ่งสามารถย่อยสลายได้ง่าย และโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟลาเลตใช้เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่มีการย่อยสลายได้ยาก โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 โครงสร้างของกลูโคสและโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟลาเลต

นอกจากนั้นยังทำการเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD_{Cr}) โดยที่มีค่าซีโอดีไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนี้

3.1.1.2.1 การทดลองชุดควบคุม

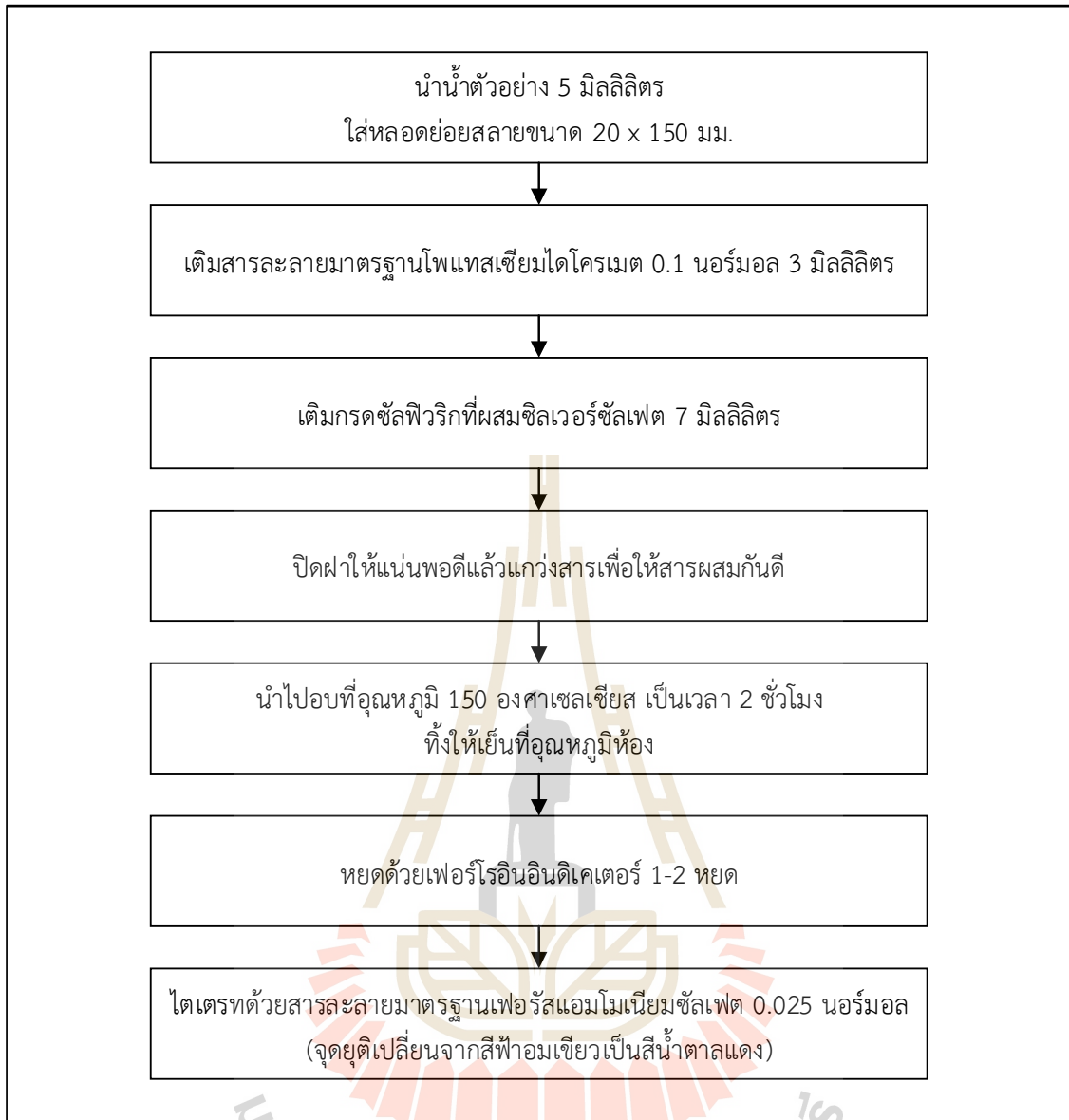
1) เตรียมสารมาตรฐานซีโอดีจากน้ำตาลกลูโคสโดยชั่งสาร 469 มิลลิกรัม ละลายและเจือจางในน้ำปราศจากไอออนจนครบ 1 ลิตร จะได้สารละลายซีโอดีจากกลูโคสที่มีความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นจึงเจือจางให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ และเตรียมสารมาตรฐานซีโอดีจากโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต โดยชั่งสาร 425 มิลลิกรัม ที่ผ่านการอบที่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

2) การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD_{Cr}) ด้วยวิธี Closed Reflux/Titrimetric Method ทำได้โดยใช้ปริมาณน้ำตัวอย่างจากสารมาตรฐานซีโอดี 5 มิลลิลิตร สารละลายโปแตสเซียมไดโครเมต (K₂Cr₂O₇) ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล สำหรับย่อยสลาย 3 มิลลิลิตร แล้วค่อย ๆ เติมสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีซิลเวอร์ซัลเฟตผสมลงในหลอดย่อยสลาย 7 มิลลิลิตร ทำให้เกิดชั้นกรดที่กั้นหลอดแก้วย่อยสลายขนาด 20 x 150 มิลลิเมตร ปิดฝาให้แน่นพอดีแล้วแกว่งสารเพื่อให้สารผสมกันดี จากนั้นนำหลอดแก้วใส่ในขาตั้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หยดด้วยเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ 1-2 หยด แล้วนำมาทำการไตเตรทด้วย สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium 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 นอร์มอลลิที (N)
- C คือ ปริมาตรน้ำตัวอย่างที่ใช้ หน่วยเป็น มิลลิลิตร



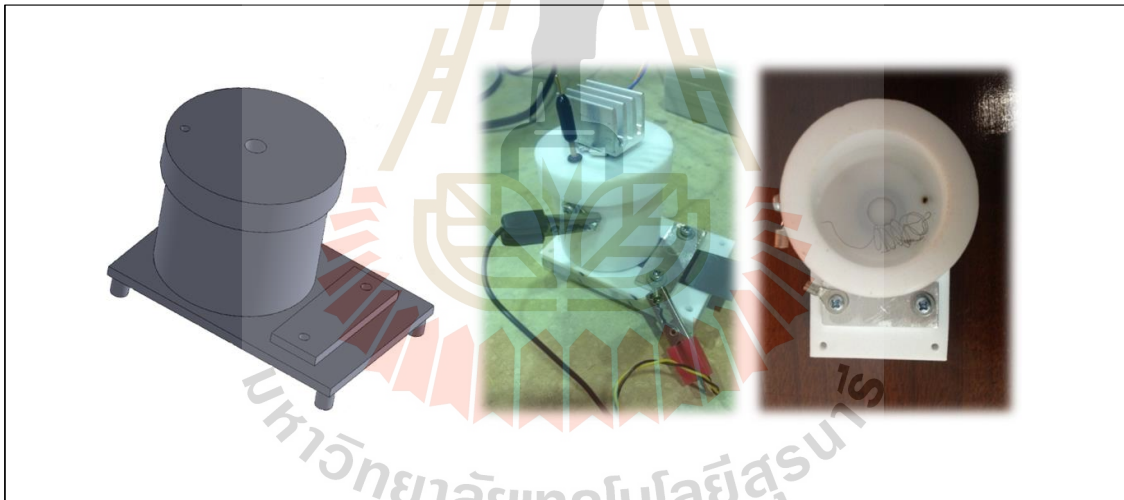
รูปที่ 3.7 วิธีวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต

3.1.1.2.2 การวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

ชุดการทดลองการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อที่เตรียมโดยการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์นั้น จะใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) แพลตินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าคู่ใช้งาน (Counter electrode) และใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) แหล่งกำเนิดแสงใช้หลอดไฟ LCD (ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร) ขนาด 5 วัตต์ ซึ่งจะมีชุดการทดลองทั้งหมด 3 ชุด ดังนี้

ชุดการทดลองที่ 1

ตัวถังปฏิกิริยาเป็นรูปทรงกระบอก ฐานรูปทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้า แสดงดังรูป 3.8 ซึ่งตัวถังปฏิกิริยากับฐานจะแยกกัน เพื่อให้สามารถวางตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยทำการเจาะร่องวางโอริง (O-Ring) เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำซึมออกจากตัวถังปฏิกิริยา จากนั้นจะไขน็อตด้านล่างให้แน่นเพื่อยึดฐานกับตัวถังปฏิกิริยา ชุดการทดลองนี้ทำจากเทฟลอน (Teflon) ปริมาณน้ำที่ใส่ได้ตั้งแต่ 5 – 30 มิลลิลิตร แหล่งกำเนิดแสงจะติดกับฝาปิดของถังปฏิกิริยาเพื่อป้องกันไม่ให้หลอดไฟนั้นสัมผัสกับน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้พื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร



รูปที่ 3.8 ถังปฏิกิริยาชุดการทดลองที่ 1

การวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสด้วยชุดการทดลองที่ 1 นั้น จะทำการจ่ายค่าความต่างศักย์ (V) และวัดค่ากระแสไฟฟ้า (I) ด้วยเครื่องมือที่ทำการประกอบขึ้นมา แสดงดังรูป 3.9 เครื่องนี้สามารถจ่ายความต่างศักย์ได้ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ – 5.0 โวลต์ โดยสามารถจ่ายความต่างศักย์เป็นระยะเวลาต่อเนื่องถึง 5 นาที และสามารถเก็บข้อมูลในรูปแบบของกระแสไฟฟ้าได้ทุก ๆ 0.05 วินาที หน่วยความละเอียดในการวัดได้ต่ำสุดคือมิลลิแอมป์ (mA)

ถึงปฏิกิริยาของชุดการทดลองที่ 1 เมื่อทดลองจะไม่ใช่หัวหนีบปากจระเข้ที่ขั้วใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) โดยตรง ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่าง Blank และสารละลายมาตรฐานมีค่าไม่แตกต่างกัน

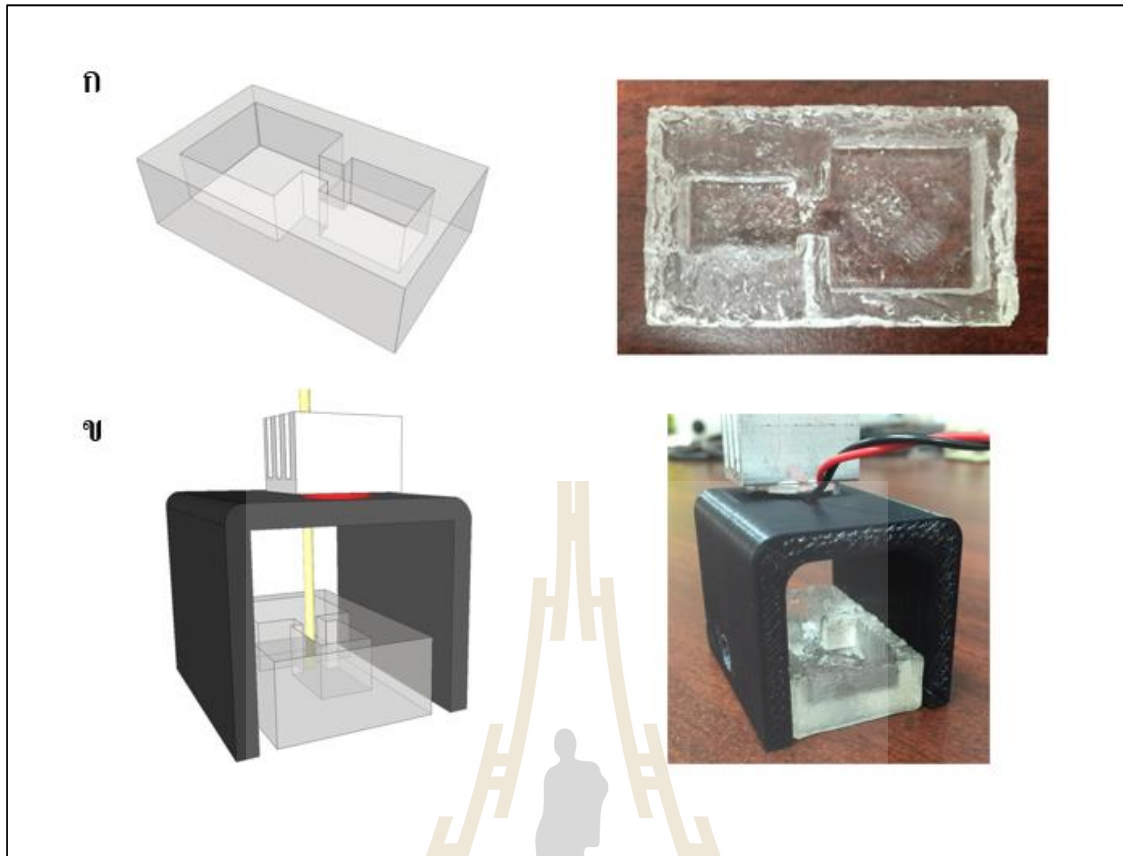


รูปที่ 3.9 เครื่องมือที่ใช้จ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่สร้างขึ้น

ชุดการทดลองที่ 2

เป็นการแก้ปัญหาที่เกิดจากถึงปฏิกิริยาของชุดการทดลองที่ 1 โดยในชุดการทดลองนี้ ถึงปฏิกิริยาทำจากซิลิโคน แสดงดังรูป 3.10 (ก) พื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับน้ำ 1 ตารางเซนติเมตร แหล่งกำเนิดแสงจะติดกับพลาสติกที่ทำการฉีดยาขึ้นรูป ซึ่งสามารถครอบถึงปฏิกิริยาไว้ได้พอดี แสดงดังรูป 3.10 (ข) ถึงปฏิกิริยานี้สามารถใส่น้ำได้ตั้งแต่ 2 -5 มิลลิลิตร และในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสด้วยชุดการทดลองนี้ จะใช้เครื่องมือที่ใช้จ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่สร้างขึ้น (รูป 3.9)

ในชุดการทดลองที่ 2 เมื่อนำข้อมูลกระแสกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก Blank และสารละลายมาตรฐาน มาพล็อตกราฟ พบว่า กราฟที่ได้นั้นออกมาเป็นเส้นเดียวกัน



รูปที่ 3.10 ถังปฏิกรณ์ชุดการทดลองที่ 2

ชุดการทดลองที่ 3

จากชุดการทดลองที่ 2 (รูป 3.10) แต่ในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส นั้น จะทำการจ่ายค่าความต่างศักย์ด้วยเครื่องมือที่ใช้จ่ายค่าความต่างศักย์และวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่สร้างขึ้น (รูป 3.9) ในส่วนของการวัดกระแสนั้น จะวัดด้วยเครื่องดิจิตอล มัลติมิเตอร์ รุ่น keysight 34465a แสดงดังรูปที่ 3.11 เพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดจากชุดการทดลองที่ 2 ซึ่งเครื่องมือวัดกระแสนี้สามารถวัดได้เร็วถึง 50,000 rdgs/sec ทำให้ข้อมูลที่ได้มีความละเอียดมากพอที่จะทำให้การคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟนั้นมีความแม่นยำมากขึ้น



รูปที่ 3.11 เครื่องดิจิทัล มัลติมิเตอร์ รุ่น keysight 34465a ที่ใช้ในการวัดกระแส
(<https://www.meilhaus.de/en/34465a.htm>)

3.1.1.2.3 ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในการตรวจสอบความถูกต้อง แม่นยำ และความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนั้น จะทำการแบ่งขั้นตอนการทดลองตามชุดการทดลองทั้ง 3 โดย โดยแต่ละชุดการทดลองนั้น มีขั้นตอนดังนี้

ชุดการทดลองที่ 1

เป็นการทดสอบการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเบื้องต้น โดยจะทำการแปรเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) ตั้งแต่ 1 – 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และทำการกำหนดค่าความต่างศักย์ที่ใช้ 0.5 โวลต์ ปริมาตรน้ำ 5 มิลลิตร โดยใช้โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่นต่อการทดลอง 1 ชุดข้อมูล

ชุดการทดลองที่ 2

ในการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนั้น จะต้องทำการหาสถานะต่าง ๆ ที่เหมาะสม เพื่อที่จะให้การวัดนั้นแม่นยำและมีประสิทธิภาพ โดยทุกการทดลองนั้นจะใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่น ต่อการทดลอง 1 ชุดข้อมูล ซึ่งแต่ละสถานะมีการทดลองดังต่อไปนี้

1) ศึกษาประเภทของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ในการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนั้น จะต้องทำการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าของระบบ (O3, ref) โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่จะใช้ทดสอบมี 2 ชนิด คือ โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และ โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (NaH_2PO_4) ซึ่งสถานะที่ทำการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สภาวะทดลองเพื่อศึกษาประเภของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมต่อกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาตรน้ำ (มิลลิลิตร)
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 1.0 โมลาร์	0.5	3
	NaH ₂ PO ₄ 1.0 โมลาร์		

หมายเหตุ , ขั้วไฟฟ้าร่วมที่ใช้ คือ แผ่นแกรไฟต์

2) ศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสม

เพื่อให้อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่แถบคอนดักชันเกิดการไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด นอกจากนี้ยังช่วยเร่งการไหลของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี และที่สำคัญยังช่วยป้องกันการกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลหรือที่เรียกว่า Recombination (04 05, ref) ซึ่งในการทดลองนั้นจะทำการแปรเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สภาวะทดลองเพื่อศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสมต่อกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาตรน้ำ (มิลลิลิตร)
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.5	3
		2.0	
	Na ₂ SO ₄ 0.5 โมลาร์	0.5	
		2.0	
	Na ₂ SO ₄ 1.0 โมลาร์	0.5	
		2.0	

หมายเหตุ , ขั้วไฟฟ้าร่วมที่ใช้ คือ แผ่นแกรไฟต์

3) ศึกษาประเภของขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode)

นอกจากประเภของสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับค่าความต่างศักย์ที่ส่งผลต่อปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นแล้ว สิ่งที่สำคัญอีกอย่างคือประเภของขั้วไฟฟ้าร่วมเนื่องจากทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี จะทำหน้าที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าใช้งานมักมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี (06 07, ref) ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้วัสดุ 2 ชนิด ได้แก่ ลวดแพลทินัม และแผ่นแกรไฟต์ โดยมีการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สภาวะทดลองเพื่อศึกษาประเภทของขั้วไฟฟ้าร่วมที่ส่งผลต่อกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	ขั้วไฟฟ้าร่วม	ความต่างศักย์ (โวลต์)
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 1.0 โมลาร์	ลวดแพลทินัม	0.5
		แผ่นแกรไฟต์	

หมายเหตุ , ปริมาตรน้ำที่ใช้ 3 มิลลิลิตร

ชุดการทดลองที่ 3

เนื่องจากปัญหาที่เกิดในชุดการทดลองที่ 2 ดังที่ได้กล่าวในหัวข้อ 3.2.1.2. จึงได้ทำการหาสภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสมใหม่ ซึ่งทุกการทดลองจะใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมคือ ลวดแพลทินัม โดยมีการทดลองดังต่อไปนี้

1) ศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสม แสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สภาวะทดลองเพื่อศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสมของชุดการทดลองที่ 3 ส่งผลต่อกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาตรน้ำ (มิลลิลิตร)
กลูโคส 10 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.1	3
		0.2	
		0.3	
		0.4	
		0.5	
		1.0	

หมายเหตุ , 1. คีบสายไฟใหม่ทุกครั้ง

2. ใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่น ต่อ 1 ความต่างศักย์

2) หาค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมจากตารางที่ 3.5 แล้ว จึงได้ทำการหาค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้สารละลายมาตรฐานกลูโคสความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นตัวแทนน้ำเสีย แสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 สารละลายมาตรฐานกลูโคสความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ใช้เป็นตัวแทนน้ำเสียในการหาค่าซีไอดี ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาตรน้ำ (มิลลิลิตร)
กลูโคส 5 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	สภาวะที่ได้จาก ตารางที่ 3.5	3
กลูโคส 10 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 75 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 200 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 500 มิลลิกรัมต่อลิตร			

หมายเหตุ , 1. คีบสายไฟใหม่ทุกครั้ง

2. ใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่น ต่อทุกความเข้มข้น

จากการทดลองนี้พบว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายมาตรฐานกลูโคสส่วนใหญ่จะมีค่าต่ำกว่าปริมาณกระแสที่ได้จาก Blank จึงได้ตั้งสมมติฐานว่าอาจเกิดจากการที่ใช้แผ่นไทเทเนียมเพียงแผ่นเดียวต่อทุกความเข้มข้น ส่งผลให้แผ่นนั้นหมดสภาพ จากการทดลองการหาค่าซีไอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสดังตารางที่ 3.6 แล้วเกิดปัญหา จึงได้ทำการทดสอบสมมติฐานโดยใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ใหม่ทุกครั้งที่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน โดยการทดลองมีดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 สารละลายมาตรฐานกลูโคสความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ใช้เป็นตัวแทนน้ำเสียในการหาค่าซีไอดี ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาตรน้ำ (มิลลิลิตร)
กลูโคส 5 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	สภาวะที่ได้จาก ตารางที่ 3.6	3
กลูโคส 10 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 200 มิลลิกรัมต่อลิตร			
กลูโคส 500 มิลลิกรัมต่อลิตร			

หมายเหตุ , 1. คีบสายไฟใหม่ทุกครั้ง

จากการทดลองนี้ได้ทำการตรวจเช็คกราฟที่ได้จาก Blank พบว่าแต่ ละซ้ำ กราฟที่ได้ไม่เป็นเส้นเดียวกัน จึงตั้งสมมติฐานว่าอาจเกิดจากการที่คิบบสายไฟใหม่ทุกครั้ง (ไม่ใช่ ตำแหน่งเดิม) โดยได้ทดสอบสมมติฐานโดยทุกครั้งที่เปลี่ยนน้ำตัวอย่างจะใช้ Dropper ในการนำน้ำ ตัวอย่างออก เพื่อให้สายไฟอยู่ตำแหน่งเดิม

นอกจากนี้ซีไอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส นั้น มีค่าไม่เท่ากับค่าซีไอดีทางทฤษฎี จึงได้ทำการเปลี่ยนสารละลายมาตรฐานจากสารละลายมาตรฐาน กลูโคส และเป็นสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (KHP) ทดลองความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อนำไปสร้างกราฟมาตรฐาน (08, ref) การทดลองแสดงดังตารางที่ 3.8 โดยในการทดลองนี้ได้ทำการ ซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง เพื่อดูความถูกต้องและแม่นยำ

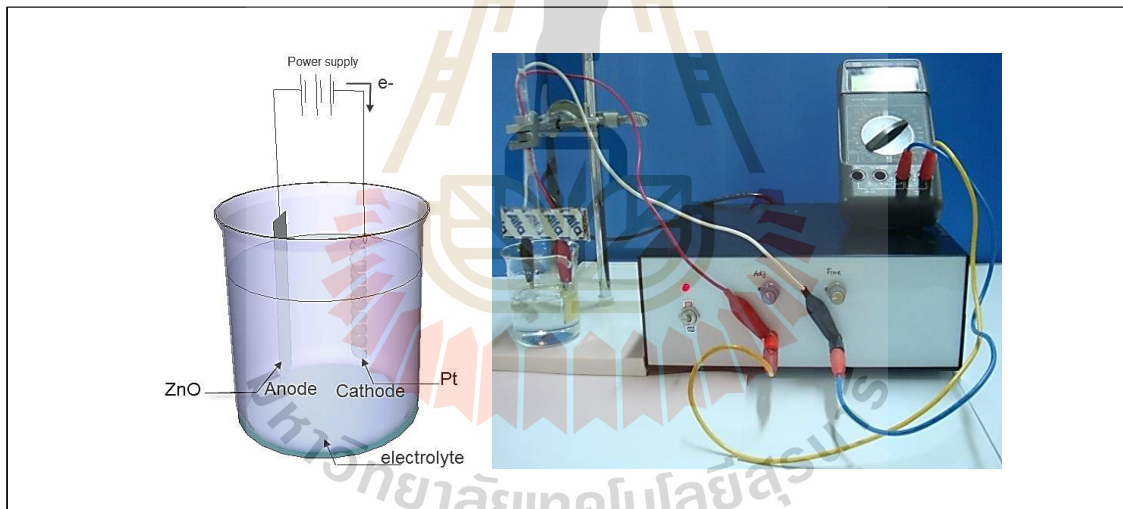
ตารางที่ 3.8 สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (KHP) ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ใช้เป็น ตัวแทนน้ำเสียในการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาตรน้ำ (มิลลิลิตร)
KHP 5 มิลลิกรัมต่อลิตร	Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	สภาวะที่ได้จาก ตารางที่ 3.6	3
KHP 10 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 20 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 100 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 150 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 200 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 250 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 300 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 400 มิลลิกรัมต่อลิตร			
KHP 500 มิลลิกรัมต่อลิตร			

3.2 ชิงค์ออกไซด์

3.2.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ทำโดยการตัดแผ่นชิงค์ที่มีความหนา 0.25 มิลลิเมตร บริสุทธิ์ 99.98% (บริษัท Alfa Aesar) ให้มีขนาดกว้าง 1 เซนติเมตรและยาว 4 เซนติเมตร แล้วนำไปล้างในเครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic) 2 ขั้นตอน คือล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) และน้ำปราศจากไอออน ขั้นตอนละ 15 นาทีตามลำดับ จากนั้นนำไปแช่ให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน (Farrukh, Thong et al., 2012) เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นบนพื้นผิวของชิงค์ ก่อนการสังเคราะห์ จากนั้นนำชิงค์พื้นที่สำหรับการทำให้เกิดออกไซด์ขนาด 3 ตารางเซนติเมตรจุ่มสัมผัสกับสารละลายนำไฟฟ้า (Electrolyte) จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่โลหะโดยจ่ายจากแหล่งกำเนิดไปสู่อิเล็กโทรเคมีไฟฟ้า (Electrodechemical cell) ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟาร่วม (Counter electrode) โดยใช้แผ่นโลหะเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้าในที่นี้ คือ โลหะชิงค์ (Zn) และใช้แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟาร่วม ต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายนำไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการก่อตัวของออกไซด์บนพื้นผิวชิงค์ออกไซด์ขนาด 3 ตารางเซนติเมตร แสดงลักษณะการทดลอง ดังรูปที่ 3.12

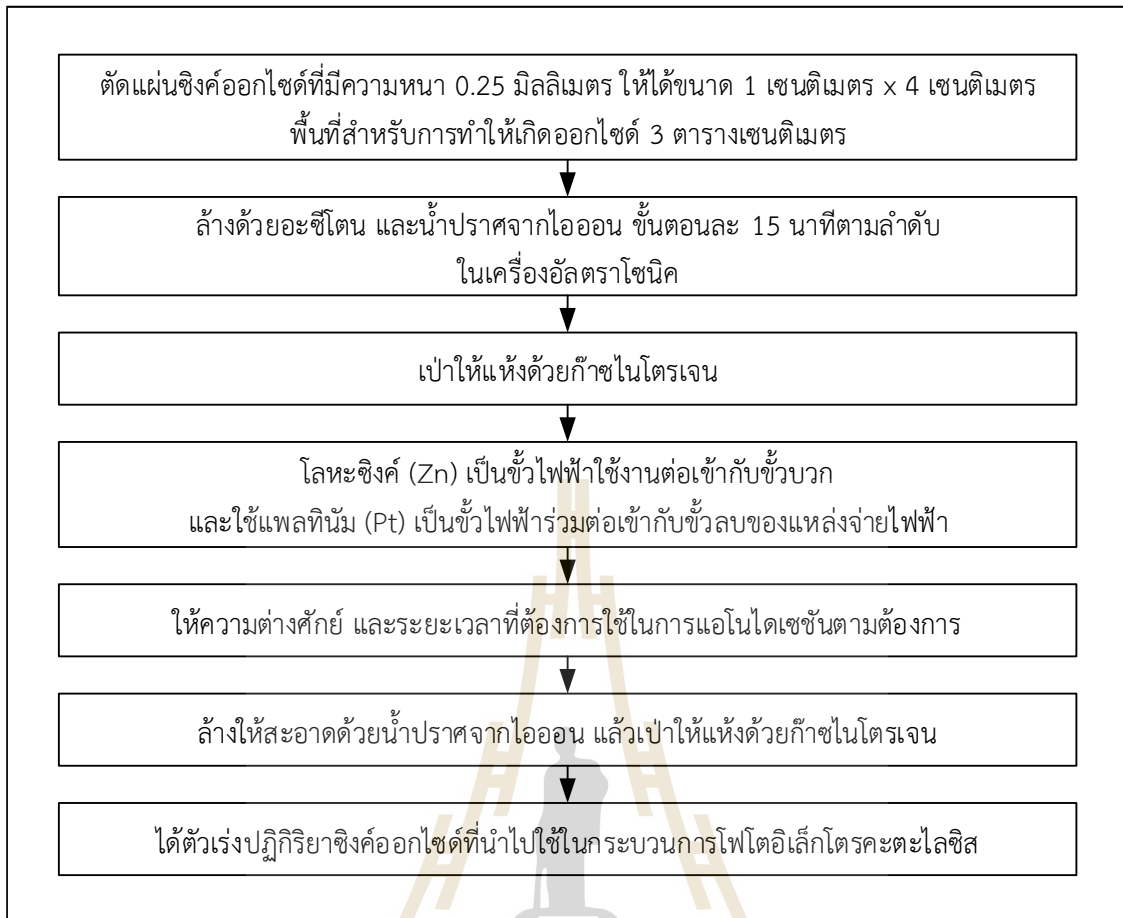


รูปที่ 3.12 ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชิงค์ออกไซด์

โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะแตกต่างกันออกไปตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะในการสังเคราะห์ ทำการกำหนดความต่างศักย์ และระยะเวลาที่ต้องการใช้ในการแอนโดเซชัน ดังตารางที่ 3.9 หลังจากที่ได้สังเคราะห์เสร็จแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water; DI) เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่นบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์หลังการสังเคราะห์ วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.13

ตารางที่ 3.9 สภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโดเซชัน

ลำดับที่	สารละลายนำไฟฟ้า	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ระยะเวลา (นาที)
1	NH ₄ F 0.2 โมลาร์	1	5
2			10
3			30
4		3	5
5			10
6			30
7			60
8			120
9			5
10		5	10
11			30
12			5
13			10
14			30
15		20	5



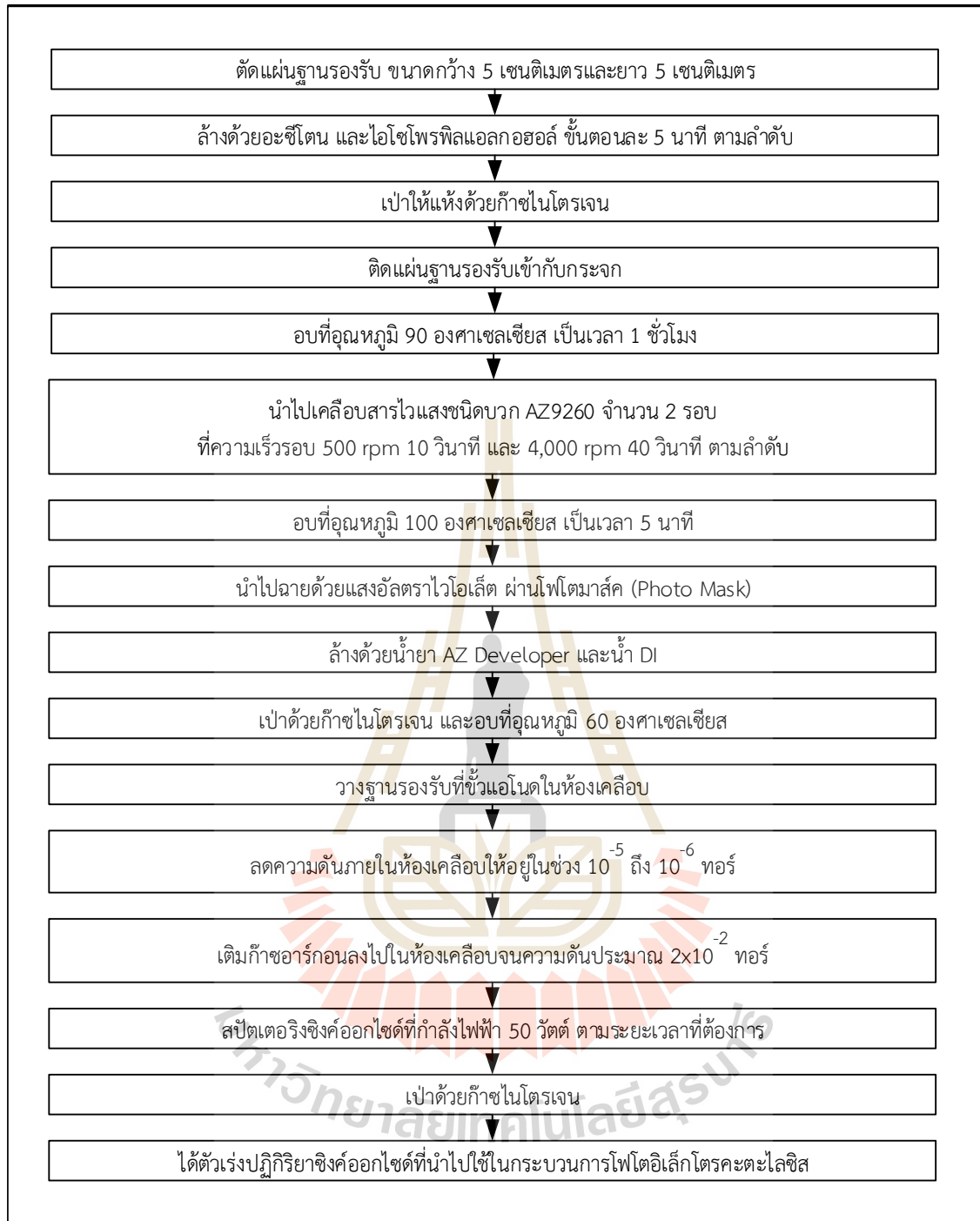
รูปที่ 3.13 วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

3.2.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง

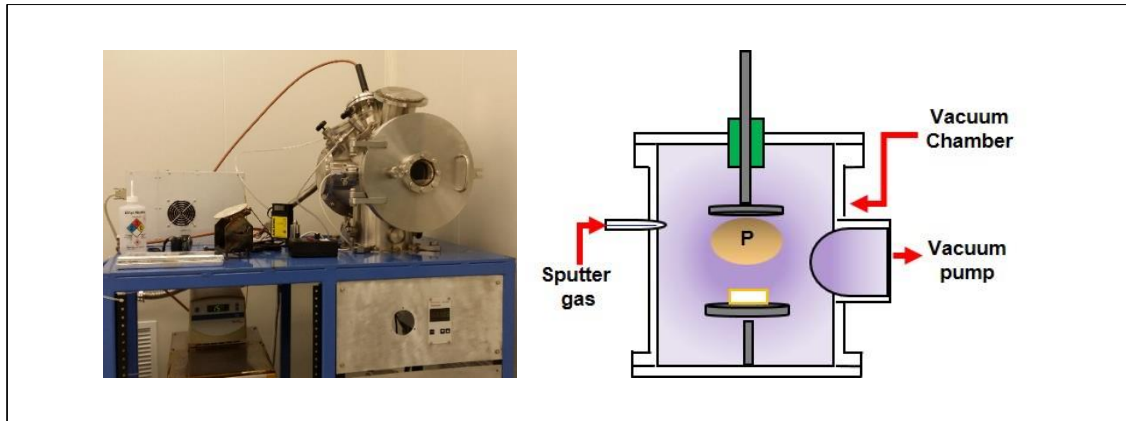
วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง ดังรูปที่ 3.14¹ ทำโดยการตัดแผ่นฐานรองรับ (Substrate) ขนาดกว้าง 5 เซนติเมตรและยาว 5 เซนติเมตร แล้วนำไปล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Iso Propyl Alcohol, IPA) ขึ้นตอนละ 5 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน และเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ติดเข้ากับกระจกเพื่อตรึงฐานรองรับให้อยู่กับที่ นำไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ติดพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) ครึ่งหนึ่งของพื้นที่ฐานรองรับเพื่อให้การสปีดเตอริงของซิงค์ออกไซด์เคลือบติดลงที่ฐานรองรับเพียงครึ่งเดียว (ในภายหลังได้ได้เปลี่ยนไปใช้กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography) ในการเตรียมฐานรองรับเพื่อควบคุมพื้นที่ของซิงค์ออกไซด์ให้ได้ขนาดที่แน่นอน โดยนำแผ่นฐานรองรับ (Substrate) ขนาดกว้าง 5 เซนติเมตร และยาว 5 เซนติเมตร ไปล้างทำความสะอาดตั้งวิธีข้างต้น จากนั้นนำไปเคลือบด้วยสารไวแสงชนิดบวก AZ9260 ที่ความเร็วรอบ 2 รอบ คือ ที่ความเร็วรอบ 500 rpm 10 วินาที และ 4,000 rpm 40 วินาที ตามลำดับ นำแผ่นที่เคลือบสารไวแสงไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เพื่อให้ให้น้ำยาไวแสงยึดติดกับผิวหน้าของแผ่นฐานรองรับ หลังจากนั้นจะนำไปฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต ผ่านโฟโตมาสก์ (Photo Mask) ไปตกกระทบบนแผ่นฐานรองรับเพื่อให้เกิดรูปแบบที่ต้องการ จากนั้นล้างด้วยน้ำยา AZ Developer และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ส่วนที่ไม่ได้ถูกฉายด้วยรังสีจะ ยังคงอยู่บนฐานรองรับแต่ส่วนที่โดนฉายด้วยรังสีจะหลุดออก (ศุภกิตติพรหมวิกร, 2552) ซึ่งมีวิธีการดังรูปที่ 3.14²) ก่อนนำไปเข้าห้องเคลือบด้วยกระบวนการสปีดเตอริง ซึ่งระบบสปีดเตอริงจะประกอบไปด้วยคู่ของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ แสดงดังรูปที่ 3.15 โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นแคโทดเย็น (cold cathode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยสารที่เป็นเป้าที่จะเป็นสารเคลือบ และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (anode) ซึ่งจะมีส่วนของชิ้นงานหรือฐานรองรับที่ต้องการเคลือบวางอยู่ จากนั้นทำการลดความดันภายในห้องเคลือบจนเป็นความดันสุญญากาศอยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 10^{-6} ทอร์ เมื่อได้ความดันอยู่ในช่วงที่กำหนดแล้ว ทำการเติมก๊าซอาร์กอนลงไปในห้องเคลือบจนความดันประมาณ 2×10^{-2} ทอร์ จึงเริ่มทำการสปีดเตอริงซิงค์ออกไซด์ที่กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ ตามระยะเวลาที่ต้องการ ซึ่งมีสภาวะในการทดลองดังตารางที่ 3.10 โดยที่มีการพักการสปีดเตอริงเป็นช่วง ๆ ช่วงละ 5 นาที เพื่อป้องกันการเกิดการอาร์คจากความร้อนในขณะที่ทำการเคลือบ ก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออน (พลาสมา) ด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าพุ่งชนไปที่เป้าและสปีดเตอริ่งเป้า เป็นผลให้ได้อะตอมเป้าหลุดออกไปสู่ชิ้นงานแล้วก่อตัวเป็นฟิล์มบางบนชิ้นงาน แล้วจึงเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนก่อนการนำไปใช้งานต่อไป



รูปที่ 3.14¹ วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง



รูปที่ 3.14² วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง



รูปที่ 3.15 ลักษณะการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

ตารางที่ 3.10 สถานะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

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

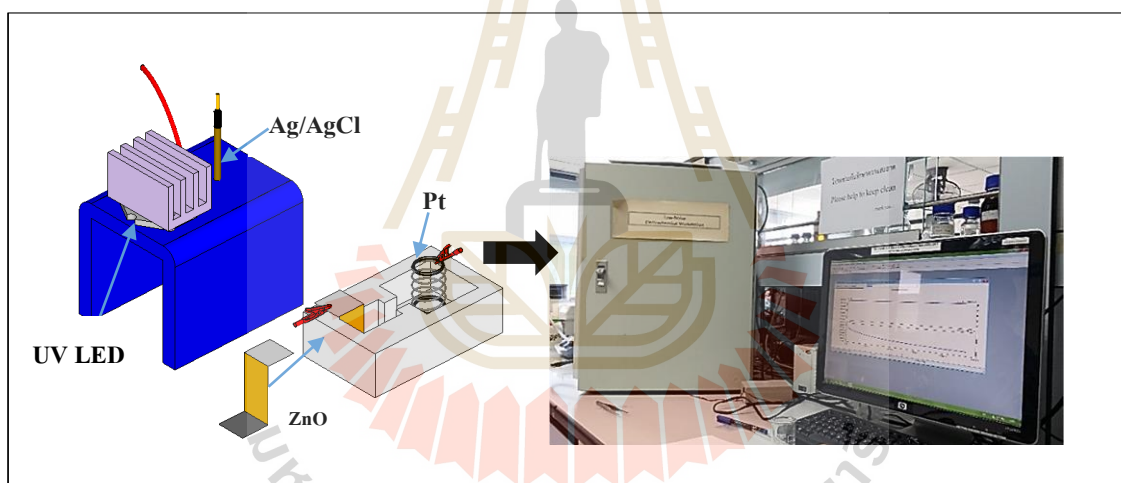
3.2.3 ศึกษาคุณลักษณะต่าง ๆ ของซิงค์ออกไซด์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สภาวะต่าง ๆ 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 โดยใช้วิธีการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง (Photocurrent density) หลังจากการกระตุ้นด้วยการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ และวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) รายละเอียดดังภาคผนวก ก เพื่อเป็นข้อมูลสนับสนุนในการเลือกตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์เพื่อนำไปใช้วัดซีโอดี

3.2.4 การหาค่าซีไอดี

3.2.4.1 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง อาศัยหลักการของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ชั้น โดยมีซิงค์ออกไซด์ขนาด 1×4 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ใช้งานจริง 1×1 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ 1×2 ตารางเซนติเมตร ใช้แคปตอนเทปติดป้องกันเพื่อไม่ให้เกิดปฏิกิริยา และพื้นที่ 1×1 ตารางเซนติเมตร ที่เหลือ ต่อเข้ากับสายไฟเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ทำการจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ลงในสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_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 ลักษณะการทดลอง ดังรูปที่ 3.16

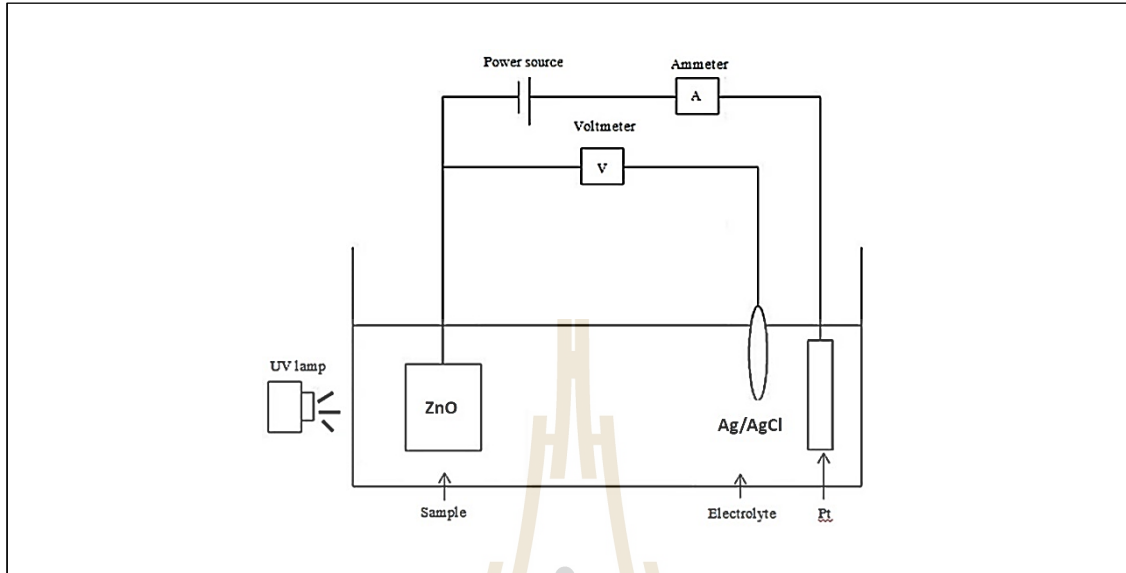


รูปที่ 3.16 ลักษณะการทดลองตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.4.2 ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคตะไลซิส คือ การนำกระบวนการโฟโตเคตะไลซิสมารวมเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ชั้น โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ต่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ใช้แกรไฟต์ (Graphite) หรือแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) กล่าวคือ เมื่อมีการให้พลังงานแสงจากหลอดยูวี (UV LED) แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจนเกิดเป็นเรดิคอล ที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ และมีการจ่ายความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ด้วยในขณะฉายแสงเพื่อช่วยให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์เป็นไปอย่างสมบูรณ์มากขึ้น และสามารถวัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าที่อยู่ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 3.17

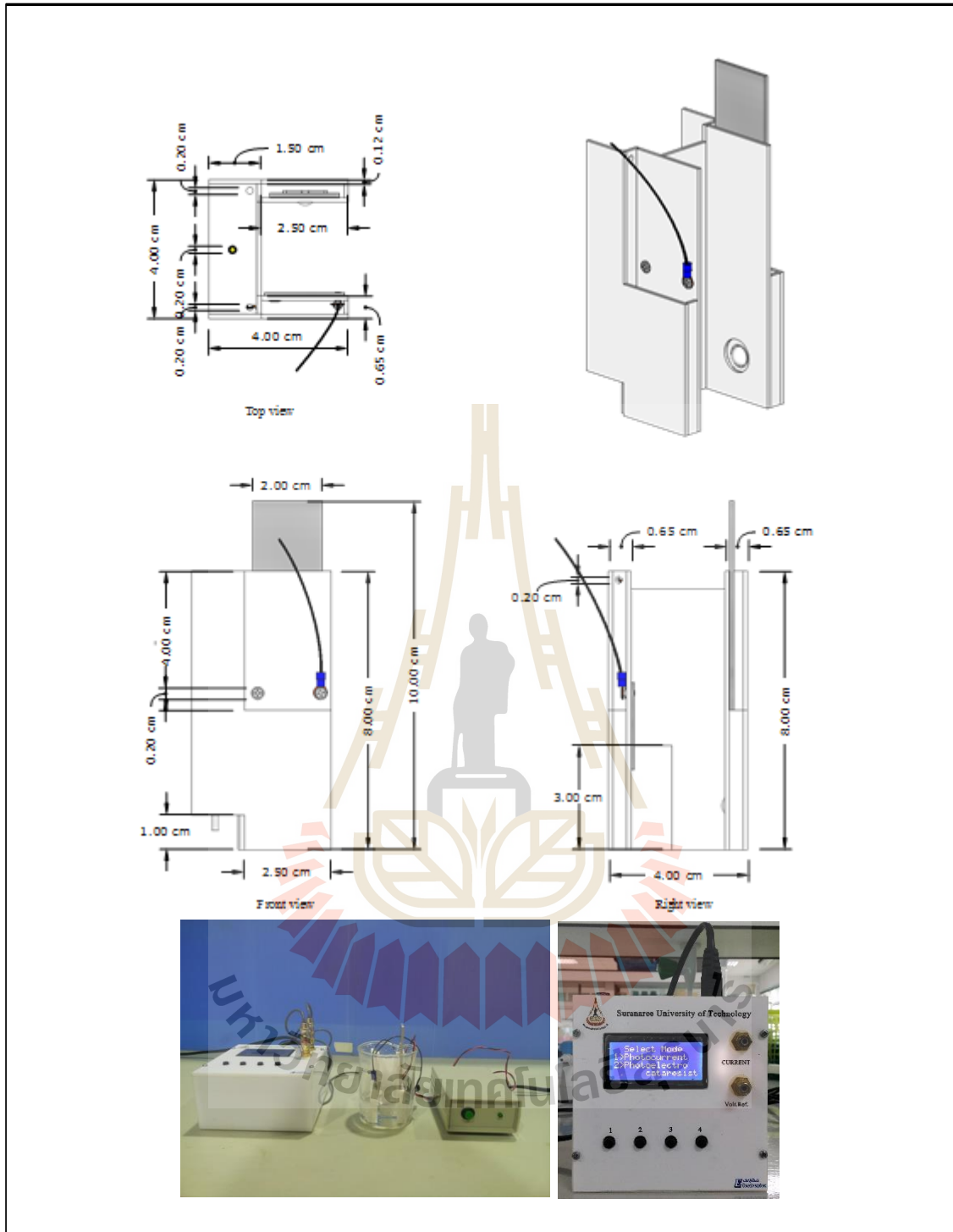


รูปที่ 3.17 การหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

นำกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสมาประยุกต์ใช้ในการหาค่าซีโอดีโดยทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการ 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 3.18 เครื่องนี้สามารถจ่ายความต่างศักย์ได้ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ – 5.0 โวลต์ โดยสามารถจ่ายความต่างศักย์เป็นระยะเวลาต่อเนื่องสูงสุดที่ 5 นาที และสามารถเก็บข้อมูลในรูปของกระแสไฟฟ้าได้ทุก ๆ 0.05 วินาที และวัดกระแสได้ต่ำสุดในระดับมิลลิแอมป์ (mA)



รูปที่ 3.18 เครื่องวัดซีโอติที่สร้างขึ้น

1.1) ทำการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดี

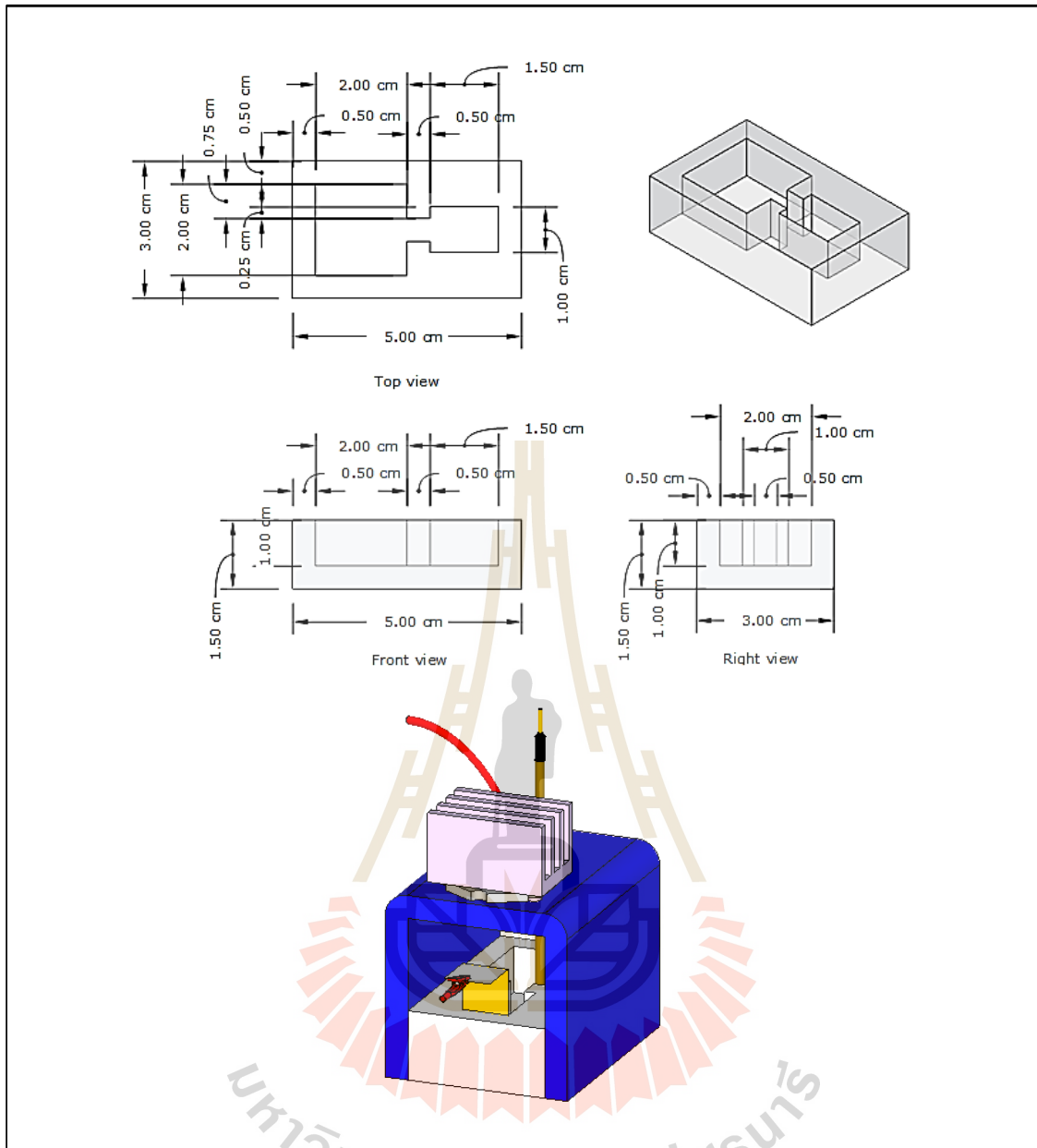
ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของสารมาตรฐานซีโอดีที่ความเข้มข้นที่ต่าง ๆ กัน คือ ซีโอดีจากสารละลายมาตรฐาน กลูโคส (D-glucose) ที่ความเข้มข้น 10 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ความเข้มข้นของซีโอดี กลูโคสจะถูกผสมเข้ากับสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄) 0.1 โมลาร์ ใช้น้ำตัวอย่าง ปริมาณ 50 มิลลิลิตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวสำหรับการวิเคราะห์แต่ละค่า เป็นการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำ เทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD_{Theory}) สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.11

ตารางที่ 3.11 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดีความเข้มข้นต่าง ๆ

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาที)
0.1	0.5	50	10	5
			100	
			500	

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟาร่วม

เนื่องจากในการทดลองที่ผ่านมาใช้ปริมาณน้ำตัวอย่างค่อนข้างมาก จึงทำการออกแบบชุดของถังปฏิกรณ์ใหม่เพื่อให้ใช้ปริมาณน้ำที่น้อยลง โดยที่ถังปฏิกรณ์ใหม่นี้หล่อขึ้นรูปด้วยซิลิโคนขนาด 3x5 ตารางเซนติเมตร มีช่องสำหรับใส่ขั้วไฟฟ้าใช้งานขนาด 1x1.5 ตารางเซนติเมตร ช่องใส่ขั้วไฟฟาร่วมขนาด 2x2 ตารางเซนติเมตร สามารถใส่ปริมาณน้ำตัวอย่างได้ 3-5 มิลลิลิตร ส่วนของแหล่งกำเนิดแสงถูกติดเข้ากับพลาสติกที่ฉีกขึ้นรูปที่สามารถวางครอบกับตัวถังปฏิกรณ์ได้พอดี และส่วนบนของพลาสติกชิ้นนี้จะถูกเจาะรูสำหรับใส่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร อุปกรณ์เป็นดังรูปที่ 3.19 ในส่วนของการฉายแสงยังคงใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดีดั้งเดิม และการจ่ายค่าความต่างศักย์ (V) ก็ยังคงใช้เครื่องมือที่ประกอบขึ้นดั้งเดิมเช่นกัน



รูปที่ 3.19 ถังปลั๊กอินสำหรับวัตต์ซีไอดี

1.2) ทำการแปรผันความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์

หลังจากที่ทำการเปลี่ยนถังปลั๊กอินเป็นแบบใหม่แล้ว ในการทดลองการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสจำเป็นต้องเติมสารอิเล็กโทรไลต์ลงในน้ำตัวอย่าง เพื่อให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ จึงทำการแปรผันความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ใช้ซีไอดีจากกลูโคสความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรปริมาณน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 1.0 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที สภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.12

ตารางที่ 3.12 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

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

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

1.3) ทำการแปรผันความต่างศักย์ไฟฟ้า

ทำการศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสมเพื่อให้อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่แถบคอนดักชันเกิดการไหลจากขั้วไฟฟ้าแอนโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด ป้องกันการกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล หรือที่เรียกว่า Recombination และทำให้สารอินทรีย์เกิดการย่อยสลายได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น จึงทำการแปรผันความต่างศักย์ไฟฟ้า และมีสภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่จ่ายความต่างศักย์ต่างกัน

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

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

2) วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

จากการทดลองในช่วงต้น จะเห็นได้ว่า กระแสของการวัดค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นเดียวกันในแต่ละซ้ำที่ทำการตรวจวัดนั้นไม่มีค่าใกล้เคียงกัน และเพื่อตรวจสอบดูว่าผลจากการวัดที่ได้ไม่ได้เกิดจากการใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง จึงทดลองใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตทในการวัดค่ากระแสจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยทำการวัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ใช้ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ใช้ระยะเวลาในการหาค่าซีโอดีต่างกัน สภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.14

ตารางที่ 3.14 สภาวะการทดลองหาค่าซีไอโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ระยะเวลาต่างกัน

สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีไอโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีไอโอดี (นาที)
0.1	0.5	3	50	3
				5

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

3.2.4.3 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง อาศัยหลักการของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้ว โดยมีซิงค์ออกไซด์ขนาด 1×5 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ใช้งานจริง 1×1 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ 1×3 ตารางเซนติเมตร ใช้แคปตอนเทปติดป้องกันเพื่อไม่ให้เกิดปฏิกิริยา และพื้นที่ 1×1 ตารางเซนติเมตร ที่เหลือ ต่อเข้ากับสายไฟเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ทำการจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ลงในสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร และต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่องมัลติมิเตอร์รุ่น keysight 34465a (สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน) เครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.20 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) การตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนติดพัดลมระบายอากาศของหลอดไฟ 2) การตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังติดพัดลมระบายอากาศของหลอดไฟ 3) การตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปิดไฟตลอดช่วงการทดลอง



รูปที่ 3.20 เครื่องมัลติมิเตอร์รุ่น keysight 34465a

3.2.4.4 ทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วคอกออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเทอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

