การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำจากระบบอุตสาหกรรม

DEVELOPMENT OF PHOTO-ELECTROCATALYTIC CELL FOR DECOMPOSING OIL-IN-WATER EMULSION WASTEWATER FROM INDUSTRIAL SYSTEMS

นวลลออ เกียมา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำจากระบบอุตสาหกรรม

นวลลออ เกียมา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำจากระบบอุตสาหกรรม Development of Photo-electrocatalytic Cell for Decomposing Oil-in-Water Emulsion Wastewater from Industrial Systems
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวนวลลออ เกียมา
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.
ปีการศึกษา	2561

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์วราภรณ์ ตรีพรหม, วท.ด.)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)

วันที่ 9 เดือน มกราคม พ.ศ. 2562

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำจากระบบอุตสาหกรรม
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวนวลลออ เกียมา
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.
ปีการศึกษา	2561

บทคัดย่อ

น้ำเสียประเภทที่มีอิมัลชันน้ำมันละลายในน้ำ ทำให้ปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำลดลง ทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำตามมา ฉะนั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องบำบัดก่อนปล่อยลงสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามการบำบัดน้ำเสียดังกล่าวยากแก่การตกตะกอน และต้องใช้เวลาในกระบวนการบำบัดค่อนข้างนาน ดังนั้นวัตถุประสงค์งานวิจัยนี้คือการพัฒนาเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดน้ำมันอิมัลชันในน้ำ ด้วยการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอโนด เพื่อใช้ในการออกซิไดซ์อิมัลชันน้ำมันในน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก นอกจากนี้ได้ศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบให้มีประสิทธิภาพ สะดวก รวดเร็ว และราคาถูก ในการบำบัดน้ำเสียน้ำมันอิมัลชันดังกล่าว โดยแบ่งการศึกษาวิจัยออกเป็นสองส่วนดังนี้

ส่วนที่หนึ่ง เป็นการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัทวานาเดท (Bismuth vanadate: $BiVO_4$) ลงบนตัวรองรับกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโดปทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide: FTO) ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry Deposition: CVD) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทวานาเดทและทดสอบสมบัติต่างๆเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากที่สุด โดยศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) ศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) ศึกษาความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของ

รังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) ผลการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทวานาเดท ($FTO/BiVO_4$) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิชันในสารละลายน้ำ คือ ค่าพีเอช (pH) ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 4.5 อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส จำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1 รอบ อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 50 มิลลิโวลต่อวินาที ค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.5 โวลต์ ถึง +2.5 โวลต์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์:vs. Ag/AgCl) และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถศึกษาและยืนยันสมบัติต่างๆที่สอดคล้องกับสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะไลติกได้เป็นอย่างดี

ในส่วนที่สองคือการศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดสารละลายน้ำมันหล่อเย็น (Cutting oil) ซึ่งเป็นตัวแทนของน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ จากการพัฒนาเซลล์ต้นแบบโดยใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทวานาเดทที่พัฒนาขึ้นเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดและแผ่นสังกะสีเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดวางขนานกัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลต่อลิตรโซเดียมซัลเฟต ควบคุมศักย์คงที่เท่ากับ 1 โวลต์ ภายใต้การเร่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงช่วงตามองเห็น และเพิ่มการไหลเวียนของสารละลายผ่านขั้วไฟฟ้าด้วยปั๊ม พบว่าสามารถกำจัด สารละลายน้ำมันหล่อเย็น (Cutting oil) ได้ถึง 76 เปอร์เซ็นต์ และลดค่าซีโอดี ได้ 78 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 7 ชั่วโมง สามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้า $FTO/BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นสามารถประยุกต์ใช้กับชุดต้นแบบและมีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำได้เป็นอย่างดี ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่พัฒนาขึ้นเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และประหยัด เหมาะที่จะพัฒนาต่อยอดในระดับอุตสาหกรรมได้

คำสำคัญ: เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัทวานาเดต การกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

Thesis Title	Development of Photo-electrocatalytic Cell for Decomposing Oil-in-Water Emulsion Wastewater from Industrial Systems
Name-Surname	Miss Nuanlaor Kiama
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng.
Academic Year	2018