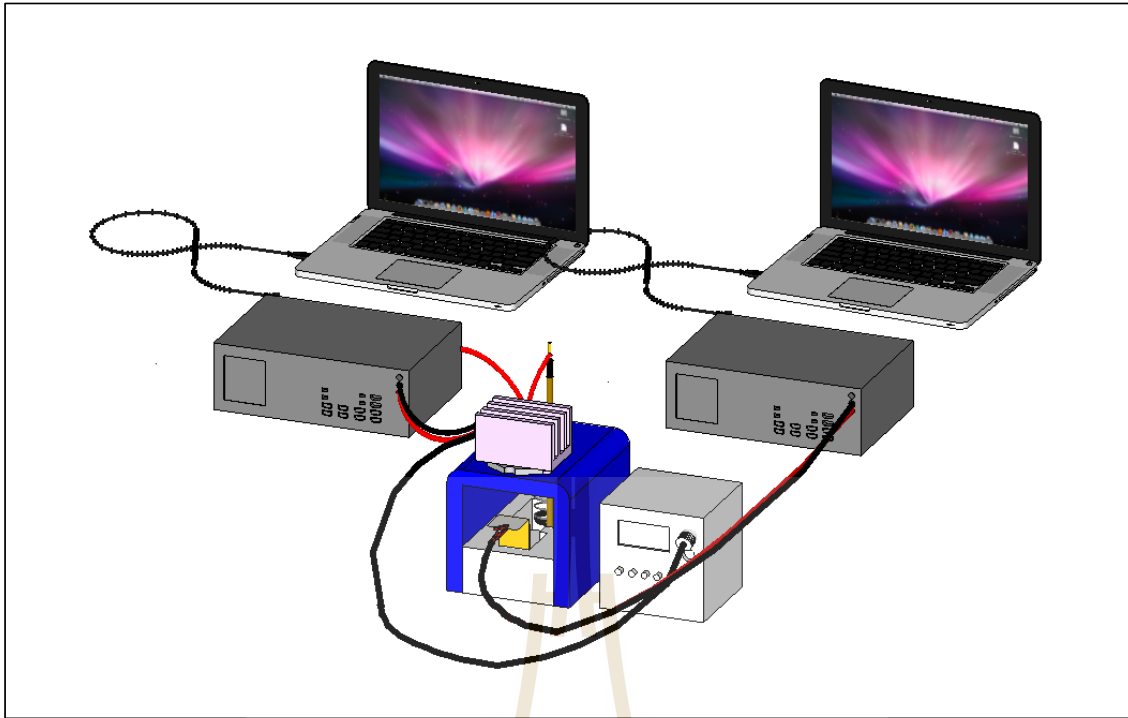
นำกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสมาประยุกต์ใช้ในการหาค่าซีโอดีโดยทำการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการ มีขั้นตอนการศึกษาดังนี้

1) ทดสอบความเสถียรของขั้วคอกออกไซด์โดยการวัดซ้ำของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วคอกออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) โดยใช้ขั้วคอกออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าทั้งสามต่อเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตท (F9, SUT) เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายถูกออกซิไดซ์บนพื้นผิวของขั้วคอกออกไซด์ ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดี (UV LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 5 ซ้ำ

2) การวัดซีโอดีด้วยเครื่องมือมัลติมิเตอร์ (multimeter)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วคอกออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) โดยใช้ขั้วคอกออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ต่อเข้ากับเครื่องมือมัลติมิเตอร์เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายถูกออกซิไดซ์บนพื้นผิวขั้วคอกออกไซด์ ทำการวัดซีโอดีโดยไม่รบกวนกระทั่งสารอินทรีย์ถูกออกไซด์จนหมดหรือการตอบสนองด้วยกระแสของการวัดน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่ต้องลดลงจนบรรจบกับการตอบสนองด้วยกระแสของการวัดน้ำตัวอย่างที่ไม่มีสารอินทรีย์ (Blank) ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดี (UV LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ลักษณะการทดลองดังรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 ลักษณะการทดลองการวัดซีโอดีโดยใช้เซลล์ไฟฟ้า 3 ขั้วต่อเข้ากับเครื่องมัลติมิเตอร์

2.1) ทดลองเบื้องต้นในการวัดซีโอดีด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์

ทำการทดลองเบื้องต้นในการวัดซีโอดีด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ โดยทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคตะไลซิส (COD_{PEC}) ของสารมาตรฐานซีโอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้นต่างกัน คือที่ 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จำยความต่างศักย์ที่ต่างกัน คือ 0.1 และ 0.2 โวลต์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสับเตอริงที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที และ 240 นาที สภาวะการทดลองดังตารางที่ 3.15

ตารางที่ 3.15 สภาวะการทดลองการวัดซีโอดีในเบื้องต้นโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลาสปัตเตอริง (นาทีก)	สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ระยะเวลาในการวัดซีโอดี (นาทีก)	
60	0.1	0.1	3	10	5	
		0.2		50		
0.1				10		
		0.2		50		
120				0.1		0.1
		0.2				50
240	0.1	0.1	3	10	5	
				0.2		50
		0.1				10
				0.2		50

หมายเหตุ ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟาร่วม

2.2) เปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟาร่วมต่างชนิดกัน

ทำการเปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟาร่วม (Counter electrode) ต่างชนิดกัน ได้แก่ แกรไฟต์ (graphite) และแพลทินัม (Pt) ใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอริงเป็นเวลา 120 นาที พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำโดยการวัดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ทำการเป็นจำนวน 5 ซ้ำ เพื่อตรวจสอบดูว่าขั้วไฟฟาร่วมชนิดใดจะเป็นผู้ช่วยที่ดีในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ดีกว่า โดยมีสภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.16

ตารางที่ 3.16 สภาวะการทดลองการใช้ขั้วไฟฟาร่วมต่างชนิด

ชนิดของขั้วไฟฟาร่วม	สารอิเล็กโทรไลต์ (โมลาร์)	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ระยะเวลาในการวัด (นาทีก)
แกรไฟต์	0.1	0.2	3	5
แพลทินัม				

3) ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วค้ออกไซด์ที่สปีดเตอริง 120 นาทีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1) ทำการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดี

ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของสารมาตรฐานซีโอดีที่ความเข้มข้นที่ต่าง ๆ กัน คือ ซีโอดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) ที่ความเข้มข้น 0- 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ความเข้มข้นของซีโอดี กลูโคสจะถูกผสมเข้ากับสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 โมลาร์ ใช้น้ำตัวอย่าง ปริมาณ 3 มิลลิลิตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.2 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ชุด ชุดที่ 1 ทำการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง ชุดที่ 2 วัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวสำหรับการวิเคราะห์แต่ละชุด เป็นการตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำ เทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD_{Theory}) สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.17

ตารางที่ 3.17 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดีความเข้มข้นต่าง ๆ

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 ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

3.2) ทำการวัดซ้ำที่ความเข้มข้นของซีโอดีเดียวกัน

นำขั้วค้ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บนโพลีไธมาด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร มาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส COD_{PEC} ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน

4 ชั่วโมง (n=4) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดี เป็นเวลา 5 นาที เพื่อเป็นการตรวจสอบความเสถียรของวิธีการ เทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD_{Theory})

3.3) ศึกษาผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอร์เป็นเวลา 120 นาที บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร มาทำการวัดซีโอดีของกลูโคสความเข้มข้นตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร และซีโอดีของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต (KHP) ที่ความเข้มข้น 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิตร ทุก ๆ ความเข้มข้นทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 3 ชั่วโมง (n=3) เพื่อศึกษาผลของจำนวนรอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อการวัดซีโอดีในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส สภาวะการทดลองเป็นดังตารางที่ 3.18

ตารางที่ 3.18 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีของสารซีโอดีทางทฤษฎีต่างชนิดกัน

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

หมายเหตุ ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

4) ศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ

ศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ โดยการแปรผันความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ จนถึง 1.0 โวลต์ ให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ในการวัดสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ สลับกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ที่มีสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต (KHP) ที่มีความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อตรวจสอบดูว่าการจ่ายความต่างศักย์ใดเหมาะสมสำหรับการวัดซีโอดี สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.19

ตารางที่ 3.19 สภาวะการศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ

สารละลาย	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณ น้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ระยะเวลา ในการวัด (นาที่)
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.1	3	5
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.2		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.3		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.4		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.5		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.6		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.7		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.8		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.9		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	1.0		
KHP 50 มิลลิกรัมต่อลิตร			

หมายเหตุ ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

5) การเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัดซีโอดี

ทำการศึกษาผลของการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัดซีโอดี โดยทำการวัดการตอบสนองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ที่มีสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือกลูโคสที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงยูวีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.2 และ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสัปดาห์เป็นเวลา 120 นาที ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร โดยที่ทำการเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ ๆ ละ 3 นาที โดยที่ไม่มีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัด เพื่อตรวจสอบว่าการเปลี่ยนที่ของตำแหน่งการใช้ปากคีบที่ขั้วไฟฟ้าหรือการขยับตำแหน่งการวางขั้วไฟฟ้าเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการวัดซีโอดี สภาวะการทดลองดังตารางที่ 3.20

ตารางที่ 3.20 สภาวะการทดลองเพื่อตรวจสอบปัจจัยการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัดซีไอดี

สารละลาย	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ระยะเวลาในการวัด (นาทีก)
Na ₂ SO ₄ 0.1 โมลาร์	0.2	2.0	3
		2.5	
		3.0	
		3.5	
		4.0	
		4.5	
		5.0	
กลูโคส 0 มิลลิกรัมต่อลิตร	0.2	2.0	
กลูโคส 5 มิลลิกรัมต่อลิตร		2.5	
กลูโคส 10 มิลลิกรัมต่อลิตร		3.0	
กลูโคส 20 มิลลิกรัมต่อลิตร		3.5	
กลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร		4.0	
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร		4.5	
กลูโคส 150 มิลลิกรัมต่อลิตร		5.0	
กลูโคส 200 มิลลิกรัมต่อลิตร		5.5	
กลูโคส 0 มิลลิกรัมต่อลิตร		0.5	
กลูโคส 5 มิลลิกรัมต่อลิตร	2.5		
กลูโคส 10 มิลลิกรัมต่อลิตร	3.0		
กลูโคส 20 มิลลิกรัมต่อลิตร	3.5		
กลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร	4.0		
กลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร	4.5		
กลูโคส 150 มิลลิกรัมต่อลิตร	5.0		
กลูโคส 200 มิลลิกรัมต่อลิตร	5.5		

6) ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วออกไซด์ที่สัปดาห์ 480 นาทีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

6.1) ทำการแปรผันความเข้มข้นของซีไอดี

นำตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสัปดาห์เป็นเวลา 480 นาที ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร บนแคปตอนเทปที่เคลือบด้วยทองแดง มาทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของสารมาตรฐานซีไอดีที่มีความเข้มข้นที่ต่าง ๆ กัน คือซีไอดีของสารละลาย KHP ความเข้มข้นซีไอดีตั้งแต่

0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทุกความเข้มข้นของซีโอดีที่ใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมในการวัด) ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาณน้ำ 3 มิลลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดี 1 นาที จ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.21

ตารางที่ 3.21 สภาวะการทดลองหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ซีโอดีความเข้มข้นต่าง ๆ

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

หมายเหตุ ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม

6.2) ทำการวัดซ้ำที่ความเข้มข้นของซีโอดีเดียวกัน

นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำกราส่งเคราะห์ด้วยวิธีการสเปกโตรสโกปีเป็นเวลา 120 นาที บนโพลีไอมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร มาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส COD_{PEC} ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 5 ซ้ำ (n=5) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน จ่ายความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดี เป็นเวลา 1 นาที เพื่อเป็นการตรวจสอบความเสถียรของวิธีการ เทียบกับค่าซีโอดีตามทฤษฎี (COD_{Theory})

7) ตรวจสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

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

บทที่ 4

ผลการวิจัย

กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส คือการประยุกต์กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสร่วมกับเซลล์ไฟฟ้า 3 ชั้น โดยจะต้องมีการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพลังงานแสง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน ในที่สุดจะเกิดเป็นเรดิคอล ที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ (1) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส และ (2) การทดลองการค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนโดเซชันแบบพัลส์ แล้วจะนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะเบื้องต้น เพื่อหาสภาวะการสังเคราะห์ที่ดีที่สุด แล้วนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองการค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

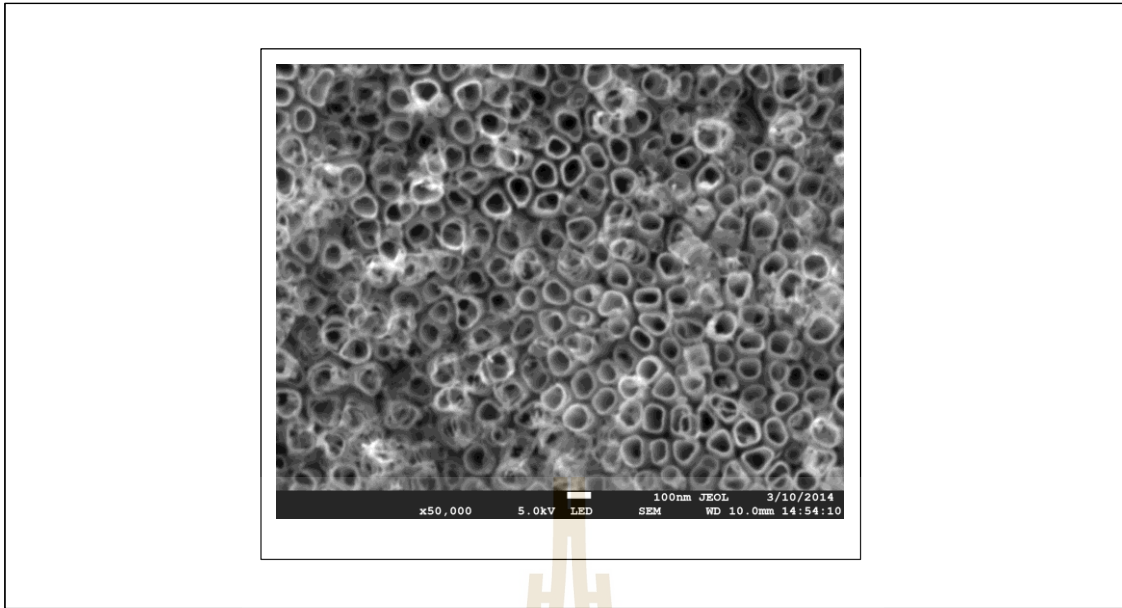
4.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

4.1.1 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนโดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

การทดลองเบื้องต้นของการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนโดซ์ เริ่มต้นด้วยการใช้แผ่นไทเทเนียมขนาด 4 ตารางเซนติเมตร (กว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 4 เซนติเมตร) นำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก 3 ขั้นตอน ด้วยอะซิโตน ทู-โพรพานอล และน้ำปราศจากไอออน ขั้นตอนละ 5 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ก่อนจะนำไปใช้ในกระบวนการแอนโนโดเซชัน

กระบวนการแอนโนโดเซชันนั้น ใช้แผ่นไทเทเนียมที่เตรียมได้จากข้างต้นมาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า กลุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.30 โมลาร์ ของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ผสมด้วยกลีเซอรอลและน้ำในอัตราส่วน 60 : 40 จ่ายความต่างศักย์ 20 โวลต์ (แบบต่อเนื่อง) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) พบว่าลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นรูปท่อนขนาดนาโนเมตร แสดงดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย FESEM กำลังขยาย 50,000 เท่าของแผ่น TiO_2 ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์(แบบต่อเนื่อง) เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

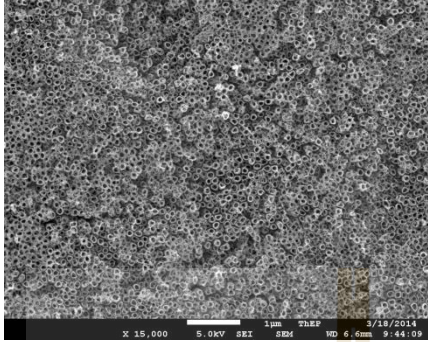
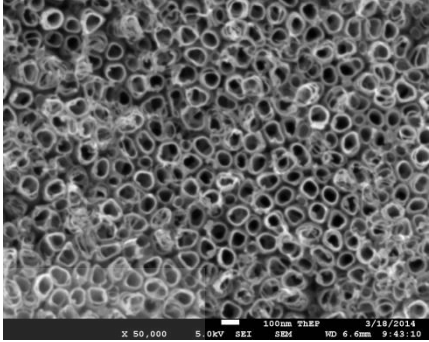
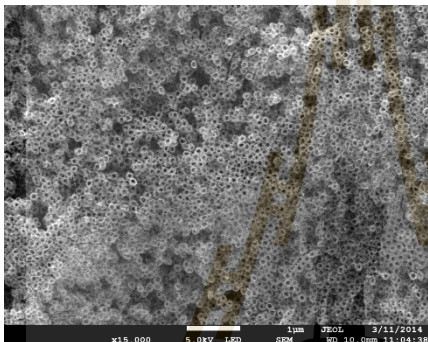
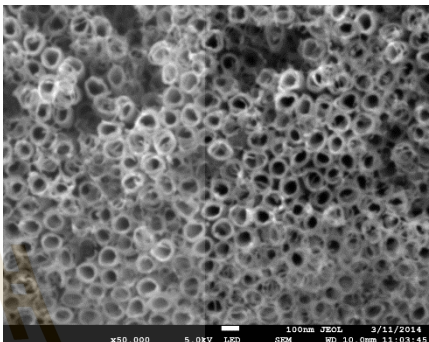
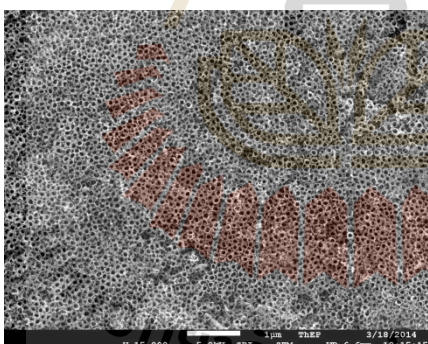
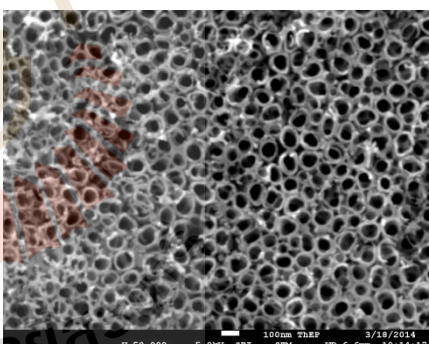
ขั้นแรกได้ทำการทดลองโดยแปรเปลี่ยนความต่างศักย์ด้านสูงและต่ำ เพื่อหาสภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งยังคงใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.30 โมลาร์ ของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ผสมด้วยกลีเซอรอลและน้ำในอัตราส่วน 60 : 40 แผ่นไทเทเนียมขนาด 4 ตารางเซนติเมตร (กว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 4 เซนติเมตร) รวมถึงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง ดังเดิม ซึ่งสามารถเปรียบเทียบได้ทั้งหมด 4 สภาวะ ดังตารางที่ 4.1 และผลการทดลองการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) แสดงดังตารางที่ 4.2 – 4.4

ตารางที่ 4.1 สภาวะการทดลองที่จะเปรียบเทียบลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM)

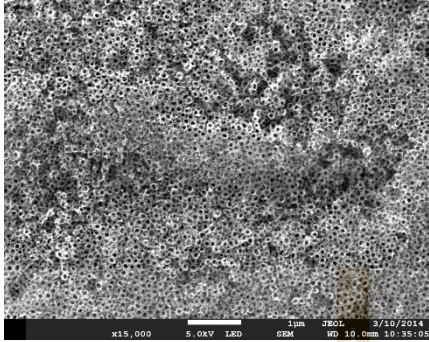
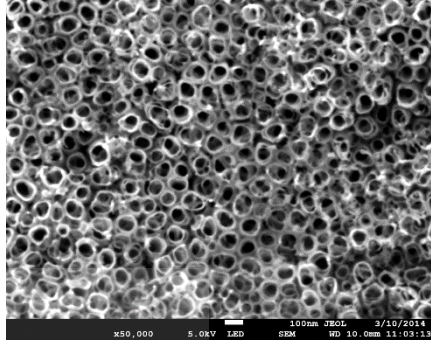
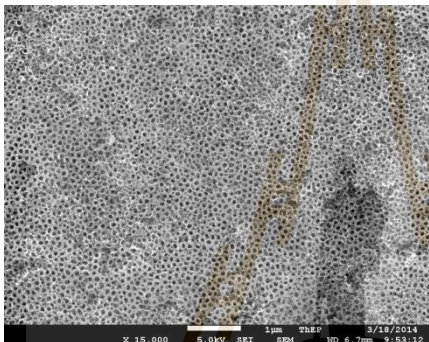
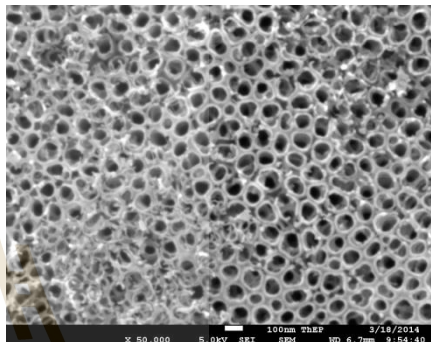
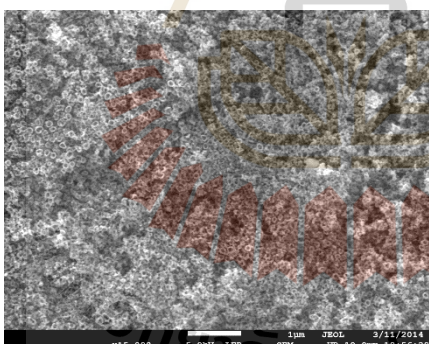
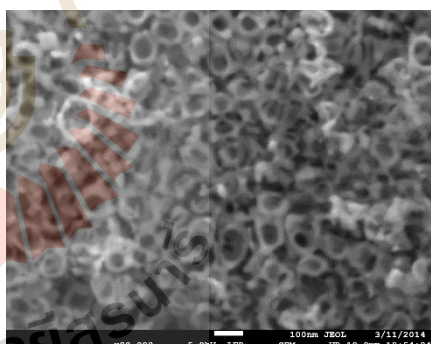
ลำดับ	Lable	สภาวะการสังเคราะห์
สภาวะการทดลองที่ 1	A ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที
	A ₂	20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที
	A ₃	20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที
สภาวะการทดลองที่ 2	B ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที
	B ₂	20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที
	B ₃	20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที
สภาวะการทดลองที่ 3	C ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที
	C ₂	20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที
	C ₃	20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที
สภาวะการทดลองที่ 4	D ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที
	D ₂	20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที
	D ₃	20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที

จากตารางที่ 4.1 ข้อแตกต่างที่ใช้ในการเปรียบเทียบของแต่ละสภาวะการทดลองคือ ความถี่ของระยะเวลาที่ใช้ในพัลส์ด้านสูง (20 โวลต์ 10 นาที 5 นาที และ 1 นาที) โดยสิ่งที่เหมาะสมคือศักย์ไฟฟ้าและระยะเวลาที่ใช้ในพัลส์ด้านต่ำ

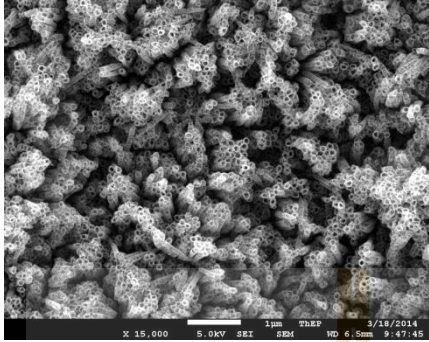
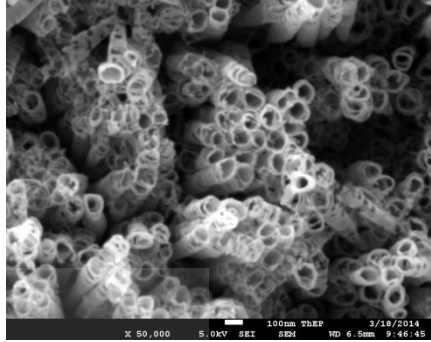
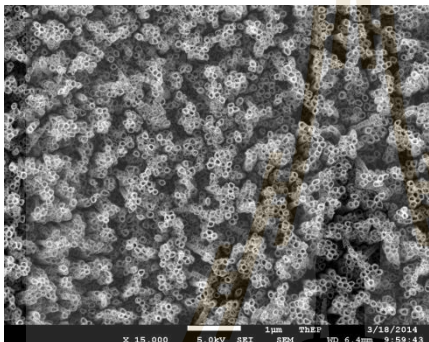
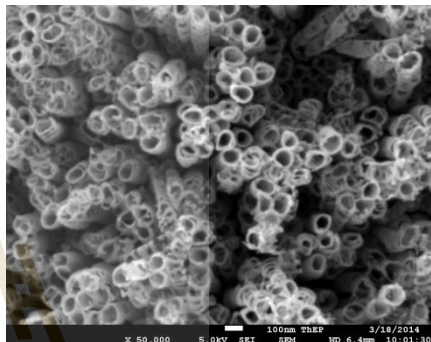
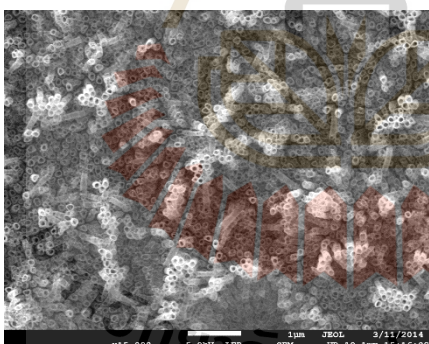
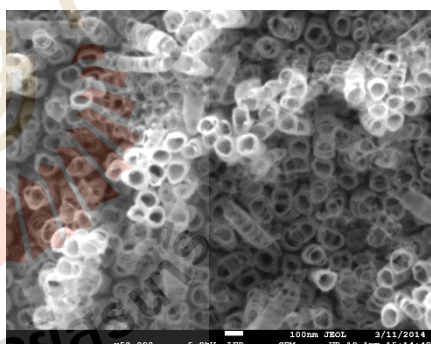
ตารางที่ 4.2 ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ
แอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 1

Lable	กำลังขยายเครื่อง FESEM	
	15,000 เท่า	50,000 เท่า
A ₁ 20 V 10 min / 0 V 5 sec 3 hr		
A ₂ 20 V 5 min / 0 V 5 sec 3 hr		
A ₃ 20 V 1 min / 0 V 5 sec 3 hr		

ตารางที่ 4.3 ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ
แอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 2

Lable	กำลังขยายเครื่อง FESEM	
	15,000 เท่า	50,000 เท่า
B ₁ 20 V 10 min / 0 V 20 sec 3 hr		
B ₂ 20 V 5 min / 0 V 20 sec 3 hr		
B ₃ 20 V 1 min / 0 V 20 sec 3 hr		

ตารางที่ 4.4 ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ
แอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 3

Lable	กำลังขยายเครื่อง FESEM	
	15,000 เท่า	50,000 เท่า
<p>C₁ 20 V 10 min / -5 V 5 sec 3 hr</p>		
<p>C₂ 20 V 10 min / -5 V 5 sec 3 hr</p>		
<p>C₃ 20 V 10 min / -5 V 5 sec 3 hr</p>		

ตารางที่ 4.5 ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ
แอนโนไดเซชันแบบพัลส์ของสภาวะการทดลองที่ 4

Lable	กำลังขยายเครื่อง FESEM	
	15,000 เท่า	50,000 เท่า
D ₁ 20 V 10 min / -5 V 20 sec 3 hr		
D ₂ 20 V 10 min / -5 V 20 sec 3 hr		
D ₃ 20 V 10 min / -5 V 20 sec 3 hr		

จากตารางที่ 4.2 เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง FESEM ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า และ 50,000 เท่า พบว่าทุกสภาวะลักษณะของออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นรูปท่อ

- สภาวะ A₁ ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ความสูงของท่อไม่แตกต่างกันมาก และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ลักษณะออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างเป็นของท่อที่ชัดเจน ผนังท่อแยกออกจากกัน และส่วนมากจะเกิดออกไซด์ของท่อที่ซ้อนทับกันอยู่

- สภาวะ A₂ ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า พบว่าความสูงของท่อแตกต่างกันอย่างชัดเจน และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ลักษณะออกไซด์มีขนาดท่อที่แตกต่างกันหลายขนาดเกิดท่อออกไซด์ที่ซ้อนทับกัน และผนังท่อส่วนใหญ่เชื่อมติดกัน

- สภาวะ A_3 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ออกไซด์รูปท่อที่เกิดขึ้น ส่วนใหญ่มีความสูงสม่ำเสมอ และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ท่อที่มีผนังเชื่อมติดกัน มีทั้งผนังท่อที่ชัดเจน และผนังที่ขาดไม่เป็นท่อ และบางส่วนมีแผ่นออกไซด์เกิดขึ้นทับกันอยู่อย่างชัดเจน

จากตารางที่ 4.3 เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง FESEM ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า และ 50,000 เท่า มีทั้งสภาวะที่เป็นออกไซด์รูปท่อและไม่เป็นรูปท่อ ดังนี้

- สภาวะ B_1 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ความสูงของออกไซด์รูปท่อ มีทั้งส่วนที่สม่ำเสมอ และส่วนที่แตกต่างกันอยู่อย่างชัดเจน ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ลักษณะออกไซด์เป็นรูปท่อที่ค่อนข้างชัดเจน ท่อมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน และมีออกไซด์ที่ซ้อนทับเพียงเล็กน้อย

- สภาวะ B_2 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ความสูงของออกไซด์ที่เกิดขึ้น มีความสม่ำเสมอมาก แต่ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า พบว่าท่อมีผนังที่เชื่อมติดกัน และบางส่วนของผนังท่อขาด รวมถึงมีออกไซด์เกิดขึ้นทับกันอยู่

- สภาวะ B_3 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ลักษณะออกไซด์ที่ได้เป็นรูพรุนขนาดเล็ก ที่เกิดขึ้นทับกันอยู่เป็นจำนวนมาก และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นรูพรุนที่มีลักษณะเป็นรูปท่อ แต่เป็นท่อที่ยังไม่สมบูรณ์ ผนังท่อบางส่วนเชื่อมติดกัน และส่วนใหญ่ผนังขาดไม่เป็นรูปท่อ

จากตารางที่ 4.4 เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง FESEM ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า และ 50,000 เท่า แสดงลักษณะออกไซด์ที่เกิดขึ้นดังนี้

- สภาวะ C_1 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ท่อที่เกิดขึ้นมีความสูงต่ำที่แตกต่างกันอยู่ชัดเจน เกาะกันเป็นกลุ่ม และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ท่อนั้นลู่เข้าหากัน เกาะกันกลุ่ม ๆ แต่มีผนังท่อที่ชัดเจน

- สภาวะ C_2 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ท่อที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นที่สม่ำเสมอ แต่ความสูงของนั้นยังไม่เท่ากัน และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ท่อนั้นลู่เข้ากันน้อยลงเมื่อเทียบกับสภาวะ C_1 แต่ผนังท่อส่วนใหญ่ขาด และมีขนาดท่อที่แตกต่างกันหลายขนาด

- สภาวะ C_3 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ท่อที่เกิดขึ้นแยกชั้นความสูงต่ำออกจากกันอยู่ชัดเจน ท่อที่สูงขึ้นมากกว่าชั้นแรก จะลู่เข้าหากัน เกาะกันเป็นกลุ่ม และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ท่อชั้นแรกบางส่วนมีลักษณะเป็นรูปท่อที่ชัดเจน บางส่วนยังเป็นท่อที่ไม่สมบูรณ์ ผนังของท่อแยกออกจากกัน เช่นเดียวกับท่อที่สูงขึ้นมา

จากตารางที่ 4.5 เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง FESEM ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า และ 50,000 เท่า แสดงลักษณะที่เป็นออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นรูปท่อ ดังนี้

- สภาวะ D_1 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ท่อที่เกิดขึ้นมีความสูงที่ไม่เท่ากัน แต่ไม่แตกต่างกันมากเกินไป ความหนาแน่นที่เกิดขึ้นสม่ำเสมอ กลุ่ม และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ลักษณะท่อมีผนังที่ชัดเจน ไม่เชื่อมติดกัน แต่บางส่วนก็มีผนังท่อที่ขาดเกิดขึ้นเช่นกัน

- สภาวะ D_2 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ท่อนั้นมีการกระจายตัว และความสูงต่ำที่สม่ำเสมอ ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ท่อที่เกิดขึ้นมีขนาดที่แตกต่างกัน แต่ไม่มีการเชื่อมติดกันของผนังท่อเลย

- สภาวะ D₃ ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า ลักษณะออกไซด์ที่เกิดเป็นรูพรุน เกิดขึ้นทับซ้อนกันเป็นชั้น ๆ และที่กำลังขยาย 40,000 เท่า พบว่ารูพรุนที่เกิดมีลักษณะเป็นรูปท่อ เกิดซ้อนทับกันอยู่ แต่ยังเป็นท่อไม่สมบูรณ์ ผนังท่อขาด และมีขนาดท่อที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบลักษณะไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในแต่ละสภาวะการสังเคราะห์

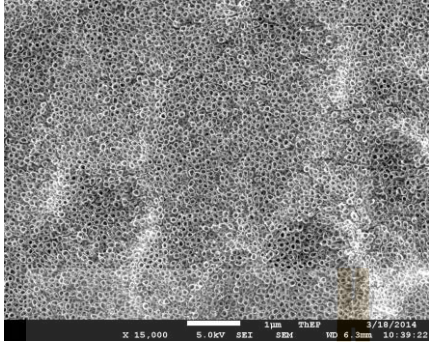
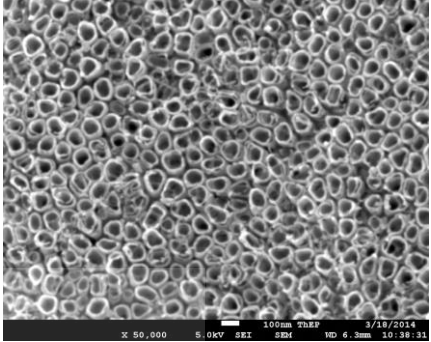
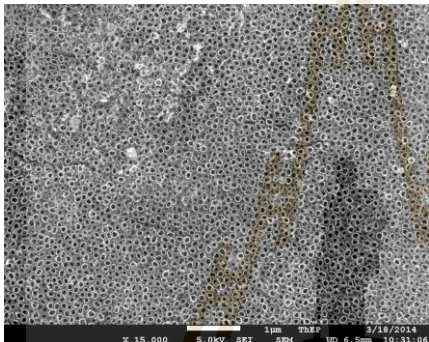
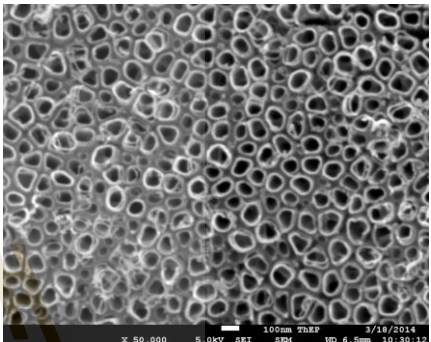
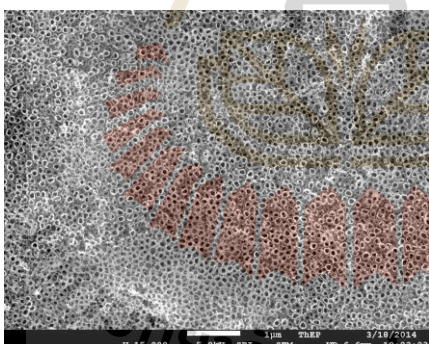
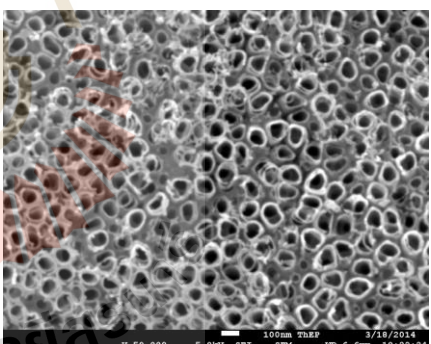
Lable	สภาวะการสังเคราะห์	ลักษณะท่อ	เส้นผ่านศูนย์กลางท่อ
A ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	รูปร่างชัดเจน มีขนาดแตกต่างกัน	35-100 nm
A ₂	20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	ผนังท่อเชื่อมติดกัน เกิดออกไซด์ซ้อนทับกัน	35-100 nm
A ₃	20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	รูปร่างชัดเจน ผนังท่อขาดและเชื่อมติดกัน	35-100 nm
B ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	รูปร่างชัดเจน ท่อมีขนาดใกล้เคียงกัน	40-100 nm
B ₂	20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	ผนังท่อเชื่อมติดกัน เกิดออกไซด์ซ้อนทับกัน	40-100 nm
B ₃	20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	เป็นรูพรุน ไม่เป็นรูปท่อที่ชัดเจน	0
C ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที	ท่อดังต่ำแตกต่างกันชัดเจน ลู่อเข้าหา เกาะกันเป็นกลุ่ม	50-85 nm
C ₂	20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที	ท่อดังต่ำแตกต่างกันชัดเจน ผนังท่อขาด	50-85 nm
C ₃	20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที	ท่อดังต่ำแตกต่างกันชัดเจน ท่อบางส่วนยังไม่สมบูรณ์	50-85 nm
D ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	ท่อดังไม่เท่ากัน ผนังท่อไม่เชื่อมติดกัน	50-150 nm
D ₂	20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	ขนาดท่อแตกต่างกัน	25-150 nm
D ₃	20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	เป็นรูพรุน ไม่เป็นรูปท่อที่ชัดเจน	20-100 nm

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นทั้ง 12 สภาวะการสังเคราะห์นั้น สรุปได้ดังตารางที่ 4.6 พบว่า ไม่มีสภาวะการสังเคราะห์ใดเลยที่เกิดออกไซด์รูปท่อที่สมบูรณ์ ส่วนใหญ่ออกไซด์รูปท่อที่ได้จะมีผนังท่อที่ขาดหรือเชื่อมติดกัน สิ่งเหล่านี้มีความสำคัญในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในกรณีที่พื้นที่ผิวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน หากออกไซด์มีผนังท่อเชื่อมติดกัน พื้นที่ผิว (Surface areas) ในการเกิดปฏิกิริยาก็น้อยกว่าออกไซด์ที่ผนังท่อไม่เชื่อมติดกัน ด้วยเหตุนี้จึงไม่นำสภาวะการสังเคราะห์ที่ผนังท่อเชื่อมติดกันหรือผนังท่อขาดมาเป็นเกณฑ์ในการเลือกสภาวะการสังเคราะห์ที่เหมาะสม ในส่วนของท่อที่มีความสูงต่ำไม่สม่ำเสมอกันคาดว่าอาจเกิดจากการที่ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้งหมด (3 ชั่วโมง) มากเกินไป จึงได้เลือกสภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที (B₁) และสภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที (D₁) มาเป็นตัวแทนในการทดลองต่อไป คือลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมดลง แสดงดังตารางที่ 4.7 และผลการทดลองการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) แสดงดังตารางที่ 4.8

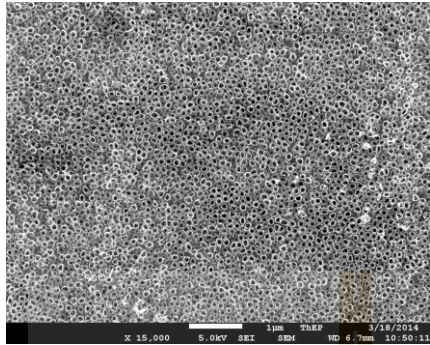
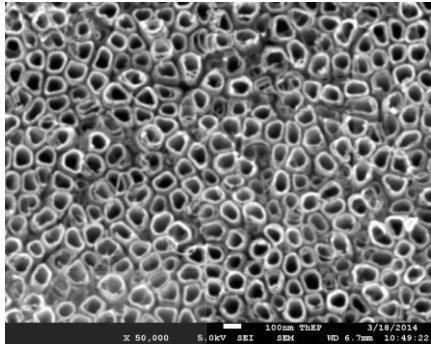
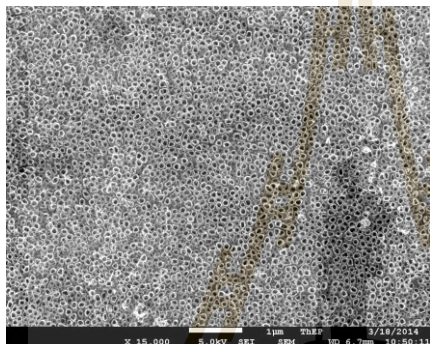
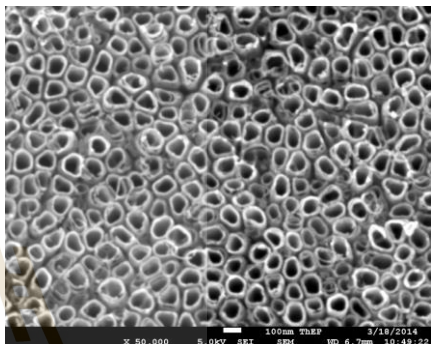
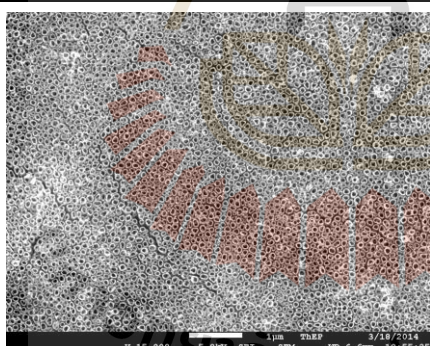
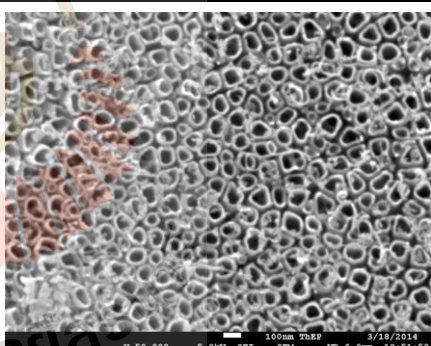
ตารางที่ 4.7 สภาวะการทดลองลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด

Lable		สารละลายนำไฟฟ้า	สภาวะการสังเคราะห์	ระยะเวลาทั้งหมด
E ₁	จาก B ₁	0.30 M NH ₄ F , Glycerol:H ₂ O (60 : 40)	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	0.5 ชั่วโมง
E ₂			20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	1.0 ชั่วโมง
E ₃			20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	1.5 ชั่วโมง
F ₁	จาก D ₁		20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	0.5 ชั่วโมง
F ₂			20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	1.0 ชั่วโมง
F ₂			20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	1.5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการทดลองลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด

Lable	กำลังขยายเครื่อง FESEM	
	15,000 เท่า	50,000 เท่า
E ₁ 20 V 10 min / 0 V 20 sec 0.5 hr		
E ₂ 20 V 10 min / 0 V 20 sec 1.0 hr		
E ₃ 20 V 10 min / 0 V 20 sec 1.5 hr		

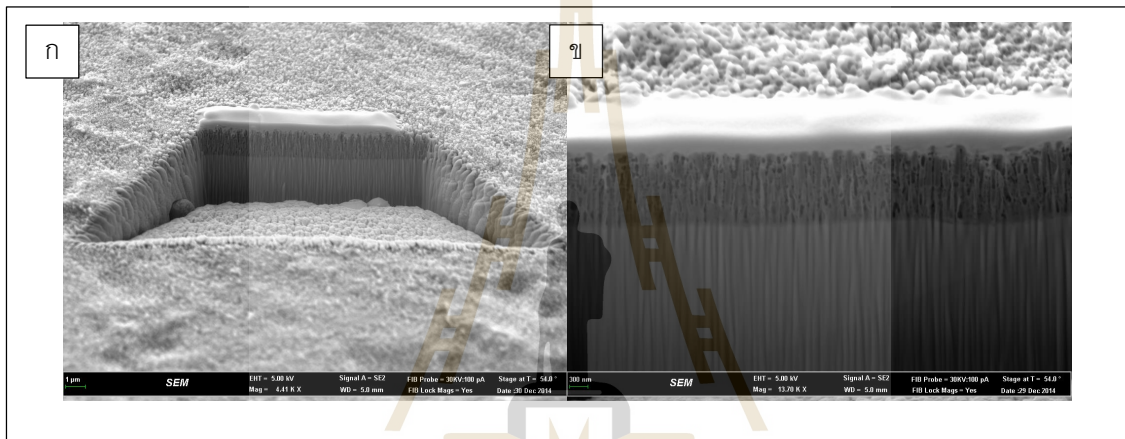
ตารางที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการทดลองลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด (ต่อ)

Lable	กำลังขยายเครื่อง FESEM	
	15,000 เท่า	50,000 เท่า
F ₁ 20 V 10 min / -5 V 20 sec 0.5 hr		
F ₂ 20 V 10 min / -5 V 20 sec 1.0 hr		
F ₃ 20 V 10 min / -5 V 20 sec 1.5 hr		

จากตารางที่ 4.8 ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า จะเห็นว่าออกไซด์รูปท่อที่เกิดขึ้นมีความสูงและขนาดท่อที่สม่ำเสมอมากขึ้นเมื่อลดระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมดลงเหลือ 0.5 1 และ 1.5 ชั่วโมง

4.1.1.2 การวิเคราะห์ความหนาของออกไซด์

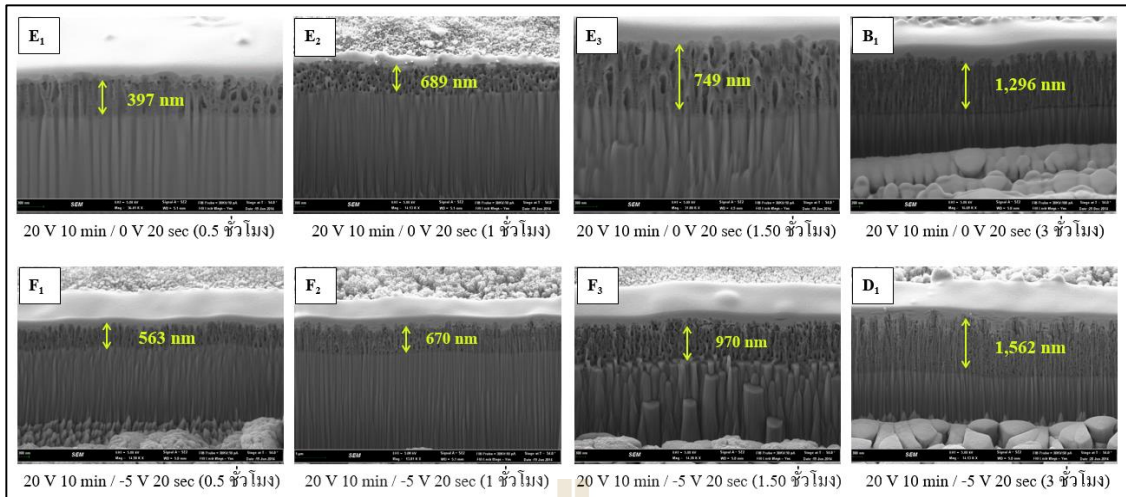
การศึกษาความหนาของชั้นออกไซด์นั้น สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopes (FIB-FESEM) เทคนิค FIB จะทำหน้าที่เจาะผิวตัวอย่างหรือชิ้นงานด้วยลำไอออนโฟกัส เพื่อศึกษาโครงสร้างภายใน การทดลองเบื้องต้นนั้นได้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชันมาทดลองหาความหนาของท่อที่เกิด แสดงดังรูปที่ 4.2 ในการเจาะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำมุมประมาณ 30 องศากับพื้นผิว (รูป 4.2 ก) โดยก่อนเจาะตัวอย่าง จะทำการเคลือบผิวออกไซด์ด้วยการพ่นแพลทินัมก่อน เพื่อป้องกันไม่ให้ความสูงของท่อถูกทำลาย จากรูป 4.2 ข จะเห็นได้ว่ามีชั้นที่เกิดทั้งหมด 3 ชั้น คือ 1. แพลทินัมที่พ่นเคลือบไว้ 2. ชั้นความหนาของออกไซด์รูปท่อของแผ่น TiO_2 ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ และ 3. ชั้นพื้นผิวของไทเทเนียม (Substrate)



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย FIB-FESEM แสดงความหนาชั้นออกไซด์ของแผ่น TiO_2 ที่ผ่านการแอนโนไดซ์

- ก) ลักษณะการเจาะผิวหน้าแผ่นบนแผ่น TiO_2
- ข) ลักษณะของชั้นออกไซด์เมื่อผ่านการเจาะด้วยลำไอออนโฟกัส

จากนั้นได้นำแผ่น TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ มาวิเคราะห์ความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิด โดยการเปรียบเทียบตามระยะเวลาที่ใช้การสังเคราะห์ทั้งหมด คือ 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง ซึ่งสภาวะที่นำมาเปรียบเทียบมีทั้งหมด 2 สภาวะการสังเคราะห์คือ 20 โวลต์ 10 นาที / 0 โวลต์ 20 วินาที และ 20 โวลต์ 10 นาที / -5 โวลต์ 20 วินาที แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย FIB-FESEM แสดงความหนาชั้นออกไซด์ของแผ่น TiO_2 ที่ผ่านการแอโนไดซ์ตามระยะเวลาที่ใช้การสังเคราะห์ทั้งหมด

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อระยะเวลาที่ใช้การสังเคราะห์มากขึ้น ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวเพิ่ม ซึ่งหมายความว่าท่อที่เกิดขึ้นจะยาวมากขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ดีมากขึ้นตามไปด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sun และคณะ ในปี 2011 ซึ่งทดลองแอโนไดซ์ที่ระยะเวลาต่างกันคือ 10 30 60 และ 120 นาที พบว่า ระยะเวลา 120 นาที ทำให้ออกไซด์มีความหนามากที่สุด และงานวิจัยของ Kontosa และคณะ ในปี 2012 มีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยกระบวนการแอโนไดซ์ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 1 2 และ 4 ชั่วโมง พบว่าความหนาของออกไซด์มีขนาด 7 13.8 และ 24.8 ไมโครเมตร ตามลำดับ

4.1.1.3 การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง

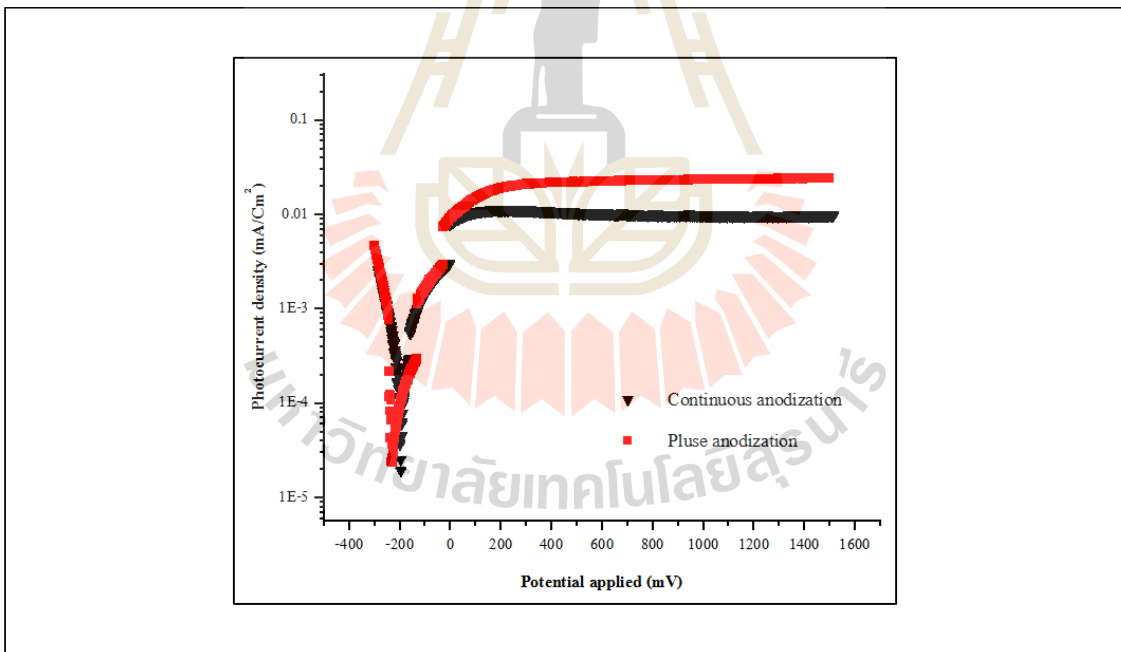
การวิเคราะห์การตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงของของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการฉายแสงผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา (Photocurrent density) วิธีนี้สามารถนำมาใช้เป็นตัวบ่งชี้คุณภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ในอีกทางหนึ่ง (Baeck, Zheng, Elton and Saeki, 2003)

เบื้องต้นได้การวิเคราะห์ได้นำแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการแอโนไดซ์แบบพัลส์และแบบการจ่ายความต่างศักย์คงที่ ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง มาฉายแสง เพื่อวัดความสามารถในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสง โดยทำการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง (Photocurrent density) ที่ความต่างศักย์ 500 มิลลิโวลต์ ซึ่งเป็นช่วงที่กระแสไฟฟ้าเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล แสดงดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.9 ค่า Photocurrent density ของแผ่น TiO₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์และแบบการจ่ายความต่างศักย์คงที่ ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง

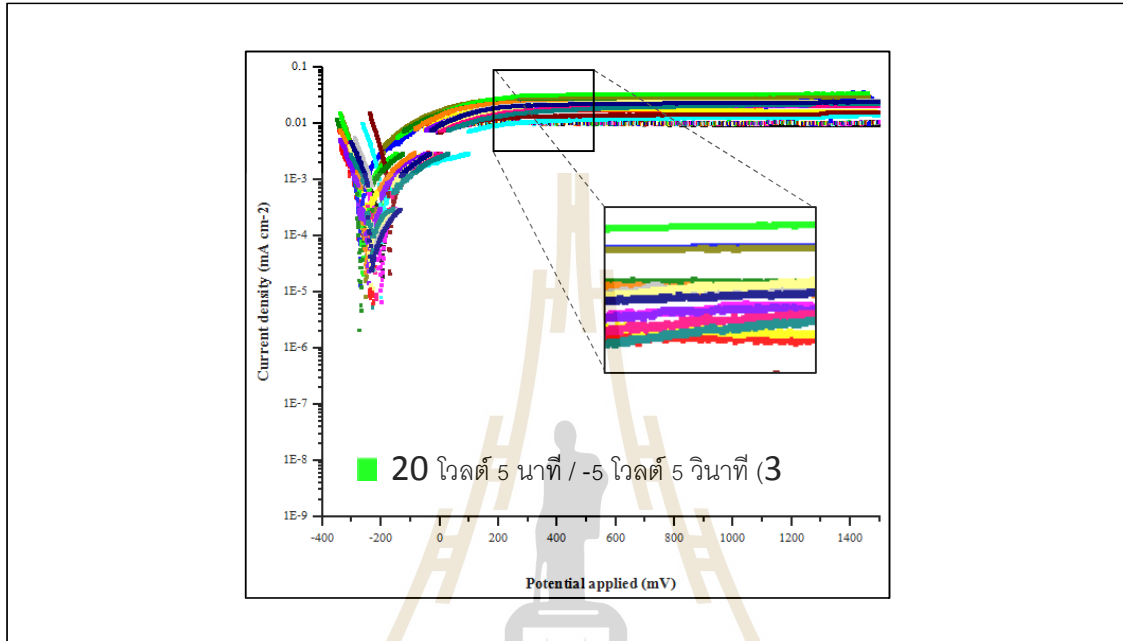
สภาวะการสังเคราะห์	Photocurrent density @ 500 mV (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
การแอนโนไดซ์แบบพัลส์ (20 V 10 min / 0 V 20 sec , 3 hr)	0.0182
การแอนโนไดซ์จ่ายความต่างศักย์คงที่ (20 โวลต์ , 3 hr)	0.0106

พบว่าที่สภาวะการทดลองแอนโนไดซ์แบบพัลส์ มีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง (Photocurrent density) มากกว่าการแอนโนไดซ์แบบจ่ายความต่างศักย์คงที่ คือ 0.0182 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 0.0106 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (ref 09 -11) พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อนด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ ให้ค่า Photocurrent density มากกว่าการแอนโนไดเซชันที่จ่ายความต่างศักย์แบบคงที่



รูปที่ 4.4 กราฟ Photocurrent density ของแผ่น TiO₂ ที่ผ่านการแอนโนไดซ์แบบพัลส์และแบบการจ่ายความต่างศักย์คงที่ ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง

จากนั้นได้นำไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโนไซด์เซชันแบบพัลส์ทั้งหมดมาเปรียบเทียบความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง (Photocurrent density) ที่ความต่างศักย์ 500 มิลลิโวลต์ จากตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.5 พบว่า สภาวะที่ให้ Photocurrent density มากที่สุด คือ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0337 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

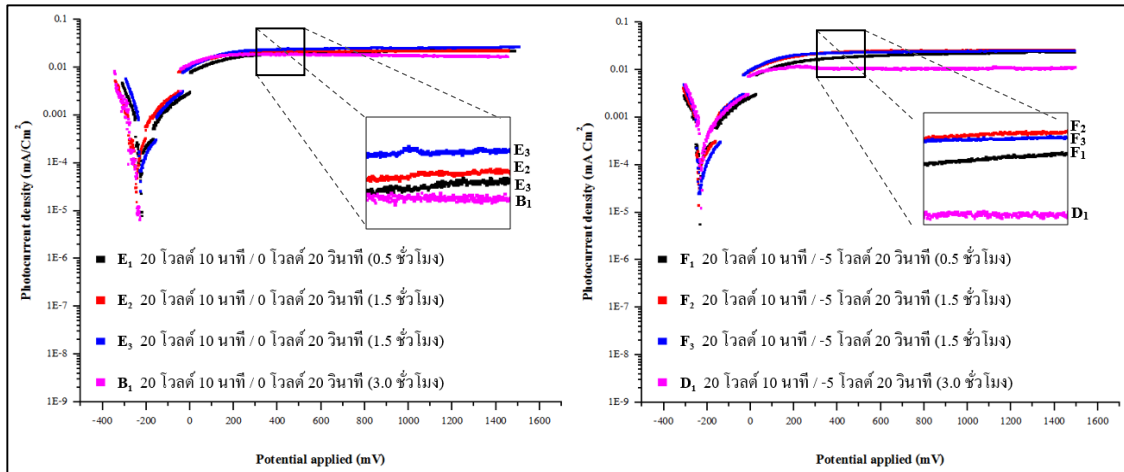


รูปที่ 4.5 กราฟ Photocurrent density ของแผ่น TiO₂ ที่ผ่านการแอนโนไซด์เซชันแบบพัลส์ทั้งหมด

ตารางที่ 4.10 ค่า Photocurrent density ของแผ่น TiO_2 ที่ผ่านการแอนโดซ์แบบพัลส์

สภาวะการสังเคราะห์		ระยะเวลาทั้งหมด	Photocurrent density @ 500 mV (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
A ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	3 ชั่วโมง	0.0301
A ₂	20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที		0.0298
A ₃	20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที		0.0248
B ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที		0.0182
B ₂	20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที		0.0208
B ₃	20 โวลต์ 1 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที		0.0145
C ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที		0.0121
C ₂	20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที		0.0337
C ₃	20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 5 วินาที		0.0234
D ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที		0.0106
D ₂	20 โวลต์ 5 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที		0.0188
D ₃	20 โวลต์ 1 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที		0.0145
E ₁	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที		0.5 ชั่วโมง
E ₂	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	1.0 ชั่วโมง	0.0209
E ₃	20 โวลต์ 10 นาที/0 โวลต์ 20 วินาที	1.5 ชั่วโมง	0.0236
F ₁	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	0.5 ชั่วโมง	0.0185
F ₂	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	1.0 ชั่วโมง	0.0241
F ₂	20 โวลต์ 10 นาที/-5 โวลต์ 20 วินาที	1.5 ชั่วโมง	0.0227

นอกจากนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง (Photocurrent density) ที่ความต่างศักย์ 500 มิลลิโวลต์ ในด้านของระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด โดยแบ่งเป็น 2 สภาวะการสังเคราะห์คือ 20 โวลต์ 10 นาที / 0 โวลต์ 20 วินาที และ 20 โวลต์ 10 นาที / -5 โวลต์ 20 วินาที ทั้ง 2 สภาวะการทดลองนั้นใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมดที่ 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 กราฟ Photocurrent density ของแผ่น TiO_2 ที่ผ่านการแอนโดซ์แบบพัลส์ โดยเปรียบเทียบระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบ Photocurrent density ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด คือ 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง ของสภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 10 นาที / 0 โวลต์ 20 วินาที (E_1 E_2 E_3 และ B_1) พบว่า Photocurrent density สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 0.0236 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง ที่สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 10 นาที / -5 โวลต์ 20 วินาที (F_1 F_2 F_3 และ D_1) นั้น Photocurrent density ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.0 และ 1.5 ชั่วโมง ให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน คือ 0.0241 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 0.0227 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และที่เหมือนกันทั้งสองสภาวะการทดลองคือ ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมดที่ 3 ชั่วโมง ให้ Photocurrent density ที่ต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (ref 12) ที่กล่าวว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น จะทำให้เกิดท่อที่ยาวมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งท่อที่ยาวเกินไปอาจจะเป็นการปลด Recombination center ทำให้เกิดการกลับมารวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและช่องว่างได้ง่ายขึ้น และออกไซด์รูปท่อที่ยาวเกินไปอาจไปบดบังแสง ทำให้บางส่วนไม่ได้รับการฉายแสง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสงลดลง

จากที่กล่าวมาข้างต้นคาดว่าสภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1.5 ชั่วโมง เนื่องจาก

1) จากตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.5 จากสภาวะที่ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง พบว่าสภาวะที่ให้ Photocurrent density มากที่สุด คือ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที

2) เมื่อเปรียบเทียบในด้านของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้งหมด คือ 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง พบว่าที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1.5 ชั่วโมงนั้นให้ Photocurrent density สูงที่สุด

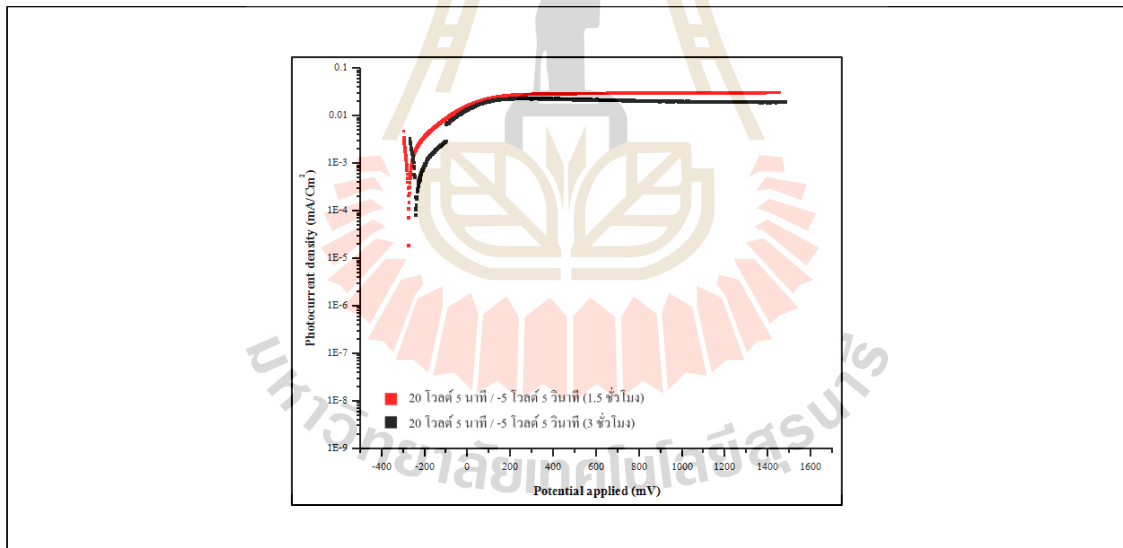
จึงได้ทำการสังเคราะห์ที่สภาวะการทดลอง 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง แสดงผล Photocurrent density ที่ความต่างศักย์

500 มิลลิโวลต์ ดังตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.7 ซึ่งพบว่าที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1.5 ชั่วโมง ให้ Photocurrent density ที่สูงกว่าระยะเวลาการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมง คือ 0.0410 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ 0.0337 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.11 ค่า Photocurrent density ที่สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ 3 ชั่วโมง

สภาวะการสังเคราะห์	ระยะเวลาทั้งหมด	Photocurrent density @ 500 mV (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
20 โวลต์ 5 นาที/5 โวลต์ 5 วินาที	1.5 ชั่วโมง	0.0394
20 โวลต์ 5 นาที/0 โวลต์ 5 วินาที	3 ชั่วโมง	0.0337

ดังนั้นจึงได้เลือกสภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่เหมาะสม และนำไปใช้กำหนดในการทดลองต่อไปทุกการทดลอง

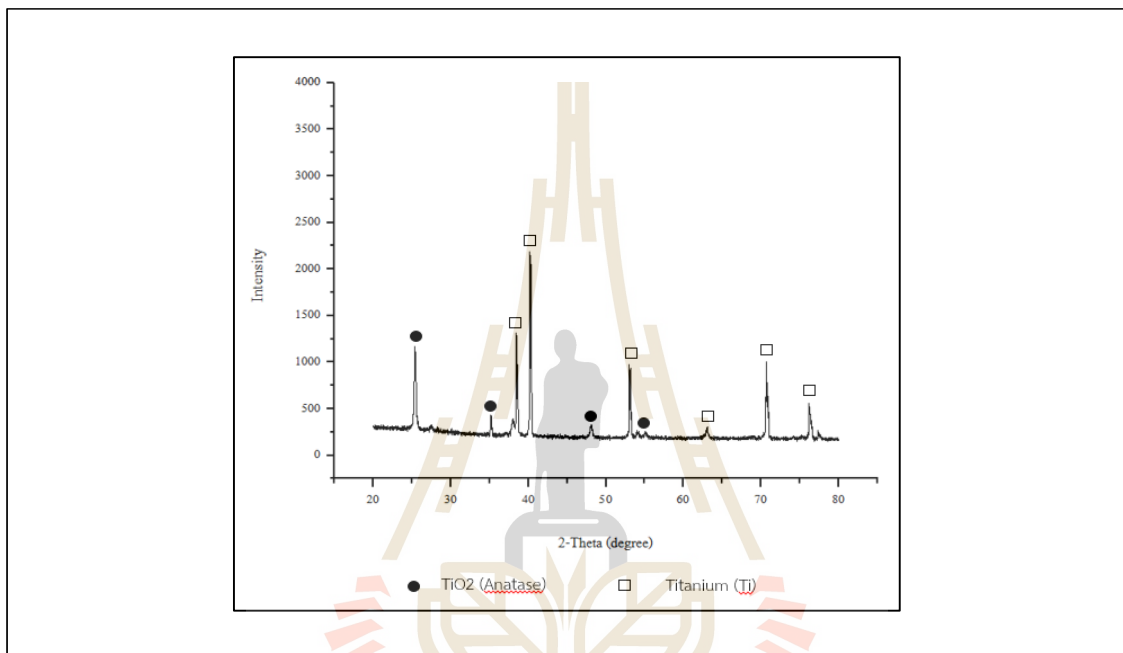


รูปที่ 4.7 กราฟ Photocurrent density ที่สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ 3 ชั่วโมง

4.1.1.4 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของออกไซด์

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของออกไซด์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) ของตัวอย่างที่สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที (1.5 ชั่วโมง) โดยใช้ Cu-K ($\lambda = 1.54060$ อังสตรอม) กวาดมุม 2θ ตั้งแต่ 20 – 80 องศา

ที่อัตราการกราด (scan rate) 0.02 องศาต่อ 0.2 วินาที แสดงผลดังรูปที่ 4.8 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เกิดเป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมที่ตำแหน่ง 35.16° 38.49° 40.00° 53.06° 63.03° และ 70.68° ตามลำดับ (เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 44-1294) และเกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ปรากฏที่ตำแหน่ง 25.15° 37.88° 38.70° 48.12° 53.90° และ 70.44° ตามลำดับ (เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1272) ซึ่งข้อมูลเหล่านี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ (ref 13-19) ที่แสดงให้เห็นว่าออกไซด์ที่เกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสที่มีแผ่นไทเทเนียมเป็นสารตั้งต้น (Substrate)



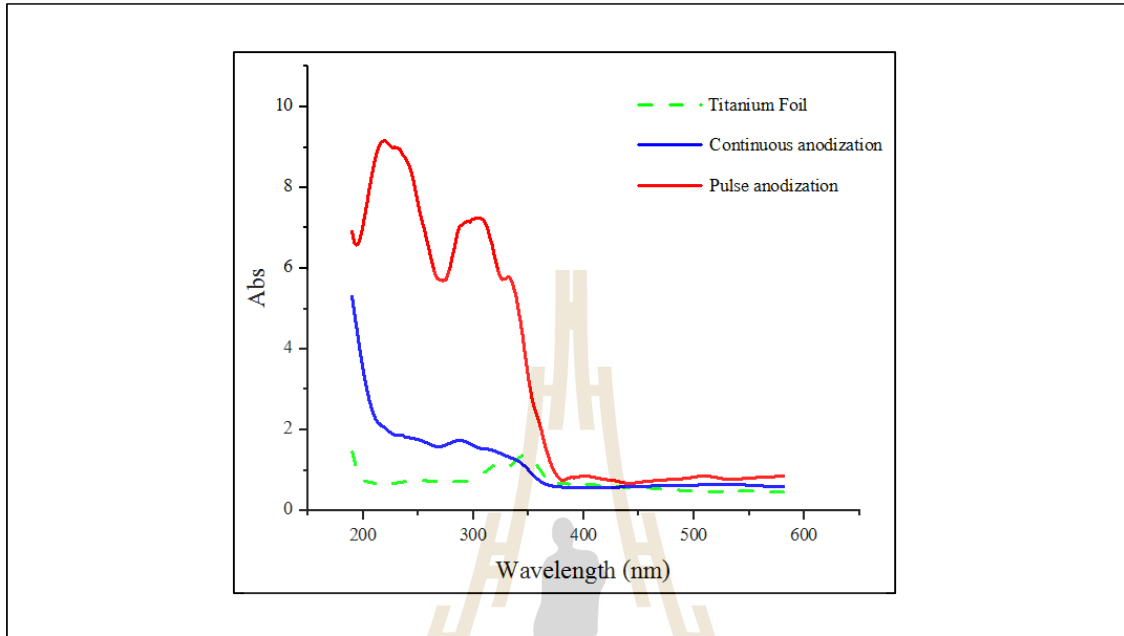
รูปที่ 4.8 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของออกไซด์ที่เกินบนพื้นผิวของแผ่น TiO_2 ด้วยเครื่อง XRD

โดยทั่วไปโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสนิยมใช้ในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง เนื่องจากโครงสร้างแบบอนาเทสจะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างรูไทล์ ด้วยโครงสร้างของอนาเทสที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่สูงกว่ารูไทล์ ทำให้การรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลมีอัตราการเกิดที่ต่ำ นอกจากนี้โครงสร้างแบบอนาเทสสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นจึงสามารถผลิตไฮดรอกซิลเรดิคัลได้มาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษนั้นมีประสิทธิภาพมากกว่า

4.1.1.5 การวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาคุณสมบัติของการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง UV/VIS Spectrophotometer ที่ช่วงความยาวคลื่น 190 – 600 ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยเปรียบเทียบแผ่นไทเทเนียมที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นกับแผ่นไทเทเนียมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ (สภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที / -5 โวลต์ 5 วินาที, 1.5 ชั่วโมง) และแบบจ่ายความต่างศักย์คงที่ แสดงดังรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน

แบบพัลส์ มีการตอบสนองต่อแสงที่มากกว่าการแอนโนไดเซชันที่จ่ายความต่างศักย์คงที่ โดยจะตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 190 – 360 นาโนเมตร หรืออยู่ในช่วงของรังสียูวี ส่วนแผ่นไทเทเนียมที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นนั้นมีการตอบสนองต่อแสงน้อยมาก หรือแทบจะไม่มีการตอบสนองต่อแสงเลย



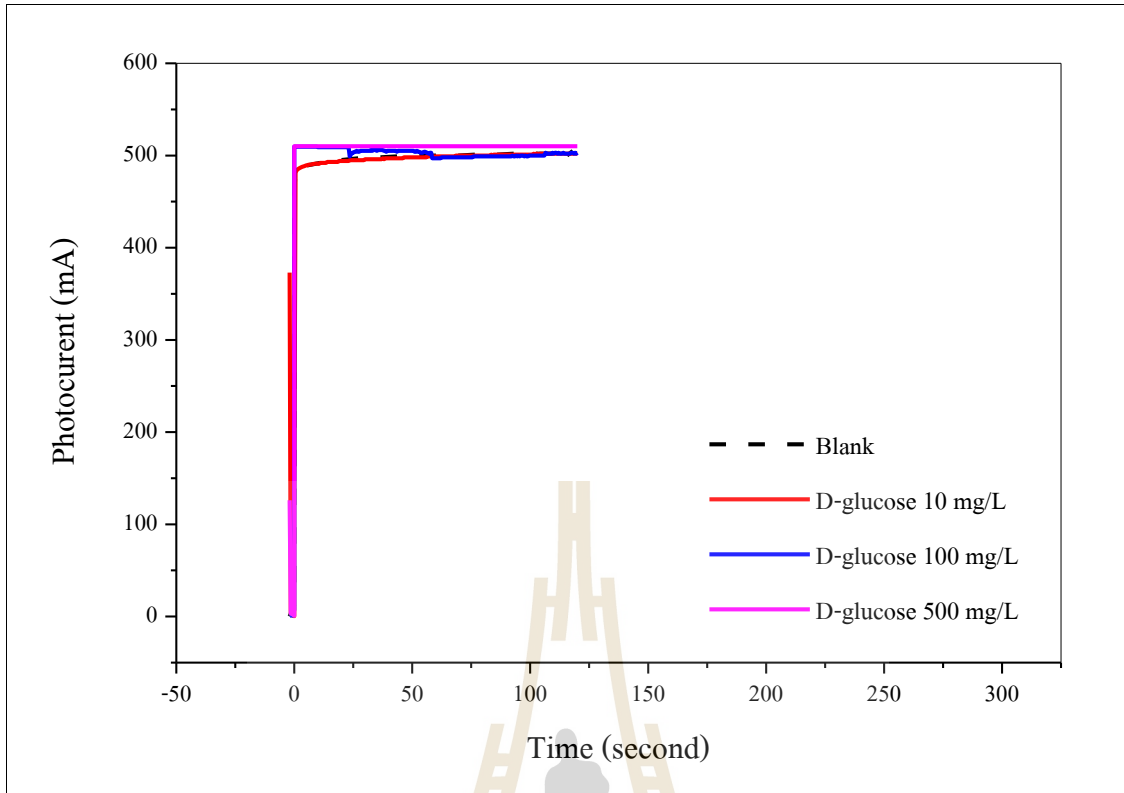
รูปที่ 4.9 การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง UV/VIS Spectrophotometer

4.1.2 การทดลองสำหรับการหาค่าซีโอดีด้วยการบวกรูปโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการทดลองจะใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าคู่ใช้งาน (Counter electrode) และใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) แหล่งกำเนิดแสงใช้หลอดไฟ LED (ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร) ขนาด 5 วัตต์

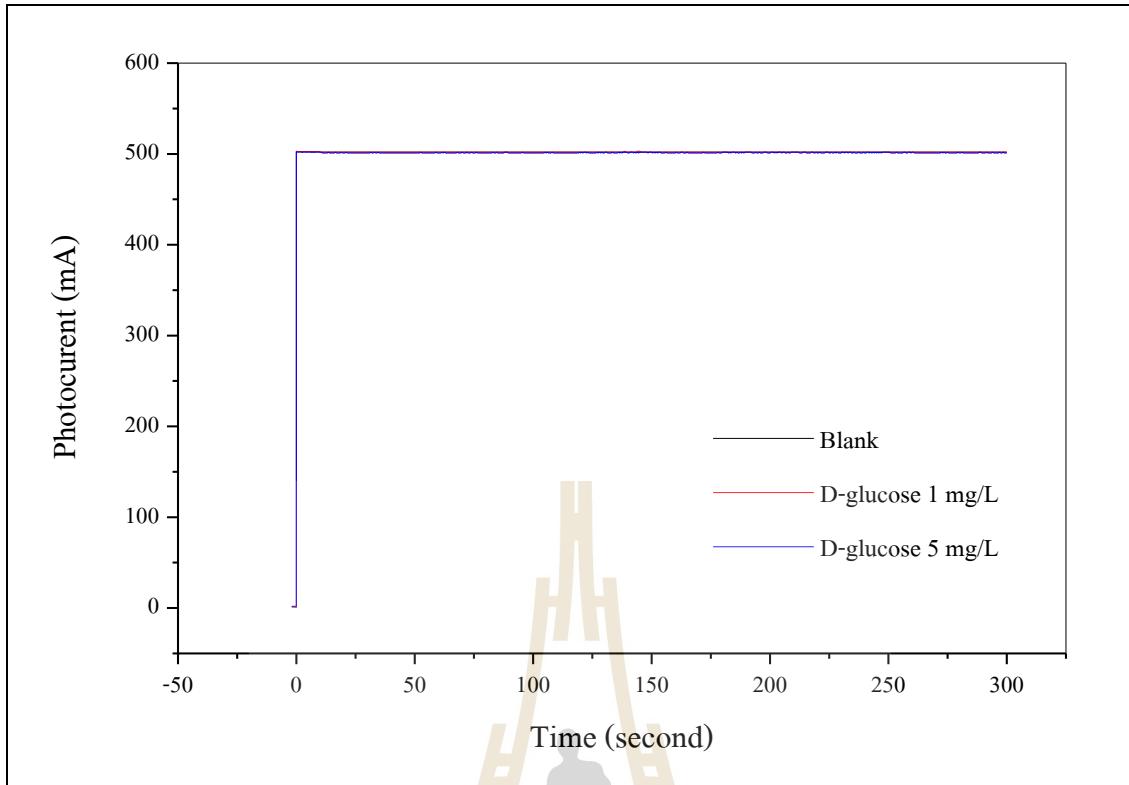
4.1.2.1 การหาค่าซีโอดีด้วยการบวกรูปโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ชุดการทดลองที่ 1

สารละลายมาตรฐานที่ใช้ในชุดการทดลองนี้คือสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) มีโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กำหนดค่าความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ ปริมาณน้ำ 5 มิลลิลิตร และพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัมผัสกับน้ำ 1 ตารางเซนติเมตร เริ่มต้นได้ทดลองโดยแปรเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส 3 ความเข้มข้น คือ 10 50 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์เป็นเวลา 100 วินาที ทุกความเข้มข้นใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์แผ่นเดียว ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10

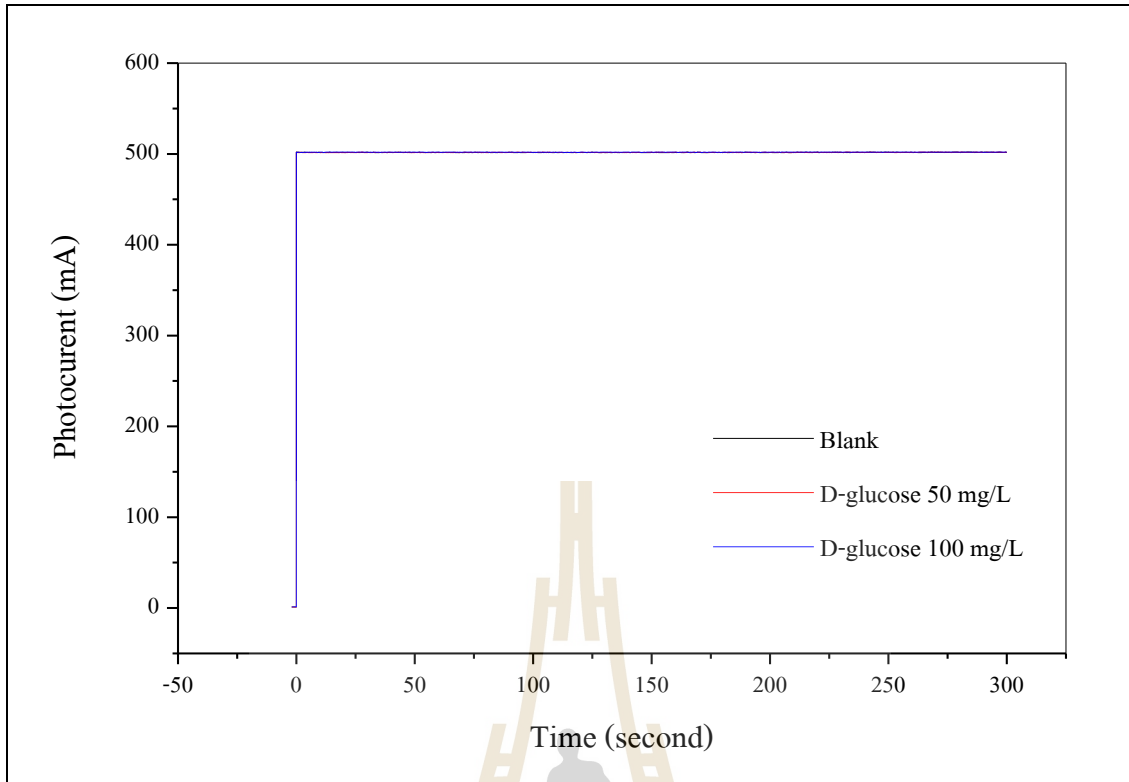


รูปที่ 4.10 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 (ครั้งที่ 1)

จากผลการทดลองพบว่า ที่กลูโคสเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร กระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าต่ำกว่าแบลงค์ (น้ำปราศจากไอออนที่เติม Na_2SO_4 0.1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์) ซึ่งไม่สามารถนำไปคำนวณหาค่าซีโอดีได้ แต่ที่ความเข้มข้นกลูโคส 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตรนั้น กระแสไฟฟ้าที่วัดออกมาได้มีค่าสูงกว่าแบลงค์ แต่กราฟกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์ไม่บรรจบกัน แสดงว่าสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ไม่หมด จึงเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 5 นาที (300 วินาที) ใช้สารละลายมาตรฐานกลูโคสที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ คือ 1 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่ากราฟที่ได้จากกระแสไฟฟ้าจากสารละลายมาตรฐานกลูโคสทุกความเข้มข้นรวมถึงแบลงค์ เป็นเส้นเดียวกัน สันนิษฐานว่าความเข้มข้นของกลูโคสอาจจะต่ำเกินไป ทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดออกมาได้มีค่าไม่แตกต่างกัน จึงทำการทดลองซ้ำ โดยเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคสเท่ากับ 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งก็พบว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดออกมามีค่าไม่แตกต่างกันเช่นเดิม แสดงผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.11 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 (ครั้งที่ 2)



รูปที่ 4.12 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 (ครั้งที่ 3)

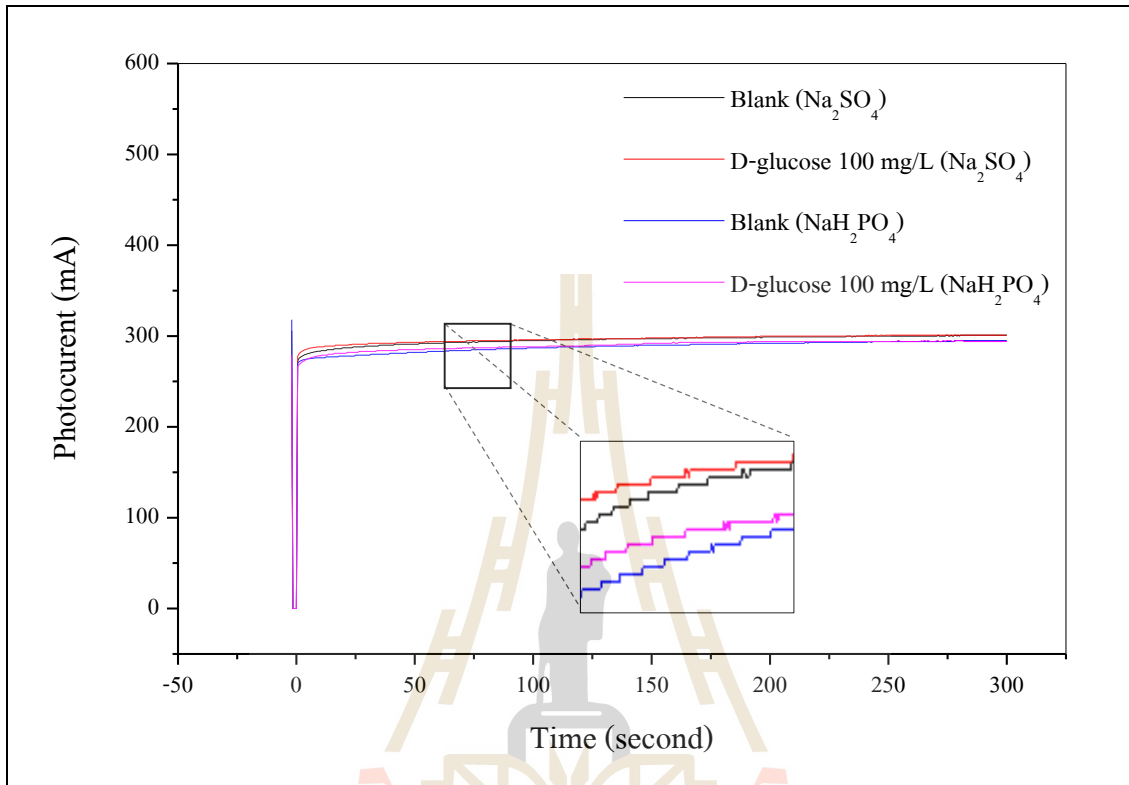
จากผลการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยการบวกรูปโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 1 ที่กล่าวมาทั้งหมดข้างต้น จะเห็นว่ากราฟที่ได้จากสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์นั้นเป็นเส้นเดียวกัน ทำให้ไม่สามารถหาค่าซีไอดีได้ เนื่องจากไม่มีพื้นที่ใต้กราฟที่แตกต่างกันระหว่างสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์ จึงได้ตั้งสมมติฐานว่า อาจเกิดจากการที่ไม่ได้ใช้หัวหนีบปากจะเข้ที่ขั้วใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) โดยตรง จึงได้ทำการแก้ไขโดยเปลี่ยนถึงอุปกรณ์ใหม่

4.1.2.2 การหาค่าซีไอดีด้วยการบวกรูปโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ชุดการทดลองที่ 2

ในการทดลองหาค่าซีไอดีของชุดการทดลองที่ 2 ถึงอุปกรณ์ทำขึ้นมาจากซิลิโคน แหล่งกำเนิดแสงทำจากพลาสติกฉีดยาขึ้นรูป ครอบตัวถังอุปกรณ์ (ดังรูป 3.7) ในชุดการทดลองนี้จะทำการหาสภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสมก่อนที่จะเริ่มวัดค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

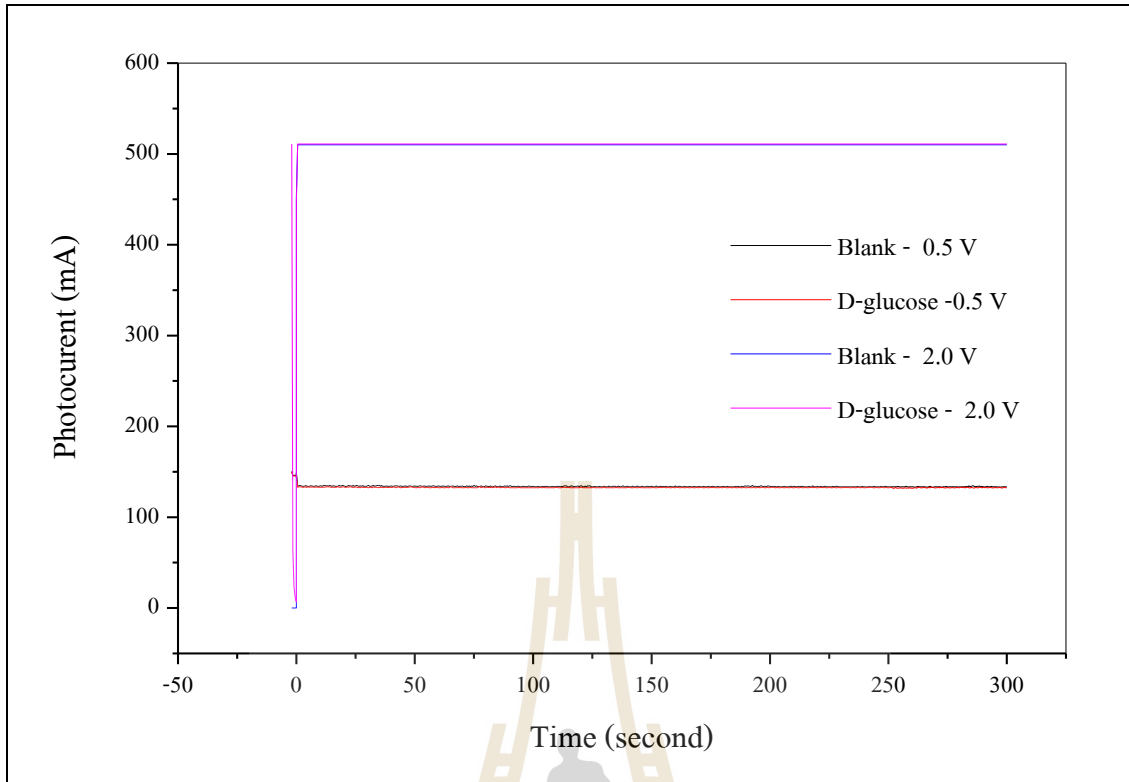
1) ศึกษาประเภทของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ; ได้ทำการแปรเปลี่ยนประเภทของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิดคือ โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (NaH_2PO_4) ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ กำหนดความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ปริมาณน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์ที่ 0.3 โวลต์ เป็นระยะเวลา 5 นาที (300 วินาที) และในการทดลองนี้ใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงแผ่นเดียว ผลการทดลองแสดงดังรูป

ที่ 4.13 พบว่าทั้งบัลลังค์และสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่มีโซเดียมซัลเฟตเป็นอิเล็กโทรไลต์ ให้กระแสไฟฟ้าที่มากกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต ดังนั้นในการทดลองขั้นต่อไปจะใช้โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในทุกการทดลอง



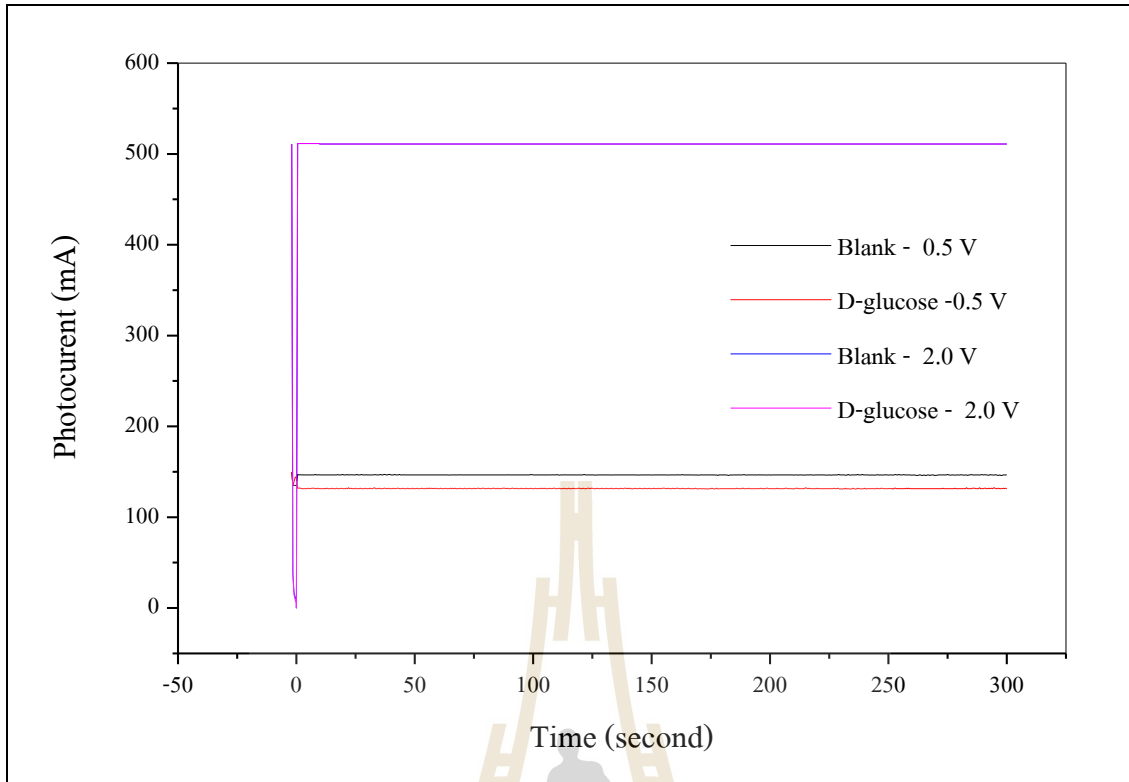
รูปที่ 4.13 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่เปรียบเทียบประเภทของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของชุดการทดลองที่ 2

2) ศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสม ; ทำการแปรเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ และ 2.0 โวลต์ โดยระยะเวลาการจ่ายเท่ากับ 5 นาที กำหนดสารละลายมาตรฐานกลูโคสเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีโซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณน้ำ 3 มิลลิลิตร และใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงแผ่นเดียว แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.14



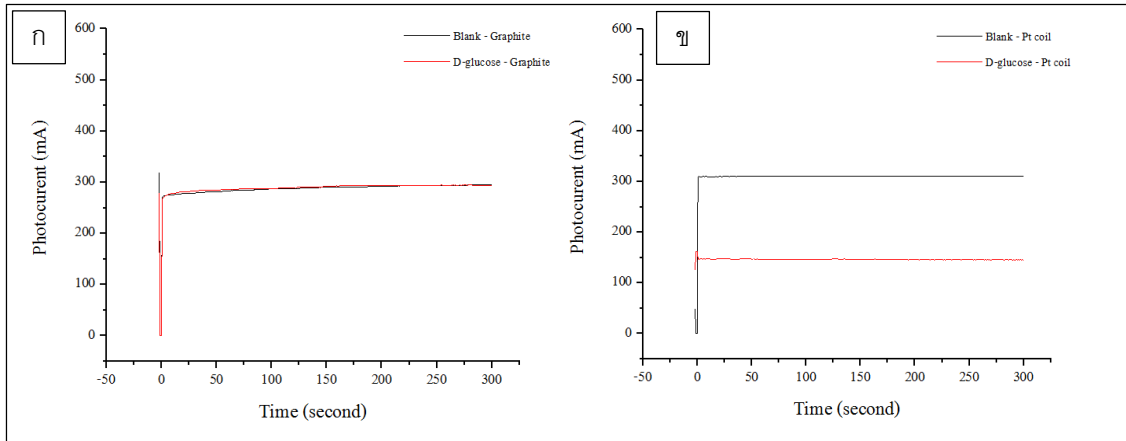
รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.5 โวลต์และ 2.0 โวลต์ ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ของชุดการทดลองที่ 2

จากผลการทดลองพบว่าที่ความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ และ 2.0 โวลต์ทั้งสองสภาวะพบว่า กราฟที่ได้จากกระแสไฟฟ้าจากสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์เป็นเส้นเดียวกัน จึงได้ทดลองโดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ เป็น 1.0 โมลาร์ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่าที่ความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ มีความต่างเกิดขึ้นของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์ แต่กราฟกระแสที่ได้จากแบลงค์นั้นสูงกว่ากราฟที่ได้จากสารละลายมาตรฐานกลูโคส ส่วนที่ความต่างศักย์ 2.0 โวลต์ กราฟที่ได้นั้นยังคงเป็นเส้นเดียวกันอยู่เช่นเดิม



รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.5 โวลต์และ 2.0 โวลต์ ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 1.0 โมลาร์ ของชุดการทดลองที่ 2

3) ศึกษาประเภทของขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) ; ทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าร่วม 2 ชนิด คือ ลวดแพลทินัม และแผ่นคาร์ไฟต์ ซึ่งกำหนดความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคสเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีโซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์ 0.3 โวลต์เป็นระยะเวลา 5 นาที และใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงแผ่นเดียว จากผลการทดลองรูปที่ 4.16 พบว่า กราฟกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากแผ่นคาร์ไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมของสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์นั้นมีความต่างกันน้อยมาก ส่วนกราฟที่ได้จากขดลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากสารละลายมาตรฐานกลูโคสและแบลงค์มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากขดลวดแพลทินัมยังสูงกว่ากระแสไฟฟ้าจากแผ่นคาร์ไฟต์อีกด้วย



รูปที่ 4.16 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่เปรียบเทียบประเภของขั้วไฟฟ้าร่วม

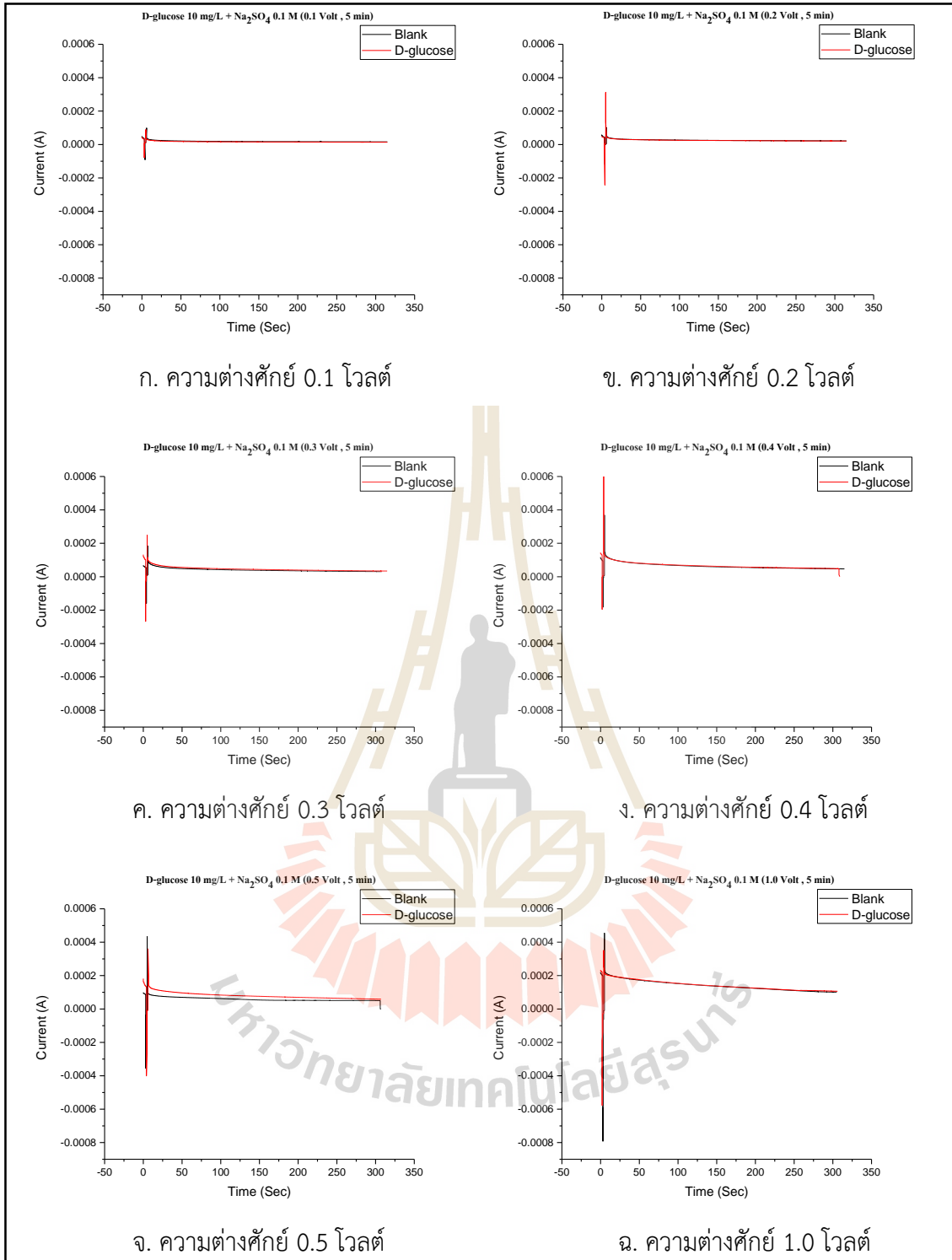
ก) แผ่นคาร์ไฟต์

ข) ลวดแพลทินัม

4.1.2.3 การหาค่าซีโอดีด้วยการบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ชุดการทดลองที่ 3

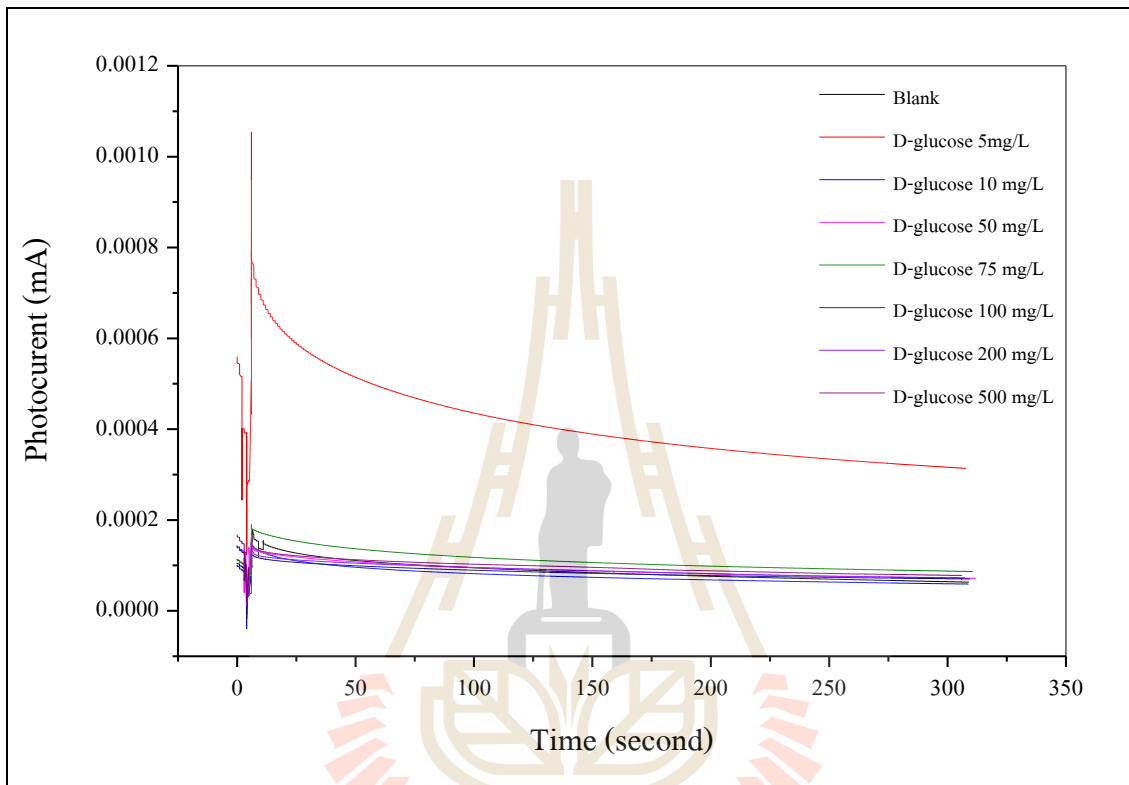
ในการทดลองชุดที่ 3 นั้นจะใช้ถังปฏิกรณ์ที่ทำจากซิลิโคนเช่นเดิม แต่ในวัดกระแสไฟฟ้านั้นจะใช้เครื่องดิจิทัล มัลติมิเตอร์แทน ซึ่งการทดลองชุดที่ 1 และ 2 นั้นในการวัดกระแสไฟฟ้าและจ่ายความต่างศักย์จะใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง (รูปที่ 3.6) ฉะนั้นจึงต้องทำการหาสถานะต่าง ๆ ที่เหมาะสมใหม่ ซึ่งทุกการทดลองจะใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมคือ ลวดแพลทินัม โดยในชุดการทดลองนี้มีขั้นตอนและผลการทดลองดังนี้

1) ศึกษาความต่างศักย์ที่เหมาะสม ; ทำการแปรเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ดังนี้ 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 และ 1.0 โวลต์ ระยะเวลาการจ่ายเท่ากับ 5 นาที กำหนดสารละลายมาตรฐานกลูโคสเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณน้ำ 3 มิลลิลิตร โดยครั้งนี้จะใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่นต่อ 1 ความต่างศักย์ และในการวัดตัวอย่างแต่ละครั้งนั้นจะวัดทั้งหมด 4 ชั่วโมง จากนั้นจะนำมาหาค่าเฉลี่ย ซึ่งทุกครั้งที่เปลี่ยนน้ำตัวอย่างออกจะต้องทำการคืบสายไฟใหม่ทุกครั้ง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17 ซึ่งพบว่ากระแสที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนกระแสที่เกิดจากความต่างศักย์ 1.0 โวลต์ (รูปที่ 4.17 ฉ) นั้นให้กระแสที่สูงที่สุด แต่พบว่าที่ความต่างศักย์นี้ กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากแหล่งนั้นมีมากกว่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากสารละลายมาตรฐาน นอกจากนี้ กราฟที่เกิดขึ้นของทุกการทดลองนั้นกระแสไฟฟาระหว่างแหล่ง และสารละลายมาตรฐานมีเส้นที่ไม่บรรจบกัน ซึ่งหมายความว่าสารละลายเกิดการออกซิไดซ์ไม่หมด หรือเกิดการย่อยสลายไม่สมบูรณ์ แต่จะเลือกใช้ความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ เป็นตัวแทนในการทดลองต่อไป เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากแหล่ง และสารละลายมาตรฐานมีระยะห่างที่มากกว่าสถานะอื่น ๆ



รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของชุดการทดลองที่ 2

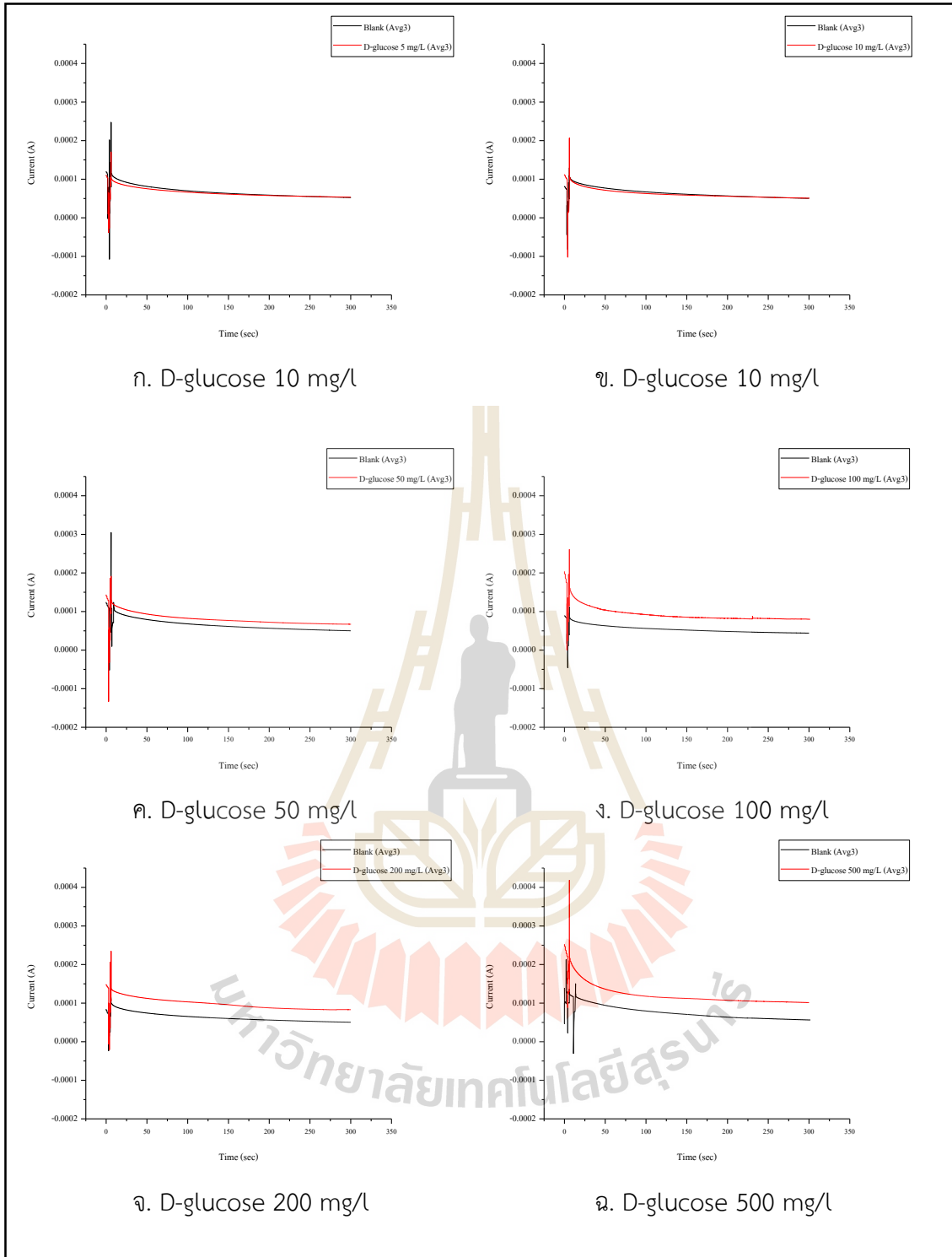
2) เมื่อได้ค่าความต่างศักย์ที่เหมาะสมแล้ว คือ 0.5 โวลต์ จึงได้ทำการทดลองหาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยทำการหาค่าซีไอดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคสทั้งหมด 7 ความเข้มข้น ตั้งแต่ 5 – 500 มิลลิกรัมต่อลิตร (แสดงดังตารางที่ 3.5) ใช้โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที และใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงแผ่นเดียวเท่านั้น



รูปที่ 4.18 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 1)

จากผลการทดลองรูปที่ 4.18 พบว่ามีเพียงสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่ความเข้มข้น 5 และ 75 มิลลิกรัมต่อลิตรเท่านั้น ที่กระแสไฟฟ้าที่ได้นั้นสูงกว่าแบลงค์ สันนิษฐานว่าอาจเกิดจากการที่ใช้แผ่นไทเทเนียมเพียงแผ่นเดียวต่อทุกความเข้มข้น ส่งผลให้แผ่นนั้นหมดสภาพ

3) จากการที่ทดลองวัดซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสครั้งที่ 1 แล้วพบปัญหาจึงแก้ไขโดยจะใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่นต่อ 1 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน ซึ่งจากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.19

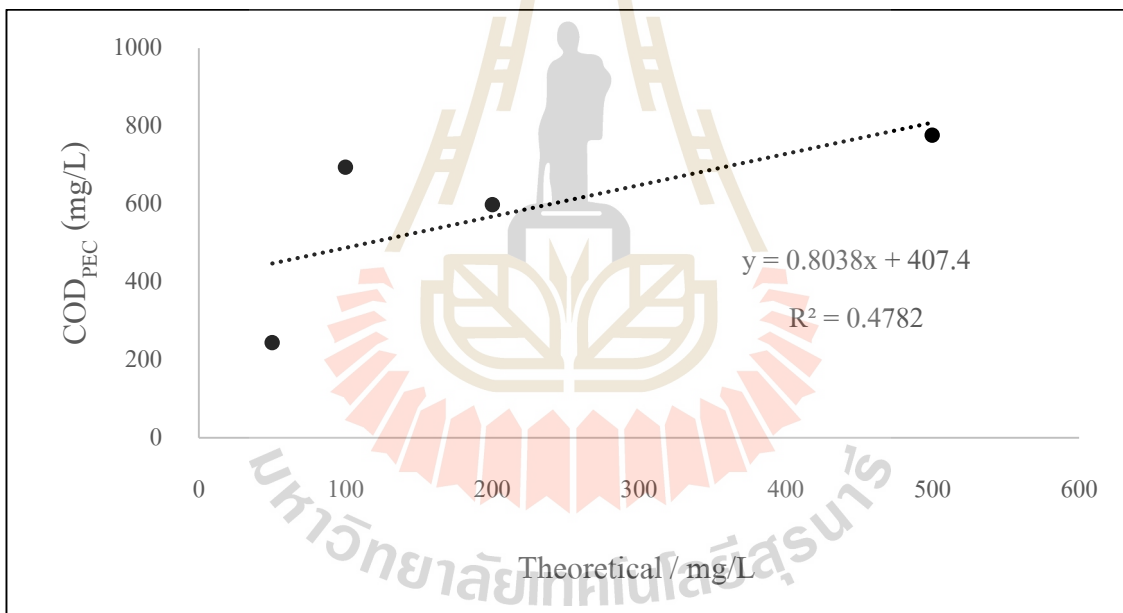


รูปที่ 4.19 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 2)

ตารางที่ 4.12 ค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเปรียบเทียบกับค่าซีโอดีทฤษฎี

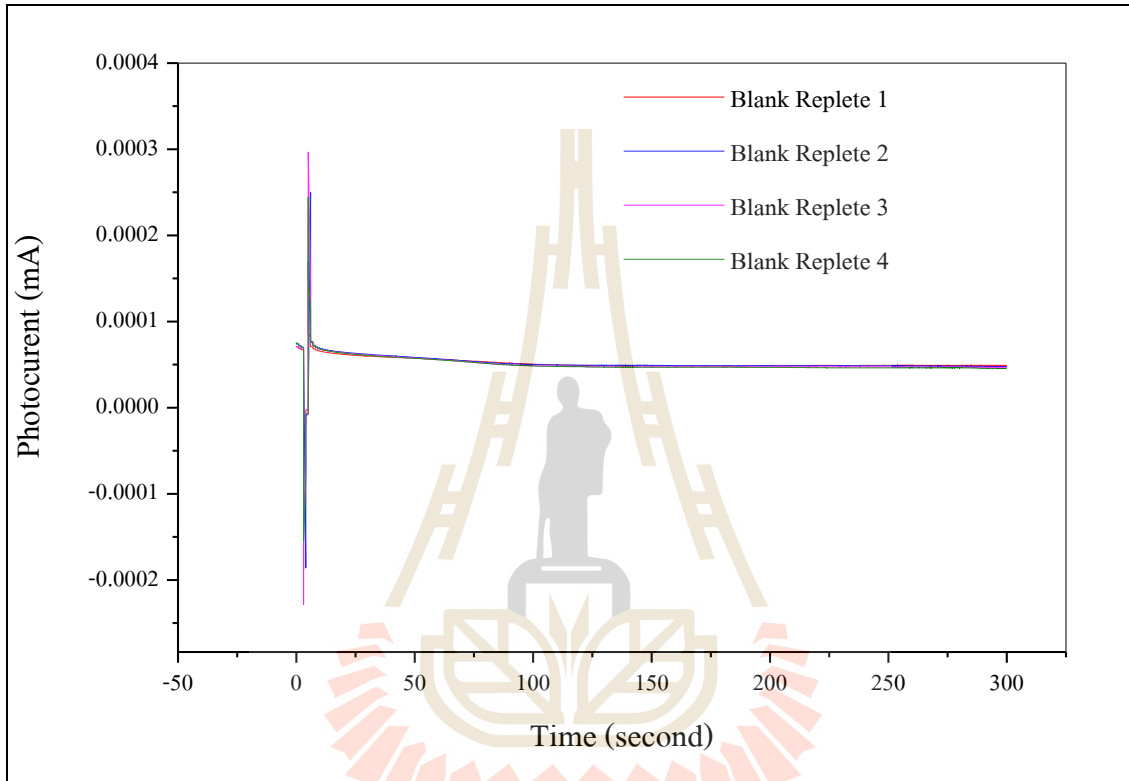
ซีโอดีทางทฤษฎี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (มิลลิกรัมต่อลิตร)
50	244.18478
100	694.16055
200	598.11021
500	776.40833