ABSTRACT

Wastewater with oil-in-water emulsions could decrease the dissolved oxygen level in the water and thus results to water pollutions. The wastewater must be treated before it could be released into the environment. However, this kind of wastewater is difficult to precipitate and the process needs longer time. Therefore, this research aimed to develop a high-efficiency technique for the oil-in-water emulsion treatment plan by generating a semiconductor anode for oxidizing oil-in-water emulsions in the photo-electrocatalytic degradation. Moreover, the prototype cell was designed and studied to produce a rapid, convenient, efficient, and economical wastewater treatment. The study was divided into two parts.

In the first part, the bismuth vanadate ($BiVO_4$) semiconductor anode was developed. The bismuth vanadate ($BiVO_4$) was deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) glass substrates using cyclic voltammetry deposition (CVD). To acquire the maximum oxidation efficiency, the optimum conditions for bismuth vanadate anodes were studied and the anode properties were investigated. First, the optical absorption of the anodes was examined using a UV/Vis spectrophotometer. Then, the photo-electrocatalytic oxidation in aqueous solutions was analyzed using a potentiostat and the charge transfer resistance was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Next, the surface morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The crystalline structures were studied using X-ray diffraction (XRD) and the chemical composition of the thin film deposition on the anode surface was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The

study revealed that to maximizing oxidation efficiency of the bismuth vanadate anode in aqueous solution by cyclic voltammetry, the optimum conditions were as follows: the electrolyte solution pH was 4.5 and the temperature of the electrolyte solution was 40 °C. The number of scan process and the scan rate were 1 cycle and 50 mV/s, respectively. The applied potential was between +1.5 V to +2.5 V (vs Ag/AgCl). Finally, the fabricated electrode was calcinated at 500 ^{o}C for 1 hour. These results confirmed that the properties of the bismuth vanadate ($BiVO_4$) semiconductor anode corresponds to the photo-electrocatalytic properties.

In the second part, the prototype cell for the cutting oil, as an example of oil-in-water emulsions, removal was designed and studied. In the prototype cell, the prepared bismuth vanadate anode was placed in parallel with a zinc plate cathode in the electrolyte solution of 0.1 M sodium sulfate. The applied potential was controlled at 1.0 V. Under the visible light irradiation and an increasing flow of solution through the electrodes with a pump, it was found that the prototype cell could degrade 76 % of cutting oil and could achieve the COD removal rate of 78 % within 7 hours. The result confirmed that the developed FTO / $BiVO_4$ anodes could be used in the designed prototype and it showed high-efficiency in oil-in-water emulsion removal process. This result pointed out that the photo-electrocatalytic prototype cell was a convenient, fast, and economical method suitable for further industry level development.

Keywords: photo-electrocatalytic technique, bismuth vanadate semiconductor electrode, oil-in-water emulsion degradation

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร. ฉัตรชัย พลเชี่ยว อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อ.ดร. วราภรณ์ ตรีพรหม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผศ.ดร. อมร ไชยสัตย์ กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ส่งผลให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซีส ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการทำการวิจัย ขอขอบพระคุณ อ. ไซโตะ โนบุโอะ ที่ตอบรับผู้วิจัยในการเป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยนที่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนางาโอกะ เมืองนางาโอกะ จังหวัดนีกาตะ ประเทศญี่ปุ่น ทำให้ผู้วิจัยได้ประสบการณ์ในการทำงานวิจัยเพิ่มขึ้น รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการทำงานวิจัย และขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท อัลลายแอนซ์ เอ็นไวรอนเมนทอล คอนเซอร์เวชั่น จำกัด ที่สนับสนุนทุนงานวิจัยตลอดระยะเวลา 2 ปี ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่คอยให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิประสาทวิชา ความรู้ คำปรึกษา ชี้แนวทางในการทำงานวิจัย จนกระทั่งมีวันนี้ และขอบคุณสมาชิกกลุ่มปฏิบัติการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซีสทุกคนที่เป็นกำลังใจจนสำเร็จตามที่คาดหวังไว้

นวลลออ เกียมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย…… (3)