จากผลการทดลองรูปที่ 4.19 พบว่าสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่ความเข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร กราฟกระแสไฟฟ้าที่ได้จากแหล่งสูงกว่าสารละลายมาตรฐาน ซึ่งไม่สามารถนำมาคำนวณหาค่าซีโอดีได้ ส่วนความเข้มข้นที่สามารถคำนวณหาค่าซีโอดีได้ แสดงดังตารางที่ 4.12 พบว่าค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนั้นมีค่าไม่ใกล้เคียงกับค่าซีโอดีทางทฤษฎี ซึ่งเมื่อนำไปสร้างกราฟความสัมพันธ์นั้นได้ค่า R^2 เพียง 0.4782 แสดงดังรูปที่ 4.20



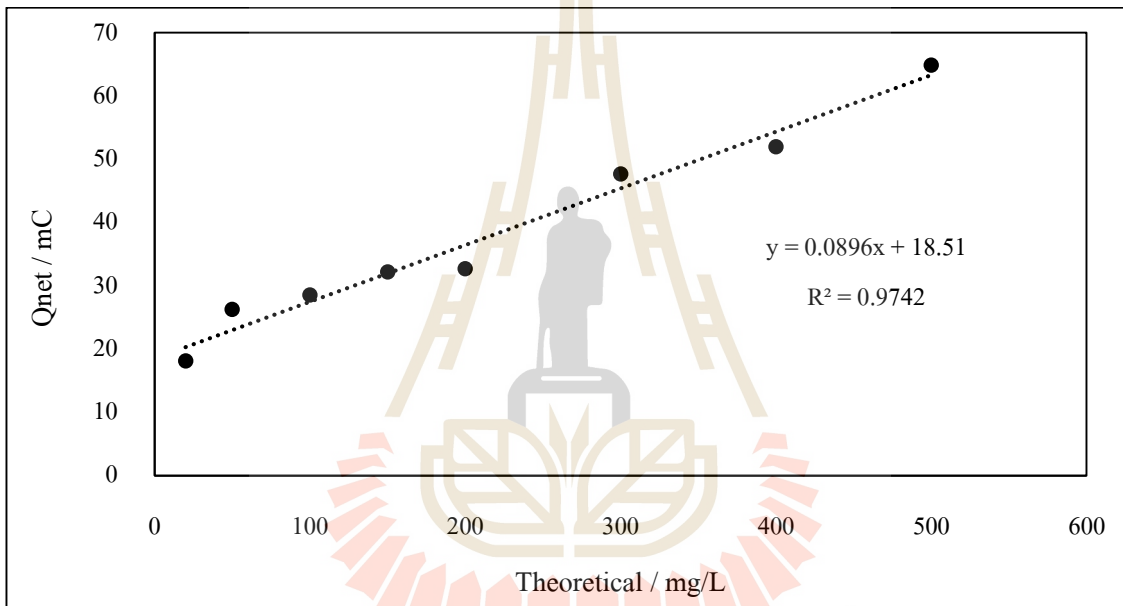
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดีจาก กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของชุดการทดลองที่ 3

จากการที่ค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนั้นไม่เท่ากับค่าซีโอดีทางทฤษฎี จึงได้ทำการตั้งสมมติฐานว่าอาจเกิดจากการคืบสายไฟใหม่ทุกครั้ง จึงได้ทำการทดลองทดสอบสมมติฐาน โดยการวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้จากแหล่งเพียงอย่างเดียวทั้งหมด 4 ซ้ำ โดยที่ไม่มีการคืบสายไฟใหม่ การเปลี่ยนน้ำตัวอย่างจะใช้ Dropper ในการดูน้ำตัวอย่างออก ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่ากราฟกระแสที่ได้จากแต่ละซ้ำนั้นใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเมื่อคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟจากแต่ละซ้ำ ก็พบว่าค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงเช่นเดียวกัน

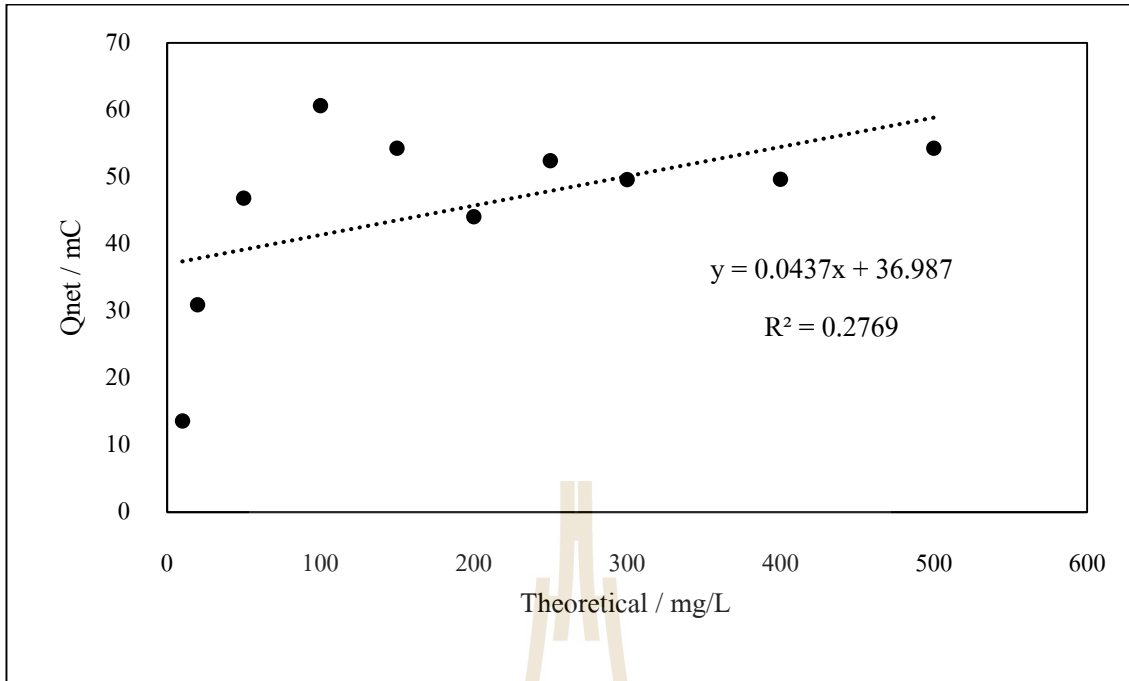


รูปที่ 4.21 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากแหล่ง โดยไม่มีการคืบสายไฟใหม่

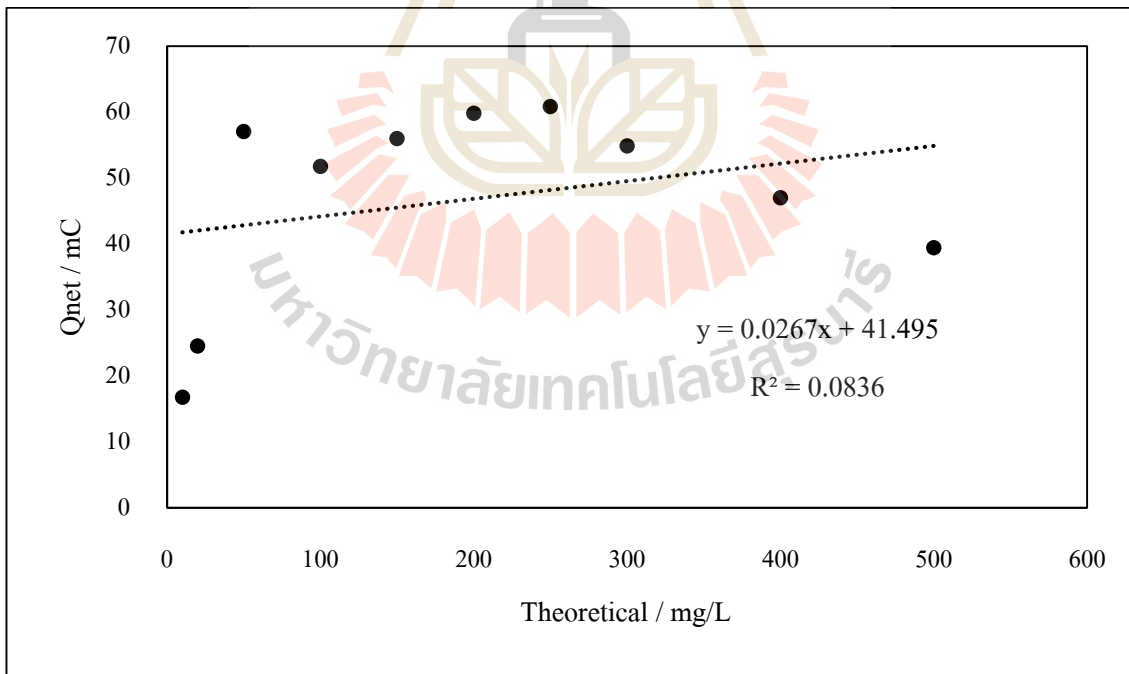
4) การทดลองสร้างกราฟมาตรฐานด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส เพื่อนำไปใช้ในการอ่านค่าซีโอดี ซึ่งใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) 11 ความเข้มข้น ใช้โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่าความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ จ่ายเป็นระยะเวลา 100 วินาที ปริมาณน้ำ 3 มิลลิลิตร และใช้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่นต่อ 1 ความเข้มข้น ไม่มีการคืบสายไฟใหม่ทุกครั้งที่เปลี่ยนน้ำตัวอย่าง ซึ่งจะใช้ Dropper ในการดูน้ำตัวอย่างออก ซึ่งผลการทดลองเบื้องต้นพบว่าสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตความเข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้จากแหล่งที่สูงกว่า นอกนั้นสามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ เพื่อสร้างเป็นกราฟมาตรฐานได้ แสดงดังรูปที่ 4.22 พบว่าได้ค่า $R^2 = 0.9742$ จึงได้ทดลองทำซ้ำ เพื่อเก็บบันทึกข้อมูล และตรวจเช็คค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเดิมนั้นได้ใกล้เคียงกันหรือไม่



รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q_{net}) กับค่าซีโอดีทางทฤษฎีของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 1)



รูปที่ 4.23 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q_{net}) กับค่าซีไอดีทางทฤษฎีของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 2)



รูปที่ 4.24 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q_{net}) กับค่าซีไอดีทางทฤษฎีของชุดการทดลองที่ 3 (ครั้งที่ 3)

จากการทดลองซ้ำของการสร้างกราฟมาตรฐานด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส เพื่อนำไปใช้ในการอ่านค่าซีโอดี ในรูปที่ 4.23 และ 4.24 นั้นพบว่าค่า R^2 ที่ได้มีค่าต่ำมาก คือ 0.2769 และ 0.0836 ตามลำดับ จึงได้นำค่าพื้นที่ใต้กราฟของทั้ง 3 ซ้ำมาเปรียบเทียบกันดังตารางที่ 4.13 พบว่า ที่ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต (KHP) เดียวกันนั้น แต่พื้นที่ใต้กราฟที่คำนวณได้จากแต่ละซ้ำนั้น มีค่าไม่ใกล้เคียงกันเลย

ตารางที่ 4.13 เปรียบเทียบค่าพื้นที่ใต้กราฟจากสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต

ค่าซีโอดีทางทฤษฎี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	Qnet (mC)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
10	-	13.613	16.721
20	18.123	30.940	24.495
50	26.234	46.868	57.020
100	28.523	60.639	51.754
150	32.166	54.284	55.988
200	32.678	44.070	59.804
250	52.666	52.438	60.806
300	47.659	49.645	54.852
400	51.972	49.682	46.983
500	64.841	54.284	39.421

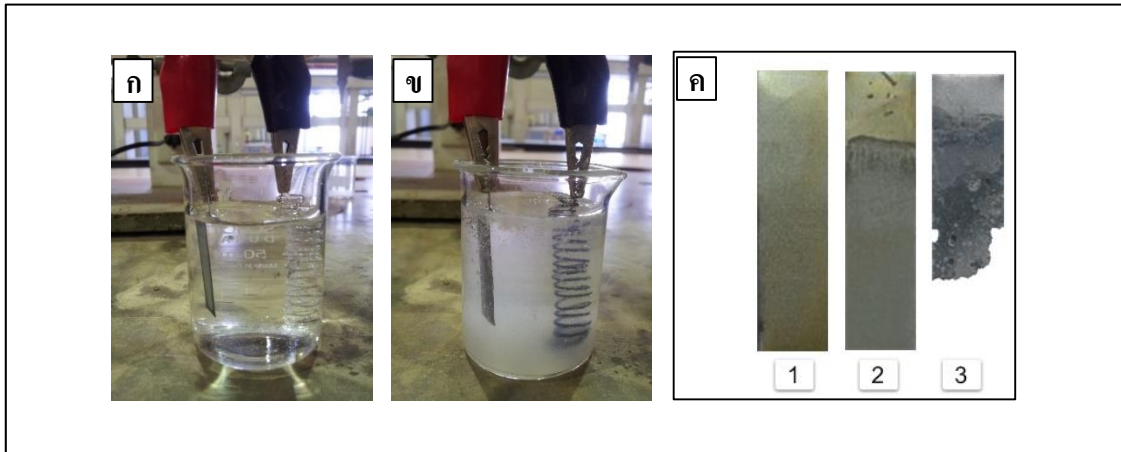
4.2 ซิงค์ออกไซด์

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ซึ่งในที่นี้จะนำเสนอในส่วนของผลการศึกษาคุณลักษณะของซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการสปีตเตอริง โดยศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FESEM) และองค์ประกอบของธาตุด้วยโหมด EDS (Energy-dispersive X-ray Spectrometer, EDS) วิเคราะห์ความขรุขระด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) ศึกษาความหนาด้วยเครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง (Optical profiler) วิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) วิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง (Photoelectrochemistry) ด้วยการวัดความหนาแน่นของกระแส (Photocurrent density) และ

วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) เพื่อเป็นข้อมูลสนับสนุนในการเลือกตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์เพื่อนำไปใช้วัดซีโอดี รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวภาคผนวก ก จากนั้นเป็นการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (COD_{PEC}) โดยศึกษาเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD_{cr}) แบบ Closed Reflux ดังภาคผนวก ข.1 และใช้ทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ได้แก่ กลูโคส (D-glucose) และโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (KHP) ที่ความเข้มข้นไม่เกิน 500 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส และทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์หลังการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีโอดี รวมถึงการวิเคราะห์หาซิงค์และทองแดงในตัวอย่างน้ำที่ทำกรวัดซีโอดีด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อตรวจสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

4.2.1 สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

การทดลองในเบื้องต้น ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์โดยนำ แผ่นซิงค์บริสุทธิ์ 99.98% มีความหนา 0.25 มิลลิเมตร ตัดให้มีขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 4 เซนติเมตร จากนั้นนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) 2 ขั้นตอน คือล้างด้วยอะซิโตน (Acetone) และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) ขั้นตอนละ 15 นาทีตามลำดับ สุดท้ายนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน แล้วจะได้อานรองรับสำหรับนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ดังรูปที่ 4.25 ค-1 โดยที่ฐานรองรับที่ได้นั้นจะถูกนำมาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานต่อเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟาร่วมต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) 0.2 โมลาร์ ศึกษาสภาวะที่ใช้ในการแอนโนไดซ์ที่แตกต่างกัน โดยจ่ายความต่างศักย์ 1 3 5 10 และ 20 โวลต์ เป็นเวลา 5 10 และ 30 นาที ลักษณะของกระบวนการแอนโนไดเซชันที่เกิดขึ้น เป็นดังรูปที่ 4.25 ก และ 4.25 ข จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่อเริ่มทำการแอนโนไดซ์สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีลักษณะใส แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปจะเริ่มมีความขุ่นเกิดขึ้นเนื่องจากแผ่นซิงค์ถูกกัดกร่อนด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบ จากนั้นออกซิเจนในน้ำจะเกิดการรวมตัวกับซิงค์ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ดังรูปที่ 4.25 ค-2 ซึ่งสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 4.25 ถึง 4.6 (He et al., 2010) หลังจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเสร็จจะถูกนำไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำ DI เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อไม่ให้เกิดออกไซด์อื่น ๆ บนพื้นผิวหลังการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตาม การจ่ายความต่างศักย์ที่สูงเกินไป (20 โวลต์) ในระยะเวลาเพียง 5 นาที ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดความร้อนและเดือด ส่งผลให้แผ่นซิงค์ละลายจนเสียรูป ดังรูปที่ 4.25 ค-3 ในลำดับถัดไปจึงทำการศึกษาผลของการจ่ายความต่างศักย์โดยที่จ่ายความต่างศักย์ในกระบวนการแอนโนไดซ์ไม่เกิน 10 โวลต์



รูปที่ 4.25 ลักษณะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน
 ก) เมื่อเริ่มทำการแอโนไดซ์ ข) เมื่อทำการแอโนไดซ์ผ่านไประยะเวลาหนึ่ง
 ค-1) ฐานรองรับก่อนแอโนไดซ์ ค-2) ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการ
 แอโนไดเซชัน ค-3) ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่จ่ายศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดหรือขั้วไฟฟ้าใช้งาน

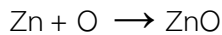


ภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดการเคลื่อนที่ของโปรตอน (H^+) ไปยังขั้วแคโทด และเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการที่ 4.3 ส่วนฟลูออไรด์ (F^-) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนด แล้วกัดกร่อนพื้นผิวซิงค์และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการแอโนไดซ์ ก็จะพบซิงค์ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น



นอกจากนั้นไฮดรอกไซด์จะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนดังสมการที่ 4.5 เนื่องจากมีศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าฟลูออไรด์ มีออกซิเจน (O_2) เกิดขึ้น แล้วเกิดการรวมตัวกันกับซิงค์ที่ขั้วแอโนดเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์



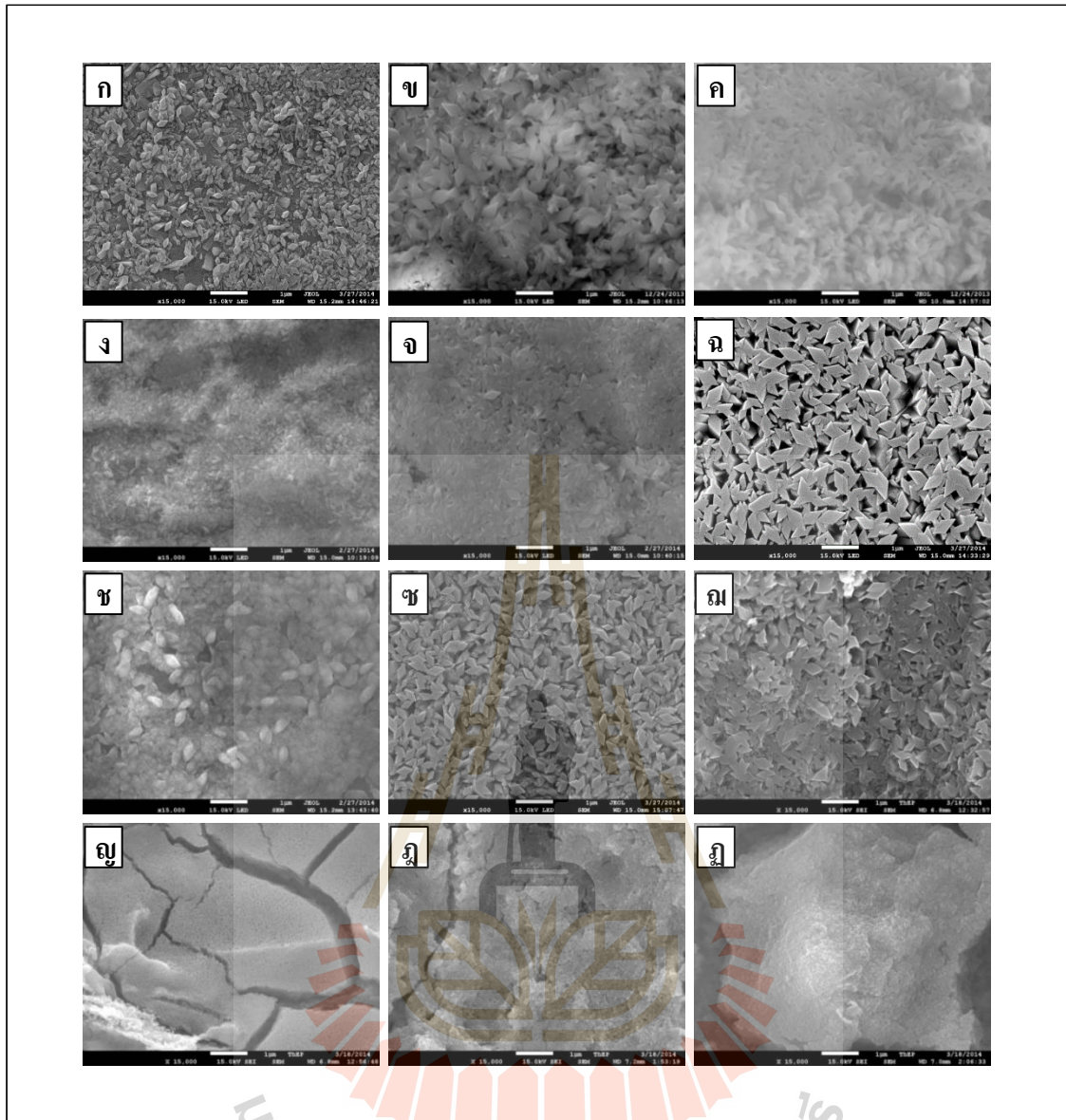


(4.6)

4.2.2 ศึกษาคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

4.2.2.1 ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM

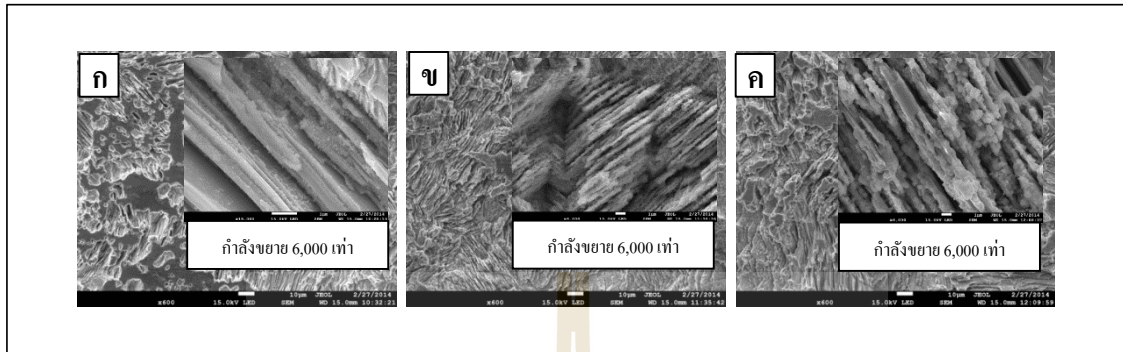
จากการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน แล้วนำมาทำการศึกษาผลของความต่างศักย์ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นซิงค์ที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.26 เมื่อทำการแอนโนไดซ์แผ่นซิงค์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 1 โวลต์ และทำการแอนโนไดซ์ที่ระยะเวลาต่างกัน พบว่า ที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์จะเป็นทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน (rhombic shape) ดังรูปที่ 4.26-ก ถึง 4.26-ค โดยที่ระยะเวลา 5 นาที พื้นผิวซิงค์ออกไซด์จะเริ่มมีลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยและอยู่อย่างกระจัดกระจาย แต่เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น คือ 10 นาที และ 30 นาที จะเห็นได้ว่าจำนวนของลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีมากขึ้นตามระยะเวลา ที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เป็นทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่มีขนาดเล็ก ดังรูปที่ 4.26-ง มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อระยะเวลา 10 นาที ดังรูปที่ 4.26-จ และมีขนาดใหญ่และชัดเจนขึ้นเมื่อระยะเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 4.26-ฉ ความต่างศักย์ 5 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดเป็นทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ยังหลวมติดเป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูปที่ 4.26-ช แต่เมื่อระยะเวลามากขึ้นลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังรูปที่ 4.26-ซ และ 4.26-ฅ แต่ความต่างศักย์ 10 โวลต์ ระยะเวลา 5 นาที 10 นาที และ 30 นาที จะมีรอยแยกเกิดขึ้นที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์ ดังรูปที่ 4.26-ญ 4.26-ฎ และ 4.26-ฏ นอกจากนั้น รูปที่ 4.26-ก ถึง 4.26-ฏ ยังแสดงให้เห็นว่า ที่ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์เท่ากัน เมื่อมีการเพิ่มความต่างศักย์เป็น 3 โวลต์ 5 โวลต์ ลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์จะมีลักษณะทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่มีความชัดเจนและจำนวนมากขึ้นตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามการจ่ายความต่างศักย์ที่สูง (10 โวลต์) ก็จะทำให้พื้นผิวซิงค์ออกไซด์มีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปโดยมีออกไซด์เกิดขึ้นหนาและเกิดรอยแยกขึ้นที่บนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.26 ภาพถ่าย FESEM ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ และระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์ 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 ซ) 5 โวลต์ 10 นาที ฌ) 5 โวลต์ 30 นาที ญ) 10 โวลต์ 5 นาที ฎ) 10 โวลต์ 10 นาที และ ฐ) 10 โวลต์ 30 นาที

หลังจากที่ทำการศึกษาลักษณะของรูปร่างและความต่างศักย์และระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ แผ่นซิงค์ที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วย FESEM แล้ว การทดสอบความแข็งแรงและคงทนของ ตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญเช่นกัน ดังนั้น จึงได้ทำการทดสอบโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ จากความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที 10 นาที และ 30 นาที ไปทำการเขย่าใน น้ำ DI ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกความถี่ 40 กิโลเฮิร์ตซ์ (KHz) เป็นเวลา 15 นาที พบว่า น้ำ DI มีความขุ่น

และผิวหน้าของซิงค์ออกไซด์ถูกล้างหลุดออกไปตามขนาดของโครงสร้างรูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน เหลือเพียงพื้นผิวที่เป็นธรรมชาติของวัสดุซิงค์ ดังรูปที่ 4.27-ก ถึง 4.27-คและเมื่อนำผงตะกอนในน้ำ DI ไปทำให้แห้งแล้วถ่ายภาพด้วย FESEM ก็พบว่าเป็นซิงค์ออกไซด์ ดังรูปที่ 4.28

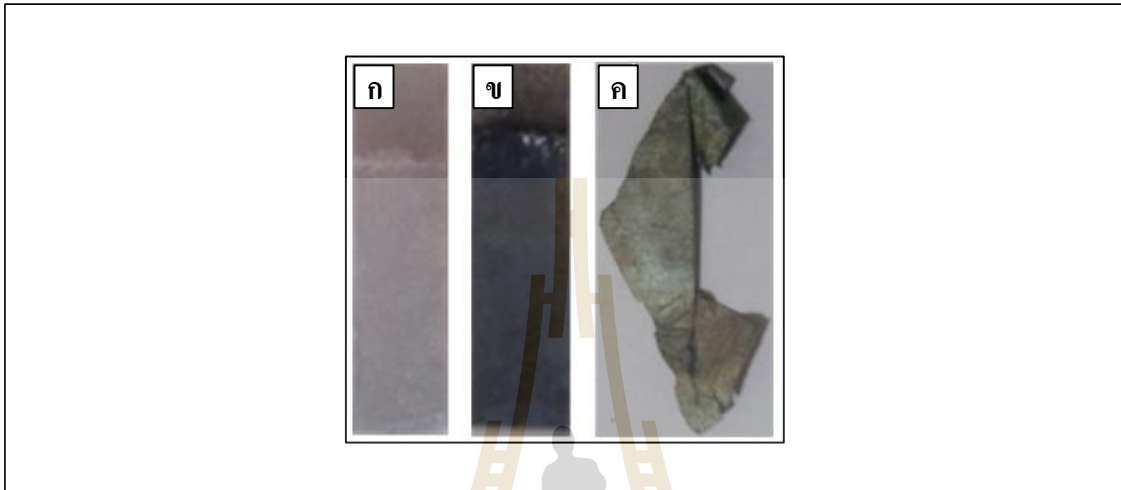


รูปที่ 4.27 ภาพถ่าย FESEM เมื่อทำการแอนโอดซ์ซิงค์ออกไซด์ในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 30 นาที หลังการล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก



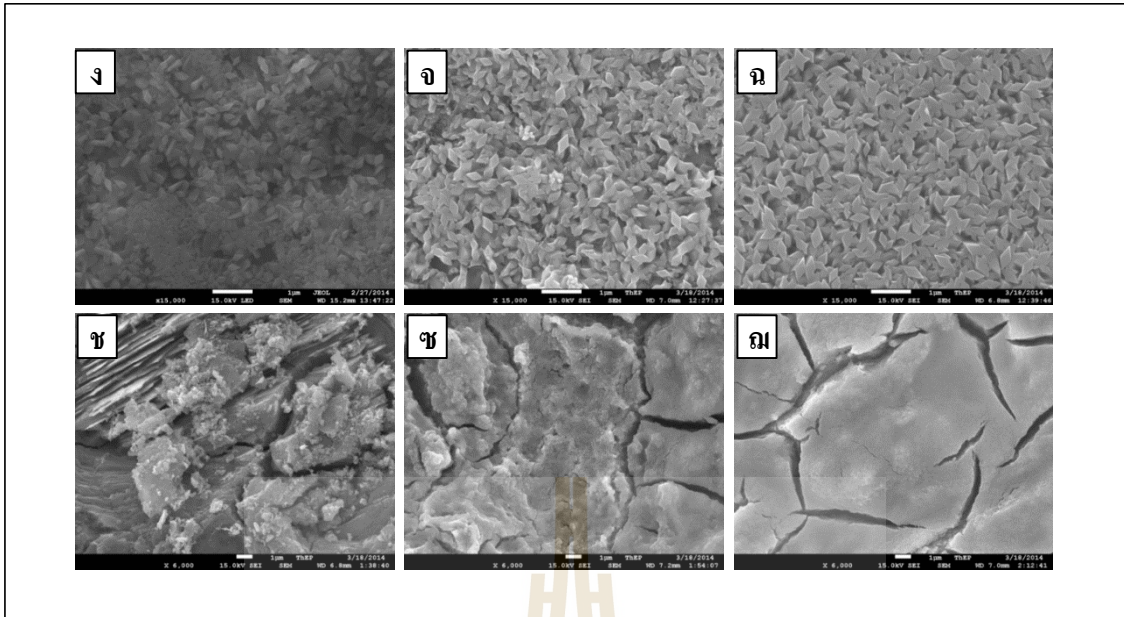
รูปที่ 4.28 ผงตะกอนซิงค์ออกไซด์ในน้ำ DI เมื่อผ่านการอัลตราโซนิก

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์แล้วไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่อบหลังจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การอบที่ 70 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส แผ่นซิงค์ออกไซด์ยังคงรูปเดิม แต่ที่ 450 องศาเซลเซียส นั้นทำให้แผ่นซิงค์ออกไซด์เกิดการบิดงอเสียรูป ดังรูปที่ 4.29-ก ถึง 4.29-ค จึงไม่นำไปทำการศึกษาด้วย FESEM



รูปที่ 4.29 ซิงค์ออกไซด์หลังอบที่อุณหภูมิ ก) 70 องศาเซลเซียส ข) 250 องศาเซลเซียส และ ค) 450 องศาเซลเซียส

ส่วนการอบด้วยอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส เมื่อถ่ายภาพด้วย FESEM แสดงดังรูปที่ 4.30-ฉ ถึง 4.30-ช พบว่าไม่ได้ทำให้ลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมที่ไม่มีกรอบ (เปรียบเทียบกับ FESEM รูปที่ 4.26-ฉ ถึง 4.26-ฐ)



รูปที่ 4.30 ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ที่แอนโดไซในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 5 โวลต์ ง) 5 นาที จ) 10 นาที และ ฉ) 30 นาที หลังอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสและซิงค์ออกไซด์ที่แอนโดไซในแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.2 โมลาร์ ความต่างศักย์คงที่ 10 โวลต์ ช) 5 นาที ซ) 10 นาที และ ฅ) 30 นาที หลังอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

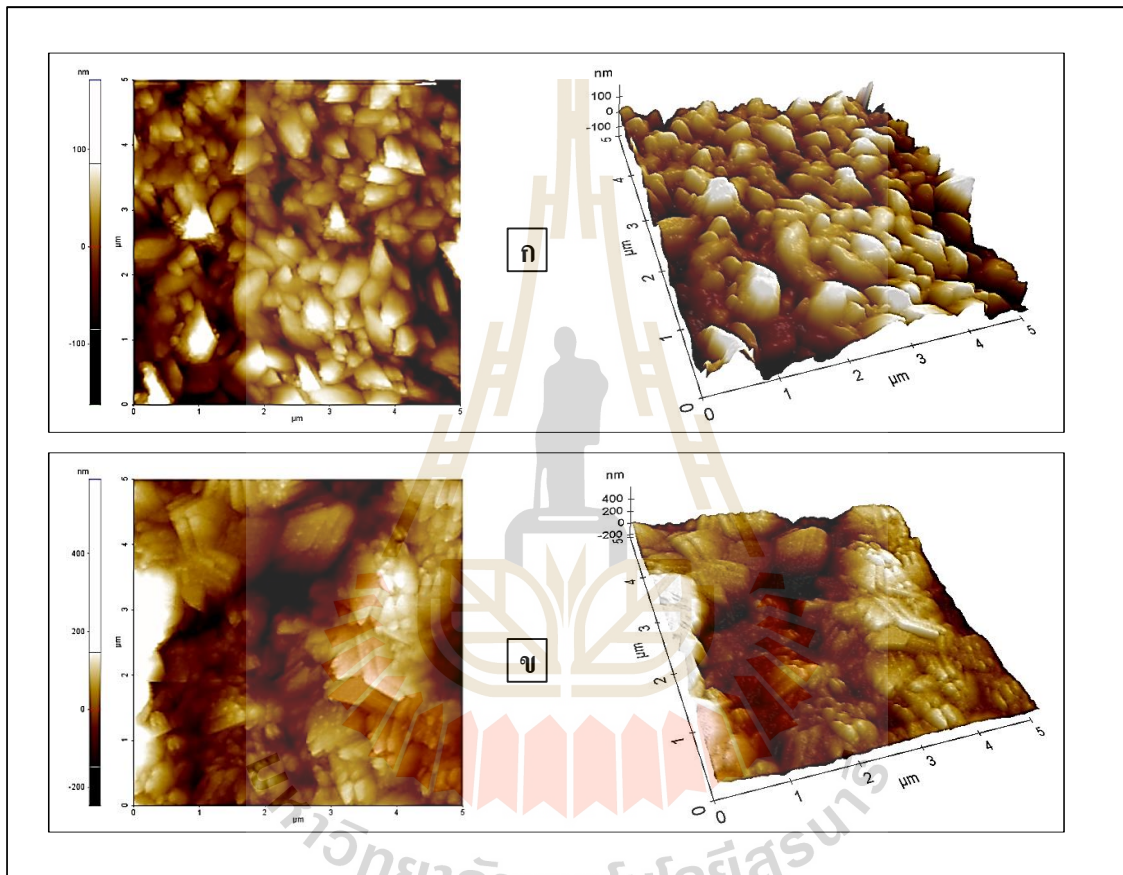
จากข้อมูลข้างต้นสามารถสรุปลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการแอนโดไซที่สภาวะที่ต่างกันได้ดังตารางที่ 4.14 และจากการพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สภาวะการแอนโดไซที่ต่างกันจะเห็นได้ว่าเมื่อจ่ายความต่างศักย์ที่ 3 โวลต์ แนวนอนที่ลักษณะสัณฐานวิทยาจะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ชัดเจนขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อใช้ระยะเวลาในการแอนโดไซที่นานขึ้น จึงเลือกสภาวะการแอนโดไซที่ 3 โวลต์เท่ากัน ที่ระยะเวลาการแอนโดไซ 5 นาที 10 นาที และ 30 นาที ไปทำการวิเคราะห์ความเป็นผลึกหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD ต่อและนอกจากนั้นจะเห็นได้ว่าการจ่ายความต่างที่สูงขึ้นนั้นจะทำให้ขนาดของทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย จึงเลือกสภาวะการแอนโดไซที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ระยะเวลา 30 นาทีเท่ากัน ไปศึกษาด้วย XRD เช่นกัน

ตารางที่ 4.14 ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ที่สภาวะการแอโนไดซ์ต่าง ๆ

รูปที่	สภาวะการแอโนไดซ์			ขนาด (นาโนเมตร)	ลักษณะสัณฐานวิทยา	
	สารละลาย อิเล็กโทรไลต์	ความต่างศักย์ (โวลต์)	ระยะเวลา (นาที)			
4.2-ก	NH ₄ 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-ซ		5	10	200 - 500	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ ชัดเจน สมบูรณ์	
4.2-ฌ		5	30	300 - 500	ทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ หลอมติดกัน	
4.2-ฎ		10	5	-	รอยแยกที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์	
4.2-ฏ		10	10	-	รอยแยกที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์	
4.2-ฐ		10	30	-	รอยแยกที่พื้นผิวซิงค์ออกไซด์	
4.3-4.4		ล้างด้วยน้ำ DI ในเครื่องอัลตราโซนิกหลังการแอโนไดซ์				ซิงค์ออกไซด์ถูกล้างหลุดออก
4.5		อบด้วยอุณหภูมิ 70 °C และ 250 °C หลังการแอโนไดซ์				ลักษณะไม่เปลี่ยนแปลงจากเดิม ที่ไม่ได้อบ

4.2.2.2 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 4.31 จากการคาดการณ์เมื่อใช้เวลาในการแอนโนไดซ์นานขึ้น ขนาดผลึกที่ห่อหุ้มบนขั้วแคโทดจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีความหนาของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวของซิงค์ออกไซด์มีความหยาบหรือมีพื้นผิวขรุขระมากขึ้นด้วย

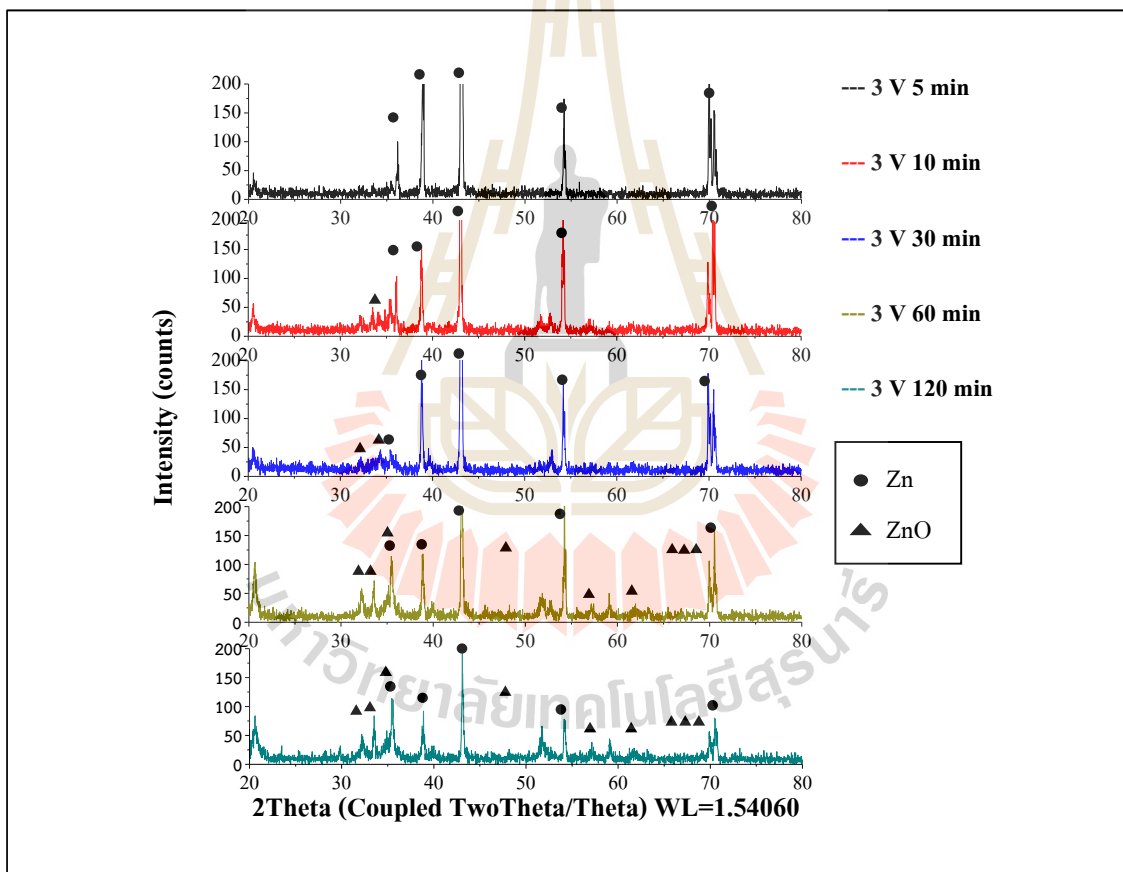


รูปที่ 4.31 ภาพถ่าย AFM ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง และความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา ก) 30 นาที และ ข) 60 นาที

4.2.2.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD

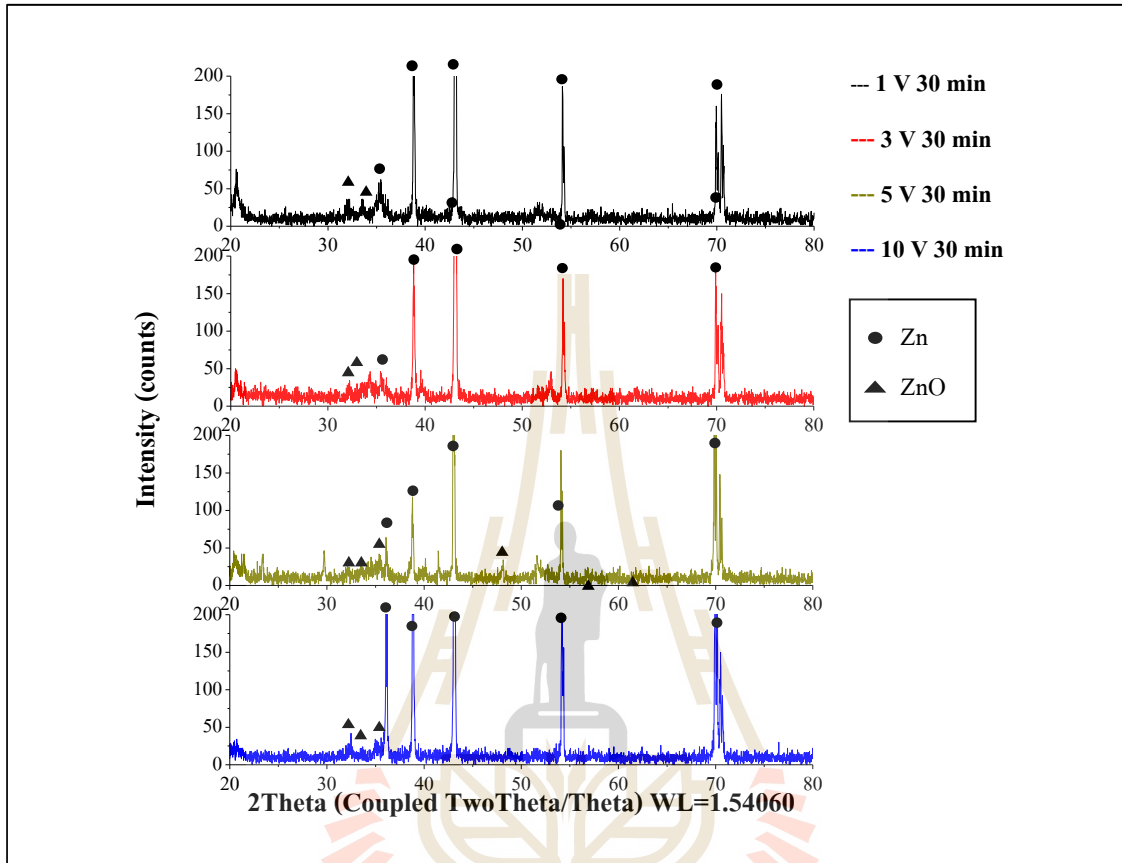
จากการเลือกสภาวะการแอนโนไดซ์มาวิเคราะห์ด้วย XRD เพื่อตรวจสอบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นของซิงค์ออกไซด์ พบว่า เมื่อทำการแอนโนไดซ์แผ่นซิงค์โดยใช้ความต่างศักย์คงที่เท่ากันคือ 3 โวลต์ แต่ระยะเวลาต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที จากข้อมูล XRD จะพบเพียงรูปแบบของซิงค์ที่เป็น hexagonal phase ตามข้อมูล JCPDS card (No. 01-1238, $a = 2.6591$ nm,

$c = 4.9353 \text{ nm}$) 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 เมื่อใช้เวลาในการแอนโนไดซ์น้อย ๆ (ที่ 5 นาที) จะพบพีคของซิงค์สูง แต่เมื่อใช้เวลาในการแอนโนไดซ์มากขึ้น คือ 10 นาที และ 30 นาที พีคของซิงค์จะค่อย ๆ ลดลง และการคาดการณ์ว่าการใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นจะทำให้เห็นพีคของซิงค์ออกไซด์ที่ชัดเจนขึ้นนั้น จึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์ คือ 60 นาที และ 120 นาที พบว่า เริ่มมีพีคของซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นที่ระยะเวลา 60 นาที และพีคของซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นที่ระยะเวลา 120 นาที ตามข้อมูล JCPDS card (No. 36-1451, $a = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$) จะปรากฏที่พีค $2\theta = 31.7^\circ 34.4^\circ 36.3^\circ 47.5^\circ 56.6^\circ 62.3^\circ 66.5^\circ 67.9^\circ 69.1^\circ$ สอดคล้องกับ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ (Lupan et al., 2008, Chen et al., 2011) ดังรูปที่ 4.32 ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่ระยะเวลาสั้น ๆ จะไม่เห็นพีคของซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยามีน้อยมาก



รูปที่ 4.32 XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ที่ระยะเวลา 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาที

และเมื่อทำการแอนโนไดซ์โดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำ คือ 1 โวลต์ และ 3 โวลต์ จะพบเพียงพีคของซิงค์เท่านั้น แต่เมื่อจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น (5 โวลต์) จะพบพีคของซิงค์และเริ่มเห็นพีคของซิงค์ออกไซด์ และพีคของซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นเมื่อจ่ายความต่างศักย์ 10 โวลต์ ดังรูปที่ 4.33

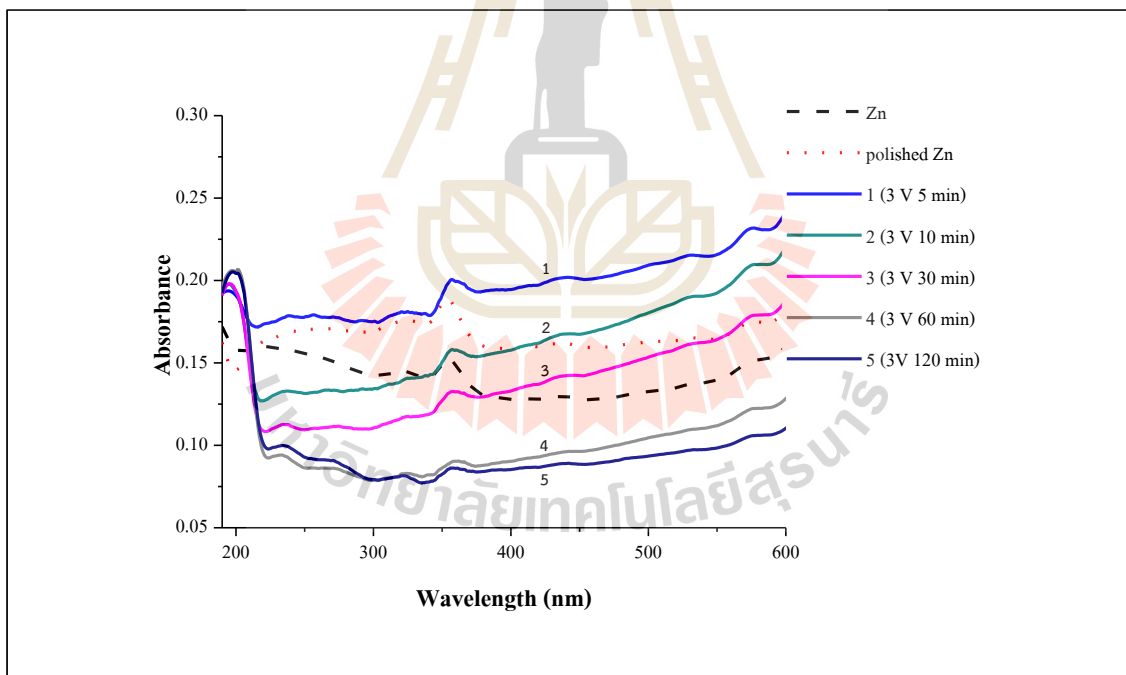


รูปที่ 4.33 XRD ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ใน NH_4F 0.2 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง ความต่างศักย์ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ที่ระยะเวลาเท่ากัน คือ 30 นาที

ข้อมูล XRD ข้างต้นแสดงให้เห็นว่า การจ่ายศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น และการใช้ระยะเวลาที่นานขึ้นจะทำให้เกิดซิงค์ออกไซด์มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากภาพถ่าย FESEM จะเห็นได้ว่าเมื่อจ่ายความต่างศักย์ที่สูงขึ้น คือมากกว่า 3 โวลต์ ทำให้ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์เริ่มเปลี่ยนไปไม่เป็นรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน จึงไม่ทำการศึกษาต่อในสภาวะการแอนโนไดซ์ที่จ่ายความต่างศักย์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์

4.2.2.4 วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

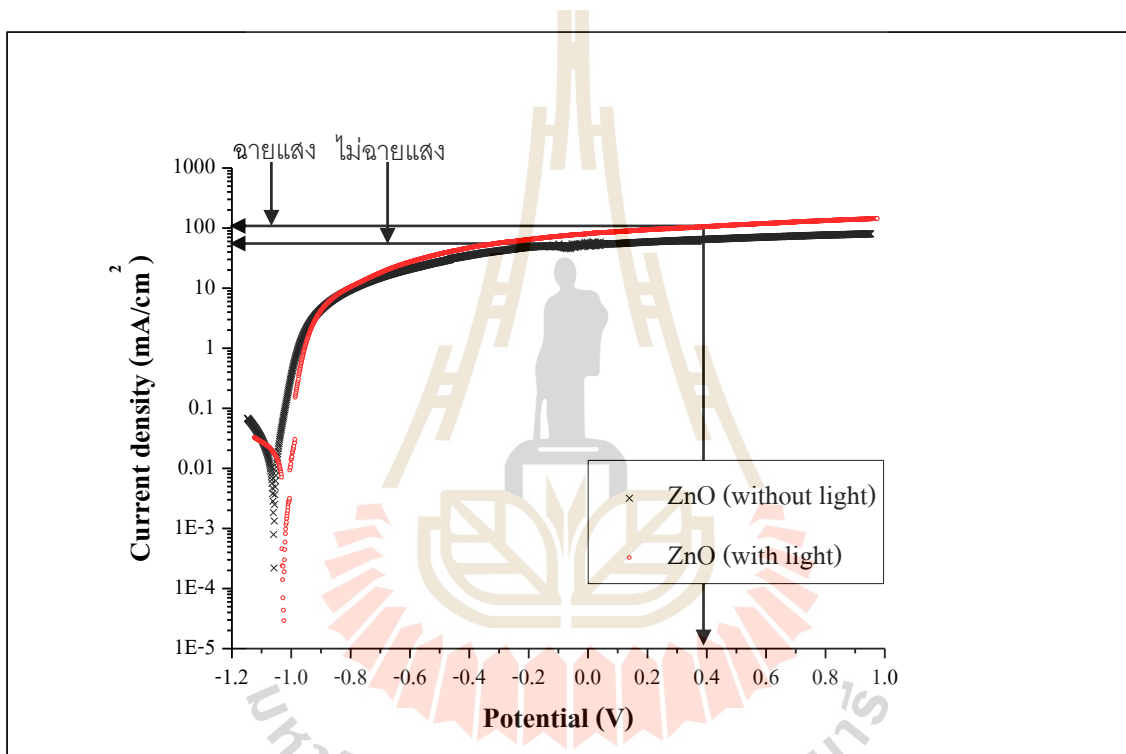
จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer โดยได้ทำการวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่เป็นฐานรองรับ นั่นคือ ซิงค์และซิงค์ที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย และอีกกลุ่มตัวอย่างคือวัสดุซิงค์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ที่ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน แต่แตกต่างกันที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอโนไดซ์ นั่นคือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาที จากรูปที่ 4.34 จะเห็นได้ว่า แผ่นซิงค์ที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทรายจะดูดกลืนแสงทั้งช่วงยูวี (UV) และวิสิเบิล (Visible) และการดูดกลืนแสงมากกว่าแผ่นซิงค์ที่ไม่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย และการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อผ่านการแอโนไดซ์ที่ระยะเวลานานขึ้น ซึ่งการใช้ระยะเวลาในการแอโนไดซ์นาน ทำให้ผลึกสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดใหญ่กว่าการใช้ระยะเวลาสั้น จึงเกิดการสะท้อนแสงได้มากกว่าผลึกสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนขนาดเล็ก เป็นผลทำให้การดูดกลืนแสงน้อยกว่าการแอโนไดซ์โดยใช้ระยะเวลาสั้น ๆ และเนื่องจากการแอโนไดซ์ที่ระยะเวลา 120 นาที นั้นทำให้แผ่นซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีลักษณะของการถูกกัดกร่อนและขาด ทำให้แผ่นซิงค์มีขนาดเล็กลงจากเดิม ซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาบนแผ่นซิงค์ออกไซด์ที่จะนำไปใช้งานต่อไป จึงไม่นำไปทำการศึกษาต่อสำหรับสภาวะนี้



รูปที่ 4.34 UV-VIS ของซิงค์ที่ผ่านการขัด และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอโนไดซ์ที่เวลาต่างกัน

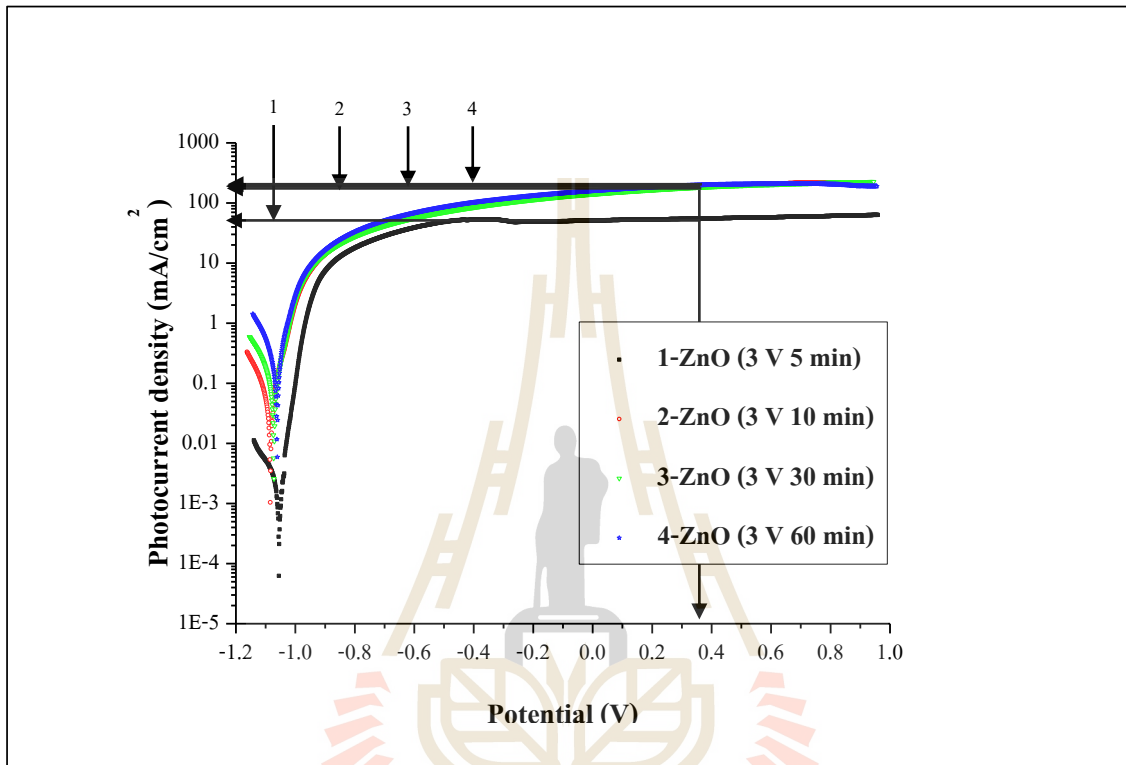
4.2.2.5 วิเคราะห์อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Photocurrent density) ของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Potentiostat

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 4.35



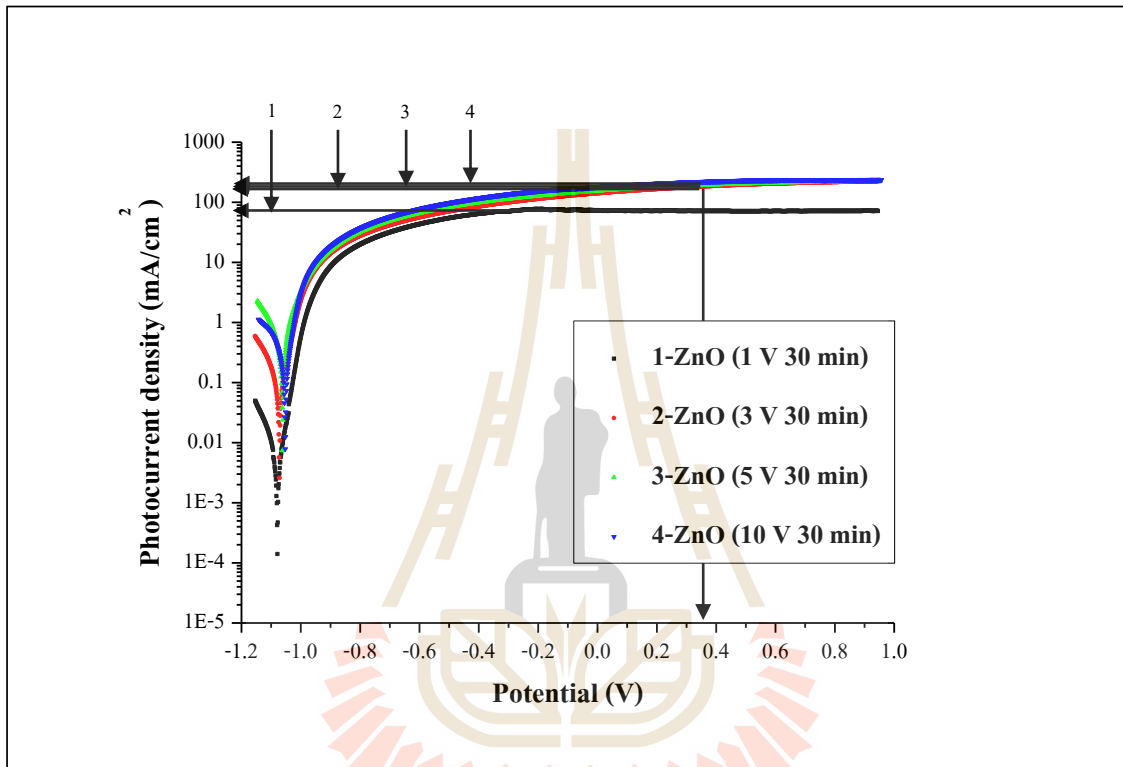
รูปที่ 4.35 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ จำยความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที เปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการฉายแสง และไม่ผ่านการฉายแสง

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 4.36



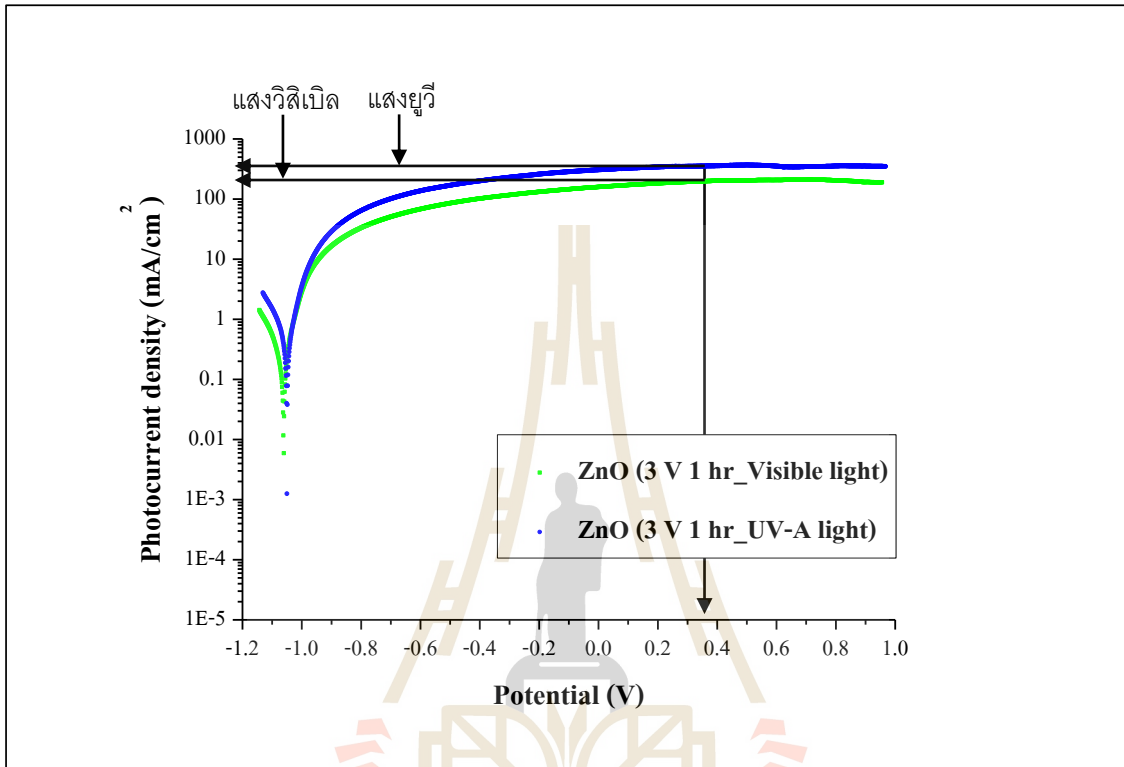
รูปที่ 4.36 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโนไดซ์จ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ เท่ากัน ที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดซ์แตกต่างกัน คือ 5 นาที 10 นาที 30 นาที และ 60 นาที

จากการคาดการณ์ว่าการแอนโดซ์โดยใช้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นที่ระยะเวลาเท่ากันนั้น จะทำให้ อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จึงได้ทำการวัด Photocurrent density ในสภาวะการแอนโดซ์ที่จ่ายความต่างศักย์ 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 4.37



รูปที่ 4.37 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโดซ์จ่ายความต่างศักย์คงที่ 1 โวลต์ 3 โวลต์ 5 โวลต์ และ 10 โวลต์ ที่ระยะเวลาที่ใช้ในการแอนโดซ์เท่ากัน คือ 30 นาที

และจากการศึกษาผลของชนิดของแหล่งกำเนิดแสง โดยทำการเปรียบเทียบ แหล่งกำเนิดแสงที่ฉายไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แหล่งกำเนิดแสงยูวี และแหล่งกำเนิดแสงวิสิเบิล พบว่า แผ่นซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นตอบสนองต่อแสงยูวีได้ดีกว่าวิสิเบิล Photocurrent density เท่ากับ 357.049 และ 201.333 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.38

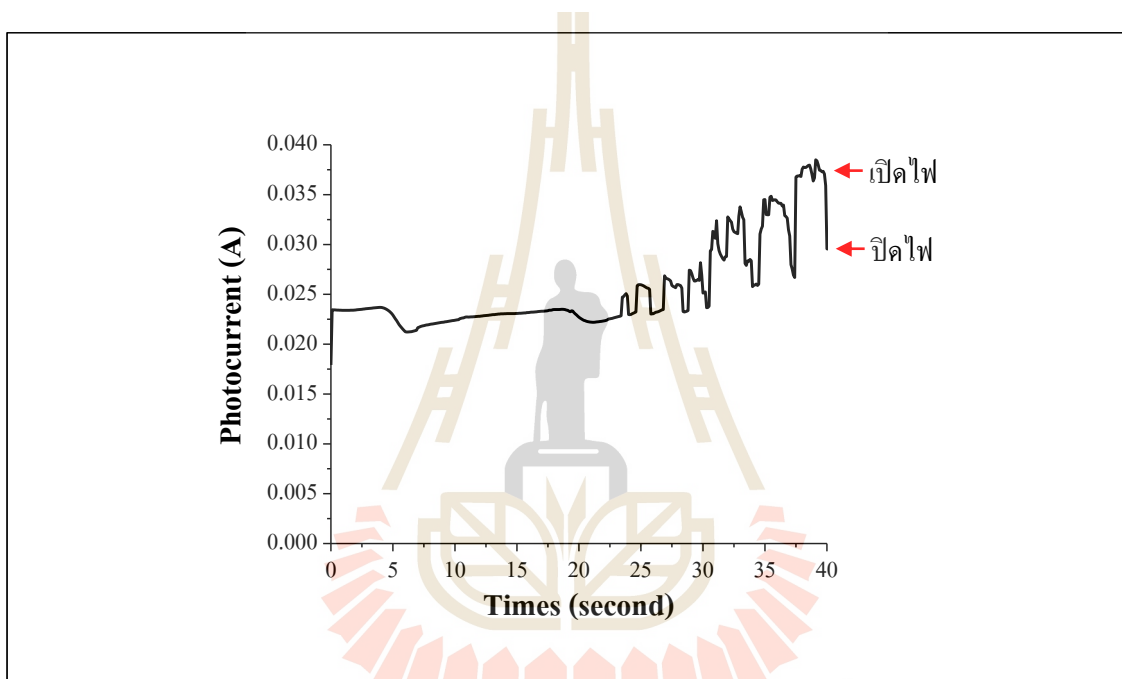


รูปที่ 4.38 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density ของ ZnO ที่ผ่านการแอนโดซ์ ง่าย ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที โดยเปรียบเทียบ ZnO ที่ผ่านการ ฉายแสงจากแหล่งกำเนิดแสงยูวี และ ZnO ที่ผ่านการฉายแสงจากแหล่งกำเนิดแสงวิสิเบิล

จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโดซ์ โดยง่าย ความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที จะถูกเลือกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์หาซีโอทีในน้ำเสียต่อไป เนื่องจากมีลักษณะสัณฐานวิทยา รูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่ ชัดเจน สม่่าเสมอ ที่สามารถวิเคราะห์ได้จาก FESEM มีพิกที่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกหรือเฟสเป็น ซิงค์ออกไซด์ สามารถวิเคราะห์ได้จาก XRD สามารถตอบสนองได้ทั้งแหล่งกำเนิดแสงยูวีและ วิสิเบิล และทำยที่สูดมีอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของ Photocurrent density มากที่สุดด้วย

4.2.2.6 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) โดยฉายแสงจากหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ที่ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ซึ่งในช่วงระยะเวลาแรกของการทดลองได้ทำการปิดสวิตซ์ไฟ พบว่า กระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าต่ำ แต่เมื่อทำการเปิดสวิตซ์ไฟกระแสไฟฟ้าก็จะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากแสงเป็นตัวกระตุ้นที่ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ดังรูปที่ 4.39 แต่จะเห็นได้ว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ จึงสันนิษฐานว่าอาจเกิดเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันนั้นมีความไม่เสถียร

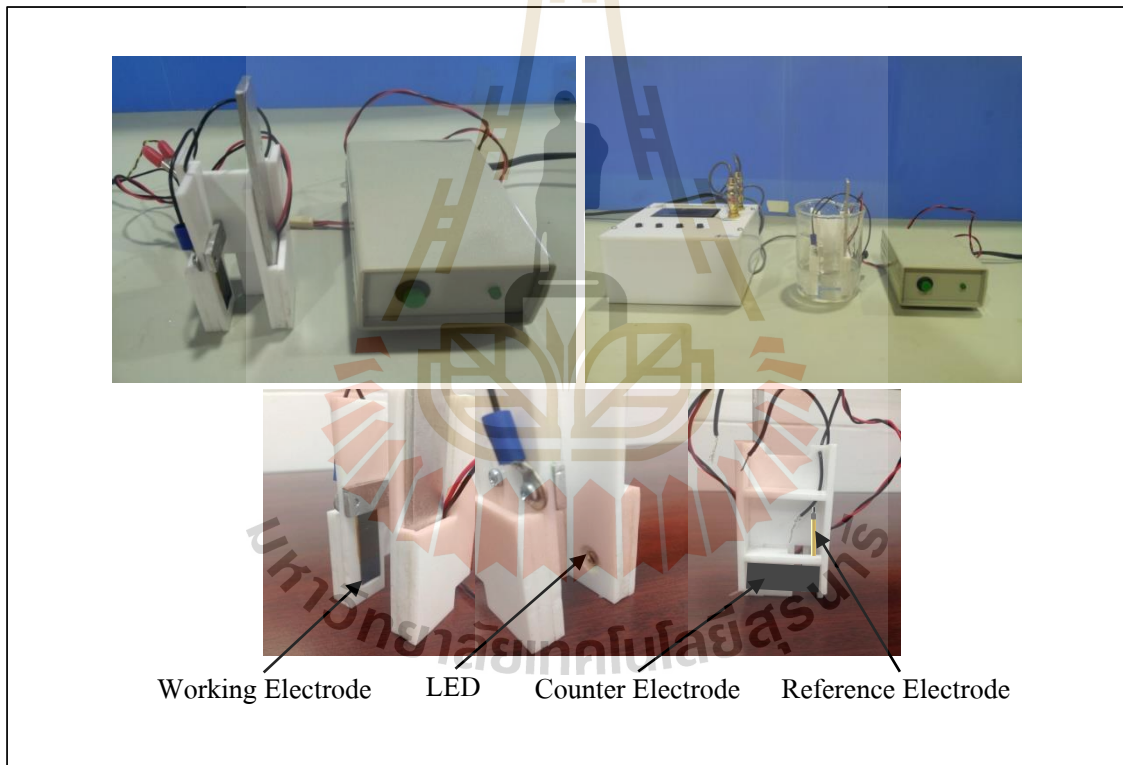


รูปที่ 4.39 การตอบสนองต่อแสงของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์

4.2.3 ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี (COD_{PEC}) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

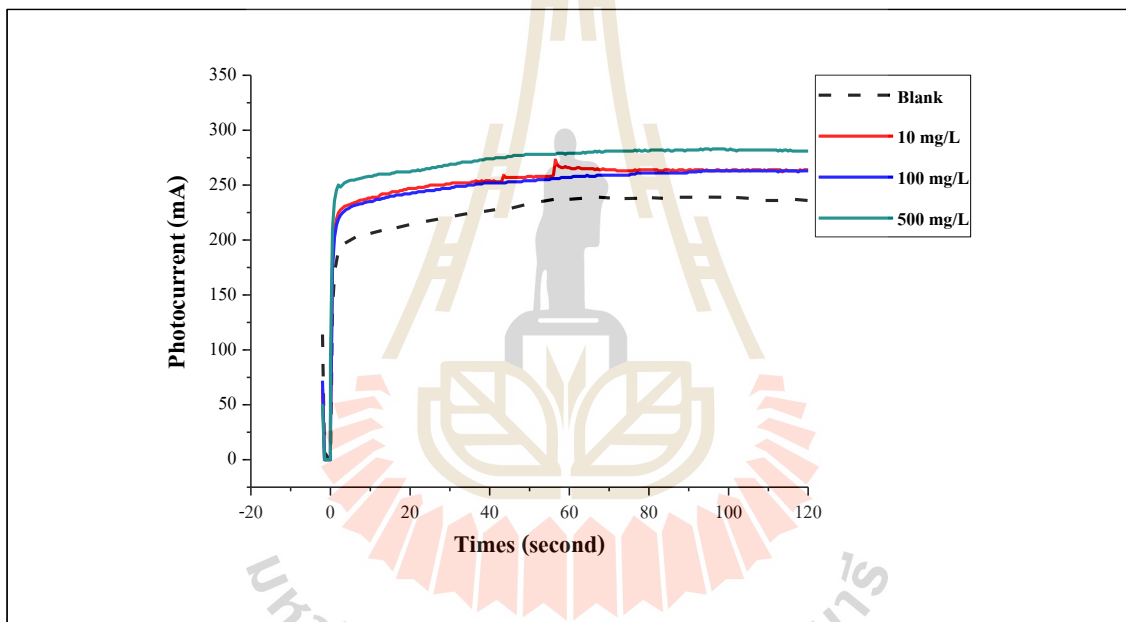
4.2.3.1 วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องวัดที่สร้างขึ้น

เมื่อทำการวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากเครื่องมือที่สร้างขึ้นดังรูปที่ 4.40 ที่เกิดจากการนำกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมาระยুক্তเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว โดยนำตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชันมาต่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ใช้แพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟาร่วม (Counter electrode) และใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) กล่าวคือ เมื่อมีการให้พลังงานจากแสงยูวี (UV) แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจนเกิดเป็นเรดิคัลที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ และมีการถ่ายความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยในขณะฉายแสง จะช่วยทำให้การออกซิไดซ์สารอินทรีย์เป็นไปอย่างสมบูรณ์มากขึ้น



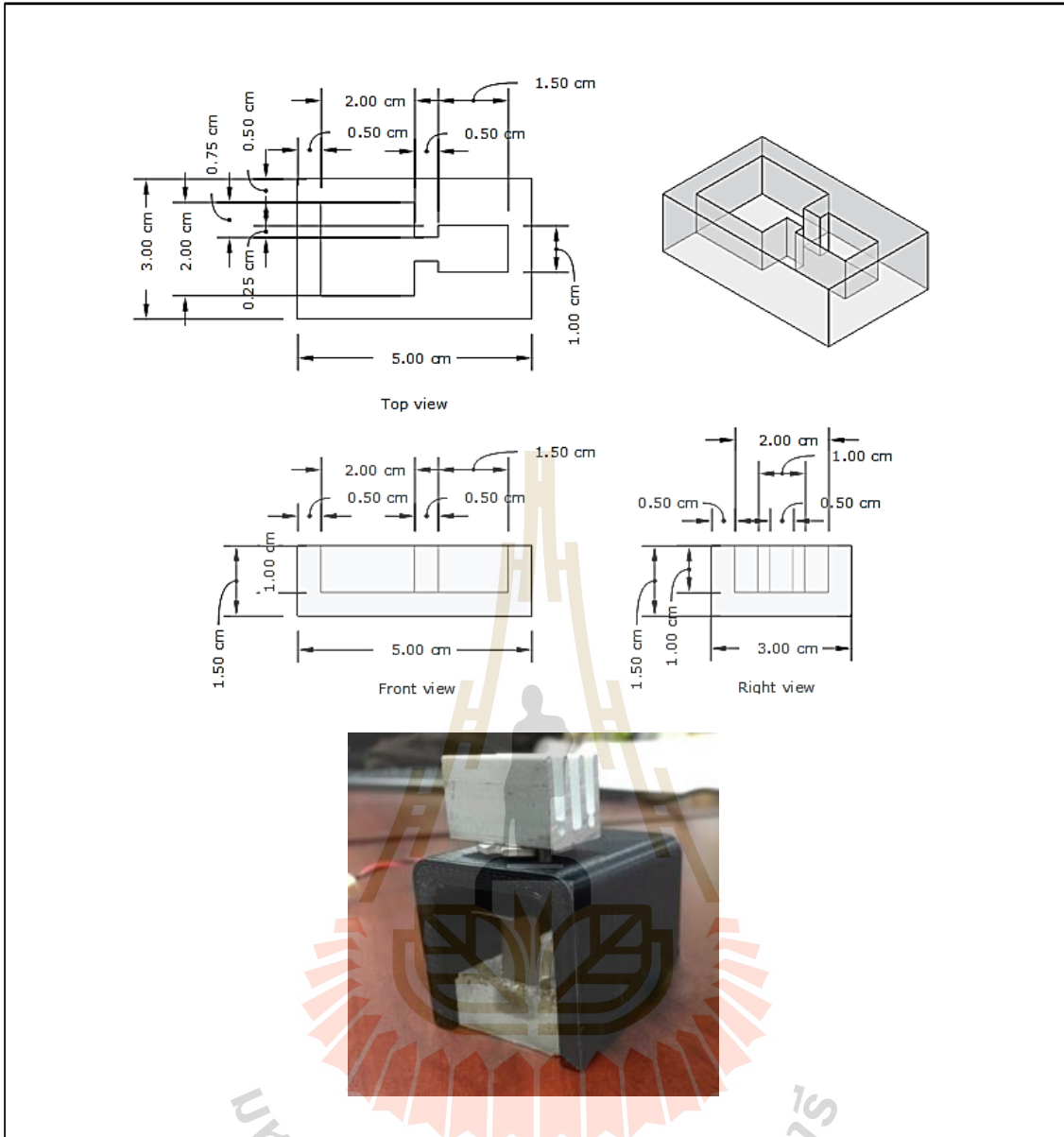
รูปที่ 4.40 ชุดการทดลองการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

หลักการของการหาค่าซีไออดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส คือ เมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและทำการฉายแสงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา แล้ววัดกระแสไฟฟ้าช่วงระยะเวลาหนึ่งๆ จะพบว่า $I_{(blank)}$ จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนเข้าสู่ภาวะสมดุลหรือเสถียรภาพ และ $I_{(total)}$ จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ และจะค่อย ๆ ลดลงจนถึงระดับเดียวกับกับ $I_{(blank)}$ เมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์จนหมด โดยที่ $I_{(blank)}$ คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่ไม่มีสารอินทรีย์ $I_{(total)}$ คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการออกซิเดชันของน้ำที่มีสารอินทรีย์ ซึ่งในการทดลองได้ทำการวัดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีไออดีจากสารละลายมาตรฐานกลูโคส (D-glucose) ที่ความเข้มข้น 10 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ละความเข้มข้นของซีไออดี กลูโคสจะถูกผสมเข้ากับสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 โมลาร์ ใช้น้ำตัวอย่างปริมาณ 50 มิลลิลิตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.41



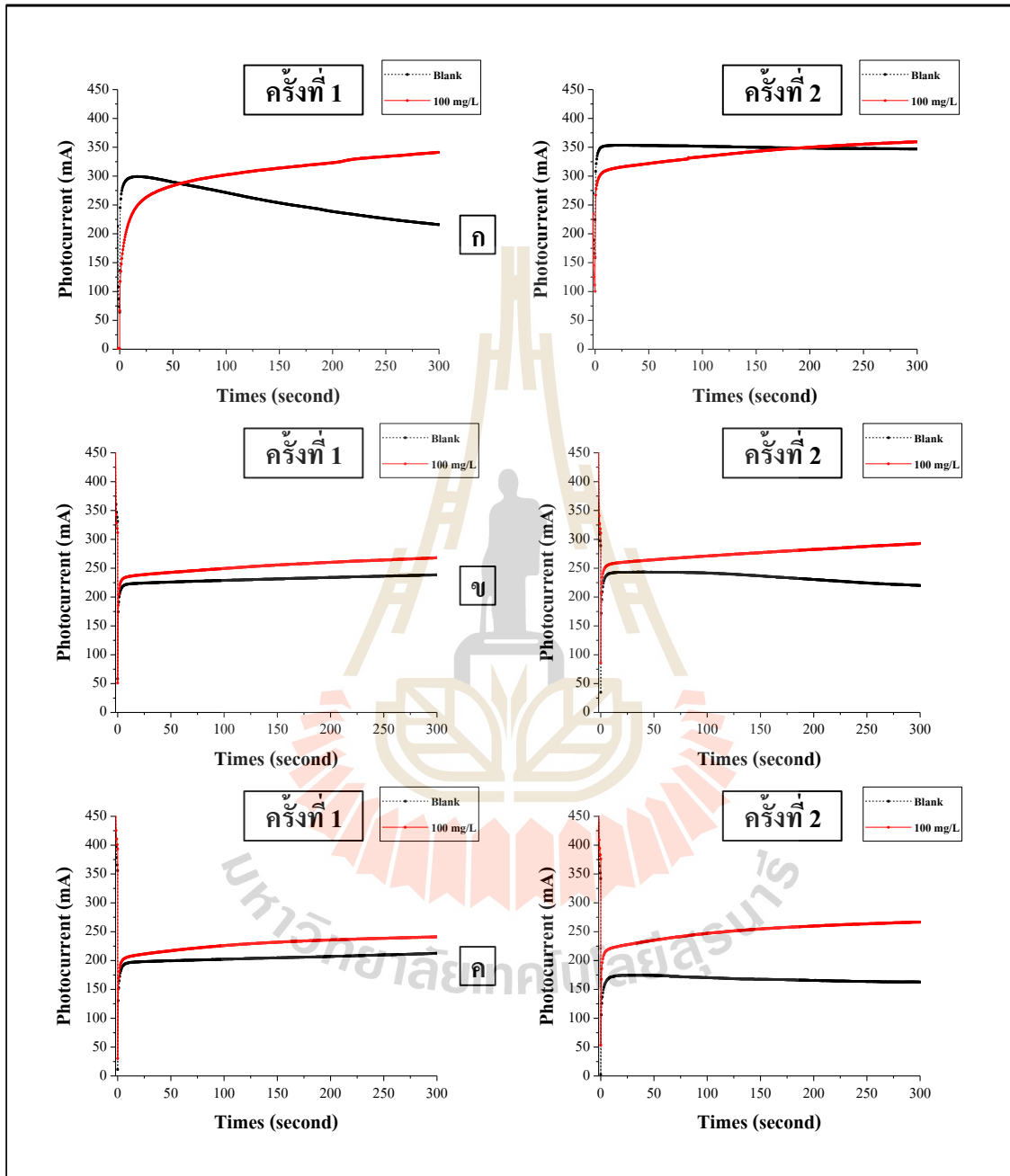
รูปที่ 4.41 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นซีไออดี 10 มิลลิกรัมต่อลิตร 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากการทดลองจะเห็นว่า $I_{ph (total)}$ ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกับกับ $I_{ph (blank)}$ ในระยะเวลา 120 วินาที นั่นหมายถึงสารอินทรีย์ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้จนหมด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวอย่างมีผลต่อการทดลอง จึงจำเป็นต้องทำการทดลองการแปรผันปริมาณน้ำตัวอย่างในการวัดซีไออดีครั้งนี้ด้วย แต่เนื่องจากข้อจำกัดของอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นนั้นไม่สามารถแปรผันปริมาณน้ำได้ จึงจะทำการสร้างถึงอุปกรณ์ชิ้นใหม่เพื่อให้แก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ โดยมีลักษณะ ดังรูปที่ 4.42



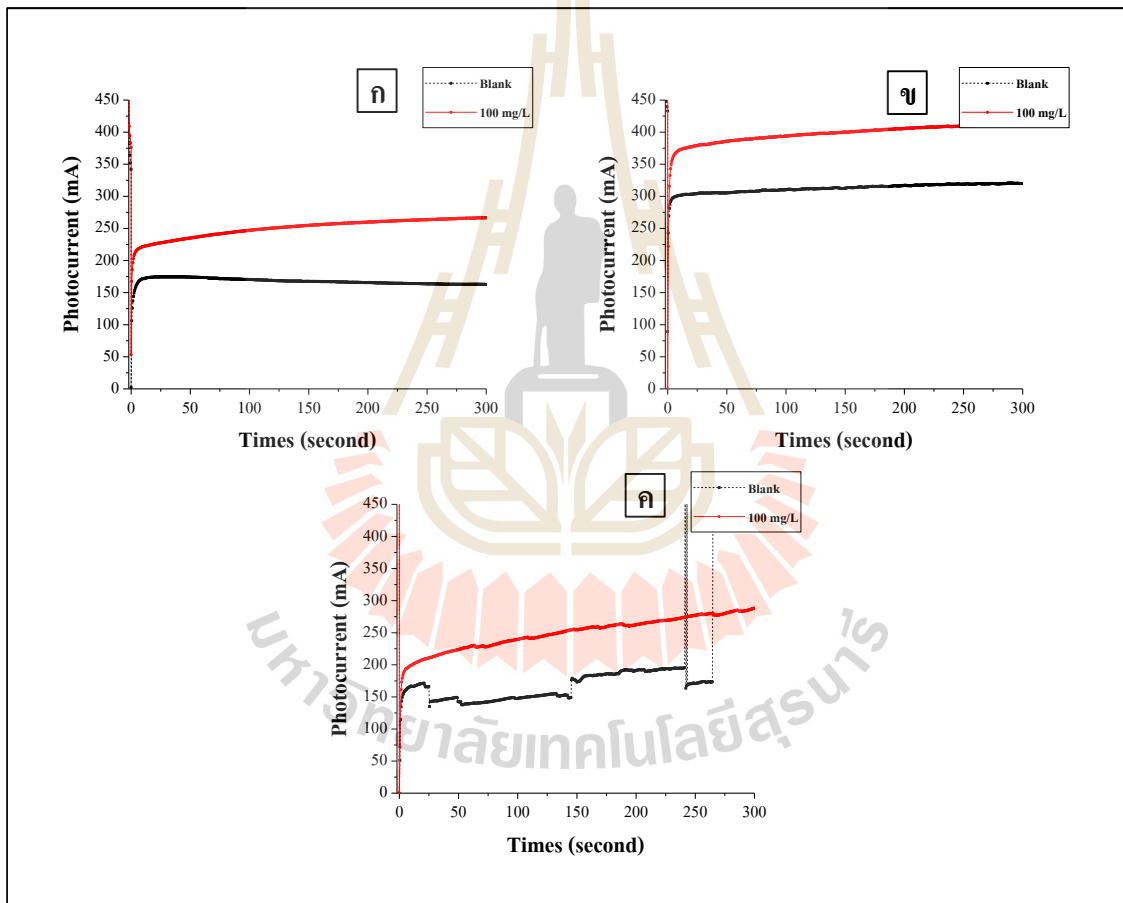
รูปที่ 4.42 ถังปฏิกรณ์สำหรับวัดซีไอดี

ในการหาค่าซีไอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในเบื้องต้นนั้น ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการวัดค่าซีไอดี ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.43 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสของซีไอดี ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 ก) 0.1 โมลาร์ ข) 0.5 โมลาร์ ค) 1.0 โมลาร์

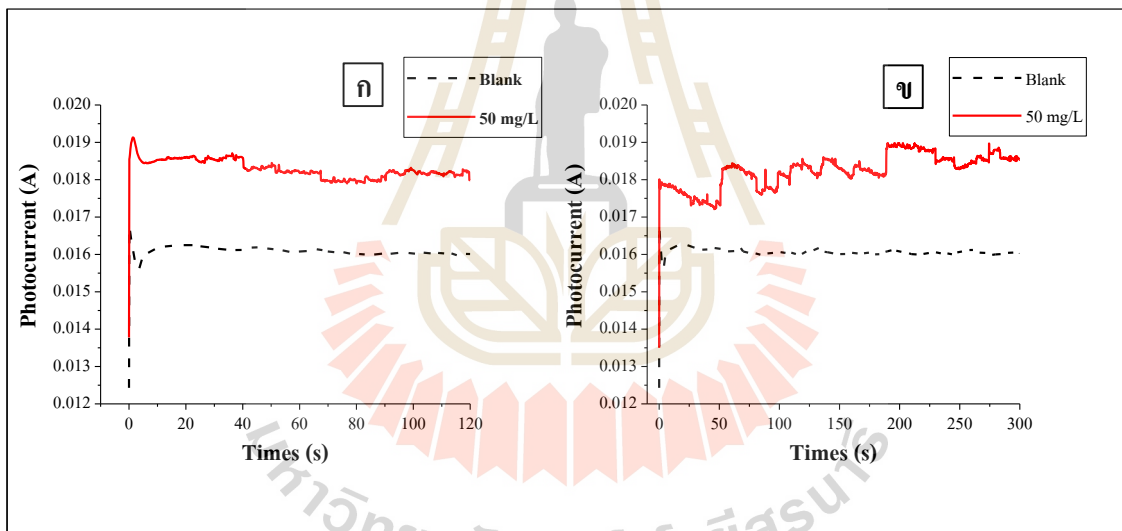
ภายหลังจากที่ทำการเปลี่ยนแปลงถึงปฏิกิริยาแล้ว ได้ลดปริมาณน้ำตัวอย่างลง โดยใช้ปริมาณน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร แล้วแปรผันความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นต่างกัน คือ 0.1 โมลาร์ 0.5 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ พบว่า ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ กระแสไฟฟ้าจากการวัดแบบคงที่ลดลงเรื่อย ๆ เมื่อระยะเวลาผ่านไป และกระแสที่วัดได้อยู่ในช่วง 300-350 มิลลิแอมแปร์ (mA) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ลดลง โดยที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และ 1.0 โมลาร์ กระแสที่วัดได้อยู่ในช่วง 200-250 มิลลิแอมแปร์ และ 150-200 มิลลิแอมแปร์ ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามกระแสไฟฟ้าที่วัดซ้ำในแต่ละความเข้มข้นยังคงไม่ใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.43 และเมื่อทำการแปรผันความต่างศักย์ที่จ่าย คือ 0.5 โวลต์ 1 โวลต์ และ 1.5 โวลต์ พบว่า การจ่ายความต่างศักย์ที่มากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้สูงขึ้น ดังรูปที่ ก และ ข แต่หากทำการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงเกินไปจนเกิดการเสียหายของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้กระแสที่ได้ไม่คงที่ แสดงดังรูปที่ 4.44



รูปที่ 4.44 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี
จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.5 โวลต์ ข) 1 โวลต์ และ ค) 1.5 โวลต์

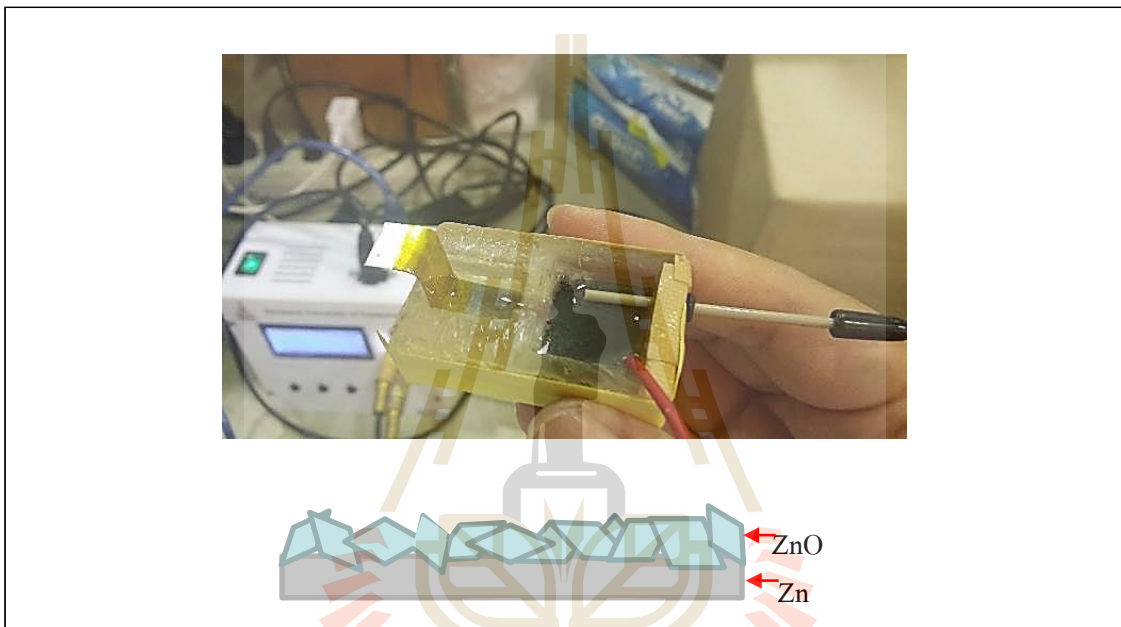
4.2.3.2 วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

จากการทดลองในข้างต้น จะเห็นได้ว่า กระแสของการวัดค่าซีโอดีที่ความเข้มข้นเดียวกันในแต่ละซ้ำที่ทำการตรวจวัดนั้นไม่มีค่าใกล้เคียงกัน และเพื่อตรวจสอบดูว่าผลจากการวัดที่ได้ไม่ได้เกิดจากการใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง จึงทดลองใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตทในการวัดค่ากระแสจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสแทน เมื่อทำการวัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ ใช้ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดีเท่ากับ 3 นาที ผลการวัดกระแสที่ได้เป็นดังรูปที่ 4.45 จากการทดลองจะเห็นว่า $I_{(total)}$ ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกันกับ $I_{(blank)}$ ในระยะเวลา 120 วินาที นั่นหมายถึงสารอินทรีย์ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้จนหมด และเมื่อทำการวัดความเข้มข้นของกลูโคสโดยใช้ระยะเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 5 นาที ก็ยังพบว่า $I_{(total)}$ ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกันกับ $I_{(blank)}$ นอกจากนั้นจะเห็นได้ว่า ชุดข้อมูลกระแสที่วัดได้มีค่าแกว่ง ไม่คงที่และมีแนวโน้มที่จะสูงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อใช้ระยะเวลาในการวัดซีโอดีมากขึ้น เนื่องมาจากความไม่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแอโนไดเซชัน ดังรูปที่ 4.46



รูปที่ 4.45 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส วัดความเข้มข้นซีโอดีของกลูโคส 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.5 โวลต์ วัดเป็นระยะเวลา ก) 2 นาที ข) 3 นาที

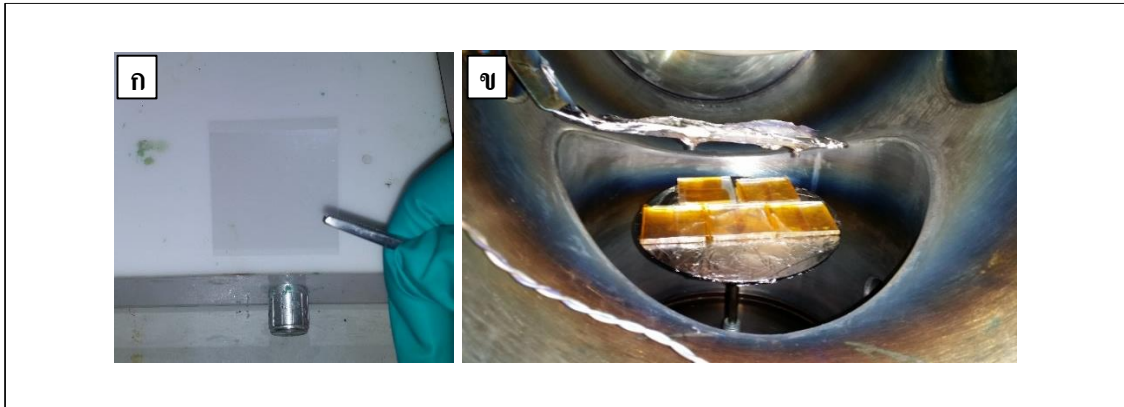
จากข้อมูลการวัดซีโอดีที่ผ่านมา พบว่า กระแสไฟฟ้าที่ทำการวัดด้วย กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสมีค่าไม่คงที่ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันนั้นมีการหลุดลอกปะปนกับน้ำเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.21 และการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่มีซิงค์เป็นฐานรองรับ (substrate) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โซเดียมซัลเฟตอาจทำให้ไอออนลบจากซัลเฟต (SO_4^-) ละลายซิงค์ให้หลุดออก (Farrukh, Thong et al., 2012) ซิงค์ออกไซด์จึงมีความไม่เสถียร ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบความแข็งแรงและคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่ผ่านมา จึงทำการเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นกระบวนการสเปตเตอร์ริงแทน



รูปที่ 4.46 การหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

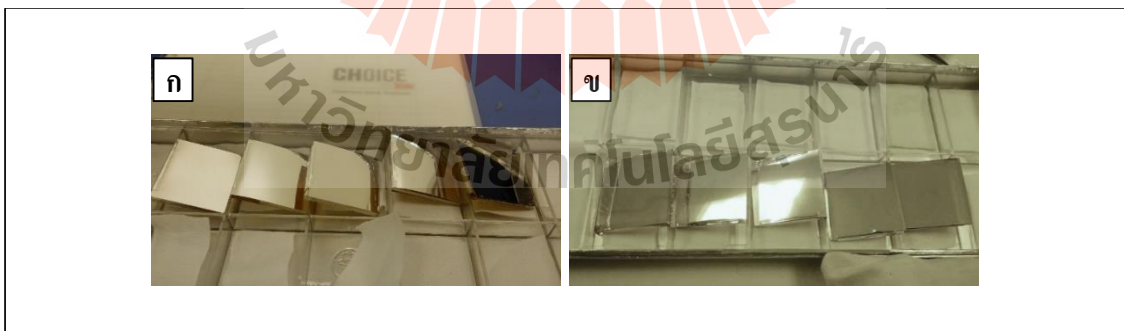
4.2.4 สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสเปตเตอร์ริง (sputtering) บนพลาสติก พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการเคลือบด้วยเงิน (Ag) และอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO)

ก่อนที่จะทำการสังเคราะห์ตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสเปตเตอร์ริง (sputtering) บนพลาสติก PET ขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.47-ก ซึ่งเป็นฐานรองรับ จะถูกนำไปล้างทำความสะอาดคราบไขมันและฝุ่นด้วยไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol; IPA) ล้างด้วย น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) เป่าด้วยก๊าซไนโตรเจน แล้วนำชิ้นงานไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที



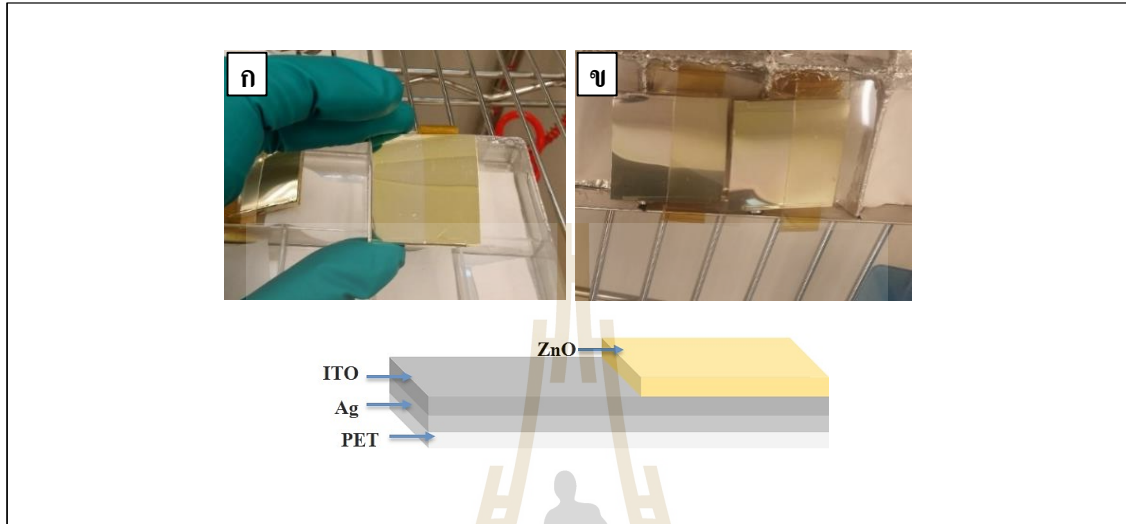
รูปที่ 4.47 ก) พลาสติก PET ข) เตรียมชิ้นงานใส่ห้องเคลือบสุญญากาศ

พลาสติก PET ซึ่งมีน้ำหนักเบา จะถูกนำไปติดบนกระจกเพื่อป้องกันการเคลื่อนที่เมื่อนำไปใส่ห้องเคลือบ ดังรูปที่ 4.47-ข ทำการลดความดันภายในห้องเคลือบจนมีสถานะเป็นสุญญากาศ (ความดันประมาณ 10^{-5} - 10^{-6} ทอร์) แล้วทำการเติมด้วยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบที่ความดัน 2.0×10^{-2} ทอร์ ทำการสปัตเตอร์เงิน (Ag) เป็นเวลา 3 นาที ก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออน (พลาสมา) ด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าพุ่งชนไปที่เป้าและสปัตเตอร์เป้า เป็นผลให้ได้อะตอมเป้าหลุดออกไปสู่ชิ้นงานแล้วก่อตัวเป็นฟิล์มบางของเงินบนพลาสติก PET จากนั้นเปลี่ยนเป้าสปัตเตอร์จากเงินเป็นอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO) ลดความดันให้จนเป็นสุญญากาศ เติมด้วยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบที่ความดัน 2.0×10^{-2} ทอร์ แล้วทำการสปัตเตอร์ ITO เป็นเวลา 5 นาที ลงบนพลาสติก PET ที่ถูกเคลือบด้วยเงิน ซึ่งจะสังเกตได้ว่าพื้นผิวของฐานรองรับจะมีความวาวลดลงเมื่อถูกเคลือบด้วย ITO จะได้ฐานรองรับที่มีการนำไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 4.48-ก และ 4.48-ข



รูปที่ 4.48 ฐานรองรับหลังทำการสปัตเตอร์ด้วย ก) Ag ข) Ag และ ITO ตามลำดับ

เมื่อได้ฐานรองรับแล้วจึงทำการเปลี่ยนเป้าสปีเตอร์เป็นซิงค์ออกไซด์ ลดความดันและเติมก๊าซอาร์กอน เช่นเดียวกัน ซิงค์ออกไซด์จะถูกสปีเตอร์ลงไปที่ฐานรองรับ ที่ระยะเวลาแตกต่างกัน คือ 30 และ 120 นาที จะได้ซิงค์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.49-ก และ 4.49-ข จากนั้นนำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปทำการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ดังหัวข้อ 4.2.5

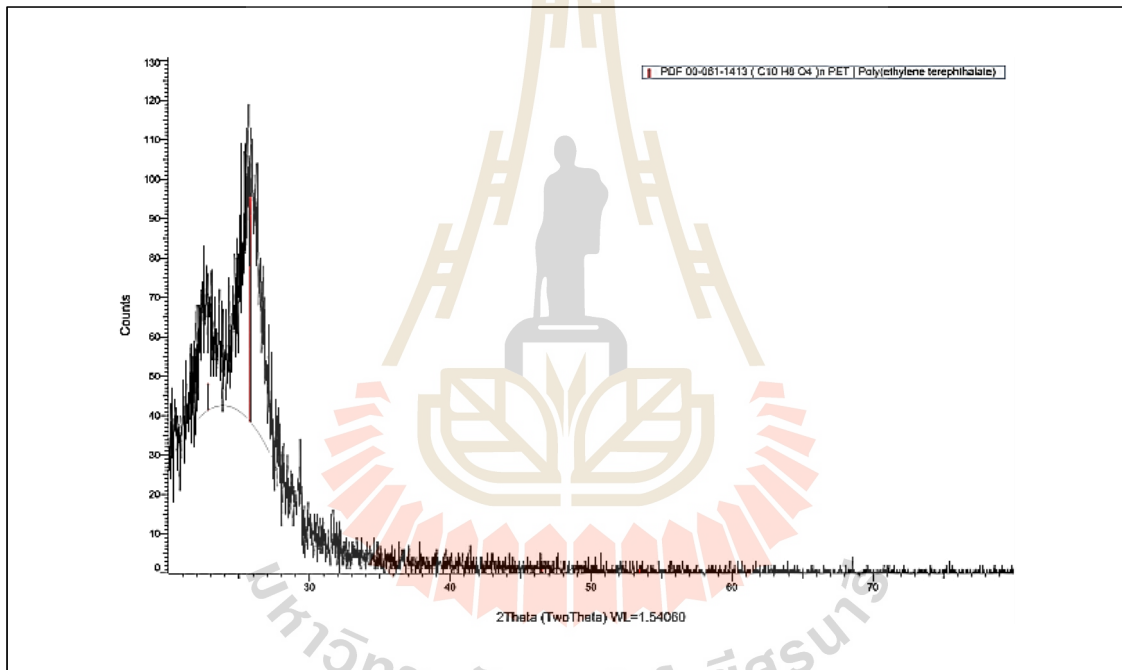


รูปที่ 4.49 ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีเตอร์เป็นเวลา ก) 30 นาที ข) 120 นาที

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

4.2.5.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD

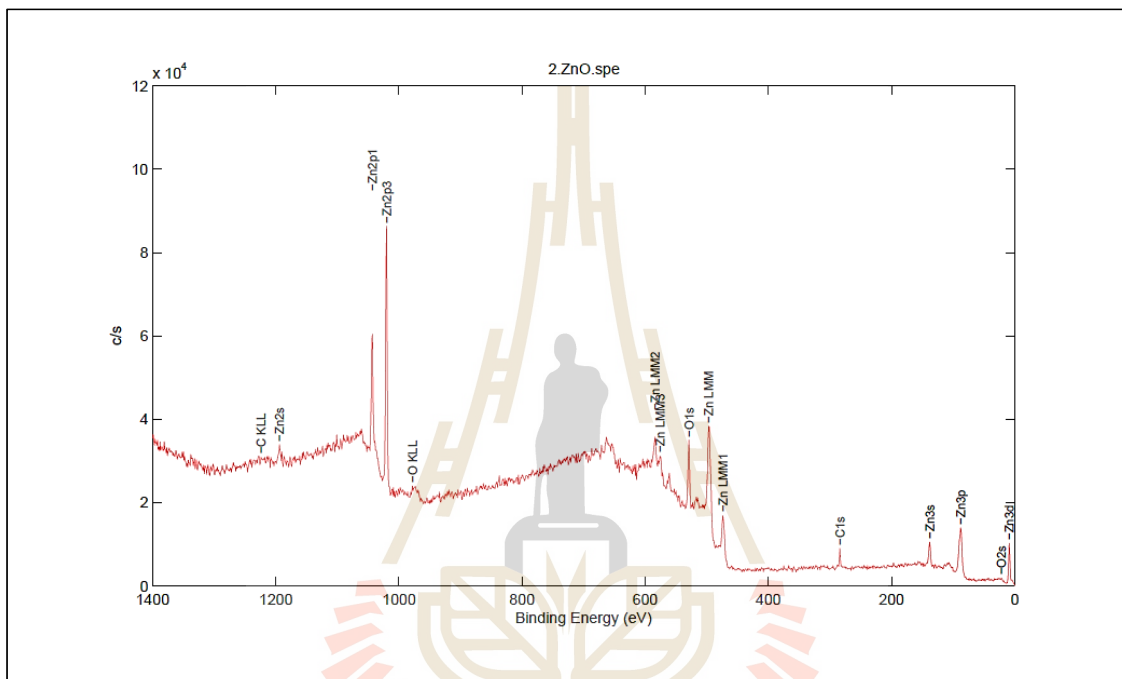
จากการนำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริงบนฐานรองรับพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมและเงินที่ระยะเลาต่างกัน มาวิเคราะห์ด้วย XRD เพื่อตรวจสอบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นออกไซด์ของซิงค์ออกไซด์ พบว่า สปัตเตอร์ริงที่เวลา 30 และ 120 นาที พบเพียงพีคของ PET ที่เป็นฐานรองรับ จะปรากฏที่พีค $2\theta = 25.87^\circ$ (Faraj and Ibrahim, 2011, Dhakal et al., 2015) แสดงดังรูปที่ 4.50 ซึ่งยังไม่สามารถสรุปได้ว่าเป็นพีคของซิงค์ออกไซด์ อาจเนื่องมาจากฟิล์มที่ทำการสปัตเตอร์ริงมีความบางมากจนไม่สามารถวิเคราะห์ผลได้ด้วยเครื่อง XRD



รูปที่ 4.50 XRD ของ ZnO ที่ผ่านการสปัตเตอร์ริงบน PET

4.2.5.2 วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่เกิดบนพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS

จากการนำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปัตเตอริงบนฐานรองรับพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมและเงินไปวิเคราะห์ด้วย XRD แล้วไม่สามารถบอกได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นเป็นซิงค์ออกไซด์ จึงนำตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์ด้วย XPS จึงสามารถระบุได้ว่าเป็นซิงค์ออกไซด์เนื่องจากปรากฏพีค Binding energy = Zn2p และ O1s (Al-Gaashani et al., 2013) ดังรูปที่ 4.51 จึงอนุมานได้ว่าเป็นซิงค์ออกไซด์ และ C1s เป็นพีคของ PET

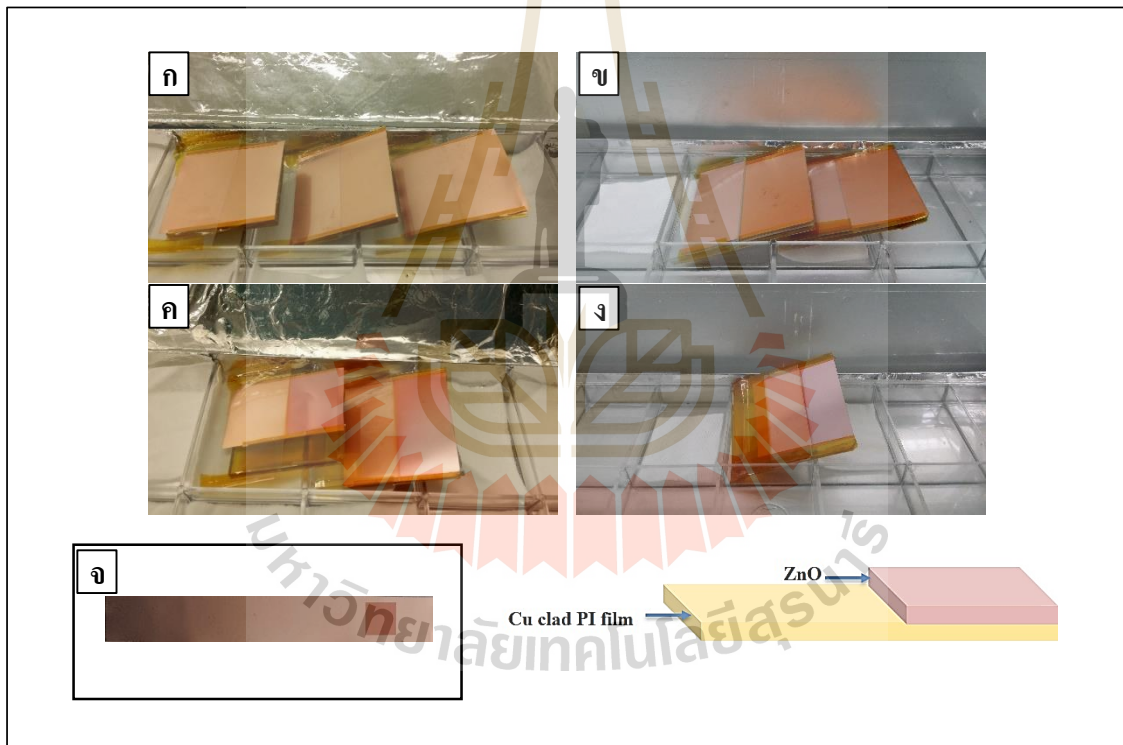


รูปที่ 4.51 XPS ของ ZnO ที่ผ่านการสปัตเตอริงบน PET

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) โดยทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎีคือ น้ำตาลกลูโคส (D-glucose) โดยที่เมื่อทำการวัดซีโอดีที่จ่ายความต่างศักย์เพียง 0.1 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ก็ทำให้ซิงค์ออกไซด์รวมทั้งเงินและอินเดียมทินออกไซด์มีการหลุดลอกออกจากพลาสติก PET ไม่เหมาะสำหรับนำมาวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จึงทำการเปลี่ยนชนิดของฐานรองรับเป็นโพลีเอไมด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงแทน

4.2.6 สังกะสีออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนโพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film)

โพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง ถูกตัดให้มีขนาด ขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.52-ก มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า เป็นฐานรองรับอีกชนิดที่นำมาใช้ในการทดลอง และเมื่อนำมาทำการสปัตเตอริงซิงค์ออกไซด์ โดยทำให้ความดันภายในห้องเคลือบมีสถานะเป็นสุญญากาศ (ความดันประมาณ 10^{-5} - 10^{-6} ทอร์) แล้วทำการเติมด้วยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบที่ความดัน 2.0×10^{-2} ทอร์ สปัตเตอริงซิงค์ออกไซด์ใช้กำลังที่ 50 วัตต์ ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที และ 240 นาที จะได้ซิงค์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.52-ข ถึง 4.52-ง ในภายหลังได้เพิ่มเวลาสปัตเตอริงเป็น 480 นาที จะได้ซิงค์ออกไซด์ดังรูปที่ 2.52-จ ซึ่งจะเห็นได้ว่าสีของซิงค์ออกไซด์บนฐานรองรับจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสปัตเตอริง โดยที่จะเห็นเป็นสีส้มเข้มขึ้นเมื่อใช้เวลา 60 นาที เปลี่ยนเป็นสีชมพูเมื่อใช้เวลา 120 นาที ชมพูอมม่วงเมื่อใช้เวลา 240 นาที และสีเข้มขึ้นเมื่อใช้เวลา 480 นาที

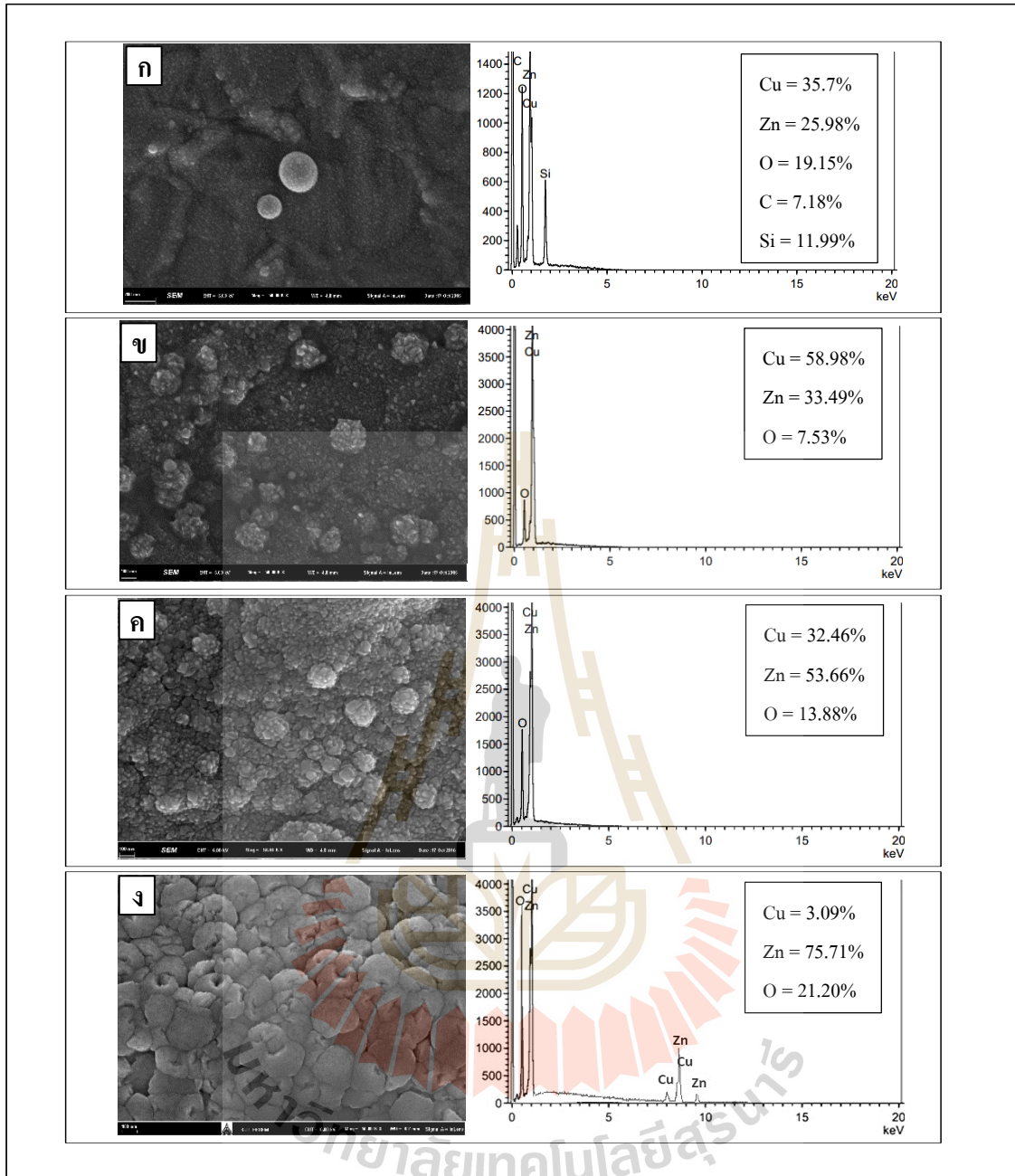


รูปที่ 4.52 ก) โพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง และซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอริงเป็นเวลา ข) 60 นาที ค) 120 นาที และ ง) 240 นาที จ) 480 นาที