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ…….. (5)

กิตติกรรมประกาศ…… (7)

สารบัญ…….…… (8)

สารบัญตาราง…….. (14)

สารบัญรูป…….. (15)

บทที่ 1 บทนำ…… 21

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา…….. 21

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย…….. 22

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์…….. 22

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์…… 22

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ…….. 24

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง…… 25

2.1 อิมัลชัน (emulsion)…… 25

2.1.1 ลักษณะภายนอกที่มองเห็น…….. 25

2.1.1.1 แมคโครอิมัลชัน (Macroemulsion)…… 25

2.1.1.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)…… 26

2.1.2 แบ่งตามชนิดของของเหลวที่เป็นวัฏภาคภายใน และวัฏภาคภายนอก…..… 26

2.1.2.1 อิมัลชันชนิดน้ำในน้ำมัน (W/O Emulsion)…… 26

2.1.2.2 อิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (O/W Emulsion)…… 26

2.1.2.3 อิมัลชันเชิงซ้อน (Multiple Emulsion) …….. 27

2.1.3 แบ่งตามความหนืดของอิมัลชัน…… 27

2.1.3.1 โลชัน (Lotion)…… 27

2.1.3.2 ครีม (Cream)……..… 27

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2 การกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำ..... 28

2.2.1 กระบวนการบำบัดทางด้านฟิสิกส์ (Physical treatment)..... 28

2.2.1.1 กระบวนการในการดูดซับ..... 28

2.2.1.2 กระบวนการเมนเบรน (Membrane processes)..... 29

2.2.2 กระบวนการบำบัดทางด้านชีววิทยา (Biological treatment)..... 29

2.2.3 กระบวนการบำบัดทางด้านเคมี (Chemical treatment)..... 30

2.2.3.1 การใช้สารเคมี..... 30

2.2.3.2 การใช้แม่เหล็ก..... 30

2.2.3.3 กระบวนการโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton process)..... 30

2.2.3.4 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)..... 31

2.3 เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 32

2.4 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ..... 33

2.4.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง..... 33

2.4.2 การพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน..... 36

2.4.2.1 การใช้สารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดหรือมากกว่า 2 ชนิด..... 36

2.4.2.2 การเติมโลหะ..... 37

2.4.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า..... 37

2.5 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ..... 37

2.5.1 วิธีการสปัตเตอริง (Sputtering PVD)..... 37

2.5.2 วิธีการระเหยสาร (Evaporative Physical Vapor Deposition; EPVD)..... 38

2.5.3 วิธีการสเปรย์ไพโรไลซีส (Spray pyrolysis process)..... 38

2.5.4 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)..... 39

2.5.5 วิธีจุ่ม (Dip coating)..... 39

2.5.6 วิธีการหมุน (Spin coating)..... 40

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.7 วิธีตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition)…… 40

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย……..…… 42

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี……..……..…….. 42

3.1.1 สารเคมี……..……..…… 42

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์……..……..…… 43

3.2 การทดลอง……..……..…….. 44

3.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอโนด……..…….. 44

3.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$…….. 44

3.2.1.2 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$…… 45

3.2.2 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า โดยนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละพารามิเตอร์ไปศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า ดังต่อไปนี้…… 47

3.2.2.1 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง……... 47

3.2.2.2 ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก…….. 47

3.2.2.3 ศึกษาความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า…… 48

3.2.2.4 ศึกษาสมบัติทางด้านสัณฐานวิทยา……. 48

3.2.2.5 ศึกษาสมบัติด้านโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมี……. 48

3.2.3 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำของขั้วไฟฟ้าแอโนด……. 48

3.2.4 ศึกษาการกำจัดน้ำเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ…… 48

3.2.6 ศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ. 49

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล……. 50

4.1 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition (CVD)…… 50

4.1.1 ผลการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (Effect of pH of electrolyte solution) 50

4.1.1.1 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโตรไลต์……...…….. 50

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.1.2 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า…….. 50

4.1.1.3 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ…….. 51

4.1.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (Effect of precursor solution temperature)…….. 52

4.1.2.1 ลักษณะทางกายภาพของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์…. 52

4.1.2.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ…….. 53

4.1.2.3 การศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า…… 54

4.1.3 ผลของการศึกษาจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า…… 55

4.1.3.1 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า…….. 55

4.1.3.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ…….. 56

4.1.3.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า……... 57

4.1.4 ผลของการศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate)…….. 58

4.1.4.1 ลักษณะทางกายภาพของอัตราการสแกน…….. 58

4.1.4.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ…….. 59

4.1.4.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า…… 60

4.1.5 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$…… 61

4.1.5.1 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ จากการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา…….…….. 61

4.1.5.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ…….. 62

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.5.3 สมบัติการดูกลืนแสง…….…….. 63

4.1.5.4 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า…… 65

4.1.5.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก…… 66

4.1.5.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า……..….. 67

4.1.5.7 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์……..... 68

4.1.5.8 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.. 68

4.1.6 ผลการศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$…...…. 70

4.1.6.1 สมบัติการดูดกลืนแสง…… 70

4.1.6.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยา
ออกซิเดชันในสารละลายน้ำ…….. 72

4.1.6.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า……... 73

4.1.6.4 โครงสร้างผลึก…… 74

4.1.6.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา…… 74

4.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับ
กระบวนกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำและการผลิตออกซิเจน……..……. 76

4.2.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำ…….. 76

4.2.1.1 ผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์…… 76

4.2.1.2 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าแคโทด……...……. 77

4.2.1.3 ผลของความเข้มแสง…… 78

4.2.1.4 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า……...……. 79

4.2.1.5 ผลของขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า……...…… 80

4.2.2 ผลการเปรียบเทียบกลไกการกำจัด Cutting oil…….…… 81

4.2.3 ผลการศึกษาการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า…….……... 82

4.2.4 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cutting oil…….. 83

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค…… 84

4.3 ผลการศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ.. 85

4.3.1 ลักษณะการนำสารตัวอย่างเข้าสู่เซลล์……..... 86

4.3.2 อัตราการบำบัด และผลการวิเคราะห์ COD …….. 86

4.3.3 ผลการวิเคราะห์หาสารอินทรีย์…….. 87

4.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับงานวิจัยที่ผ่านมา…….. 90

4.4.1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัสวาเดท (FTO/$BiVO_4$)……. 90

4.4.2 การประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ…… 91

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย การอภิปรายผล และข้อเสนอแนะ……. 92

5.1 สรุปผลการวิจัย…… 92

บรรณานุกรม……..... 94

ภาคผนวก…… 98

ประวัติผู้เขียน……. 108

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C และ 70 °C…… 55

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 รอบ…….. 58

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่ เตรียมได้จากการศึกษาผลของอัตราการสแกนที่ 250 mV/s, 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s และ 25 mV/s... 61

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C และ 600 °C…….. 65

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, FPD และ Spin coating…… 73

ตารางที่ 4.6 แสดงอัตราการกำจัดสารละลาย Cutiing oil ต่อพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$…. 81

ตารางที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัสวาเดท (FTO/$BiVO_4$)…… 90

ตารางที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ…….. 91

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1 แสดงการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าในการกำจัดอิมัลชั่นไขมัน/น้ำมันในน้ำเสีย ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก…… 23
ภาพที่ 2.1 ชนิดของอิมัลชันระหว่างน้ำและไขมัน……..…… 26
ภาพที่ 2.2 กระบวนการรีเวอร์ส ออสโมซีส (Reverse Osmosis) …… 29
ภาพที่ 2.3 การใช้แม่เหล็กในการแยกน้ำมันออกจากน้ำ……. 30
ภาพที่ 2.4 กระบวนการบำบัดโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton process) …….. 31
ภาพที่ 2.5 แสดงการบำบัดด้วยการใช้สารเคมีร่วมกับการเติมอากาศ (Dissolved air flotation)….. 32
ภาพที่ 2.6 แสดงปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์……... 34
ภาพที่ 2.7 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง…… 34
ภาพที่ 2.8 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ…..….. 35
ภาพที่ 2.9 แสดงการเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e-) (B) การเร่งการส่องผ่านช่องว่าง (h+)……. 36
ภาพที่ 2.10 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางแบบสปัตเตอริง : A = แอโนด , T = เป้า, S = ชิ้นงาน, P = พลาสม่า……..…… 37
ภาพที่ 2.11 แสดงการเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสาร (Evaporative PVD)……..…… 38
ภาพที่ 2.12 แสดงการเตรียมฟิล์มบางด้วยการสเปรย์ไพโรไลซีส (Spray pyrolysis process)……. 38
ภาพที่ 2.13 แสดงการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ……...…… 39
ภาพที่ 2.14 แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่ม……. 40
ภาพที่ 2.15 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง……. 40
ภาพที่ 2.16 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า……..…. 41
ภาพที่ 3.1 การตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าแบบไซคลิกโวแทมเมตรี……..… 46
ภาพที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่สภาวะค่า pH ต่างๆ…… 50