4.2.7 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Copper-clad polyimide film, Cu-clad PI film)

4.2.7.1 ศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง FESEM

หลังจากทำการสังเคราะห์ตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) เติมห้าซาร์กอนที่ความดัน 2.0×10^{-2} ทอร์ กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที 120 นาที 240 นาที และ 480 นาที นำไปทำการศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) พบว่า เวลา 60 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เริ่มมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาด 12- 25 นาโนเมตร เกิดขึ้นอย่างกระจุกกระจายบนพื้นผิวฐานรองรับ แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 120 นาที ลักษณะทรงกลมจะเริ่มแตกกระจายตัวเป็นผลึก ขนาด 12-63 นาโนเมตร และมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มเป็น 240 นาที ผลึกบางส่วนมีขนาดใหญ่ขึ้นในช่วง 12-88 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาเป็น 480 นาที ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยมีลักษณะคล้ายลำใยที่ถูกคว้านเมล็ด ขนาด 125-375 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างโดยใช้ FESEM ในโหมด EDS พบว่า มีฟอสฟอรัสและออกซิเจนเกิดขึ้น คิดเป็น 25.98% และ 19.15% ตามลำดับ ซึ่งสรุปได้ว่ามีซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นบนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง พบทองแดงซึ่งเป็นฐานรองรับ 35.7% นอกจากนั้นยังมีคาร์บอนและซิลิกอนเกิดขึ้น 7.18% และ 11.99% จากการอาร์คในระบบ แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการสปัตเตอริงนานขึ้นเป็น 120 นาที 240 นาที และ 480 นาที จะเห็นได้ว่า ไม่มีคาร์บอนและซิลิกอนเกิดขึ้นเลย อีกทั้งซิงค์ยังเพิ่มขึ้นเป็น 33.49% 53.66% และ 75.71% ตามลำดับ และออกซิเจนเพิ่มขึ้นเป็น 7.53% 13.88% และ 21.20% ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.53 แสดงให้เห็นว่า จะมีซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสปัตเตอริงนานขึ้น ซึ่งจากข้อมูลข้างต้นสามารถสรุปลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสปัตเตอริงบนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงที่สภาวะที่แตกต่างกันได้ดังตารางที่ 4.15



รูปที่ 4.53 ภาพถ่าย FESEM และ EDS สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์ที่สัปดาห์จริงที่ระยะเวลา ก) 60 นาที ข) 120 นาที ค) 240 นาที ง) 480 นาที

ตารางที่ 4.15 คุณลักษณะพื้นผิวออกไซด์ด้วย FESEM

รูปที่	สภาวะการสputtering			ขนาด (นาโน เมตร)	ลักษณะสัณฐานวิทยา
	ความดัน (ทอร์)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ระยะเวลา (นาที)		
4.33- ก	2x10 ⁻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	คล้ายลำใยที่ถูกคว้านเมล็ด

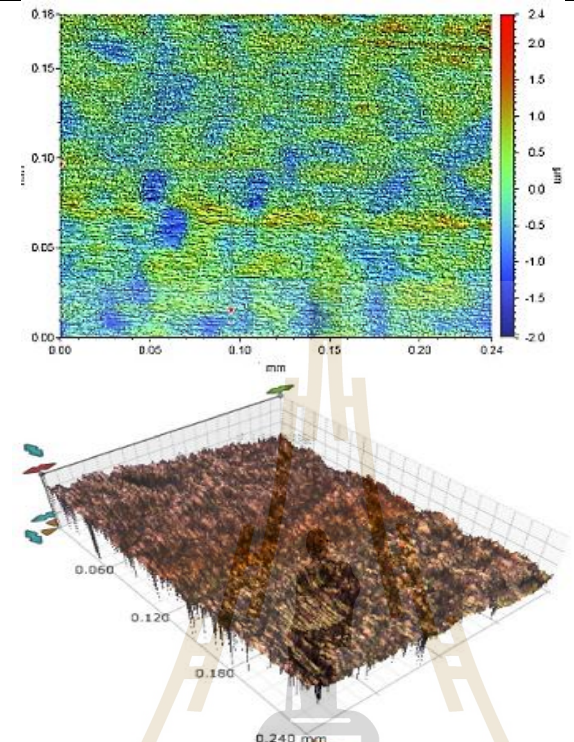
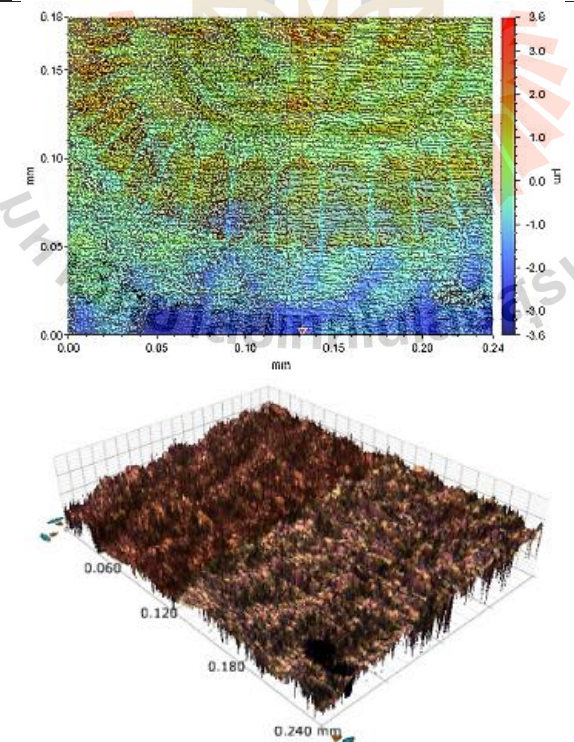
4.2.7.2 ศึกษาความหนาของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Optical profiler

ตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการสputtering) บนโพลีเอไมด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที 120 นาที 240 และ 480 นาที นำไปทำการศึกษาความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler รุ่น WYKO NT1100 บริษัท Veeco พบว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการสputtering ที่นานขึ้นนอกจากจะทำให้ซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นแล้วยังทำให้ความหนาของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ 120 นาที 240 และ 480 นาที มีความหนา 200-400 400-600 และ 600-1,200 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนที่ระยะเวลา 60 นาที ไม่สามารถวัดความหนาได้ด้วยเครื่องมือนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์ค่อนข้างบาง จากข้อมูลสรุปได้ดังตารางที่ 4.16

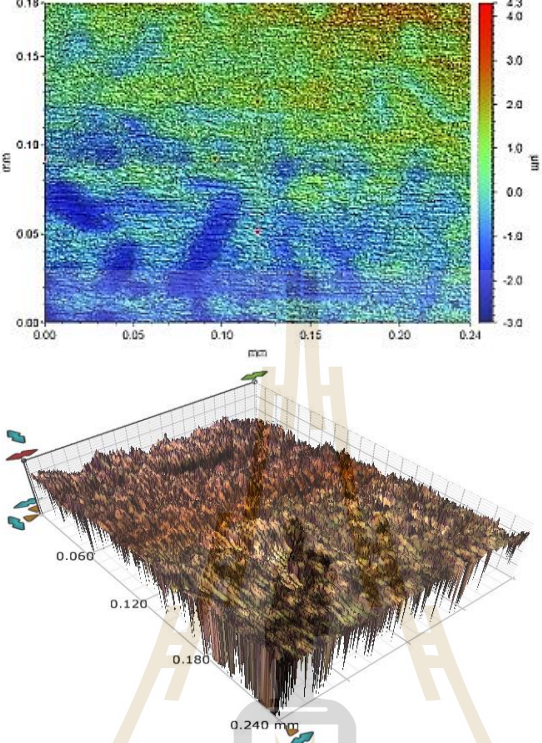
ตารางที่ 4.16 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสputtering ด้วยระยะเวลาต่าง ๆ

เวลาที่ใช้ สputtering (นาที)	ภาพสามมิติ	ความหนา (นาโนเมตร)
60	-	ไม่สามารถ วัดได้

ตารางที่ 4.16 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสปีตเตอร์ริงด้วยระยะเวลาต่าง ๆ (ต่อ)

เวลาที่ใช้ สปีตเตอร์ริง (นาทีก)	ภาพสามมิติ	ความหนา (นาโนเมตร)
120		200-400
240		400-600

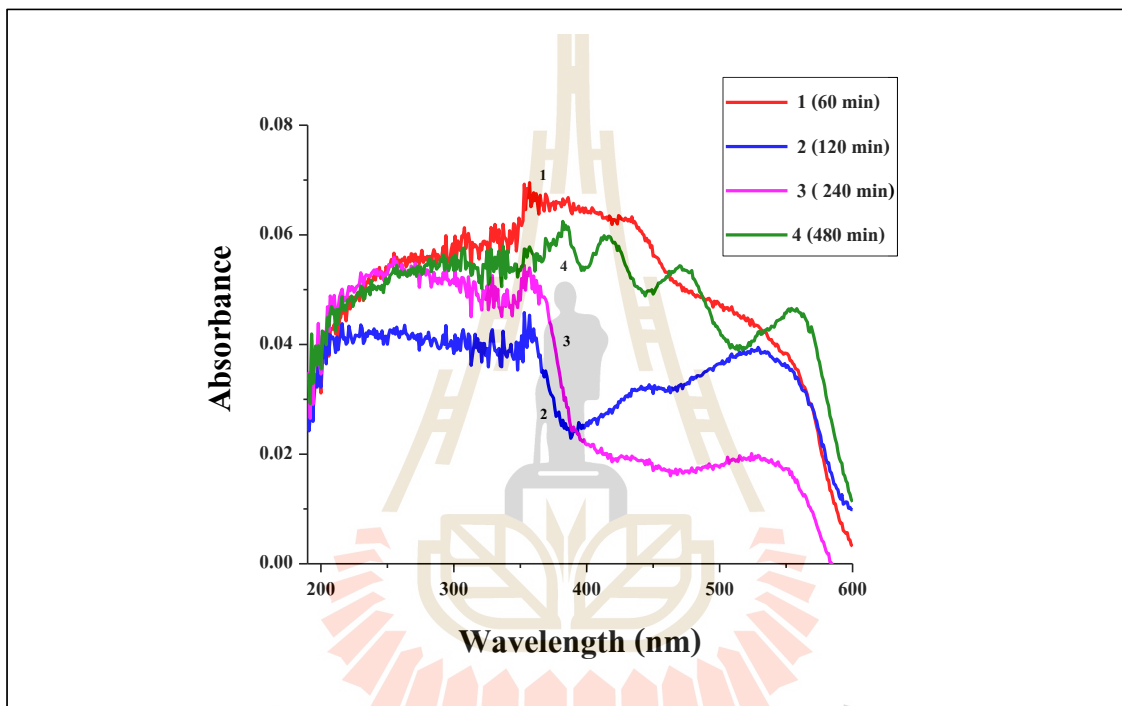
ตารางที่ 4.16 ความหนาของซิงค์ออกไซด์เมื่อสปีตเตอริงด้วยระยะเวลาต่าง ๆ (ต่อ)

เวลาที่ใช้ สปีตเตอริง (นาทื)	ภาพสามมิติ	ความหนา (นาโนเมตร)
480		600-1,200



4.2.7.3 วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer โดยได้ทำการวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ที่ผ่านการสputtering บนโพลิอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ เป็นเวลา 60 นาที 120 นาที 240 และ 480 นาที ดังรูปที่ 4.54 พบว่า ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงยูวี โดยที่การดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการสputtering อีกทั้งยังสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้เพิ่มขึ้นด้วย ยกเว้นที่ 60 นาที ที่การดูดกลืนแสงมีค่าสูงที่สุด

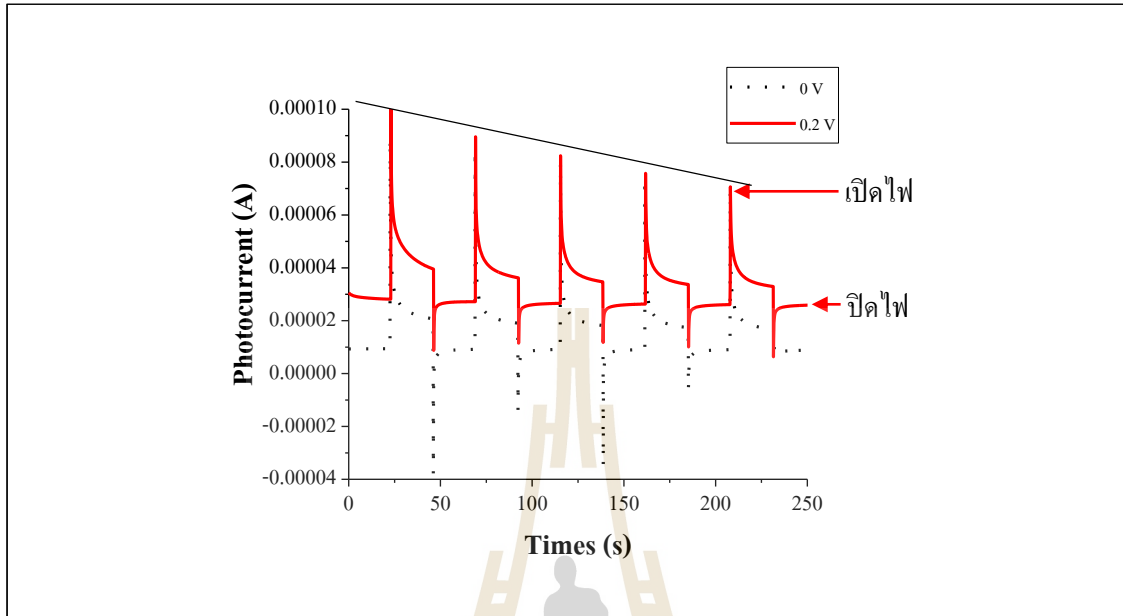


รูปที่ 4.54 UV-VIS ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสputtering ที่ระยะเวลาต่างกัน คือ 60 นาที 120 นาที 240 นาที และ 480 นาที

4.2.7.4 ศึกษาการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

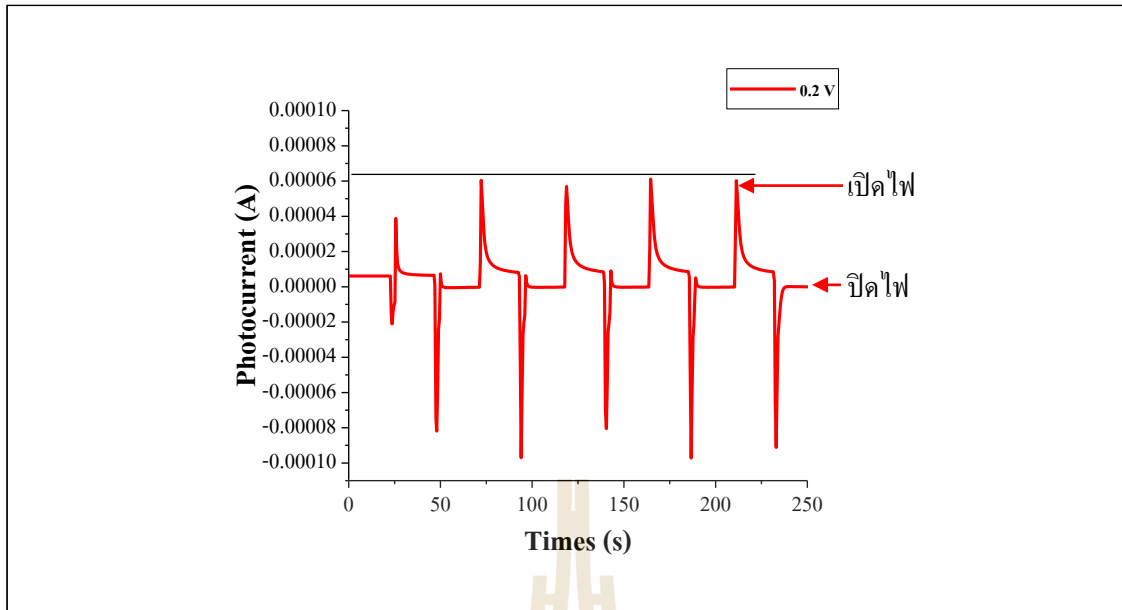
ทำการศึกษาการตอบสนองต่อแสง โดยฉายแสงจากหลอดยูวี (UV-LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์คงที่ที่ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสputtering และทำการเปิด-ปิดไฟ สลับกันรอบละ 20 วินาที จากการทดลอง พบว่า การตอบสนองของตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มีดเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยซึ่งจะไม่เกิดการออกซิเดชันทางเคมี แต่เมื่อมีการฉายแสงยูวีไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการวัดการตอบสนองต่อแสงมีค่าสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงยูวีได้ดี และยิ่งดีขึ้นเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Mu et al., 2011 และ

Wang et al., 2013 อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการฉายไฟไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาที่นานขึ้นจะเห็นได้ว่า กระแสที่วัดได้ลดลงประมาณ 10% ในทุก ๆ รอบของการวัด ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.55

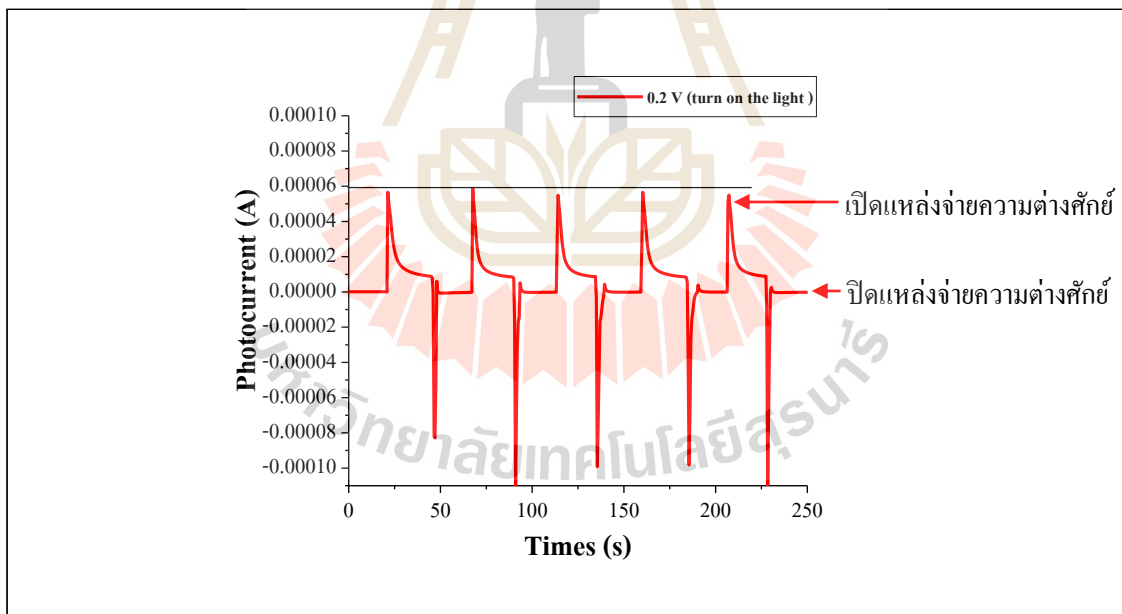


รูปที่ 4.55 แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (ก่อนปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง)

ในภายหลัง จึงได้ทำการปรับปรุงที่แหล่งกำเนิดแสงโดยการเพิ่มพัดลมระบายอากาศ เพื่อลดอุณหภูมิ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ความเข้มแสงของหลอดไฟลดลง (รัฐพล ดามัน, 2555) และทำการทดสอบโดยการวัดค่าความส่องสว่างของแสงด้วยลักซ์มิเตอร์ (lux meter) เพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาความเสถียรของแสงที่ใช้ แสดงในภาคผนวก ข.2 เมื่อทำการปรับปรุงที่แหล่งกำเนิดแสงแล้วทำการวัดการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังการทดลองข้างต้น พบว่า กระแสที่วัดได้ในแต่ละรอบมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น ดังรูปที่ 4.56 นอกจากนี้เมื่อทำการเปิดหลอดไฟตลอดการศึกษา แล้วทำการปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและเปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสลับกันแทน พบว่า กระแสที่ได้ยังมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น ดังรูปที่ 4.57



รูปที่ 4.56 แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดไฟสลับกัน

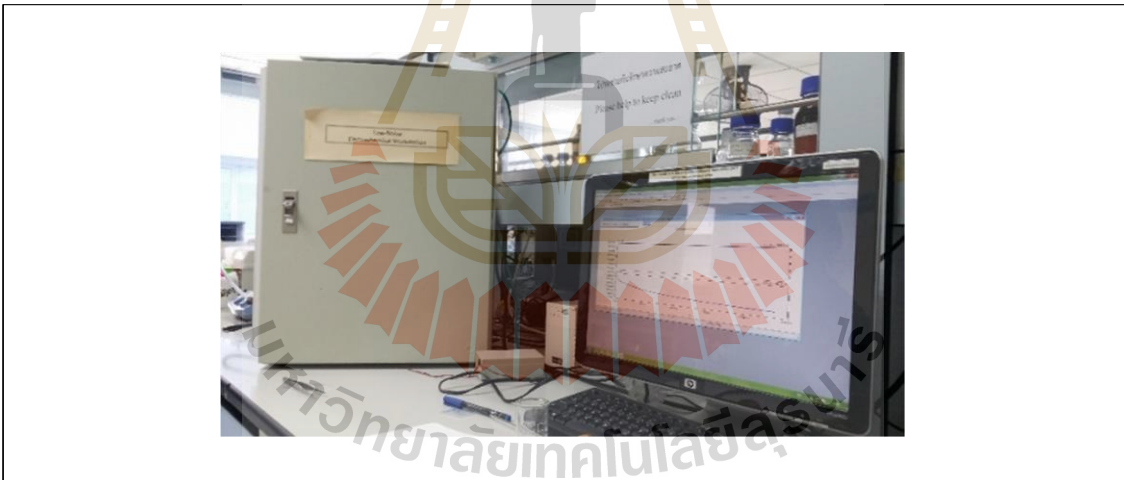


รูปที่ 4.57 แสดงการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (หลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง) ปิด-เปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์สลับกัน

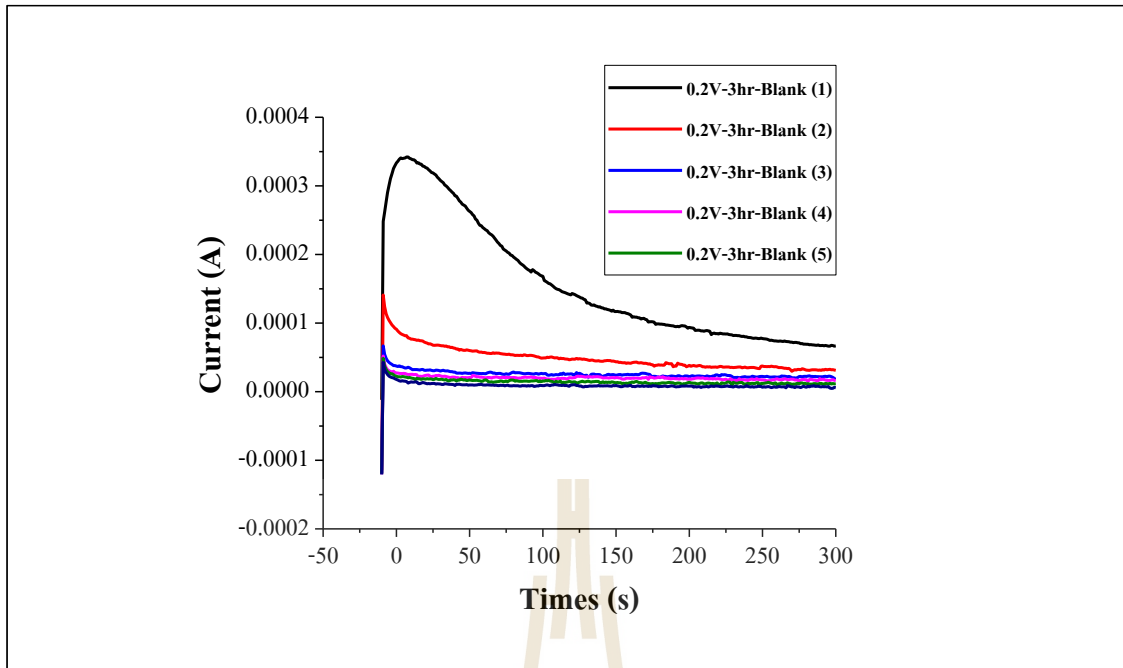
4.2.8 ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดี (COD_{PEC}) โดยใช้ขั้วออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสัปดาห์เตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.8.1 ทดสอบความเสถียรของขั้วออกไซด์โดยการวัดซ้ำของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) โดยใช้ขั้วออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ต่อเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตท (F9, SUT) เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายถูกออกซิไดซ์บนพื้นผิวขั้วออกไซด์ ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดี (UV LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร เครื่องมือวัด ดังรูปที่ 4.58 เมื่อทำการวัดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ (Blank) โดยใช้แผ่นเดิมวัดซ้ำจำนวน 5 ครั้ง และเปลี่ยนน้ำตัวอย่างทุกครั้งแบบไม่ขยับตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า ได้ผลดังกราฟรูปที่ 4.59 เมื่อนำการตอบสนองในรูปของกระแสมาคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ (Q) พบว่ามีการลดลงของพื้นที่ใต้กราฟเมื่อทำการวัดซ้ำโดยใช้ขั้วออกไซด์แผ่นเดิม Q_1 ถึง Q_5 เท่ากับ 9.83455 2.74006 1.32620 1.02387 และ 0.76696 คุลมมภ์ ตามลำดับ และข้อมูลที่ได้ค่อนข้างหยาบเนื่องจากจุดจำนวนข้อมูลที่เก็บได้จากเครื่องโพเทนชิโอสแตทค่อนข้างน้อย (1 วินาทีต่อจุด) จึงเปลี่ยนไปใช้เครื่องมือวัดในการวัดซีโอดี



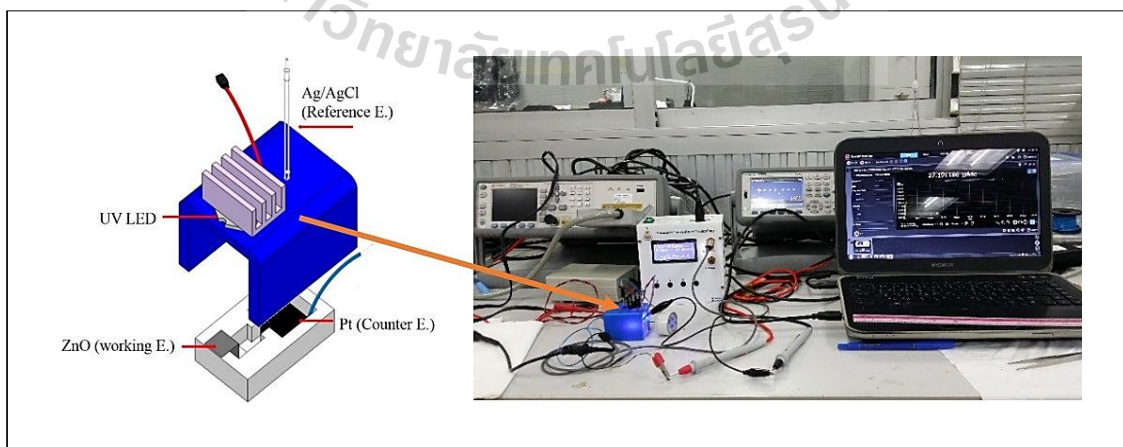
รูปที่ 4.58 เครื่องโพเทนชิโอสแตทที่ใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส



รูปที่ 4.59 ทดสอบการวัดซ้ำของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์

4.2.8.2 วัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ (multimeter)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode) ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟาร่วม (Counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ต่อเข้ากับเครื่องมัลติมิเตอร์เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายถูกออกซิไดซ์บนพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดยูวีแอลอีดี (UV LED) ขนาด 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร เครื่องมือวัด ดังรูปที่ 4.60

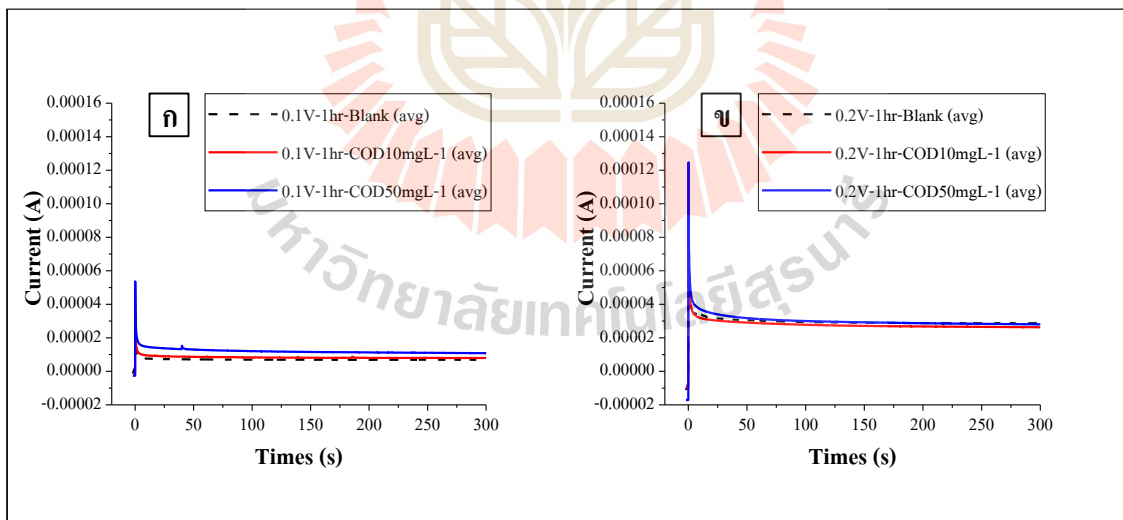


รูปที่ 4.60 เครื่องมัลติมิเตอร์ที่ประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อวัดซีโอดี

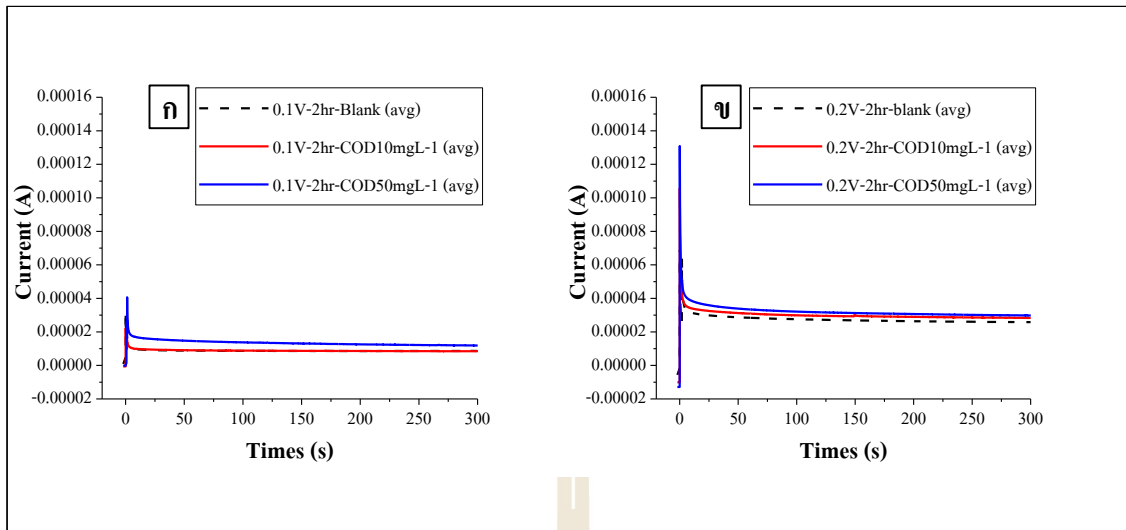
4.2.8.2.1 ทดลองเบื้องต้นในการวัดซีไอดีด้วยกระบวนการ

โพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

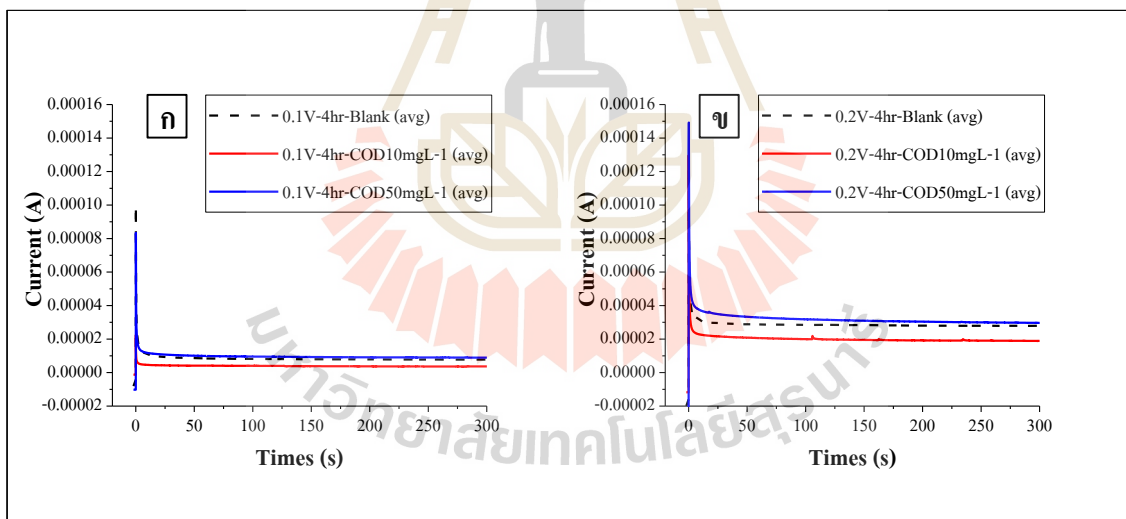
ทำการทดลองเบื้องต้นในการวัดค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีไอดีในเชิงทฤษฎี คือ กลูโคส (D-glucose) โดยที่นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเวลา 60 นาที บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) มาทำการวัดซีไอดีที่จ่ายความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ความเข้มข้นของกลูโคส 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ผลการวัดกระแสที่ได้เป็นดังรูปที่ 4.61-ก และ 4.61-ข ซึ่งเห็นได้ว่ากระแสที่วัดได้มีความสม่ำเสมอ และเมื่อเปรียบเทียบกระแสที่เกิดขึ้นจากการวัดความเข้มข้นของกลูโคสที่ต่างกันพบว่า เมื่อความเข้มข้นมากขึ้นกระแสที่วัดได้ก็มากขึ้นตามไปด้วย และเมื่อทำการจ่ายศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 0.2 โวลต์ ทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าสูงขึ้นไปด้วย และเมื่อวัดความเข้มข้นของกลูโคสมากขึ้นกระแสที่วัดได้ก็มากขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน และเมื่อนำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นเวลา 120 และ 240 นาที บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง (Cu) มาวัดซีไอดีที่จ่ายความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ และ 0.2 โวลต์ ดังรูปที่ 4.62-ก 4.62-ข 4.63-ก และ 4.63-ข แนวโน้มของกระแสที่เกิดขึ้นก็คล้ายดังเช่นเดียวกันกับซิงค์ออกไซด์ที่สปัตเตอริง เป็นเวลา 60 นาที (ในแต่ละสภาวะของการทดลองจะใช้แผ่นเดิมวัดเปรียบเทียบระหว่าง $I_{(total)}$ ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์กับ $I_{(blank)}$ ของน้ำตัวอย่างที่ไม่มีสารอินทรีย์) พื้นที่ใต้กราฟที่ได้นำมาคำนวณหาค่าซีไอดีโดยอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday' law) $Q_{net} = \int I_{(total)} dt - \int I_{(blank)} dt = Q_{total} - Q_{blank}$ มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ ได้ดังตารางที่ 4.17



รูปที่ 4.61 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสปัตเตอริง เป็นเวลา 60 นาที ในกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีไอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์



รูปที่ 4.62 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสับเตอริงเป็นเวลา 120 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์

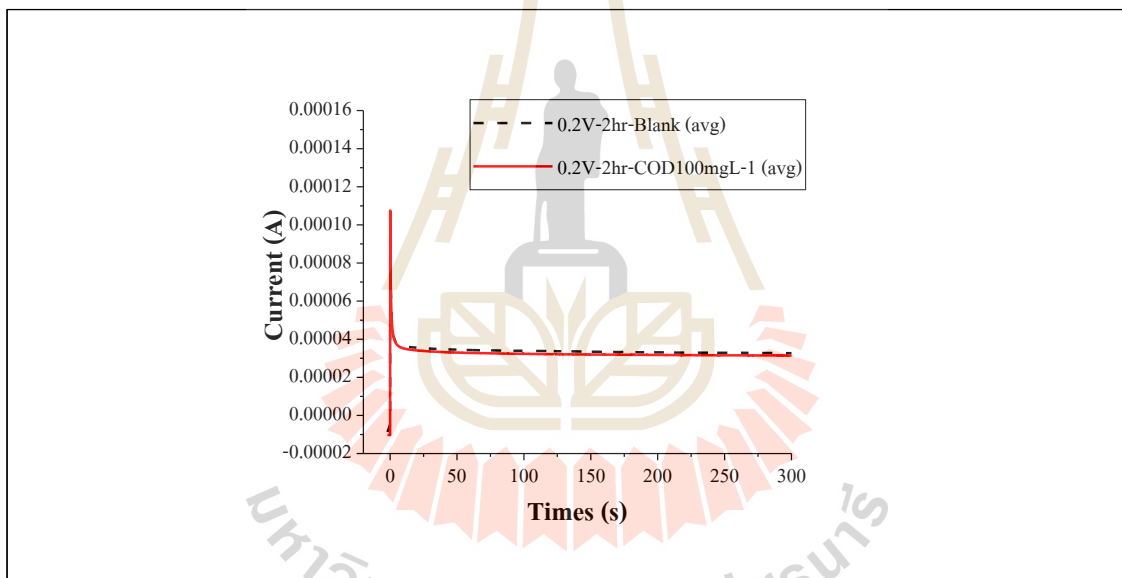


รูปที่ 4.63 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสับเตอริงเป็นเวลา 240 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีโอดี (กลูโคส) 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ ก) 0.1 โวลต์ ข) 0.2 โวลต์

ตารางที่ 4.17 พื้นที่ใต้กราฟ (Q) และค่าซีไอโอดีที่วัดได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

เวลาสัปดาห์ (นาท)	ความต่างศักย์ 0.1 โวลต์				ความต่างศักย์ 0.2 โวลต์			
	Q _(total) - Q _(blank)		COD _(PEC)		Q _(total) - Q _(blank)		COD _(PEC)	
	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

เมื่อทำการทดลองโดยเปลี่ยนแผนในการวัดซีไอโอดีเปรียบเทียบระหว่าง $I_{(total)}$ ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์กับ $I_{(blank)}$ ของน้ำตัวอย่างที่ไม่มีสารอินทรีย์ จะเห็นได้ว่าไม่สามารถแปลผลจากกราฟได้ เนื่องจากกระแสที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกันมากทั้งที่ความเข้มข้นของกลูโคสสูงถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงดังรูปที่ 4.64

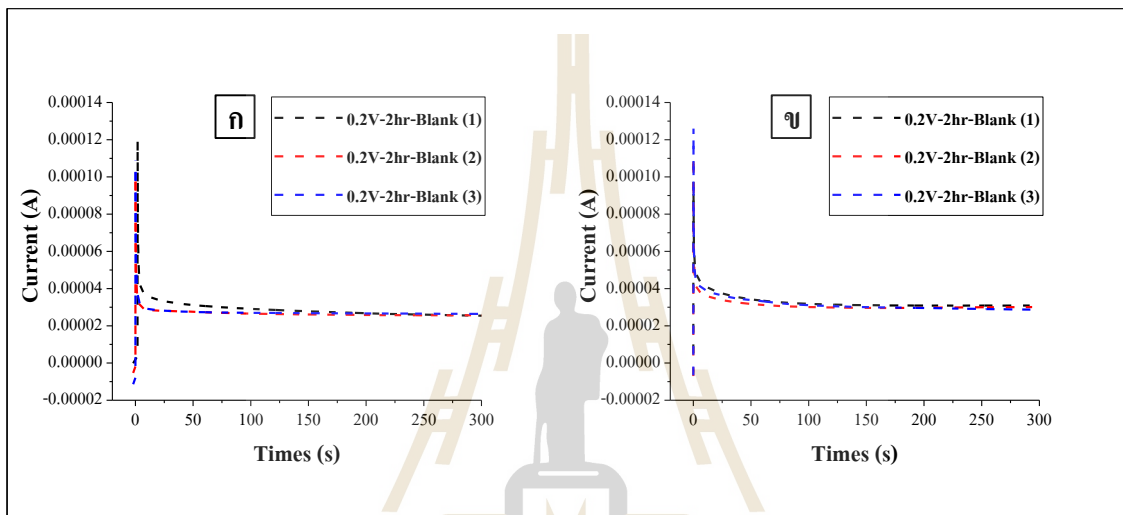


รูปที่ 4.64 การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการสัปดาห์เป็นเวลา 120 นาที ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของซีไอโอดี (กลูโคส) 100 มิลลิกรัมต่อลิตร Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ ระยะเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์คงที่ 0.2 โวลต์

4.2.8.2.2 เปรียบเทียบข้อไฟฟ้าพร้อม

เปรียบเทียบการใช้ข้อไฟฟ้าพร้อมต่างชนิดกัน ได้แก่ แกรไฟต์ และแพลทินัม ใช้ซึ่งค้ออกไซด์ที่ผ่านการสัปดาห์เป็นเวลา 120 นาที พื้นที่ทำปฏิกิริยาขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร เป็นข้อไฟฟ้าใช้งาน ทำโดยการวัดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 3 มิลลิตร จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2 โวลต์ เป็นเวลา

5 นาที พบว่าพื้นที่ใต้กราฟของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัด Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ (Q_b) เมื่อใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าพร้อมแล้วทำการวัดซ้ำเป็นจำนวน 3 ซ้ำ ได้ค่า $Q_b = 20.24316$ 18.82898 และ 19.13513 คุลอมบ์ ตามลำดับ และเมื่อเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าพร้อมเป็นแพลทินัม พบว่า $Q_b = 17.02607$ 15.92140 และ 16.62138 คุลอมบ์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.65-ก และ 4.65-ข แสดงให้เห็นว่าการใช้ขั้วไฟฟ้าพร้อมที่ต่างชนิดกันให้ผลการวัดที่ไม่แตกต่างกัน แต่เนื่องจากการออกแบบถังปฏิกรณ์แต่เดิมที่ที่ใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าพร้อมทำให้ต้องวางแกรไฟต์ในแนวอนนทานกับถังปฏิกรณ์ รอยเชื่อมต่อระหว่างแกรไฟต์และสายไฟที่ต่อปากคิ๊ปไฟฟ้าต้องจุ่มลงในสารละลายซึ่งอาจทำให้เกิดการรั่วของไฟและสายไฟขาดเมื่อทำความสะอาดแกรไฟต์ก่อนและหลังใช้งาน จึงเปลี่ยนมาใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าพร้อมแทน



รูปที่ 4.65 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟที่เกิดขึ้นจากการวัดกระแสของ Na_2SO_4 0.1 โมลาร์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าพร้อมเป็น ก) แกรไฟต์ และ ข) แพลทินัม

4.2.8.2.3 ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการ

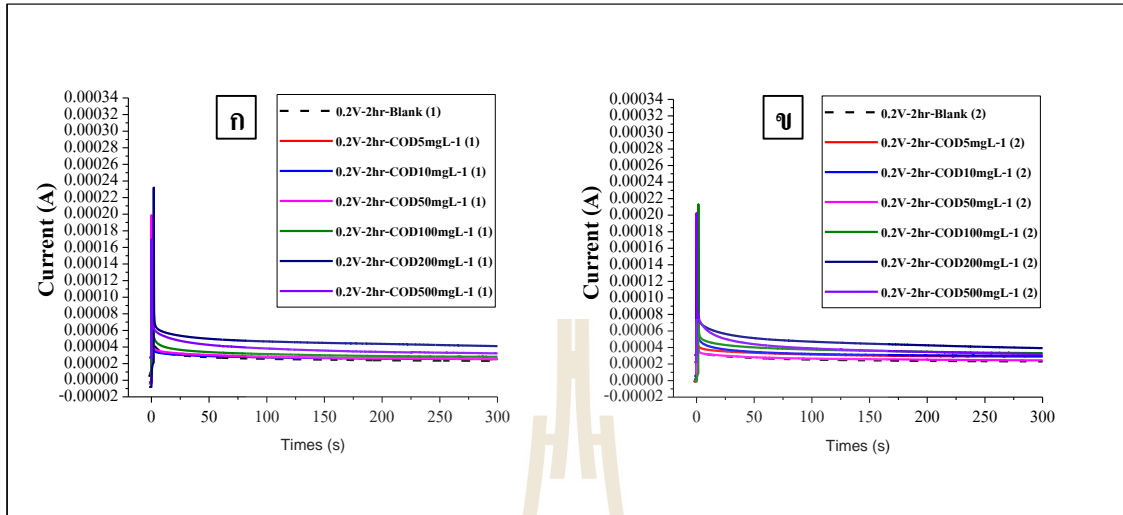
หาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริง 120 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีด้วยกระบวนการ

โพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของกลูโคสที่ความเข้มข้นที่ต่าง ๆ

จากการศึกษาคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์โดยใช้ FESEM ในโหมด EDS พบว่าการสปีดเตอริง (sputtering) เป็นเวลา 60 นาที ได้ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณน้อย จึงไม่นำมาใช้ในการทดลองในการวัดซีไอดี โดยในที่นี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงมาทำการวัดซีไอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ทำการล้างแผ่นซิงค์ออกไซด์และเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนทุกครั้งก่อนทำการทดลองวัดค่าซีไอดีโดยวัดซีไอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง (0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.66-ก จากนั้นใช้แผ่นเดิมความเข้มข้นสูงไปต่ำ

(500-0 มิลลิกรัมต่อลิตร) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.66-ข เพื่อดูความแม่นยำของค่าซีโอดีที่ทำการวัดได้จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าซีโอดีด้วย Faraday' law ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.18



รูปที่ 4.66 การวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

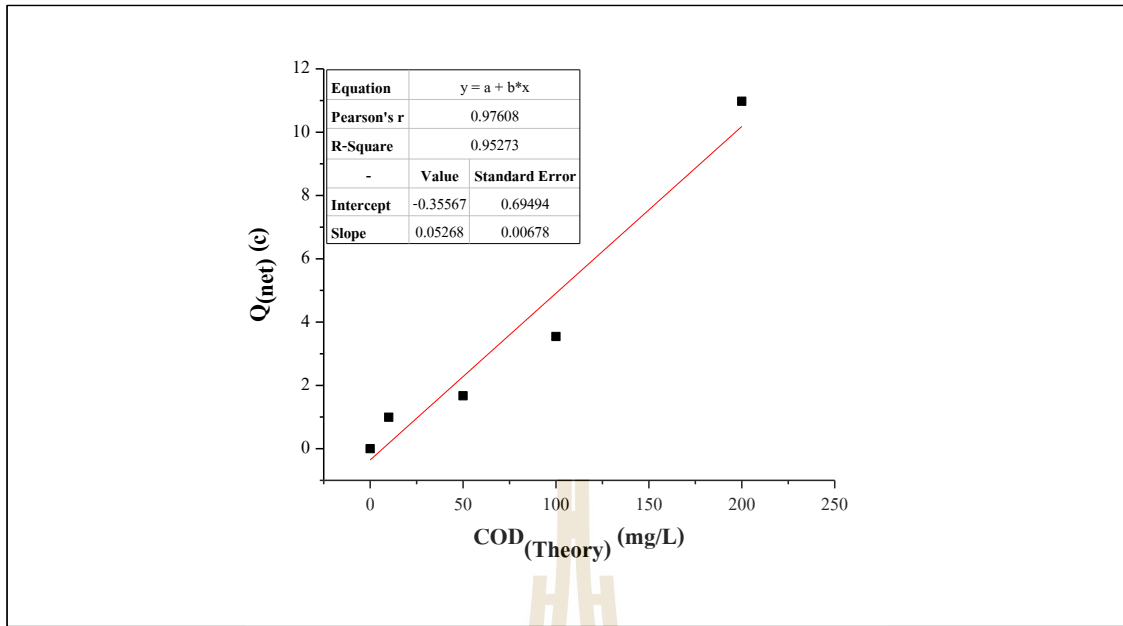
ก) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง

ข) วัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ

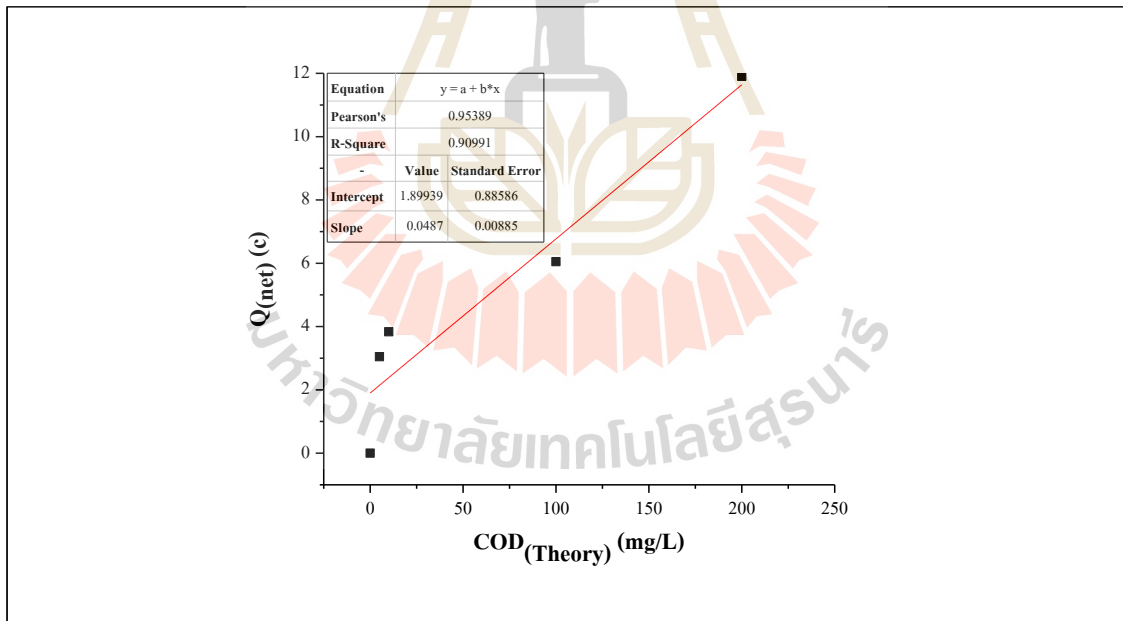
ตารางที่ 4.18 ค่าซีโอดีที่วัดจากความเข้มข้นต่ำไปสูงและสูงไปต่ำ

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}) ได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่า Q_{net} กับความเข้มข้นของซีโอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐานกลูโคส โดยตัดข้อมูลบางค่า ดังรูปที่ 4.67 จะได้สมการเส้นตรง $y = 0.05268x - 0.35567$ และ $R^2 = 0.9527$ สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง และรูปที่ 4.68 สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ จะได้สมการเส้นตรง $y = 0.0487x + 1.89939$ และ $R^2 = 0.9099$



รูปที่ 4.67 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและ Q_{net} จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จากกรวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่ำไปสูง



รูปที่ 4.68 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและ Q_{net} จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จากกรวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นสูงไปต่ำ

2) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน

นำซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บนโพลีไธมาอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงมาทำการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส COD_{PEC} ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน คือ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการวิเคราะห์เป็นจำนวน 4 ซ้ำ (n=4) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดี เป็นเวลา 5 นาที ปริมาตรน้ำตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร โดยอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ ได้ผลดังตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.19 แสดงค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจากการวัดซ้ำ


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

3) ผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

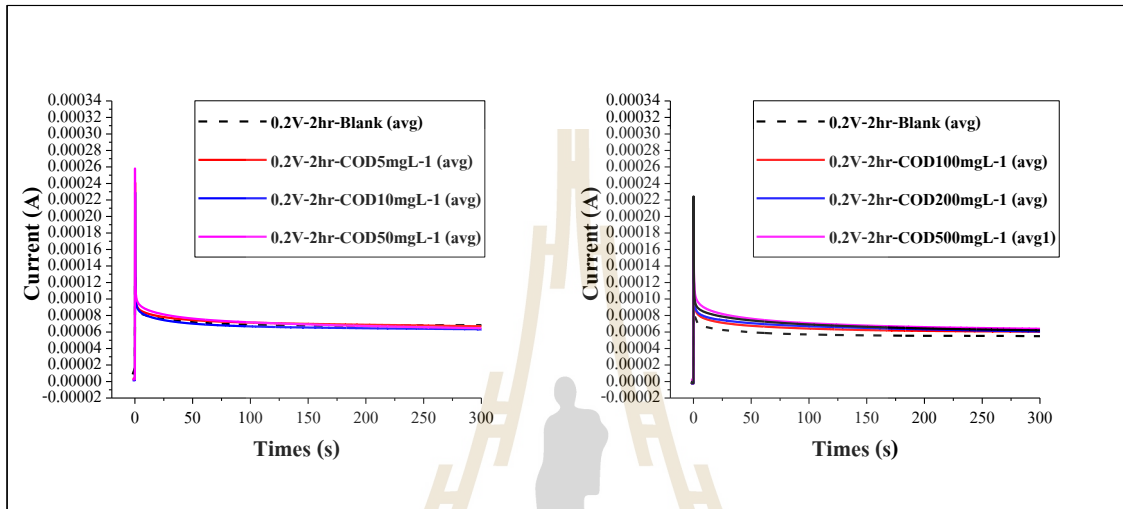
3.1) วัดซีโอดีของกลูโคส

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บนโพลีไธมาอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงมาทำการวัดซีโอดีของกลูโคสความเข้มข้นตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร และเนื่องมาจากการใช้ซ้ำจะทำให้คุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ลดลง ซึ่งในเบื้องต้นสังเกตได้จากสีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป ดังตารางที่ 4.20

ตารางที่ 4.20 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านการใช้ซ้ำ

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

ฉะนั้น จึงทำการวัดโดยแบ่งความเข้มข้นของซีโอดีออกเป็น 2 กลุ่ม แต่ละกลุ่มจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์แผ่นเดียวกันและแต่ละกลุ่มจะต้องทำการวัด $I_{(blank)}$ ด้วยทุกครั้ง โดยที่กลุ่มแรกวัดซีโอดีเข้มข้น 5 - 50 มิลลิกรัมต่อลิตร กลุ่มที่สองวัดซีโอดีเข้มข้น 100 - 500 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ แล้วทำการวัดซีโอดีเป็นเวลา 5 นาที แต่ละความเข้มข้นทำการวัดซ้ำจำนวน 3 ซ้ำ จะได้กราฟดังรูปที่ 4.69 ซึ่งนำมาคำนวณเป็นค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ($n=3$) แสดงดังตารางที่ 4.21

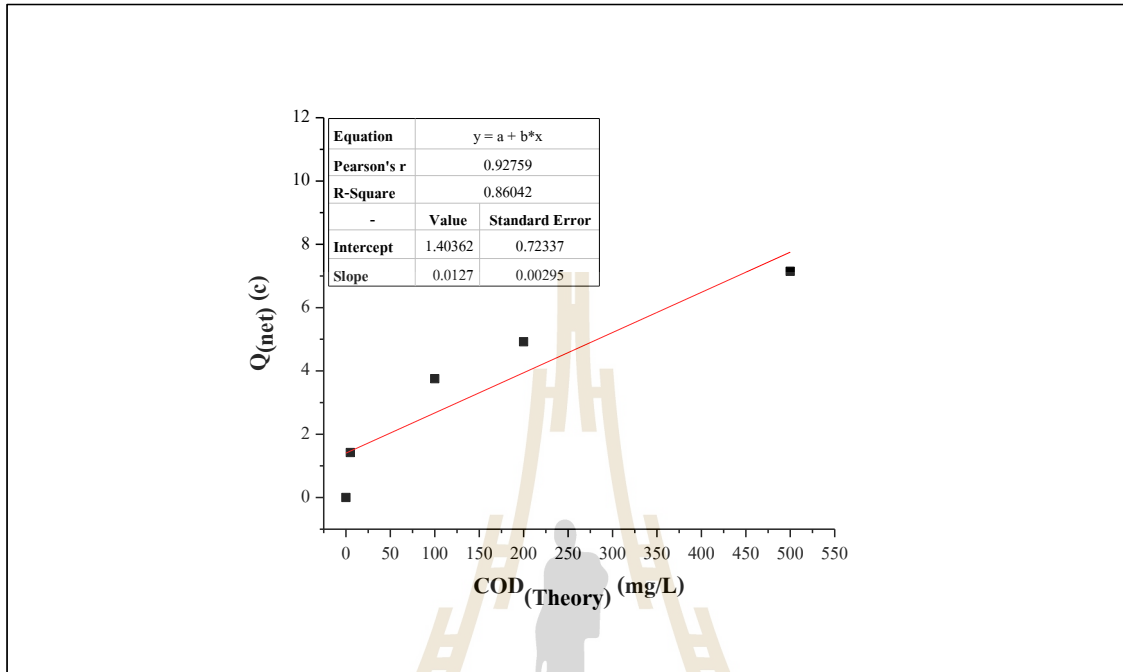


รูปที่ 4.69 การวัดซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ความเข้มข้นของซีโอดี ก) 5 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ข) 100 200 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.21 แสดงค่าซีโอดีของกลูโคสที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