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition (CVD)จากผลของค่า pH ต่างๆ ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ (a) 3 (b) 4 (c) 4.5 และ (d) 5…… 51

ภาพที่ 4.3 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ค่า pH ต่าง ๆ ที่ (a) 3 (b) 4 (c) 4.5 และ (d) 5……...……... 52

ภาพที่ 4.4 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ (a) 25 °C (b) 40 °C (c) 50 °C (d) 60 °C และ (e) 70 °C ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition……...……... 53

ภาพที่ 4.5 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิต่างๆ คือ (a) 25 °C (b) 40 °C (c) 50 °C (d) 60 °C และ (e) 70 °C..……...…… 53

ภาพที่ 4.6 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition ที่อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ (a) 40 °C (b) 50 °C (c) 60 °C และ (d) 70 °C..……...…… 54

ภาพที่ 4.7 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของจำนวนรอบของการสแกน ศักย์ไฟฟ้าที่ (a) 1 รอบ (b) 2 รอบ (c) 3 รอบ (d) 4 รอบ และ (e) 5 รอบ…… 56

ภาพที่ 4.8 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของจำนวนรอบของการสแกนต่างๆ ที่ (a) 1 รอบ (b) 2 รอบ (c) 3 รอบ (d) 4 รอบ และ (e) 5 รอบ…….. 56

ภาพที่ 4.9 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของอัตราการสแกนที่ (a) 1 รอบ (b) 2 รอบ (c) 3 รอบ (d) 4 รอบ และ (e) 5 รอบ…….…… 57

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.10 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition ที่อัตราในการสแกน (a) 250 mV/s (b) 200 mV/s (c) 100 mV/s (d) 50 mV/s และ (e) 25 mV/s……..… 59

ภาพที่ 4.11 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลการศึกษาอัตราการสแกนที่ (a) 250 mV/s (b) 200 mV/s (c) 100 mV/s (d) 50 mV/s และ (e) 25 mV/s……..……. 60

ภาพที่ 4.12 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาอัตราการสแกนที่ (a) 250 mV/s (b) 200 mV/s (c) 100 mV/s (d) 50 mV/s และ (e) 25 mV/s……..…….. 61

ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้าที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C และ (e) 600 °C…..……. 62

ภาพที่ 4.14 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C และ (e) 600 °C……...……... 63

ภาพที่ 4.15 Absorption spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C (e) 600 °C และ (f) FTO……. 64

ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C (e) 600 °C และ (f) FTO……. 64

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.17 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C และ (e) 600 °C……...…….. 65

ภาพที่ 4.18 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ก่อนเผา และหลังการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ (c) 400 °C (d) 450 °C (e) 500 °C (f) 550 °C และ (g) 600 °C……. 66

ภาพที่ 4.19 แสดงภาพ SEM ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ก่อนเผา และหลังจากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ (b) 400 °C (c) 450 °C (d) 500 °C (e) 550 °C และ (f) 600 °C ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition……...…….…….. 67

ภาพที่ 4.20 ผลของการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อการกำจัดสารละลาย Rhodamine B (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Rhodamine B กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Rhodamine B ที่เวลา 60 นาที โดยใช้สารละลาย Na2SO4 เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์……. 68

ภาพที่ 4.21 XPS spectra ของ (a) Sn 3d (b) O 1s (c) Bi 4f และ (d) V 2p บนขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition…….. 69

ภาพที่ 4.22 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating……... 71

ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating……. 71

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.24 แสดง Amperograms ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating…….….. 72

ภาพที่ 4.25 กราฟ Nyquist plots ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating……... 73

ภาพที่ 4.26 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating…….…... 74

ภาพที่ 4.27 ภาพ SEM ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/BiVO4 ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating……..... 75

ภาพที่ 4.28 ผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 120 นาที…….. 77

ภาพที่ 4.29 ผลของขั้วไฟฟ้าแคโทดต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 120 นาที โดยใช้ สาระลาย Na_2SO_4 เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์….. 78

ภาพที่ 4.30 ผลของความเข้มแสงต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 120 นาที…….…….. 79

ภาพที่ 4.31 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที…… 80

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.32 ผลของพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าแอโนดต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที……..…….…….. 81

ภาพที่ 4.33 กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยากับการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที …….…….... 82

ภาพที่ 4.34 ผลการศึกษาการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้ากับการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที……..…. 83

ภาพที่ 4.35 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cutting oil ต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที…….. 84

ภาพที่ 4.36 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคสารละลาย Cutting oil (A) ก่อน และ (B) หลังการกำจัดในระยะเวลา 180 นาที……... 85

ภาพที่ 4.37 เซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ……. 85

ภาพที่ 4.38 ผลการศึกษาลักษณะการนำสารตัวอย่างเข้าสู่เซลล์(A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที……..….. 86

ภาพที่ 4.39 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย Cutting oil ในระยะเวลา 7 ชั่วโมง…… 87

ภาพที่ 4.40 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย Cutting oil ในระยะเวลา 7 ชั่วโมง... 87

ภาพที่ 4.41 ผลการศึกษาวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-MS…… 88

ภาพที่ 4.42 สารอินทรีย์ที่พบใน Cutiing oil……... 88

ภาพที่ 4.43 ผลการศึกษาวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-MS (a) ก่อนกำจัด (b) หลังกำจัด Cutiing oil 7 ชั่วโมง…… 89

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันโรงงานอุตสาหกรรมตัวอย่างเช่น โรงงานปิโตรเคมี โรงงานผลิตแก๊สธรรมชาติ โรงกลั่นน้ำมัน หรือโรงงานกระดาษ ได้ปล่อยน้ำเสียประเภทต่าง ๆ ออกมามากมาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีน้ำเสียประเภทน้ำมัน ไขมัน ที่ยากแก่การตกตะกอน ทำให้การแยกไขมันในน้ำจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อระบบบำบัดน้ำเสีย เพราะไขมันคือหนึ่งในสารอินทรีย์ (Organic substance) ที่ทำให้ค่า Biological oxygen demand (BOD) และ Chemical oxygen demand (COD) สูงขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ค่าการละลายออกซิเจนในน้ำ (Dissolved oxygen, DO) ลดลง มีผลต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ รวมถึงส่งผลต่อทัศนียภาพของแหล่งน้ำทั้งภาพและกลิ่น ดังนั้นก่อนที่จะนำน้ำเสียเหล่านี้ไปบำบัดในขั้นตอนต่อไปหรือปล่อยลงสู่ธรรมชาติ จึงต้องมีการแยกไขมันออกจากน้ำเสีย ซึ่งการที่จะแยกไขมันที่มีแนวโน้มที่จะลอยขึ้นสู่ผิวน้ำนั้นสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น การทำให้ตะกอนต่าง ๆ ในน้ำเสียลอยขึ้นสู่บริเวณชั้นบนของผิวน้ำด้วยวิธีการเติมอากาศเข้าไปในน้ำ อย่างไรก็ตามระบบดังกล่าวสามารถกำจัดได้เฉพาะไขมันที่ไม่ละลายน้ำ เมื่อทิ้งน้ำเสียดังกล่าวไว้จะเกิดไขมันในน้ำดังกล่าวกลับมาอีกครั้ง เนื่องจากไขมันส่วนใหญ่ที่มากับน้ำเสียประมาณ 70% จะอยู่ในรูปของอิมัลชัน (Emulsion) หรือไขมันที่สามารถละลายน้ำได้ แต่เมื่อผ่านไประยะเวลาหนึ่งจะคืนสภาพกลับมาเป็นไขมันอีกครั้ง จึงจำเป็นที่จะต้องการกักเก็บน้ำเสียนั้นไว้ เพื่อให้ไขมันคืนสภาพแล้วจึงจะทำการแยกออกจากน้ำ ก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียไปบำบัดอีกครั้งซึ่งทำให้เสียเวลา และเกิดความยุ่งยากในกระบวนการกำจัดน้ำเสียดังกล่าว