COD _(Theory) (mg/L)	Q _t -Q _b = Q _{net} ครั้งที่				COD _(PEC) (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

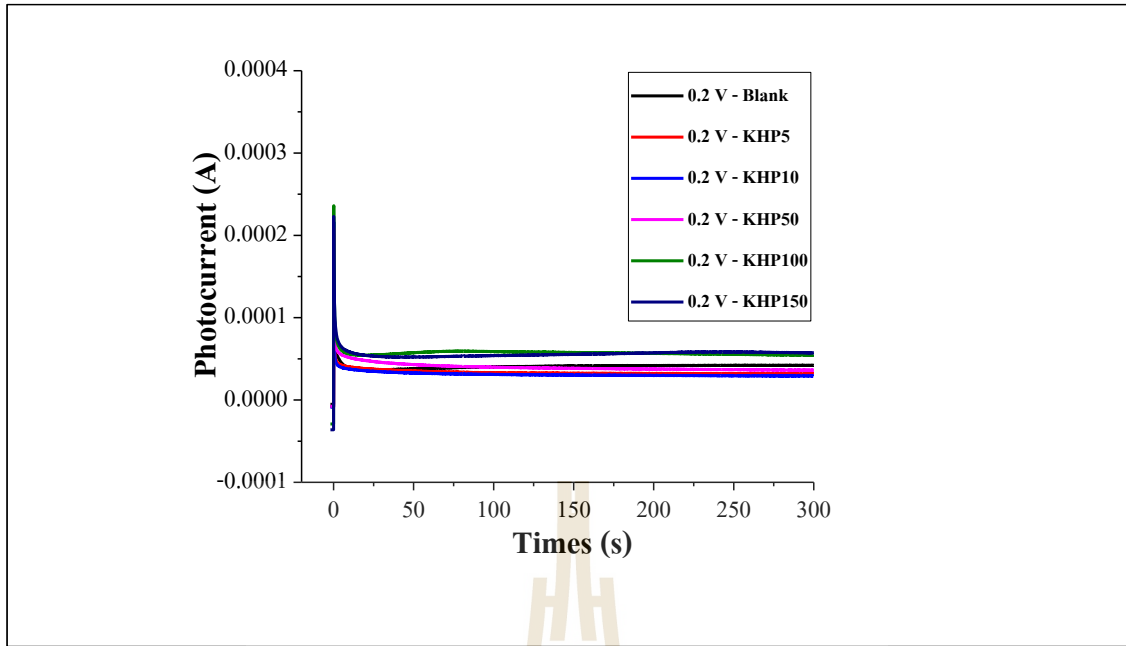
และเมื่อนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจะได้ความสัมพันธ์ ดังรูปที่ 4.70 และได้สมการเส้นตรง $y = 0.0127x + 1.40362$ และ $R^2 = 0.8604$



รูปที่ 4.70 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

3.2) วัดซีโอดีของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเลต

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำกราส์เคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอริงเป็นเวลา 120 นาที บนโพลีไธมาดฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง มาทำการวัดซีโอดีของ KHP ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ความเข้มข้นทำการวัดซ้ำจำนวน 3 ซ้ำ ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดี 5 นาที จ่ายความต่างศักย์ที่ 0.2 โวลต์ จะได้กราฟดังรูปที่ 4.71 พบว่า ซีโอดี $I_{(total)}$ ที่ความเข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร นั้น กระแสที่วัดได้มีค่าต่ำกว่ากระแสของแบลงค์ $I_{(blank)}$ ส่วน 50 100 และ 150 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสูงกว่าแบลงค์ ซึ่งนำมาคำนวณเป็นค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ($n=3$) แสดงดังตารางที่ 4.22

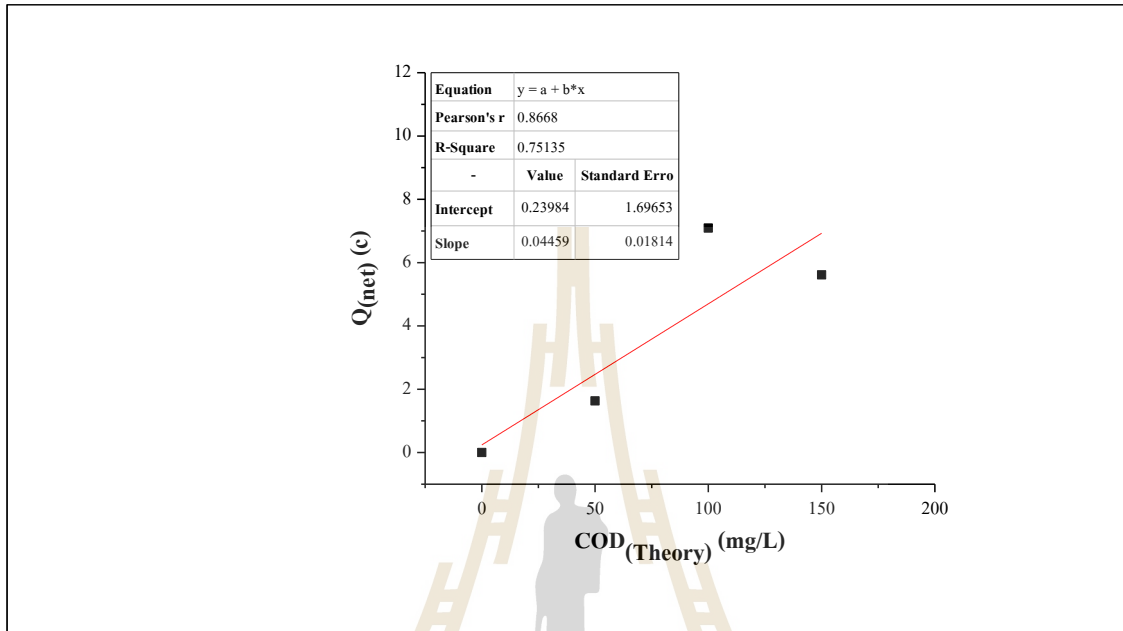


รูปที่ 4.71 การวัดซีโอดีของ KHP จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส
ความเข้มข้นของซีโอดี 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.22 แสดงค่าซีโอดีของ KHP ที่ได้จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

COD _(Theory) (mg/L)	Q _t -Q _b = Q _{net} ครั้งที่				COD _(PEC) (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_{net}) จากนั้นได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่า Q_{net} กับความเข้มข้นของซีโอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐาน KHP ดังรูปที่ 4.72 จะได้สมการเส้นตรง $y = 0.04459x + 0.23984$ และ $R^2 = 0.7514$ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่า R^2 ค่อนข้างต่ำ

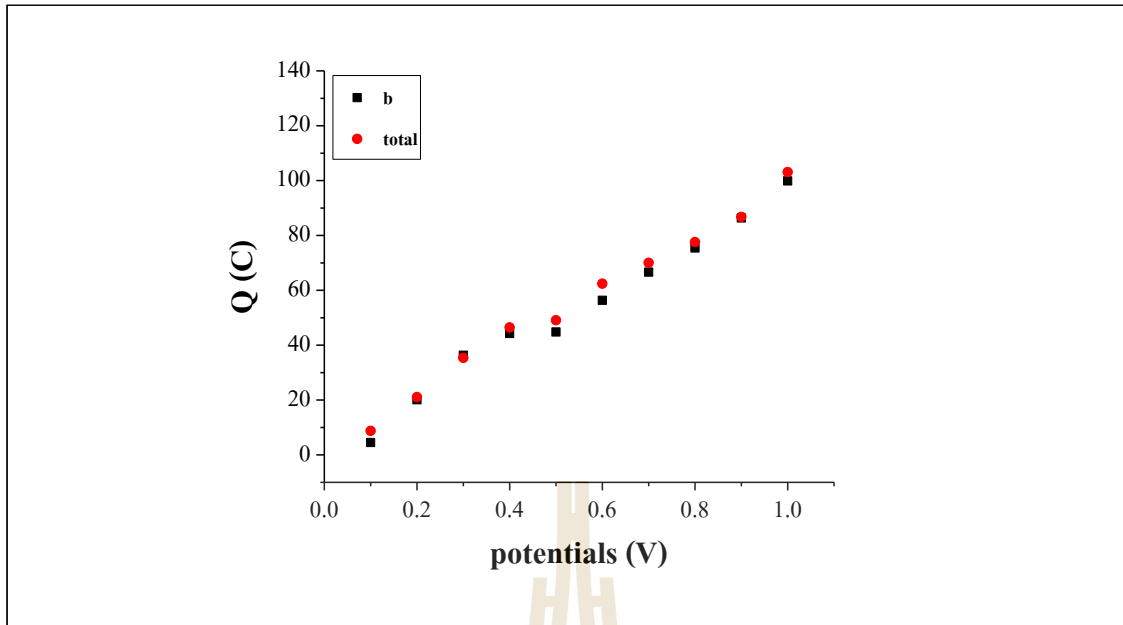


รูปที่ 4.72 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีทางทฤษฎีและค่าซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

4) ศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่

ความต่างศักย์ต่าง ๆ

จากการศึกษาผลของการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าของน้ำตัวอย่างที่มีเพียงสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ($Q_{(b)}$) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ที่มีสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP) ที่มีความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ($Q_{(total)}$) โดยใช้แผ่นซิงค์ออกไซด์เดียวกันวัดสลับกันระหว่าง $Q_{(blank)}$ และ $Q_{(total)}$ ที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ จนถึง 1.0 โวลต์ เพื่อตรวจสอบดูว่าที่การจ่ายความต่างศักย์ใดเหมาะสมสำหรับการวัดซีโอดี พบว่า ทั้ง $Q_{(blank)}$ และ $Q_{(total)}$ มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อจ่ายความต่างศักย์ที่สูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาที่ความต่างศักย์ใด ๆ ยังไม่สามารถระบุได้ว่า ควรจ่ายความต่างศักย์เท่าใดเมื่อทำการวัดซีโอดี เนื่องจาก $Q_{(blank)}$ และ $Q_{(total)}$ มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน ($n=3$) ดังรูปที่ 4.73 ผลของการวัดซ้ำแสดงดังภาคผนวก ข.3

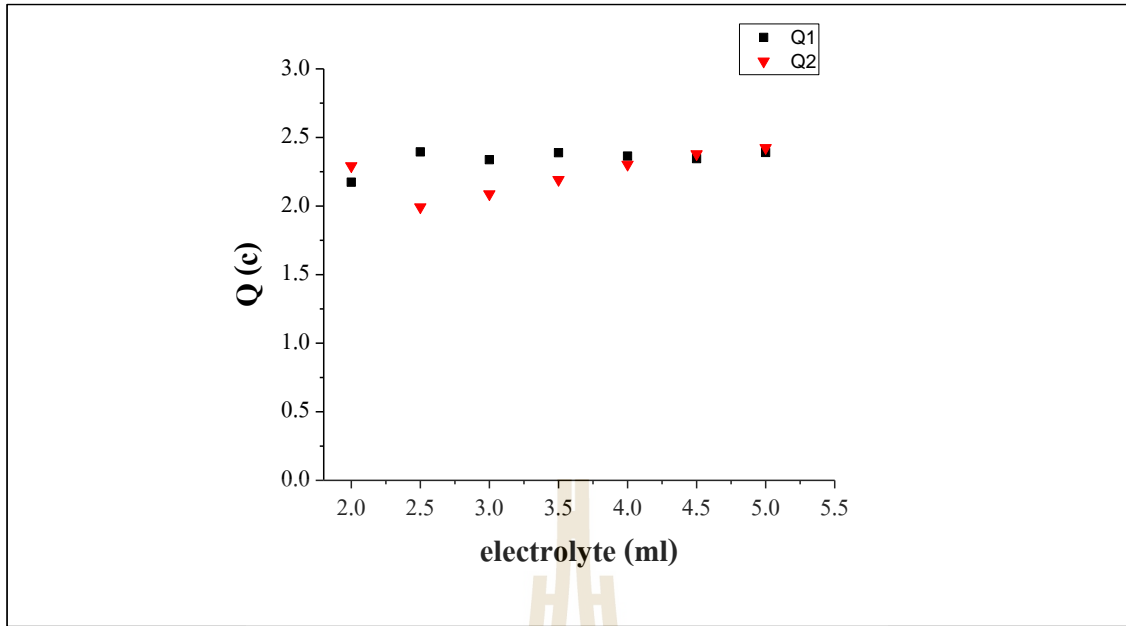


รูปที่ 4.73 การจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าของ $Q_{(blank)}$ และ $Q_{(total)}$

ในการวัดซีโอดี

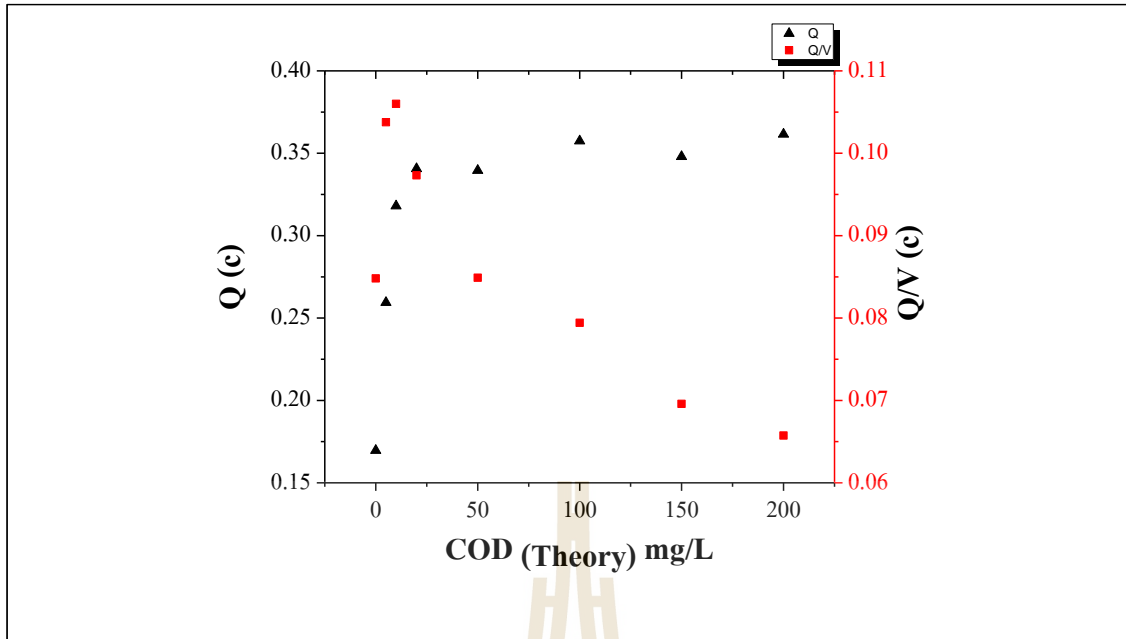
5) ผลของการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์

จากการทดสอบโดยการวัดและคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ภายใต้แสงยูวีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์ริงเป็นเวลา 120 นาที ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร โดยที่ทำการเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ ๆ ละ 3 นาที โดยที่ไม่มีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัดพบว่า พื้นที่ใต้กราฟอยู่ในช่วง 1.99 -2.4 คูลอมป์ แสดงให้เห็นว่าปริมาตรน้ำที่ต่างกันของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ซึ่งนำมาใช้เป็นแบลงค์ในการวัดซีโอดี และเมื่อมีการทดลองซ้ำ Q_1 มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.34 คูลอมป์ และ Q_2 ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.24 คูลอมป์ และเมื่อทำการทดสอบข้อมูลทางสถิติ พบว่า ค่าเฉลี่ยของ Q ที่ได้จากการใช้ซิงค์ออกไซด์ทั้งสองแผ่น ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ดังรูปที่ 4.74



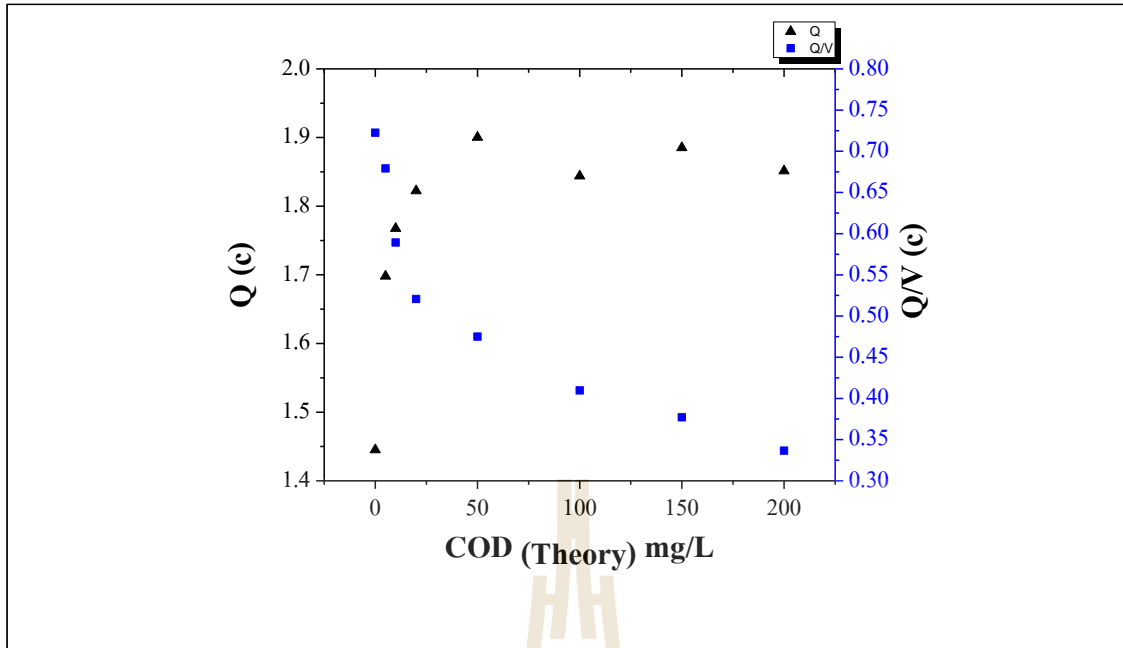
รูปที่ 4.74 พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

จากนั้นทำการวัดดั้งเดิมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่มีสารละลายกลูโคส โดยทำการเติมสารละลายที่มีความเข้มข้นของซีไอดีทีละ 0.5 มิลลิลิตร ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการวัดแต่ละรอบ ๆ ละ 1 นาที พบว่า พื้นที่ใต้กราฟสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซีไอดีสูงขึ้น และเมื่อคำนวณพื้นที่ใต้กราฟต่อปริมาตรน้ำ พบว่าพื้นที่ใต้กราฟกลับลดลง ซึ่งในความเป็นจริง พื้นที่ใต้กราฟที่ได้ควรมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน ดังรูปที่ 4.75 และเมื่อมีการทดลองซ้ำข้อมูลที่ได้ก็มีค่าไม่เท่ากัน (n=2)



รูปที่ 4.75 พื้นที่ใต้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ จ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

และเมื่อทำการวัดดั้งเดิมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่มีสารละลายกลูโคสเมื่อคำนวณในรูปของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการวัดแต่ละรอบ ๆ ละ 1 นาที แต่เพิ่มความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์เป็น 0.5 โวลต์ พบว่า แนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการจ่ายความต่างศักย์ที่ 0.2 โวลต์ คือพื้นที่ใต้กราฟสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซีโอดีสูงขึ้น และเมื่อคำนวณพื้นที่ใต้กราฟต่อปริมาตรน้ำ พบว่าพื้นที่ใต้กราฟกลับลดลง แต่มีพื้นที่ใต้กราฟเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.76

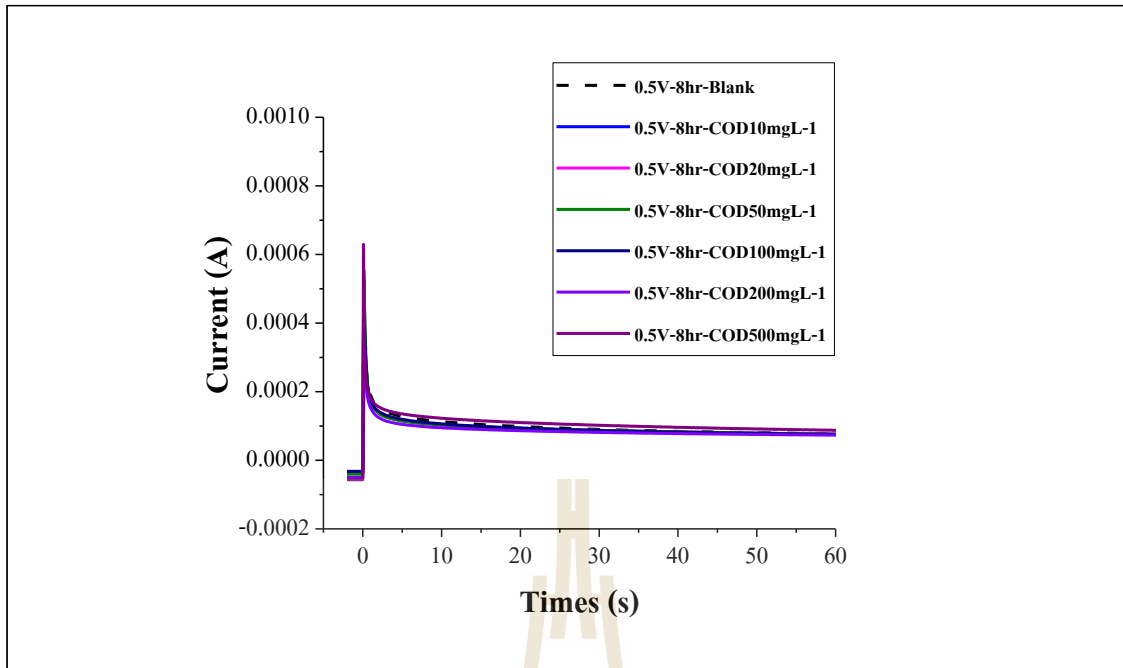


รูปที่ 4.76 พื้นที่ใต้กราฟของซีโอดีความเข้มข้นตั้งแต่ 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ไม่มีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัด จ่ายความต่างศักย์ 0.5 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

4.2.8.2.4 ตรวจสอบความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สเปตเตอริง 480 นาที่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของ KHP ที่ความเข้มข้นที่ต่าง ๆ

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการสเปตเตอริงเป็นเวลา 480 นาที่ ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร บนแคปตอนเทปที่เคลือบด้วยทองแดง มาทำการวัดซีโอดีของสารละลาย KHP ความเข้มข้นซีโอดีตั้งแต่ 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทุกความเข้มข้นของซีโอดีใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมในการวัด) ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตรน้ำ 3 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการหาค่าซีโอดี 1 นาที่ จ่ายความต่างศักย์ที่ 0.5 โวลต์ จะได้กราฟ ดังรูปที่ 4.77 พบว่า กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดในบางความเข้มข้นยังต่ำกว่า Blank ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ไม่มี KHP ผสมอยู่ และในการวัดซีโอดีจากซิงค์ออกไซด์ทั้งสองแผ่นเมื่อนำกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มาอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ดังตารางที่ 4.23 จะเห็นได้ว่า Q ที่ความเข้มข้นเดียวกันยังคงแตกต่างกัน



รูปที่ 4.77 การวัดซีโอดีจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส
ความเข้มข้นซีโอดีของ KHP 0-150 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.23 พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	Q (คูลอมป์)	
	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) ทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ของกลูโคสที่ความเข้มข้นเดียวกัน

จากนั้นทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา
โดยการใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิมวัดซีโอดีของ KHP ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการวัดซ้ำ
เป็นจำนวน 5 ซ้ำ แต่ละซ้ำใช้เวลาในการวัด 1 นาทีแล้วคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ พบว่า มีบางซ้ำที่พื้นที่ใต้
กราฟจากการวัดซีโอดีที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ยังคงมีค่าต่ำกว่า Blank และเมื่อทำการเปลี่ยน

แผ่นใหม่แล้วทำการวัดดั้งเดิมก็พบว่า พื้นที่ใต้กราฟจากการวัดซีไอทีของซิงค์ออกไซด์คนละแผ่นก็ยังคงมีค่าไม่เท่ากัน ดังตารางที่ 4.24

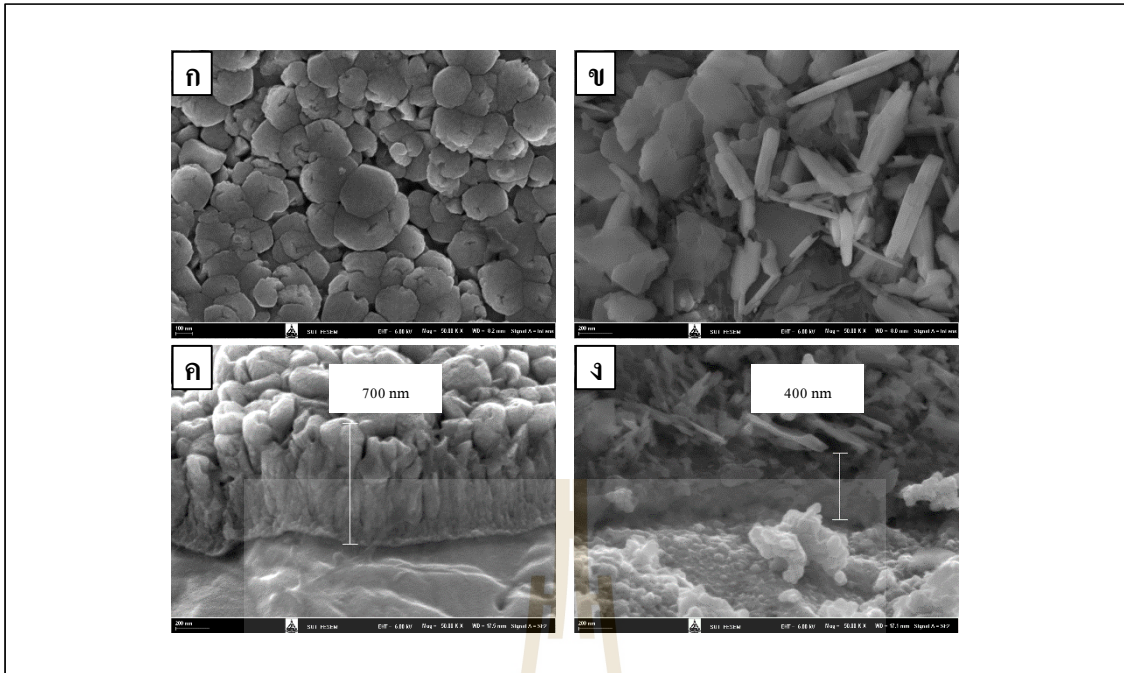
ตารางที่ 4.24 พื้นที่ใต้กราฟของการวัดซีไอทีที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

ครั้งที่	ซิงค์ออกไซด์แผ่นที่			
	1		2	
	Q _b	Q _{total}	Q _b	Q _{total}
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

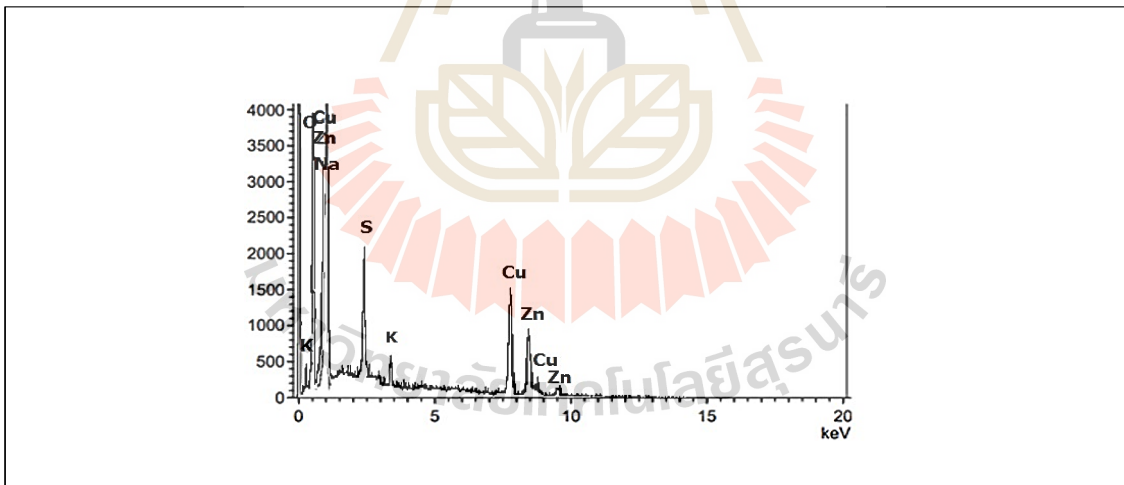
4.2.8.2.5 เปรียบเทียบภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ก่อนและ

หลังวัดซีไอที

ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสเปคโตริงเป็นเวลา 480 นาที มีความหนาเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 600-1,200 นาโนเมตร และจากการคาดการณ์ที่ว่าความหนาที่เพิ่มขึ้นนี้จะช่วยทำให้การวัดค่าซีไอทีมีความเสถียรขึ้นและลดสัญญาณรบกวนของกระแสไฟฟ้าเมื่อทำการวัดน้ำตัวอย่าง blank ที่มีเฉพาะสารอิเล็กโทรไลต์ และน้ำตัวอย่างที่มีสารอิเล็กโทรไลต์และสารให้ค่าซีไอทีผสมอยู่ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จึงทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์ โดยนำซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดซีไอทีเปรียบเทียบกับภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการวัดซีไอที ดังรูปที่ 4.78 พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการวัดซีไอทีมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมที่เป็นทรงกลมกลายเป็นผลึกแบน ๆ และเมื่อเปรียบเทียบภาพถ่ายตัดขวาง (cross section) พบว่า ความหนาของซิงค์ออกไซด์ลดลงถึงครึ่งหนึ่งของความหนาเดิม และข้อมูลจากโหมด EDS ดังรูปที่ 4.79 พบว่า ซิงค์ออกไซด์หลังการถูกนำไปวัดค่าซีไอทีมีความสอดคล้องกัน คือมีการลดลงของซิงค์ที่อยู่บนฐานรองรับ นอกจากนั้นยังพบฟีดของโซเดียม (Na) ซัลเฟต (S) และโปแทสเซียม (K) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄) และโปแทสเซียมไฮโดรเจนพลาเตต (KHP) ที่ใช้ในการทดลองด้วย



รูปที่ 4.78 ภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์เปรียบเทียบก่อนและหลังใช้วัตซีโอดี ก) ก่อนใช้วัตซีโอดี ข) หลังใช้วัตซีโอดี ค) ภาพตัดขวางก่อนใช้วัตซีโอดี ง) ภาพตัดขวางหลังใช้วัตซีโอดี



รูปที่ 4.79 แสดง EDS สเปกตรัม ของซิงค์ออกไซด์หลังนำไปวัตซีโอดี

จากการทดลองในส่วนของผลการวัดซีโอดี พบว่า ค่าซีโอดียังไม่มีค่าแน่นอน
ในการวัด และในการวัดซีโอดีบางครั้งมีค่าต่ำกว่า Blank ซึ่งเกิดจากการที่ซิงค์ออกไซด์ที่นำมาทำการวัดซีโอดีไม่เสถียร เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงและความหนาลดลง
หลังใช้วัดซีโอดี นอกจากนี้แล้วได้ทำการยืนยันผลการทดลองเพิ่มเติมโดยนำน้ำเสียที่ผ่านการวัดค่าซีโอดี
ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อดูว่ามีการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์ในน้ำตัวอย่างหรือไม่

4.2.8.2.6 วิเคราะห์หาซิงค์และทองแดงในน้ำเสียที่ผ่านการวัด ค่าซีโอดีด้วยตัวกระบวนกรโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) ด้วยเครื่อง ICP-MS

นำน้ำเสียที่ผ่านการวัดค่าซีโอดีด้วยกระบวนการ
โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์ที่เวลา 120 นาที (ขนาด
1.0x1.0 ตารางเซนติเมตร) และ 480 นาที (ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร) บนโพลีอิมายด์ฟิล์มที่เคลือบ
ด้วยทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS เพื่อหาปริมาณซิงค์ ซึ่งเป็นธาตุ
องค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ และทองแดงซึ่งเป็นฐานรองรับของซิงค์ออกไซด์ เพื่อตรวจสอบดูว่า วัสดุที่
นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีโอดีนั้นมีความเสถียรหรือไม่ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง
ICP-MS พบว่า ในน้ำตัวอย่างมีซิงค์และทองแดง แสดงดังตารางที่ 4.25 โดยที่ 1) ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการ
สปัตเตอร์ที่เวลา 120 นาที (ขนาด 1.0x1.0 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง
620 และ 480.9 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และ 2) ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์ที่เวลา 480 นาที
(ขนาด 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 160.6 และ 602.2 ไมโครกรัมต่อลิตร
ตามลำดับ ซึ่งการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์และทองแดงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป
ส่งผลต่อการวัดซีโอดี ทำให้ค่าซีโอดีที่ทำการวัดซ้ำมีค่าไม่เท่ากัน และในบางครั้งมีค่าต่ำกว่า blank

ตารางที่ 4.25 ความเข้มข้นของซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการวัดซีโอดี

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

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

5.1.1 สรุปผลการศึกษา

การศึกษาในครั้งนี้เพื่อศึกษาหาสภาวะการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสเพื่อนำมาหาค่าซีโอดี โดยทำการเปรียบเทียบกับซีโอดีทางทฤษฎีที่เตรียมขึ้นจากสารละลายมาตรฐาน กลูโคสและสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท สรุปผลการศึกษาได้ดังนี้

5.1.1.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อนด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ที่สภาวะการสังเคราะห์ต่าง ๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.30 โมลาร์ ของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ผสมด้วยกลีเซอรอลและน้ำในอัตราส่วน 60 : 40 ใช้ระยะเวลาสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชั่วโมง เมื่อนำมาตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) พบว่าทุกสภาวะการทดลองเกิดออกไซด์ทั่วทั้งพื้นผิว มีลักษณะเป็นรูปท่อน แต่ยังมีรูปร่างที่มีความสูงต่ำที่ไม่สม่ำเสมอ รวมถึงผนังท่อนที่ขาดและเชื่อมติดกัน ซึ่งไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2) การทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ โดยลดระยะเวลาสังเคราะห์ทั้งหมดจาก 3 ชั่วโมงลง เป็น 0.5 1 และ 1.5 ชั่วโมง เมื่อนำไปส่องกล้อง FESEM พบว่าได้ลักษณะออกไซด์รูปท่อนที่มีความสูงสม่ำเสมอมากขึ้น รวมถึงขนาดท่อนที่ได้นั้นมีขนาดใกล้เคียงกันมากกว่าระยะเวลาการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมง

3) ศึกษาความหนาของออกไซด์ด้วยกล้อง FIB-FESEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้การสังเคราะห์ทั้งหมดคือ 0.5 1 1.5 และ 3 ชั่วโมง พบว่าความหนาของชั้นออกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาการสังเคราะห์ที่ใช้มากขึ้น

4) ศึกษาการตอบสนองปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง เพื่อวัดความสามารถในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสง โดยทำการเปรียบเทียบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดเซชันแบบพัลส์พบว่า สภาวะที่ให้ Photocurrent density มากที่สุด คือ 20 โวลต์ 5 นาที่ / -5 โวลต์ 5 วินาที ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 3 ชั่วโมง แต่เมื่อเปรียบเทียบเพียงแค่วะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด พบว่าที่ระยะเวลาสังเคราะห์ 1.5 ชั่วโมงนั้นให้ Photocurrent density ที่มากกว่าระยะเวลาการสังเคราะห์อื่น ๆ จึงเลือกสภาวะการสังเคราะห์ 20 โวลต์ 5 นาที่ / -5 โวลต์ 5 วินาที ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ทั้งหมด 1.5 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่เหมาะสม และนำไปใช้ในทุก ๆ การทดลองถัดไป

5) ด้านการศึกษาโครงสร้างผลึกของออกไซด์พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ที่มีแผ่นไทเทเนียมเป็นสารตั้งต้น (Substrate) และมีการตอบสนองต่อแสงในช่วงรังสียูวี (190 – 360 นาโนเมตร)

5.1.1.2 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อนที่เตรียมด้วยกระบวนการแอนโนดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) จากการหาค่าซีโอดีด้วยการบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ชุดการทดลองที่ 1 เกิดปัญหาคือกราฟกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ออกมาจากทั้งแปลงค์และสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่ความเข้มข้นต่าง ๆ นั้นเป็นเส้นเดียวกัน ซึ่งไม่สามารถนำมาหาคำนวนหาค่าซีโอดีได้ โดยสันนิษฐานว่า อาจเกิดจากการที่ไม่ได้ใช้หัวหนีบปากจระเข้คิบบที่ขั้วใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) โดยตรง

2) สถานะต่าง ๆ ที่เหมาะสมสำหรับการหาค่าซีโอดีด้วยการบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ใช้สารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วร่วมไฟฟ้าที่ใช้ คือ แพลทินัมพดิม ทำการจ่ายความต่างศักย์เท่ากับ 0.5 โวลต์ ปริมาตรที่ใช้ในการทดลอง 3 มิลลิลิตร นอกจากนี้จะต้องทำการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 แผ่น ต่อ 1 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน โดยห้ามคิบบสายไฟใหม่ ซึ่งหากทำการเปลี่ยนน้ำตัวอย่างจะใช้ Dropper ในการตุน้ำออก (คิบบสายไฟใหม่ได้ต่อเมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาแผ่นใหม่)

3) การหาค่าซีโอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อนที่เตรียมด้วยกระบวนการแอนโนดเซชันแบบพัลส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานขึ้นมา โดยใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (KHP) 11 ความเข้มข้น ซึ่งได้ค่า $R^2 = 0.9742$ ในช่วงสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 20 – 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

4) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เมื่อทดลองซ้ำที่ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเดิม พบว่าได้ค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ไม่เท่ากัน อาจจะเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นยังไม่มีเสถียรภาพพอ

5.1.2 ข้อเสนอแนะ

1) ในการวัดกระแสด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสควรใช้เครื่องมือที่เป็นที่เหมาะสมและเสถียรในการวัดข้อมูล เพื่อป้องกันการเก็บข้อมูลที่ผิดพลาด

2) พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่งผลต่อการวัดค่าซีโอดีมาก ซึ่งควรกำหนดพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปริมาตรน้ำที่ใช้ในการทดลอง หรืออีกแนวทางคือลดปริมาตรน้ำให้น้อยลงหากพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีจำกัด

5.2 ชิงค์ออกไซด์

5.2.1 สรุปผลการศึกษา

การศึกษานี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการแอนโนไดเซชันและวิธีการสปีดเทอริง แล้วนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อวัดซีโอดีในน้ำเสีย ซึ่งอาศัยกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ (Faraday's law) มาใช้หาความเข้มข้นเมื่อสารอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์ ทำการศึกษาความถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการโดยเปรียบเทียบกับค่าซีโอดีจากการคำนวณในทางทฤษฎีและการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน จากการศึกษาสามารถสรุปผลการศึกษา ได้ดังนี้

5.2.1.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ชิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

1) จากการสังเคราะห์ชิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันในสารละลายโซเดียมซัลเฟต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ โดยในตอนแรกทำการศึกษาสภาวะที่ใช้ในการแอนโนไดซ์ที่แตกต่างกัน คือ จ่ายความต่างศักย์ 1 3 5 10 และ 20 โวลต์ เป็นเวลา 5 10 30 นาที พบว่า การจ่ายความต่างศักย์ที่ 20 โวลต์ ในระยะเวลาเพียง 5 นาที ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดความร้อนและเดือด ส่งผลให้แผ่นชิงค์ละลายจนเสียรูป ส่วนที่สภาวะอื่น ๆ เมื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วย FESEM จะพบว่า มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ขนาดนาโนเมตรขึ้นกระจุกกระจายกันทั่วทั้งแผ่น โดยที่ขนาดของผลึกจะใหญ่ขึ้นและชัดเจนขึ้นเมื่อใช้ระยะเวลาการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้น ยกเว้นการจ่ายความต่างศักย์ที่ 10 โวลต์ ลักษณะสัณฐานวิทยาจะเปลี่ยนแปลงไป โดยที่มีชั้นออกไซด์ทับถมกันจนหนาและเกิดรอยแยกขึ้นที่บนพื้นผิวของชิงค์ออกไซด์ และในภายหลังที่มีการเพิ่มระยะเวลาในการแอนโนไดซ์เป็น 60 นาที และ 120 นาที สำหรับการจ่ายความต่างศักย์ที่ 3 โวลต์ ก็ยังคงพบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของชิงค์ออกไซด์ยังคงเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนอยู่ แต่ที่ 120 นาที แผ่นชิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดการละลาย

2) การทดสอบความแข็งแรงของชิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน โดยนำมาการเขย่าในน้ำ DI ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก พบว่า น้ำ DI มีความขุ่นและชิงค์ออกไซด์มีการหลุดลอกจากการยืนยันโดยนำผางตะกอนในน้ำไปวิเคราะห์ด้วย FESEM

3) จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์แล้วไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่อบหลังจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การอบที่ อุณหภูมิต่ำแผ่นชิงค์ออกไซด์ยังคงรูปเดิมและลักษณะสัณฐานวิทยาไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม แต่ที่ 450 องศาเซลเซียส แผ่นชิงค์ออกไซด์เกิดการบิดงอเสียรูป

4) จากการวิเคราะห์ความขรุขระของชิงค์ออกไซด์ด้วย AFM พบว่า การใช้เวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้นทำให้ขนาดผลึกสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีความหนาของชิงค์ออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวของชิงค์ออกไซด์มีความหยาบหรือมีพื้นผิวขรุขระมากขึ้นด้วย

5) จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกหรือเฟสที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของชิงค์ออกไซด์ด้วย XRD พบว่า ชิงค์ออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ไซต์ (hexagonal wurtzite structure) ขนาดและความสูงของพีคจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความต่างศักย์และระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานขึ้น และยืนยันได้ว่าชิงค์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์บนแผ่นชิงค์ได้ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

6) วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์ด้วย UV-Vis spectrophotometer พบว่า ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล และการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อผ่านการแอนโนไดซ์ที่ระยะเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการใช้ระยะเวลาในการแอนโนไดซ์ที่นานนั้น ทำให้ผลึกสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดใหญ่กว่าการใช้ระยะเวลาที่สั้นกว่า 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

8) จากการวัดการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวัดสลับการปิด-เปิดสวิตช์ไฟ พบว่า กระแสไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อปิดไฟมีค่าต่ำ แต่เมื่อทำการเปิดสวิตช์ไฟ กระแสไฟฟ้าก็จะมีความสูงขึ้นเนื่องจากแสงเป็นตัวกระตุ้นที่ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นแต่อย่างไรก็ตาม กระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะมีความสูงขึ้นเรื่อย ๆ สันนิษฐานว่าอาจเกิดเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันนั้นมีความไม่เสถียร

5.2.1.2 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) ด้วยคุณลักษณะของซิงค์ออกไซด์ที่ศึกษาจึงเลือกซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนโนไดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์คงที่ 3 โวลต์ ระยะเวลา 60 นาที เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาซีโอดีในน้ำเสีย และจากการวัดค่าซีโอดีด้วยเครื่องวัดที่สร้างขึ้น โดยวัดซีโอดีของกลูโคสที่มีความเข้มข้น 10 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า $I_{ph (total)}$ ของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์ไม่สามารถลดลงจนถึงระดับเดียวกับ $I_{ph (blank)}$ ในระยะเวลา 2 นาที นั้นหมายถึงสารอินทรีย์ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้ทั้งหมด จึงสร้างถังปฏิกรณ์ขึ้นใหม่เพื่อลดปริมาณน้ำตัวอย่างในการวัดซีโอดี จากนั้นจึงศึกษาโดยแปรผันความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่ความเข้มข้นต่างกัน พบว่า การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ โดยที่ความเข้มข้น 0.1 0.5 และ 1.0 โมลาร์ กระแสที่วัดได้อยู่ในช่วง 300-350 200-250 และ 150-200 มิลลิแอมแปร์ ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามกระแสไฟฟ้าที่วัดซ้ำในแต่ละความเข้มข้นยังคงไม่ใกล้เคียงกัน และเมื่อทำการแปรผันความต่างศักย์ คือ 0.5 โวลต์ 1 โวลต์ และ 1.5 โวลต์ พบว่า การจ่ายความต่างศักย์ที่มากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้สูงขึ้น แต่หากทำการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงเกินไปจะทำให้เกิดการเสียหายของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระแสที่วัดได้จะไม่คงที่

2) จากการวัดค่าซีไอโอดีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของเครื่องมือวัดซีไอโอดีที่สร้างขึ้น พบว่า สารอินทรีย์ก็ยังคงย่อยไม่หมดแม้ว่าจะเพิ่มระยะเวลาในการวัดซีไอโอดีจาก 2 นาที เป็น 5 นาที และชุดข้อมูลกระแสที่วัดได้มีค่าแกว่ง ไม่คงที่ซึ่งมีแนวโน้มที่จะสูงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อใช้ระยะเวลาในการวัดซีไอโอดีมากขึ้น เนื่องมาจากความไม่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันจึงทำการเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีสปีดเตอริงแทน

5.2.1.3 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริง

1) จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการสปีดเตอริงที่ระยะเวลา 30 และ 120 นาที บนฐานรองรับพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมและเงิน ทำการศึกษาความเป็นผลึกและเฟสด้วย XRD พบเพียงเฟสของ PET ซึ่งเป็นฐานรองรับเนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีขนาดบางมาก จึงนำไปวิเคราะห์ด้วย XPS แทน จึงระบุได้ว่ามีซิงค์ออกไซด์บนฐานรองรับเนื่องจากพบเฟส Binding energy = Zn2p และ O1s แต่เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวัดซีไอโอดี พบว่า ซิงค์ออกไซด์รวมทั้งเงินและอินเดียมที่นอกไซด์มีการหลุดลอกออกจากพลาสติก PET ไม่เหมาะสำหรับนำมาวัดค่าซีไอโอดีด้วยกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส จึงทำการเปลี่ยนชนิดของฐานรองรับเป็นโพลีไธมอยด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดงแทน

2) จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์วิธีการสปีดเตอริง เป็นเวลา 60 120 240 และ 480 นาที บนโพลีไธมอยด์ฟิล์มที่เคลือบด้วยทองแดง ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วย FESEM พบว่า มีลักษณะสัณฐานเป็นทรงกลมเมื่อใช้เวลาสปีดเตอริงที่ 60 นาที เป็นผลึกเมื่อใช้เวลา 120 และ 240 นาที และลักษณะสัณฐานวิหยาที่เป็นทรงกลมมีรูตรงกลางคล้ายลำไย ถูกคว้านเมล็ด เมื่อใช้เวลา 480 นาที มีโครงสร้างขนาดระดับนาโนเมตร โดยที่ขนาดใหญ่ขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้สปีดเตอริง

3) ผลของ FESEM มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างโดยใช้ FESEM ในโหมด EDS พบว่า ระยะเวลาในการสปีดเตอริงที่ 60 นาที มีพีคของซิงค์และออกซิเจนเกิดขึ้น คิดเป็น 25.98% และ 19.15% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มเวลาในการสปีดเตอริงเป็น 120 นาที 240 และ 480 นาที ซิงค์เพิ่มขึ้นเป็น 33.49% 53.66% และ 75.71% ตามลำดับ และออกซิเจนเพิ่มขึ้นเป็น 7.53% 13.88% และ 21.20% ตามลำดับ สรุปได้ว่าจะมีซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสปีดเตอริงนานขึ้น

4) ผลของการศึกษาความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการสปีดเตอริงที่นานขึ้นนอกจากจะทำให้ซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นแล้วยังทำให้ความหนาของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย 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 ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงยูวี โดยที่การดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการสปีดเตอริง อีกทั้งยังสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้เพิ่มขึ้นด้วย ยกเว้นที่ 60 นาที ที่การดูดกลืนแสงมีค่าสูงที่สุด

6) จากการวัดการตอบสนองต่อแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวัดสลับการปิด-เปิดสวิตซ์ไฟ พบว่า การตอบสนองของตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มีเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยซึ่งจะไม่เกิด

การออกซิเดชันทางเคมี แต่เมื่อมีการฉายแสงยูวีไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการวัดการตอบสนองต่อแสงมีค่าสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงยูวีได้ดี และยิ่งดีขึ้นเมื่อมีการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการฉายไฟไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลานานขึ้นกระแสที่วัดได้ลดลงประมาณ 10% ในทุก ๆ รอบของการวัด ในภายหลัง จึงได้ทำการปรับปรุงที่แหล่งกำเนิดแสงโดยการเพิ่มพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิ พบว่า กระแสที่วัดได้ในแต่ละรอบมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อทำการเปิดหลอดไฟตลอดการวัด แล้วทำการปิด-เปิดแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสลับกันแทน พบว่า กระแสที่ได้ยังมีความเสถียรและใกล้เคียงกันมากขึ้น

5.2.1.4 ผลการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวัดค่าซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสปีดเตอริงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) จากการทดสอบความเสถียรของซิงค์ออกไซด์โดยการวัดซ้ำของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท พบว่าพื้นที่ใต้กราฟลดลงเมื่อทำการวัดซ้ำโดยใช้ซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิม Q_1 ถึง Q_5 เท่ากับ 9.83455 2.74006 1.32620 1.02387 และ 0.76696 คูอมบ์ ตามลำดับ และเนื่องจากจุดจำนวนข้อมูลที่เก็บได้จากเครื่องโพเทนชิโอสแตทค่อนข้างน้อยจึงเปลี่ยนไปใช้เครื่องมืออัตโนมัติในการวัดซีโอดี

2) การทดลองเบื้องต้นโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงเวลา 60 120 และ 240 นาที ทำการวัดซีโอดีของกลูโคสที่ความเข้มข้น 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จ่ายความต่างศักย์ 0.1 และ 0.2 โวลต์ พบว่า ในส่วนของการศึกษาการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่สปีดเตอริงที่ระยะเวลาต่างกันและการแปรผันความเข้มข้นของซีโอดียังไม่สามารถแปรผลจากข้อมูลได้ ส่วนการศึกษาส่วนของการจ่ายความต่างศักย์ พบว่า การตอบสนองของกระแสมีค่าสูงขึ้นเมื่อจ่ายความต่างศักย์สูงขึ้น และเมื่อทดลองจ่ายความต่างศักย์เพิ่มจนถึง 1.0 โวลต์ การตอบสนองของกระแสก็ยังคงมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ แต่อย่างไรก็ตามในการจ่ายความต่างศักย์เพื่อวัดซีโอดีควรจ่ายที่ความต่างศักย์ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกนำมาใช้งาน เนื่องจากการจ่ายความต่างศักย์ที่สูงมากเกินไปจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดความเสียหายได้

3) จากการเปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าร่วมต่างชนิดคือ แกรไฟต์และแพลทินัมทินัม เพื่อตรวจสอบดูว่าขั้วไฟฟ้าร่วมชนิดใดจะเป็นผู้ช่วยที่ดีในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ดีกว่า พบว่า ทั้งสองชนิดให้ผลไม่ต่างกัน แต่เนื่องจากการออกแบบถึงปฏิกรณ์ต้องวางแกรไฟต์ในแนวนอนซึ่งมีโอกาสรอยต่อของขั้วมีโอกาสที่จะรั่วเมื่อโดนสารละลายจึงเปลี่ยนมาใช้แพลทินัมทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วมแทน

4) จากการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปีดเตอริงเป็นเวลา 120 นาที วัดซีโอดีที่ความเข้มข้น 0-500 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิม ทำการวัดจากความเข้มข้นต่ำไปสูงและสูงไปต่ำสลับกัน พบว่า การวัดค่าซีโอดียังไม่มีค่าแม่นยำเท่าใดนัก ที่ความเข้มข้นเดียวกันค่าที่วัดได้ไม่เท่ากัน และเมื่อสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่า Q_{net} กับความเข้มข้นของซีโอดีทางทฤษฎีของสารละลายมาตรฐานกลูโคส โดยตัดข้อมูลบางค่า จะได้สมการเส้นตรง $y = 0.05268x - 0.35567$ และ $R^2 = 0.9527$ สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นต่ำไปสูง และ สำหรับการวัดซีโอดีจากความเข้มข้นสูงไปต่ำ จะได้สมการเส้นตรง $y = 0.0487x + 1.89939$ และ $R^2 = 0.9099$

5) จากการใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสับเตอริงเป็นเวลา 120 นาที วัดซีโอดีที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร วัดซ้ำด้วยซิงค์ออกไซด์แผ่นเดิม เมื่อคำนวณค่าซีโอดีพบว่าค่าที่ได้ใกล้เคียงกันและใกล้เคียงความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่เตรียมโดยคำนวณค่าซีโอดีในทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 104.00 มิลลิกรัมต่อลิตร และ S.D. เท่ากับ 8.45

6) การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ทำให้คุณภาพของซิงค์ออกไซด์ลดลง พื้นที่ผิวบางส่วนถูกทำลายซึ่งส่งผลทำให้กระแสจากการวัดซีโอดีจากการใช้ซ้ำมีค่าต่ำลงจนบางครั้งการวัดกระแสของน้ำตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์มีค่าต่ำกว่ากระแสของน้ำตัวอย่างที่มีเพียงสารอิเล็กโทรไลต์ ค่าที่วัดได้จึงไม่มีความแม่นยำและไม่เสถียร

7) การเปลี่ยนที่ของตำแหน่งการใช้ปากคีบคิบบที่ขั้วไฟฟ้าหรือการขยับตำแหน่งการวางขั้วไฟฟ้าเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการวัดซีโอดี ทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนแปลงไป แต่ปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่งที่สำคัญคือความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจากผลของการทดลองการวัดซีโอดีโดยที่เพิ่มความเข้มข้นของซีโอดีของกลูโคสจาก 0-200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการเติมสารละลายที่มีความเข้มข้นของซีโอดีทีละ 0.5 มิลลิกรัม ต่อการวัดที่ 1 ความเข้มข้น พบว่าพื้นที่ใต้กราฟ (Q) จากการอินทิเกรตของของกระแสที่วัดได้มีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นแต่ยังคงมีบางความเข้มข้นที่มีพื้นที่ใต้กราฟต่ำกว่าที่ควรเป็น และเมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟหารด้วยปริมาณน้ำตัวอย่างกลับพบว่าค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ซึ่งในความเป็นจริงควรเพิ่มขึ้นโดยแปรผันตรงกับ Q ที่วัดได้

8) จากการคาดการณ์ที่ว่าความหนาของซิงค์ออกไซด์มีผลต่อการวัดค่าซีโอดีโดยซิงค์ออกไซด์ที่หนามากกว่าจะช่วยทำให้การวัดค่าซีโอดีมีความเสถียรขึ้นและลดสัญญาณรบกวนของกระแสไฟฟ้าเมื่อทำการวัดน้ำตัวอย่าง blank ที่มีเฉพาะสารอิเล็กโทรไลต์ และน้ำตัวอย่างที่มีสารอิเล็กโทรไลต์และสารให้ค่าซีโอดีผสมอยู่นั้นยังคงหาข้อสรุปไม่ได้ เนื่องจากได้ทำการทดลองใช้ซิงค์ออกไซด์ที่เพิ่มเวลาในการสับเตอริงเป็น 480 นาที มาทำการวัดซีโอดีของ KHP พบว่า กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดในบางความเข้มข้นยังต่ำกว่าเบลงค์ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ไม่มี KHP ผสมอยู่ และเมื่อทำการวัดซ้ำที่ความเข้มข้นเดียวกันคือที่ 100 มิลลิกรัมต่อลิตรก็มีบางซ้ำที่วัดแล้วค่าต่ำกว่าเบลงค์ทำให้ไม่สามารถคำนวณออกมาเป็นค่าซีโอดีได้

9) จากภาพถ่าย FESEM ของซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการวัดซีโอดีเปรียบเทียบกับก่อนวัดซีโอดี พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงและความหนาลดลงหลังใช้วัดซีโอดี และเมื่อใช้ FESEM โหมด EDS เพื่อดูองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็คพบว่า มีการลดลงของซิงค์ที่อยู่บนฐานรองรับ นอกจากนั้นยังพบพีคของโซเดียม (Na) ซัลเฟต (S) และโปแทสเซียม (K) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และโปแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (KHP) ที่ใช้ในการทดลองด้วย เมื่อทำการเก็บตัวอย่างน้ำหลังการวัดซีโอดีโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสับเตอริงไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสับเตอริงเป็นเวลา 120 นาที (ขนาด 1.0×1.0 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 620 และ 480.9 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และ 480 นาที (ขนาด 0.5×0.5 ตารางเซนติเมตร) พบซิงค์และทองแดงในน้ำตัวอย่าง 160.6 และ 602.2 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งการหลุดลอกของซิงค์ออกไซด์และทองแดงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลต่อการวัดซีโอดี ทำให้ค่าซีโอดีที่ทำการวัด

ซ้ำมีค่าไม่เท่ากัน และในบางครั้งมีค่าต่ำกว่า blank ซึ่งเมื่อพิจารณาจากข้อมูลการทดสอบที่ได้นี้ทำให้สรุปได้ว่าไม่ควรนำซิงค์ออกไซด์มาใช้ในงานซ้ำในการวัดซีโอดีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

5.2.2 ข้อเสนอแนะ

1) ถ้าแสงที่ฉายไปยังตัวเร่งปฏิกิริยามีความไม่เสถียรจะทำให้วัสดุกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์ที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสทำงานได้ไม่สมบูรณ์และส่งผลต่อกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดซีโอดี ดังนั้น แหล่งกำเนิดแสงจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งที่ต้องพิจารณาสำหรับกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

2) ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์โดยการผสมหรือเจือโลหะชนิดอื่นเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่จะนำมาใช้วัดซีโอดีในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสมีความเสถียรและมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

3) ขนาดพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีความสอดคล้องกับความเข้มข้นและปริมาตรของตัวอย่างน้ำ และควรควบคุมให้พื้นที่ของซิงค์ออกไซด์ให้มีขนาดที่เท่ากันเพื่อให้มีพื้นที่ผิวที่ใกล้เคียงกันและมีค่าซีโอดีที่ใกล้เคียงกันเมื่อนำไปวัดซีโอดีซ้ำโดยใช้ตัวอย่างคนละแผ่น นอกจากนี้ควรศึกษาเพิ่มเติมเรื่องขนาดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีโอดี เนื่องจากขนาดที่ต่างกันย่อมส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันด้วย

4) ตำแหน่งของการใช้ปากคีบคีบขั้วไฟฟ้ามีผลต่อค่ากระแสที่ทำการวัด หากการคีบไม่อยู่ในตำแหน่งเดิมจะทำให้กระแสที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนแปลง ฉะนั้นควรมีการตรึงตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วให้อยู่กับที่

5) เนื่องจากคุณภาพของซิงค์ออกไซด์ลดลงเมื่อมีการใช้ซ้ำ ดังนั้นจึงควรทำการทดลองโดยทำการวัดแปลงค์ที่ความต่างศักย์ 0.1 โวลต์ ถึง 1.0 โวลต์ เก็บข้อมูลหลาย ๆ ซ้ำ เพื่อเป็นฐานข้อมูลของแปลงค์ในการนำไปใช้วัดซีโอดี

บรรณานุกรม

- กิตติพงษ์ ลีมิเชียร. (2554). การปลูกผืนกนาโนพอร์ซิงค์ออกไซด์โดยระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไว้ปฏิกิริยาและการประยุกต์ใช้. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 121 น.
- กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2545). ตำราระบบบำบัดมลพิษน้ำ. กรุงเทพฯ : สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย.
- ใจเพชร แก้วโกคา. (2557). การปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือด้วยกระบวนการผลิตต้นทุนต่ำสำหรับชั้นป้องกันสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 110 น.
- ชวิทร์ ทรัพย์เมธากุล. (2549). การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 120 น.
- ชูศรี วงศ์รัตน์. (2550). เทคนิคการใช้สถิติเพื่อการวิจัย. พิมพ์ครั้งที่ 10. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 382 น.
- ธีรพงศ์ เทินเกษม. (2546). การกำจัดนิกเกิลออกจากน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ผงไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 145 น.
- นิยม โส่งสิทธิ์. (2548). การสังเคราะห์เส้นเชื่อมซัดนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีอาร์เอฟสเปตเตอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 117 น.
- พนม กาสรุณ, (2550). การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางนิกเกิล ที่เคลือบด้วยวิธีระเหยสาร ด้วยลำอิเล็กตรอนดีซีสเปตเตอริงและอาร์เอฟสเปตเตอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 87 น.
- ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข, (2555). การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น. กรมโรงงานอุตสาหกรรม. สืบค้นเมื่อ 15 กุมภาพันธ์ 2557. จาก www2.diw.go.th/research/เอกสารเผยแพร่/A15-COD-w.pdf
- มันสิน ตันชุลเวศม์. (2543). คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- รัฐพล ตามัน. (2555). วิเคราะห์และออกแบบชุดโคม LED โดยมีชุดบัคควบคุมแรงดัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนาเขตภาคพายัพ เชียงใหม่. 51 น.
- ศรีัญญา ทองอ่อน และ อภิชน วัชรินทร์วงศ์ (2554). ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปท่อนกับการบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ . การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 10: 24R4-04.
- ศรีัญญา ทองอ่อน. (2555). การบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 135 น.