จากการศึกษาพบว่ามีระบบแยกไขมันดังกล่าวออกจากน้ำ โดยใช้สารเคมีจำพวกพอลิเมอร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับอากาศ เพื่อเร่งไขมันให้จับตัวเป็นก้อนและลอยอยู่เหนือน้ำ แล้วจึงทำการกักเก็บไขมันเหล่านั้น ซึ่งระบบดังกล่าวนั้นยังมีข้อจำกัดเรื่องของค่าใช้จ่ายในการทำงานของระบบค่อนข้างสูงในเรื่องของสารเคมี และที่สำคัญคือต้องอาศัยระยะเวลาในกระบวนการดังกล่าวเป็นเวลาค่อนข้างนาน จึงทำให้ระบบน้ำเสียดังกล่าวมีความล่าช้า

ดังนั้นการพัฒนาเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง ที่สามารถกำจัดไขมันในน้ำ ได้รวดเร็ว ไม่ยุ่งยาก และที่สำคัญราคาประหยัด จึงเป็นแนวทางที่จะมาช่วยแก้ไขปัญหาโรงงานอุตสาหกรรมที่มีน้ำเสียประเภทไขมันละลายน้ำปนเปื้อนอยู่ ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคในการกำจัดไขมันละลายน้ำโดยใช้หลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจนำมาประยุกต์ใช้กับงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงจากกระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำจำพวก นาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) บิสมัสวานาเดท ($BiVO_4$) และทังสเตนออกไซด์ (WO_3) บนขั้วไฟฟ้าด้านแอโนด ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า จะมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์ไขมันละลายน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี ด้วยประสิทธิภาพกำจัดที่สูงจะช่วยลดระยะเวลาในกระบวนการกำจัด และที่สำคัญวิธีการดังกล่าวยังใช้สารเคมีไม่มาก จึงเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายได้เป็นอย่างดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาชุดต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำด้วยเทคโนโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ให้มีประสิทธภาพในการกำจัดสูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

1.2.2 เพื่อศึกษาและออกแบบชุดต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ ให้มีประสิทธิภาพ สะดวก รวดเร็ว และราคาถูก

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

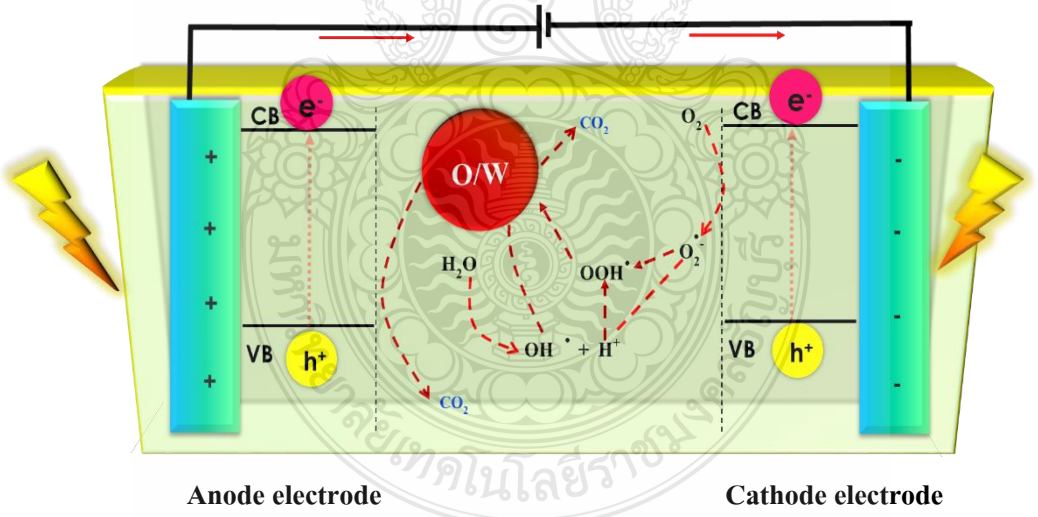
1.3.1 ศึกษาและพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัสวานาเดท เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน และการบำบัดน้ำเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.3.2 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดน้ำเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ เพื่อออกแบบชุดต้นแบบที่มีประสิทธิภาพ สะดวก รวดเร็ว และราคาถูก