- ศุภกิตติ พรหมวิกร. (2552). การสร้างสวิตซ์ความเร่งโดยวิธีการลิโธกราฟฟีด้วยรังสีเอ็กซ์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 117 น.
- อดุล ดือราม. (2554). การศึกษาฟิล์มบางอลูมิเนียม-ทองแดงที่เคลือบด้วยกระบวนการอาร์เอฟสเป็คเตอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 92 น.
- อดิพล สว่างอารมย์. (2557). การศึกษาประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำต่อการเสื่อมสภาพของเมทิลีนบลูโดยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 77 น.
- อานันท์ปภา ชื่นทรัพย์. (2555). การบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ทังสเตนไดรอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 146 น.
- 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.
- 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
- Albu, S.P., Ghicov, A., Macak, J.M. and Schmuki, P. (2007). **250 μm long anodic TiO_2 nanotubes with hexagonal self-ordering.** *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 1: R65-R67.
- Albu, S.P., Ghicov, A., Macak, J.M., Hahn, R. and Schmuki, P. (2007). **Self-organized, Free-Standing TiO_2 Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications.** *Nano Letters*, 7: 1286-1289.
- 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. 21st Edition.** *American Public Health Association.* Washington DC. Method 5220 Chemical oxygen demand (COD).
- 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. 2nd Edition.** New York: LEWIS PUBLISHERS.
- Bing-Nan, L., Woei-Deng, L. and Jie-Chung, L. (1999). **Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO_2 suspension.** *Environmental Engineering Science*, 16(3), 165-175.

- Chai, B., Wang, X., Cheng, S., Zhou, H. and Zhang, F. (2014). **One-pot triethanolamine-assisted hydrothermal synthesis of Ag/ZnO heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity.** *Ceramics International*, 40(1), 429-435.
- 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.
- Chen, J., Zhang, J., Xian, Y., Ying, X., Liu, M. and Jin, L. (2005). **Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research.** *Water Research*, 43: 1340-1346.
- Deng, Z., C. Huang, J. Huang, M. Wang, H. He, H. Wang and Y. Cao (2010). **Effects of Al content on the properties of ZnO:Al films prepared by Al₂O₃ 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.
- Egerton, T.A., Kosa, S.A.M. and Christensen, P.A. (2006). **Photoelectrocatalytic disinfection of E.coli suspensions by iron doped TiO₂.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8: 398-406.
- 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.
- Harizanov, O., Ivnova, T. and Harixanova, A. (2001). **Study of sol –gel TiO₂ and TiO₂ – MnO obtained from a poeitized solution.** *Material Letter*, 49, 165-171.
- 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.
- Herrmann, J. M. (1999). **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis Today*. 53: 115-129.
- Herrmann, J.M. (2010). **Fundamentals and misconceptions in photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), 85-93
- 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.
- Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W. and Behnemann, D. W. (1995). **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chemical Reviews*. 95(1): 69-96.
- Jayaraman, V. K., Y. M. Kuwabara, A. M. Álvarez and M. d. l. l. 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/Al₂O₃ multilayer deposited on PET substrates by RF sputtering.** *Renewable Energy* 49: 275-277.
- Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K. and Karube, I. (2000). **Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis.** *Analitica Chimica Acta*, 432: 59-60.
- 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 TiO₂ 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. (2010). **Sensitive amperometric determination of chemical oxygen demand using Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ composite electrode.** *Sensors and Actuators B*, 155: 114-119.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. and Grimes, C. A. (2006). **A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90: 2011-2075.
- Mu, Q., Li, Y., Zhang, Q. and Wang, H. (2011). **TiO₂ 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.
- Paulose, M., Peng, L., Popat, K.C., Varghese, O.K., LaTempa, T.J., Bao, N., Desai, T.A. and Craig A. Grimes, C.A. (2008). **Fabrication of mechanically robust, large area, polycrystalline nanotubular/porous TiO₂ membranes.** *Journal of Membrane Science*, 319: 199-205.
- 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.
- 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.** *Analytica 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). **Photoelectrocatalytic determination of chemical oxygen demand under visible light using Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays electrode.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 1-8.
- Wanga, C., Xu, B.Q., Wang, X. and Zhao, J. (2005). **Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture.** *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3500-3506.
- Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G. (1987). **The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloy.** Finishing Publications, Middlesex, England.
- Yang, J., Chen, J., Zhou, Y. and Wu, K. (2010). **A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand.** *Sensors and Actuators B*, 153: 78-82.
- Zhang, A., Zhou, M. and Zhou, Q. (2010). **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 TiO₂ nanotube array.** *Water Research*, 43: 1986-1992.
- Zhang, S., Li, L., Zhao, H. and Li, G. (2009). **A portable miniature UV-LED-based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater.** *Sensors and Actuators B*, 141: 634-640.
- Zhang, Z., X. Chang and A. Chen (2016). **Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO₂ electrodes.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 223(Supplement C): 664-670.
- Zhang, Z., Liu, H., Zhang, H., Dong, H., Liu, X., Jia, H. and Xu, B. (2014). **Synthesis of spindle-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance.** *Superlattices and Microstructures*, 65, 134-145.
- Zhang, Z., Yuan, Y., Fang, Y., Liang, L., Ding, H. and Jin, L. (2007). **Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ 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.





ภาควิชา ก

รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ก. รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะของซิงค์ออกไซด์

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาคูณลักษณะและคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยมีรายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

ก.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FESEM) เป็นเครื่องมือที่สามารถใช้ในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ขนาด รูปร่างของอนุภาค และลักษณะการกระจายของเฟสในโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ 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) ที่สะท้อนจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล สัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number) ในเนื้อสารบริเวณนั้น ๆ ภาพที่ได้ จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้



รูปที่ ก.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

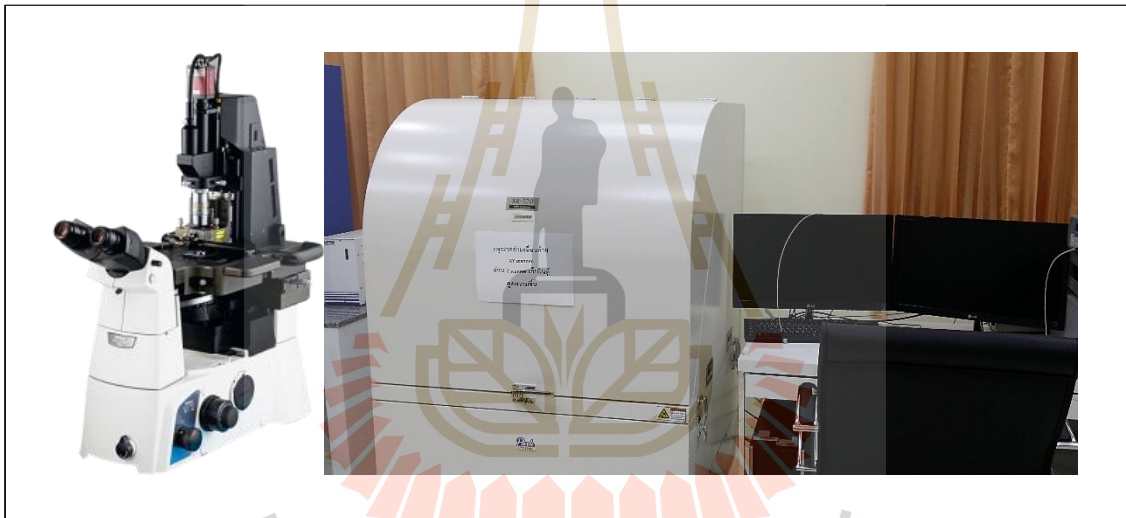
ก) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7001F

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 (พิชมเนศ 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

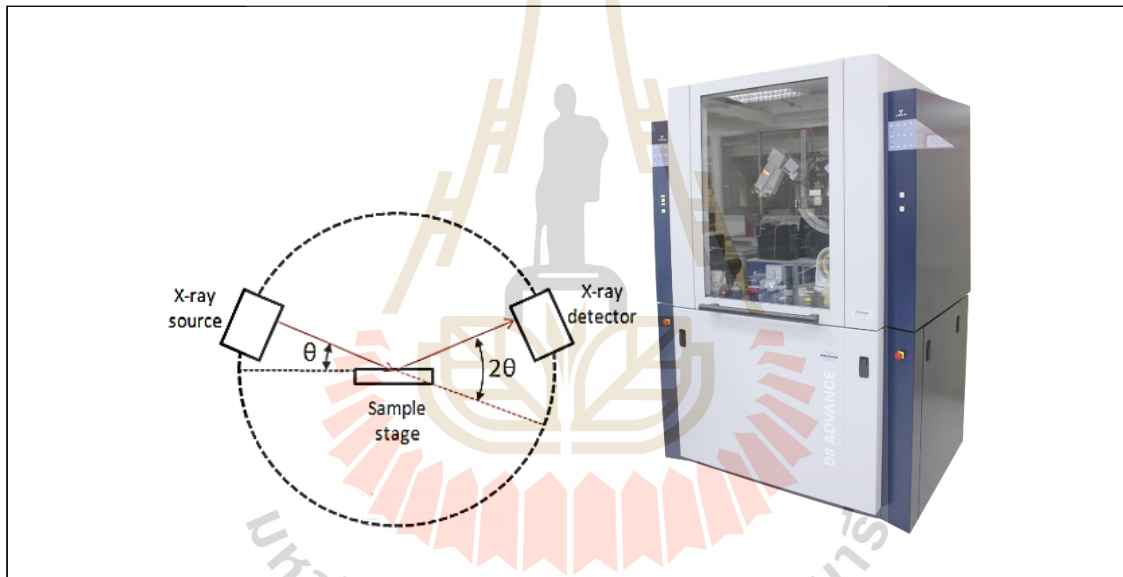
ในงานวิจัยใช้เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง (Optical profiler) ของบริษัท Veeco รุ่น WYKO NT9100 ดังรูปที่ ก.3 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สามารถวัดความหนาของชั้นงานตั้งแต่ 0.1 นาโนเมตรถึง 1 มิลลิเมตร และความหยาบของพื้นผิวตั้งแต่ระดับอังstromถึงนาโนเมตร ความเร็วในการสแกนสูงสุด 7.2 ไมโครเมตรต่อวินาที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



รูปที่ ก.3 เครื่องวัดความหนาฟิล์มด้วยแสง ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

ก.4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) อาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุ (Incident X-ray) หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมีตัวรับสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล มุมในการหักเหของรังสีจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของอนุภาคที่อยู่บนชิ้นงาน ข้อมูลที่ได้รับสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ ในงานวิจัยใช้เครื่อง XRD ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 ADVANCE ดังรูปที่ ก.4 โดยทำการสแกนที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20° ถึง 80° ความเร็วในการสแกน 0.5 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° สอดคล้องกับระนาบผลึก (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตามลำดับ เป็นต้น

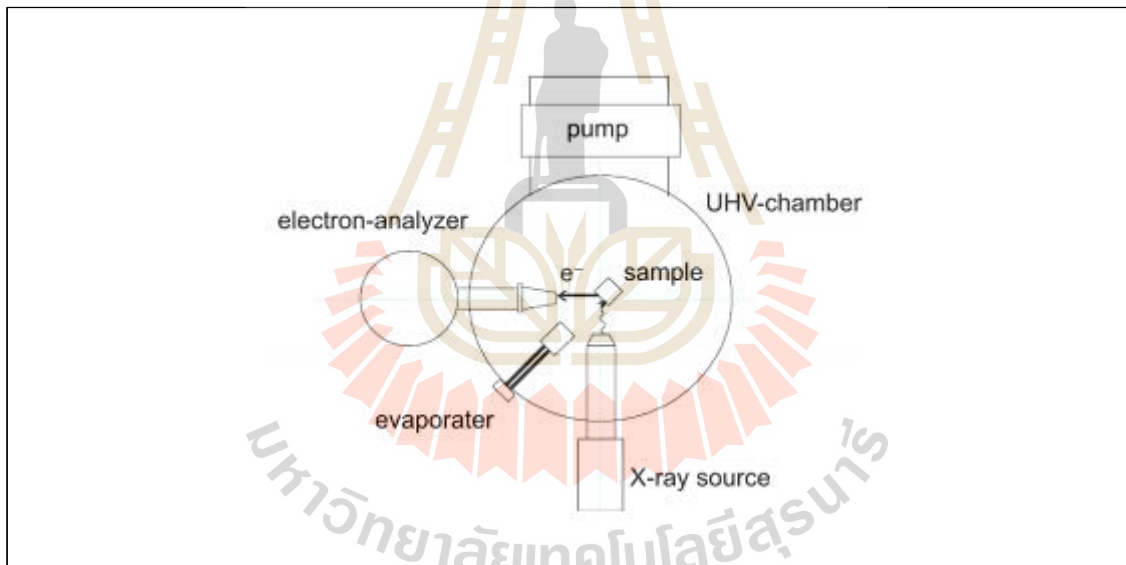


รูปที่ ก.4 การหักเหของรังสี X-Ray (ใจเพชร แก้วโกศา, 2557)

ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ก.5 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ

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



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

ก.6 เครื่องมือวิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง

การวิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสง เพื่ออธิบายความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ในการตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสง โดยใช้วิธีการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในรูปของความหนาแน่นของกระแส (Photocurrent density) หลังจากการกระตุ้นด้วยการฉายแสงผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยหลักการของเซลล์เคมีไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้แผ่นซิงค์ออกไซด์ ขนาด 4 ตารางเซนติเมตร พื้นที่ทำปฏิกิริยา 1 ตารางเซนติเมตร ต่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน แพลทินัมต่อเป็นขั้วไฟฟาร่วม และซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ลงในสารละลายน้ำโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สารละลายที่ใช้จะถูกนำไปเป่าไล่ออกซิเจน (Deoxygenated) โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลาอย่างน้อย 20 นาที และต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตท (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 การวิเคราะห์การตอบสนองของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแสงด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท
ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ก.7 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง

เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ (Organic Compound) สารประกอบเชิงซ้อน (Complex Compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic Compound) ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ (คู่มือวิเคราะห์เครื่องมือชั้นสูง ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, 2555) ในงานวิจัยใช้ เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น Cary 300 ทำการวัดการสะท้อนของแสงของตัวอย่างซึ่งคือออกไซด์ที่มีความยาวคลื่น 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) ใช้เป็นเครื่องมือหาปริมาณธาตุในตัวอย่างชนิดต่าง ๆ สามารถวิเคราะห์ชนิดของธาตุได้ถึง 81 ชนิด ในการวัดตัวอย่างหนึ่งครั้ง โดยปริมาณของธาตุในตัวอย่าง ควรอยู่ในช่วงความเข้มข้นระดับส่วนใน พันล้านส่วน (ppb) และมีปริมาณของแข็งที่ละลายอยู่ไม่เกิน 0.2 % เครื่อง ICP-MS จะประกอบด้วยระบบหลัก ๆ 2 ระบบ คือ ส่วนของ ICP (Inductively Coupled Plasma) ที่ธาตุในตัวอย่างจะถูกไอออไนซ์เป็นไอออน แล้วผ่านไปสู่ระบบของ Quadrupole Mass Spectrometer ในการแยกชนิดของธาตุ ๆ 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 วัสดุที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีโอตินั้นมีความเสถียรหรือไม่



รูปที่ ก.8 Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer



ภาคผนวก ข

ผลการทดลองเบื้องต้น

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ข.1 ผลการทดลองการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต แบบ Closed Reflux

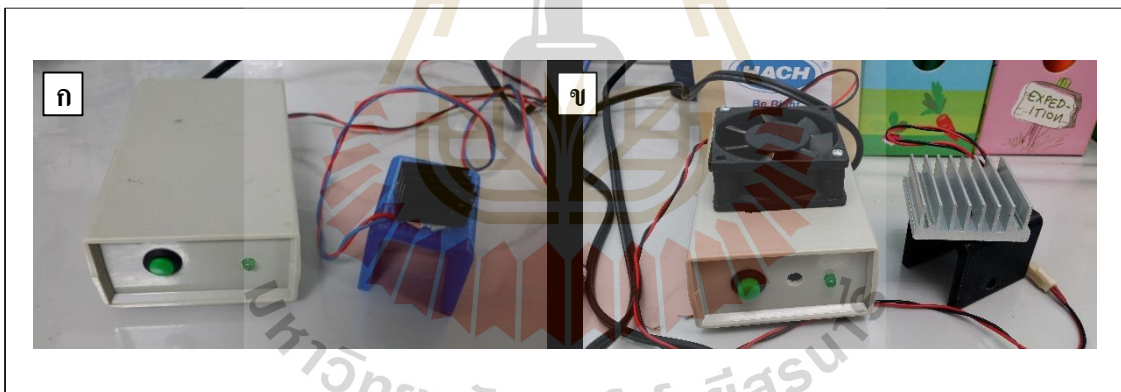
ในการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์จะต้องทำการหาค่าซีโอดีในน้ำตัวอย่างเพื่อนำไปใช้เปรียบเทียบกับค่าซีโอดีที่ได้จากกระบวนการโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (COD_{PEC}) โดยในที่นี้จะใช้วิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD_{Cr}) แบบ Closed Reflux ในการหาค่าซีโอดี และจากการหาค่าซีโอดีของสารละลายมาตรฐานดีกลูโคสซึ่งเป็นตัวแทนของค่าซีโอดีในน้ำ แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ สารละลายมาตรฐานดีกลูโคส และสารละลายมาตรฐานดีกลูโคสที่เติมโซเดียมซัลเฟตเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ แสดงดังตารางที่ ข.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าซีโอดีที่ได้จากวิธีมาตรฐานไดโครเมตมีค่าใกล้เคียงกับค่าซีโอดีจากการคำนวณทางทฤษฎี

ตารางที่ ข.1 แสดงค่าซีโอดีที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต (COD_{Cr}) แบบ Closed Reflux (n=5)

คำนวณทาง ทฤษฎี (มิลลิกรัมต่อ ลิตร)	วิธีมาตรฐานไดโครเมต			
	ดีกลูโคส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	S.D.	ดีกลูโคส + 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

ข.2 ผลการทดลองการวัดค่าความส่องสว่างของแสงด้วยลักซ์มิเตอร์ (lux meter)

แสงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส เนื่องจากวัสดุกึ่งตัวนำจะต้องได้รับพลังงานจากแสงมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) อิเล็กตรอนในชั้นแถบเวเลนซ์ จึงจะถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มขึ้นจนเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้นแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน (hole, h^+) ในชั้นแถบเวเลนซ์ กลายเป็นคูของอิเล็กตรอนและที่ว่างของอิเล็กตรอน (e^-/h^+) ที่วิ่งกระจายตัวอยู่ที่ผิวของวัสดุกึ่งตัวนำ ที่ว่างของอิเล็กตรอนหรือโฮลในชั้นแถบเวเลนซ์จะเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong Oxidant) และอิเล็กตรอนในแถบคอนดักชันจะเป็นตัวรีดิวซ์หรือตัวให้อิเล็กตรอนที่ดี (Hoffman, Martin, Choi and Behnemann, 1995, Ahmed, Rasul, Brown, and Hashib, 2011 และอานันท์ปภา ชื่นทรัพย์, 2555) ดังนั้น ถ้าแสงที่ฉายไปยังตัวเร่งปฏิกิริยามีความไม่เสถียรจะทำให้วัสดุกึ่งตัวนำซึ่งออกไซด์ที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสทำงานได้ไม่สมบูรณ์และส่งผลต่อกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดซีโอดี จึงทำการปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง โดยติดพัดลมระบายอากาศ ดังรูปที่ ข.2 เพื่อลดอุณหภูมิและป้องกันไม่ให้ความเข้มแสงของหลอดไฟลดลง (รัฐพล ตามัน, 2555) จากนั้นจึงทำการทดสอบโดยการวัดค่าความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังปรับปรุงแหล่งกำเนิดแสง ด้วยลักซ์มิเตอร์ (lux meter) ยี่ห้อ Konica Minolta รุ่น T10A เพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาความเสถียรของแสงที่ใช้ โดยทำการวัดค่าความส่องสว่างของแสงก่อนปรับปรุงต่อเนื่องเป็นเวลา 60 นาที จะเห็นได้ว่าความส่องสว่างลดลงเรื่อย ๆ เมื่อระยะเวลาผ่านไป ข้อมูลดังตารางที่ ข.2.1



รูปที่ ข.2 ติดพัดลมระบายอากาศเพื่อลดอุณหภูมิเครื่องแหล่งกำเนิดแสง
ก) ก่อนปรับปรุง ข) หลังปรับปรุง

ตารางที่ ข.2.1 ความส่องสว่างของแสงก่อนติดพัดลมระบายอากาศ

ระยะเวลาที่เปิดไฟ (นาที)	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 ทุก ๆ รอบของการวัดจะรอกระทั่งหลอดไฟเย็นลงและค่าความส่องสว่างเริ่มต้นมีค่าใกล้เคียงกัน ข้อมูลดังตารางที่ ข.2.2

ตารางที่ ข.2.2 ค่าความส่องสว่างของแสงก่อนและหลังติดพัดลมระบายอากาศ

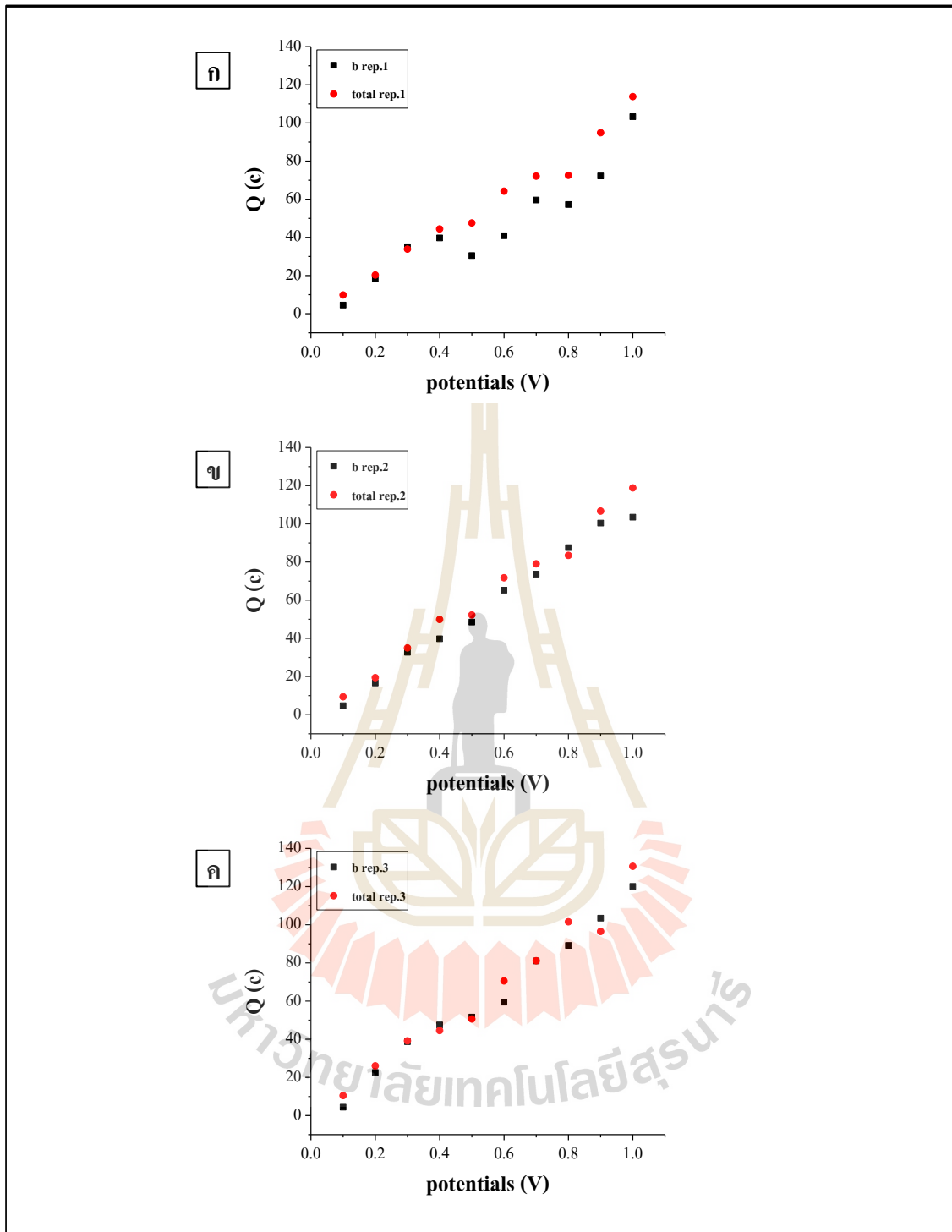
	ก่อน			หลัง		
	เริ่มต้น	1 นาที	5 นาที	เริ่มต้น	1 นาที	5 นาที
ความส่องสว่าง (ลักซ์)	202.04	159.02	106.64	93.50	91.86	89.06
S.D. (n=5)	0.61	1.54	1.63	0.75	0.36	0.68
การลดลง (%)	-	21.29	47.22	-	1.75	4.74

ข.3 ผลการศึกษาการตอบสนองของซิงค์ออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ

การวัดซ้ำจากการศึกษาผลของการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าของน้ำตัวอย่างที่มีเพียงสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ($Q_{(b)}$) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ที่มีสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี คือ โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP) ที่มีความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ($Q_{(total)}$) โดยใช้แผ่นซิงค์ออกไซด์เดียวกันวัดสลับกันระหว่าง $Q_{(blank)}$ และ $Q_{(total)}$ ที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 โวลต์ จนถึง 1.0 โวลต์ เพื่อตรวจสอบดูว่าที่การจ่ายความต่างศักย์ใดเหมาะสมสำหรับการวัดซีโอดี ข้อมูลแสดงดังตารางที่ ข.3 และเมื่อนำมาพล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์กับ Q ในแต่ละซ้ำจะได้กราฟดังรูปที่ ข.3.1-ข.3.3

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใด ๆ

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.3 พื้นที่ใต้กราฟ (Q) ที่ความต่างศักย์ใด ๆ
 ก) ครั้งที่ 1 ข) ครั้งที่ 2 ค) ครั้งที่ 3

ข.4 ผลการศึกษาการทดสอบทางสถิติของการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัดซีไอดี

จากการทดสอบโดยการวัดและคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ (Q) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต 0.1 โมลาร์ ภายใต้แสงยูวีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และจ่ายความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการสปัตเตอร์เป็นเวลา 120 นาที ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร โดยทำการเพิ่มปริมาตรน้ำตัวอย่างครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร ในการวัดแต่ละรอบ ๆ ละ 3 นาที โดยที่ไม่มีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอุปกรณ์ในการวัด พบว่า เมื่อมีการทดลองซ้ำ Q_1 มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.34 คูลอมป์ และ Q_2 ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.24 คูลอมป์ และเมื่อทำการทดสอบข้อมูลทางสถิติด้วยโปรแกรม SPSS จากการตั้งสมมติฐานว่า

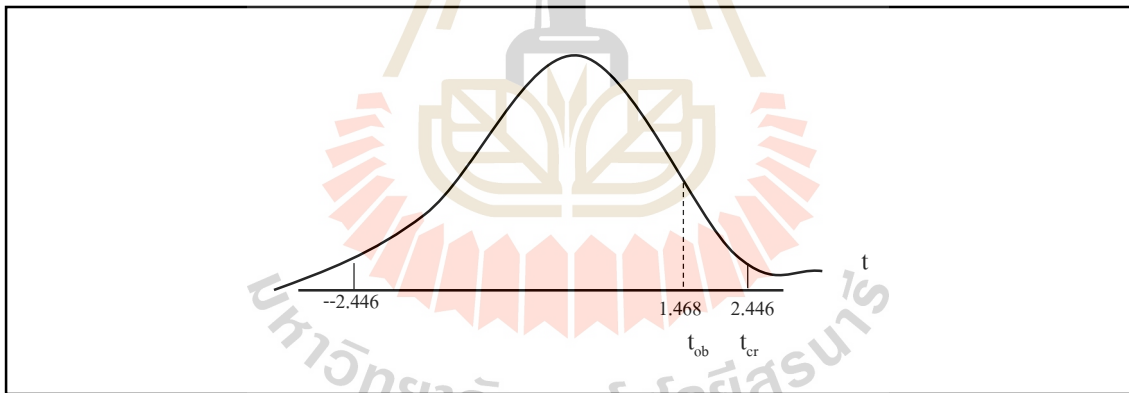
$$H_0; Q_1 = Q_2$$

และ $H_a; Q_1 \neq Q_2$

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

จะได้ $t_{cr} = 2.4469$

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



รูปที่ ข.4 แสดงค่าวิกฤต

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

ตารางที่ ข.4 การทดสอบทางสถิติเปรียบเทียบผลต่างค่าเฉลี่ยของการวัด Q ด้วยซิงค์ออกไซด์ 2 แผ่น

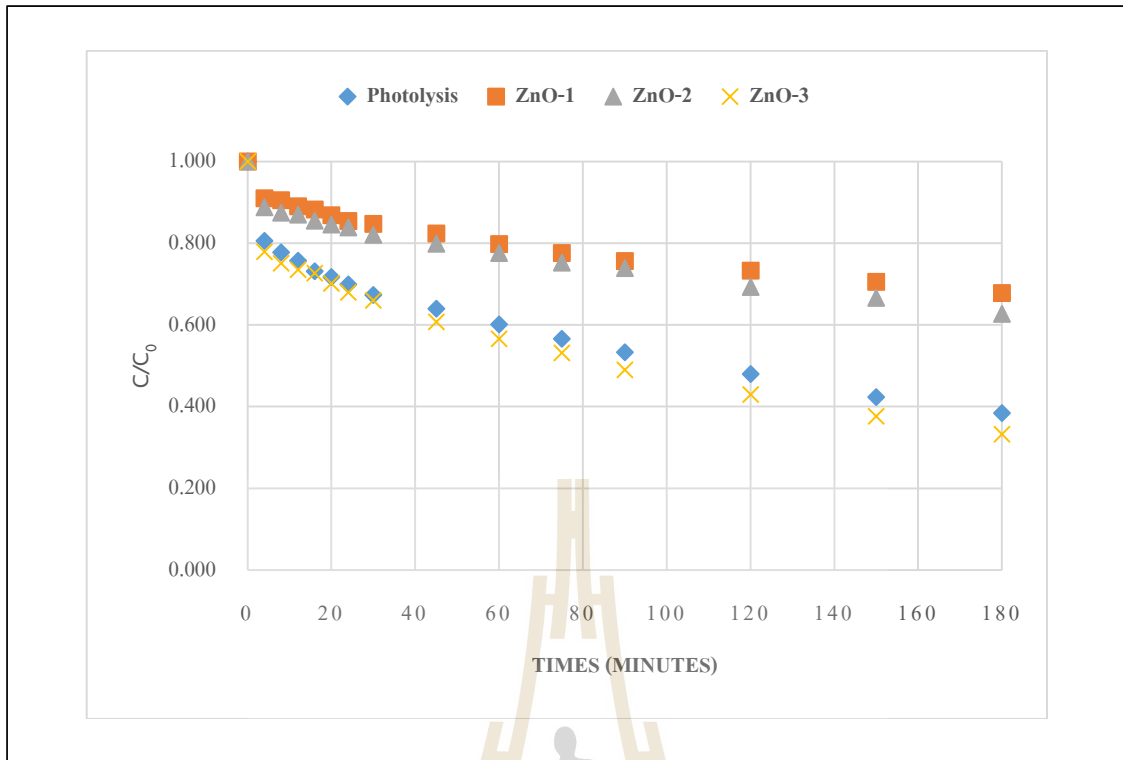
การทดสอบ	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean				
Q1	7	2.3420	0.07763	0.02934				
Q2	7	2.2386	0.15663	0.05920				
Paired Differences								
Q1 - Q2	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean	95% CI of the Difference		t	df	Sig. (2-tailed)
				Lower	Upper			
	0.10349	0.18656	0.07051	-0.06904	0.27602	1.468	6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



ข.5 ผลการทดลองย่อยเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์

ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโอดเซชัน 2 สภาวะ ได้แก่ 1) ซิงค์ออกไซด์ที่แอนโอดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์ 3 โวลต์ เป็นเวลา 60 นาที (ZnO-1) และ 2) ซิงค์ออกไซด์ที่แอนโอดซ์โดยจ่ายความต่างศักย์ 5 โวลต์ เป็นเวลา 30 นาที (ZnO-2) และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากกระบวนการสัปดาห์เตอริงที่กัลังไฟฟ้า 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 มีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลูอยู่ที่ 32.4% และ 37.2% ตามลำดับ นอกจากนี้จากรูปที่ ข.5 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการแอนโอดเซชันมีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลูน้อยกว่าชุดควบคุมซึ่งมีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลู 61.6% จึงสันนิษฐานว่าเกิดการหลุดลอกของออกไซด์บนวัสดุตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ทำให้ตัวอย่างหลังการทดลองมีสารแขวนลอยและเกิดการบดบังแสงส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการสัปดาห์เตอริง มีประสิทธิภาพการย่อยเมทิลีนบลู 66.8% ซึ่งมากกว่าชุดควบคุม





รูปที่ ข.5 เปรียบเทียบการย่อยเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตไลซิส และกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน



ภาคผนวก ค

การปรับตัวสู่ประสังคมและขอบเขตงานวิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

อ้างถึงผลการพิจารณาการปรับวัตถุประสงค์ ขอบเขตการวิจัยและขยายเวลาโครงการวิจัย ตามบันทึกข้อความมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตามหนังสือเลขที่ ศธ5614(15)/384 ลงวันที่ 25 สิงหาคม 2560 นั้น คณะอนุกรรมการฯ ในการประชุมครั้งที่ 2/2560 เมื่อวันที่ 1 สิงหาคม 2560 มีมติ ให้ปรับขอบเขตการวิจัยและขยายเวลาโครงการตามที่ได้เสนอมานี้ โดยคณะอนุกรรมการฯ ให้ข้อสังเกต ว่า ควรมีการบันทึกไว้ในท้ายเล่มรายงานการวิจัยว่า วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัยเดิมคืออะไร ดำเนินการแล้วประสบปัญหาอย่างไร ทำให้ต้องมีการปรับวัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัยใหม่เพื่อ เป็นข้อมูลให้กับผู้อ่านรายงานการวิจัย

โดยมีเหตุผลในการขอปรับเปลี่ยนวัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย ดังนี้

เนื่องด้วยผม อาจารย์.ดร.อภิชน วัชรเนตร์วงศ์ ได้รับทุนอุดหนุนโครงการวิจัยจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เรื่อง “การวิเคราะห์ซีไอทีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้ วัสดุกิ่งต้วนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา” รหัสโครงการ SUT7-715-56-24-48 ซึ่งมีกำหนดระยะเวลา 12 เดือน นับตั้งแต่วันที่ 15 มกราคม 2557 ถึงวันที่ 31 มกราคม 2558 ซึ่ง ณ บัดนี้ ได้เกินระยะเวลาทุนมาแล้ว อีกทั้งในการศึกษายังไม่บรรลุผลสำเร็จตามที่ตั้งไว้ เนื่องจากมีอุปสรรคในระหว่างการศึกษาวิจัย คือ

1. ในช่วงที่ทำการวัดค่าซีไอที ค่าที่วัดได้จากเครื่องมือวัดที่สร้างขึ้นเองยังไม่มี ความน่าเชื่อถือ เนื่องจากผลการวัดน้ำตัวอย่างและผลการวัด blank ยังได้ผลที่ไม่แตกต่างกัน ซึ่งยังไม่ทราบ สาเหตุ แต่จากการปรึกษาผู้เชี่ยวชาญหลาย ๆ ท่าน นำไปสู่ข้อสันนิษฐานว่า อาจเป็นเพราะการทำจุด สัมผัสไม่ดีพอ ดังนั้นจึงจะทำการทดสอบต่อไป แต่อย่างไรก็ตามขณะทำการทดสอบเซลล์ไฟฟ้าเคมี (เซลล์ไฟฟ้าเคมีทำด้วยวัสดุซิลิคอน) ที่สร้างขึ้นมาเพื่อทำการวัดค่าซีไอทีเกิดการชำรุดฉีกขาด เนื่องจาก ใช้อิเล็กโทรดอ้างอิงมีการถอดเข้าออกทุกครั้งทำการวัดค่า และอิเล็กโทรดอ้างอิงเกิดการหักซึ่งต้องทำ การสั่งซื้อจากต่างประเทศ จึงเป็นเหตุผลในการขอขยายระยะเวลาการวิจัยครั้งแรกไปแล้วนั้น

2. ในส่วนของวิธีดำเนินงานวิจัยนั้นได้ทำตามแผนการทดลองจนถึงขั้นการตรวจสอบความ ถูกต้องแม่นยำและความเสถียรของวิธีการหาค่าซีไอทีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ผลการ ทดสอบส่วนนี้พบว่า เมื่อทำการวิเคราะห์ซ้ำของค่าซีไอทีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ที่สารละลายความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่า ค่าที่ได้จากแต่ละซ้ำนั้น มีค่าไม่ใกล้เคียงกัน และได้ทำการ ทดลองวัดซ้ำในสารละลายความเข้มข้นเดียวกันและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดิมทำซ้ำหลาย ๆ ครั้ง พบว่า ค่าที่ได้จากแต่ละซ้ำมีค่าไม่ใกล้เคียงกัน ซึ่งหมายความว่าค่าซีไอทีที่ได้จากวิธีนี้ยังไม่สามารถเชื่อถือได้ ซึ่ง ผู้วิจัยได้ตั้งสมมติฐานหลาย ๆ สมมติฐานและได้ปรับเปลี่ยนวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการวัดค่า เพื่อตอบสนองสมมติฐานที่ตั้งไว้ ทำการทดสอบและทำการวิเคราะห์หลายการทดลองมาก และพบว่า การวัด ค่าซีไอทีด้วยวิธีนี้ยังไม่สามารถเชื่อถือได้ ส่งผลให้ไม่สามารถที่จะทำการทดลองศึกษาหาปัจจัย (ค่าพีเอช ค่าคลอไรด์ ค่าแอมโมเนียม) ที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาค่าซีไอทีด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส รวมทั้งไม่สามารถทำการทดลองสุดท้ายเกี่ยวกับการทดสอบวัดค่าซีไอทีจากน้ำเสียจริงจากแหล่งต่าง ๆ ต่อไปได้

จากเหตุผลอุปสรรคในการวิจัยและแผนการวิจัยที่จะทำต่อไปข้างต้น ผู้วิจัยจึงเรียนมาเพื่อขอ ทหารือในการปรับวัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย โดยขอปรับเพื่อให้สามารถปิดทุนวิจัยนี้ได้และขอ ขยายระยะเวลาการวิจัยออกไปอีกเป็นระยะเวลา 3 เดือนคือตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2560 ถึง 31

ตุลาคม 2560 ซึ่งได้รับการพิจารณาการปรับปรุงประสงค์และขอบเขตการวิจัยและขยายเวลาโครงการตามหนังสือเลขที่ ศธ5614(15)/384 ดังเอกสารแนบท้าย รายละเอียดข้อมูลการปรับ ดังนี้

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย (เดิม)

1. เพื่อประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสีย
2. เพื่อศึกษาถึงความถูกต้องและแม่นยำของการใช้วัสดุกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ ในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีในน้ำเสียโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย (ใหม่)

1. เพื่อศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในน้ำเสีย
2. เพื่อศึกษาถึงความถูกต้องและแม่นยำของการใช้วัสดุกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ ในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีในน้ำเสียโดยใช้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ขอบเขตของโครงการวิจัย (เดิม)

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาการหาค่าซีโอดี ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำ TiO_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการแอนโนโดเซชัน ซึ่งในการตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของกระบวนการนี้ จะศึกษาเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) และใช้ทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี ทำการศึกษาเกี่ยวกับตัวกระบวนการวิเคราะห์ค่าซีโอดี ทดลองวิเคราะห์ค่าซีโอดีของน้ำเสียจริงจากแหล่งต่าง ๆ รวมทั้งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ในการวิเคราะห์ซีโอดีโดยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสด้วย

ขอบเขตของโครงการวิจัย (ใหม่)

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาการหาค่าซีโอดี ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้วัสดุกึ่งตัวนำ TiO_2 และวัสดุกึ่งตัวนำ ZnO ซึ่งในการตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของกระบวนการนี้ จะศึกษาเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีมาตรฐานไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) และใช้ทดลองกับสารอินทรีย์ที่ให้ค่าซีโอดีในเชิงทฤษฎี



บันทึกข้อความ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สถานวิจัย	สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
รับที่	447/2560
วันที่	29 ส.ค. 2560
เวลา	19.40 น.

หน่วยงาน ฝ่ายประสานงานการวิจัย สถาบันวิจัยและพัฒนา โทร. 4753 โทรสาร 4750

ที่ ศธ 5621/1618

วันที่ 26 สิงหาคม 2560

เรื่อง แจ้งผลการพิจารณาการปรับวัตถุประสงค์ ขอบเขตการวิจัย และขยายเวลาโครงการวิจัย

เรียน คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ (ผ่านหัวหน้าสถานวิจัย)

ตามหนังสือที่ ศธ 5614(15)/384 ลงวันที่ 25 กรกฎาคม 2560 ซึ่ง อาจารย์ ดร.อภิชน วัชรพรวิจิตร

สังกัดสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ ได้ส่งเรื่องปรับวัตถุประสงค์ ขอบเขตการวิจัย และขยายเวลาโครงการวิจัย เรื่อง การวิเคราะห์ซีไอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้วัสดุกิ่งต้วนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มาเพื่อขอความเห็นชอบจากคณะอนุกรรมการพิจารณากลับกรองและจัดสรรงบประมาณโครงการวิจัย นั้น

คณะอนุกรรมการฯ ในการประชุมครั้งที่ 2/2560 เมื่อวันที่ 16 สิงหาคม 2560 มีมติให้ปรับวัตถุประสงค์ ขอบเขตการวิจัย และขยายเวลาโครงการวิจัยได้ตามที่เสนอมา โดยคณะอนุกรรมการฯ ให้ข้อสังเกตว่า ควรมีการบันทึกไว้ในท้ายเล่มรายงานการวิจัยว่า วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัยเดิมคืออะไร ดำเนินการแล้วประสบปัญหาอย่างไร ทำให้ต้องมีกรปรับวัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัยใหม่เพื่อเป็นข้อมูลให้กับผู้อ่านรายงานการวิจัย

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ และโปรดแจ้งหัวหน้าโครงการวิจัยเพื่อทราบและพิจารณาดำเนินการต่อไปด้วย
จักขอบคุณยิ่ง

(รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา)

ผู้อำนวยการสถาบันวิจัยและพัฒนา

สำเนาเรียน ฝ่ายสารสนเทศการวิจัย สบวพ.

เว็ชชี่ อ.ศ.อภิชน วัชรพรวิจิตร
นิติศาสตราจารย์ อ.พรพิชญ์
ประวิทย์

รองศาสตราจารย์ ดร.พีระพงษ์ อุฑารสกุล
หัวหน้าสถานวิจัย สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
ปฏิบัติกรแทนคณบดี

ประวัตินักวิจัย

อาจารย์ ดร.อภิชน วัชเรนทร์วงศ์

- การศึกษา/คุณวุฒิ : ปริญญาเอก :Ph.D. (Environmental management)
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ปริญญาโท : วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม)
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- ปริญญาตรี : วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมโยธา)
มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- ตำแหน่งปัจจุบัน : หัวหน้าสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ประวัติการทำงาน

- เม.ย. 46 – ส.ค. 47 Research assistance of Assoc. Prof. Dr. Puangrat Kajitvichyanukul, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand
- ก.พ. 49 - ส.ค. 50 Research Assistance, Center for Renewable Energy Science and Technology (CREST), Department of Chemistry & Biochemistry, The University of Texas at Arlington, Arlington, Texas, USA.
- มี.ค. 51 – ปัจจุบัน อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานทางวิชาการ /ผลงานวิจัย :

AWARDS

- Distinguished Research Award, Nanotechnology and Nanomaterial Safety Management, Thailand Research Fund (TRF), Thailand, 2014

A CHAPTER IN BOOK

- Puangrat Kajitvichyanukul, Jirapat Ananpattarachai, Apichon Watcharenwong, “Green Products: Production”, Encyclopedia of Environmental Management, Taylor and Francis: New York, Published online: 01 May 2013; 1253-1261.

INTERNATIONAL JOURNAL PUBLICATIONS

- Watcharenwong, A., Noguchi, S., Kawai, T., Ogata, T., Unuma, H., “Self-organized TiO₂ nanotubes and their photocatalytic performance measured using spin-trap ESR spectroscopy”, Romanian Review Precision Mechanics, Optics and Mechatronics, Issue 43, 2013, Pages 91-97

- **A. Watcharenwong**, W. Chanmanee, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, and K. Rajeshwar, “Anodic growth of nanoporous WO₃ films: morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 612, pp. 112-120, 2008
- W. Chanmanee, **A. Watcharenwong**, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, “Formation and Characterization of Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays by Pulse Anodization” *Journal of American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 965-974, 2008 (*impact factor* = 9.907)
- **A. Watcharenwong**, W. Chanmanee, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, and K. Rajeshwar, “Self-organized TiO₂ nanotube arrays by anodization of Ti substrate: Effect of anodization time, voltage and medium composition on oxide morphology and photoelectrochemical response”, *Journal of Materials Research*, Vol. 22, pp. 3186-3195, 2007
- W. Chanmanee, **A. Watcharenwong**, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, “Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils”, *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, pp. 2145–2149, 2007 (*impact factor* = 3.388)
- N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, G. Yogeewaran, **A. Watcharenwong**, R. S. de Zoysa, N. A. Basit and K. Rajeshwar, “Nanoporous TiO₂ and WO₃ Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates: Influence of Process Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 25347-25355, 2006

BOOK SERIES

- **Apichon Watcharenwong**, Yotsapon Bailuang, and Puangrat Kajitvichyanukul, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Magnetite Nanoparticles by Hydrothermal Method”, *Key Engineering Materials*, Vol. 737, pp 367-372, 2017
- **Apichon Watcharenwong**, Ariya Jindanant, and Puangrat Kajitvichyanukul, “Characterization of Pulse Anodized Titanium Dioxide Nanotubes”, *Key Engineering Materials*, Vol. 737, pp 373-378, 2017
- **Apichon Watcharenwong**, Narudon Saijaioup, Yotsapon Bailuang, and Puangrat Kajitvichyanukul, “Morphology and Wettability of Nanoporous Aluminium Oxide Film Prepared by Anodization”, *Key Engineering Materials*, Vol. 737, pp 174-178, 2017

RIGINAL AND NATIONAL JOURNAL PUBLICATIONS

- Apichon Watcharenwong, Yotsapon Bailuang, Akira Rittirat, Patchapong Thamavate, and Supasan Chumjun, “Comparing the possibility of using cationic starch for removal of suspended particles and algae”, *Thai environmental engineering journal*, Vol. 31 No. 1, 2017
- P. Kajitvichyanukul, **A. Vatcharenwong**, “Role of pH, Organic and Inorganic Anions on Photocatalytic Reduction Of Chromium(VI) using TiO₂ and Ultraviolet Light”, *Asean Journal of Science and Technology for Development*, Vol. 22, No. 1&2, pp. 169-179, 2005
- P. Kajitvichyanukul, K. Daramueng, **A. Vatcharenwong**, “Acid and Alkali Extraction of Trivalent Chromium from Titanium Dioxide Surface” *Songkhlanakarin Journal of Science and Technology*, Vol. 27, No. 2, pp. 47-53, 2005
- P. Kajitvichyanukul, P. Amornchat, **A. Vatcharenwong**, J. Ananpattarachai, “Structure and Photocatalytic characteristics of TiO₂ Thin Film coated on Stainless Steel for Chromium(VI) Removal Application, *Chiang Mai University Journal*, Vol. 3, pp.79-86, 2005
- P. Kajitvichyanukul, S. Pongpom, **A. Vatcharenwong**, J. Ananpattarachai, “Effects of Acetyl Acetone on Property of TiO₂ Thin Film for Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) from Aqueous Solution, *Chiang Mai University Journal*, Vol. 3, pp. 87-93, 2005
- P. Kajitvichyanukul, **A. Vatcharenwong**, “Contradiction Effect of pH on the Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) and Thallium (I)”. *Asean Journal of Science and Technology for Development*, Vol. 21, No.4, pp. 269-280, 2004
- P. Kajitvichyanukul, **A. Vatcharenwong**, “Adsorption Behavior of Chromium (VI) on Titanium Dioxide Surface” *Thai Environmental Engineering Journal*, Vol. 18, No. 1, pp. 87-95, 2004

REFEREED CONFERENCE PROCEEDINGS

- **Apichon Watcharenwong**, Ariya Jindanant, and Puangrat Kajitvichyanukul, “Characterization of Pulse Anodized Titanium Dioxide Nanotubes” Proceeding of the International Conference on Material Science and Engineering Technology, Phuket, Thailand, 14-16 October, 2016
- **Apichon Watcharenwong**, Yotsapon Bailuang, and Puangrat Kajitvichyanukul, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Magnetite Nanoparticles by Hydrothermal Method” Proceeding of the International Conference on Material Science and Engineering Technology, Phuket, Thailand, 14-16 October, 2016

- **Apichon Watcharenwong**, Narudon Saijaioup, Yotsapon Bailuang, and Puangrat Kajitvichyanukul, “Morphology and Wettability of Aluminium Oxide Film Prepared by Anodization” Proceeding of the International Conference on Material Science and Engineering Technology, Phuket, Thailand, 14-16 October, 2016
- **Apichon Watcharenwong**, Yotsapon Bailuang, Akira Rittirat, Patchapong Thamavate, and Supasan Chumjun, “**Comparing the possibility of using cationic starch for removal of suspended particles and algae**” Proceedings of the 15th National Environmental Conference, by Environmental Engineering Association of Thailand, Bangkok, Thailand, 11-13 May, 2016
- **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 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology), Phitsanulok, Thailand, October 14th-17th, 2014
- **Apichon Watcharenwong**, Shun Noguchi, Takahiro Kawai, Tateaki Ogata, and Hidero Unuma, “Self-Organized TiO₂ Nanotubes and Their Photocatalytic Performance Measured Using Spin-Trap ESR Spectroscopy”, Proceeding of 5th International Conference on Innovations, Recent Trends and Challenges in Mechatronics, Mechanical Engineering and New High-Tech Products Development, MECAHITECH’13, Bucharest, Romania, September 12th-13th, 2013
- N. Bussabong, **A. Watcharenwong**, and S. Dararat, “Biogas Production from Ruzi grass in the Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)”, Proceedings of 2nd International Conference on Agriculture and Environment Systems (ICAES’13), Pattaya (Thailand), April 23-24, 2013
- Sarunya Tong-un and **Apichon Watcharenwong** “Preparation of TiO₂ Nanotubes as Photocatalyst for Carbon Monoxide Removal” Proceedings of International conference on Nanothailand 2012: Nanotechnology for the benefits of mankind, Khon Kaen, Thailand, April 9-11, 2012
- Arnanpapha Chuensab and **Apichon Watcharenwong** “Photocatalytic Performance of Nanoporous WO₃ for Carbon Monoxide Removal” Proceedings of International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences (ICCEBS’2012) Penang, Malaysia, February 11-12, 2012
- Arnanpapha Chuensab and **Apichon Watcharenwong** “Treatment of CO in Photocatalysis process using WO₃” Proceedings of the 10th National

Environmental Conference, by Environmental Engineering Association of Thailand, Songkhla, Thailand, March, 2011

- Sarunya Tong-un and **Apichon Watcharenwong** “Titanium Dioxide Nanotubes with Treatment of Carbon monoxide” Proceedings of the 10th National Environmental Conference, by Environmental Engineering Association of Thailand, Songkhla, Thailand, March, 2011
- **Apichon Watcharenwong** , Wilaiwan Chanmanee , Norma R. de Tacconi, C. Ramannair Chenthamarakshan , Puangrat Kajitvichyanukul, Krishnan Rajeshwar, “Effect of pulsing voltage and electrolyte composition on photoelectrochemical response of composite TiO₂-WO₃ nanotubes obtained from pulse anodization using Ti foil”, Proceedings of the 1st international conference on NanoThailand Symposium 2008 (NTS 2008) November 6 – 8, 2008, Bangkok, Thailand, 2008
- **Watcharenwong Apichon**, Chanmanee Wilaiwan, Kajitvichyanukul Puangrat, Chenthamarakshan C. R., de Tacconi N. R., Rajeshwar Krishnan, “Anodic Growth of Nanoporous TiO₂ and WO₃ films: Influence of Process Variables on Morphology, Photoelectrochemical response and Photocatalysis applications”, Proceedings of the 2nd international conference on Advances in Petrochemicals and Polymers (ICAPP 2007) June 25 – 28, 2007, Bangkok, Thailand, 2007
- Krishnan Rajeshwar, Wilaiwan Chanmanee, **Apichon Watcharenwong**, C. Ramannair Chenthamarakshan, Puangrat Kajitvichyanukul, and Norma R. de Tacconi, “Titania Nanotubes from Pulse Anodization of Titanium foils”, Proceedings of the Twenty-Ninth DOE Solar Photochemistry Research Conference, Airlie Conference Center Warrenton, Virginia, USA, June 10-13, 2007
- P. Kajitvichyanukul, K. Daramueng, **A. Vatcharenwong** “Acid and Alkali Extraction of Trivalent Chromium from Titanium Dioxide Surface”, Proceedings of the 3rd National Environmental Conference, by Environmental Engineering Association of Thailand, Songkhla, Thailand, January 28-30, 2004
- P. Kajitvichyanukul, **A. Vatcharenwong**, “Role of pH, organic and inorganic ions on the photocatalytic reduction of Chromium (VI) using TiO₂ and ultraviolet light”, Proceedings of ASIAN WATERQUAL2003, IWA Asia-Pacific conference, Thailand, 2003
- P. Kajitvichyanukul, **A. Vatcharenwong**, “Effect Of pH On Dark Adsorption And Photocatalysis Of Chromium(VI) And Thallium(I) In Aqueous Titanium Dioxide Suspension”, Proceedings of An International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers in the New Millennium, Thailand, July 22-25, 2003

- P. Kajitvichyanukul, **A. Vatcharenwong**, “A Study of Adsorption Behavior of Chromium(VI) on Titanium Dioxide Surface”, Proceedings of the 2nd National Environmental Conference, by Environmental Engineering Association of Thailand, Khon Kaen, Thailand, January, 2003