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่อาศัยสมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำ ที่มีค่าของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน

แสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่มีค่าพลังงานมากกว่า Eg จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่จากแถบวาเลนท์ (Valance band; VB) ไปสู่แถบการนำ (Conduction band; CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (Hole; h^+) ที่แถบวาเลนท์ ประจุบวกดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า หลังจากมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม อิเล็กตรอน (e) ที่แถบการนำจะถูกเหนี่ยวนำเข้าขั้วไฟฟ้าและไหลจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยอิเล็กตรอนจะมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งเป็นการช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้เป็นอย่างดีเพื่อป้องกันการกลับมารวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก และเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดียิ่งขึ้น งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำด้วยเทคนิคดังกล่าว โดยเน้นที่การศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนในช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งเป็นแสงที่มีปริมาณมากในแสงธรรมชาติ เช่น $BiVO_4$ โดยมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาเทคนิคการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ดีในการออกซิไดซ์ และความคงทนต่อสภาวะต่าง ๆในระบบ และที่สำคัญคือสามารถขยายขนาดได้เพื่อการประยุกต์ใช้กับระบบที่ใหญ่ขึ้นได้ต่อไป



ภาพที่ 1.1 แสดงการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าในการกำจัดอิมัลชันไขมัน/น้ำมันในน้ำเสีย ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

จากภาพที่ 1.1 สามารถอธิบายสมมุติฐานการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเพื่อกำจัดอิมัลชันไขมันในน้ำ (Oil-in-water; O/W) ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้ดังนี้ เมื่อขั้วไฟฟ้าสาร

กึ่งตัวนำด้านแอโนดถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากพอ จะเกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e^-) กับช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (hole, h^+) เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกกับขั้วไฟฟ้าแอโนดจะเกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนไหลจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด โดย h^+ ที่เกิดขึ้นที่ชั้นวาเลนท์จะไหลไปบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด ทำให้มี h^+ จำนวนมาก ซึ่งจะมีประสิทธภาพสูงในการออกซิไดซ์อิมัลชันไขมันในน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนดด้วยกระบวนการออกซิไดซ์โดยตรงจาก h^+ นอกจากนี้จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากการออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นอนุมูลอิสระของไฮดรอกซี (hydroxy radical ; OH°) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์อิมัลชันไขมันในน้ำเช่นกัน ในขณะเดียวกันภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงที่พลังงานเหมาะสมที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดที่ตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการรีดิวซ์ที่ดีไว้ก็จะเกิดการแยกของอิเล็กตรอน กับช่องว่างที่มีประจุเป็นบวกเช่นเดียวกัน ภายใต้สภาวะการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าเดียวกันที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดจะเกิดประจุไฟฟ้าเป็นลบจากการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนด จะมารวมกับ h^+ ที่ชั้นวาเลนซ์ ของสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด จะทำให้มีอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแคโทดเป็นจำนวนมาก จึงเกิดการรีดิวซ์ออกซิเจนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแคโทด ได้เป็นอนุมูลอิสระซุปเปอร์ออกไซด์ ($O_2^{\circ-}$) ซึ่ง $O_2^{\circ-}$ จะไปรวมตัวกับโปรตอนที่เกิดจากการออกซิไดซ์น้ำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮโดรเปอร์ออกซี (hydroperoxyl radical; OOH°) มีสมบัติในการออกซิไดซ์สูง จะไปออกซิไดซ์อิมัลชันไขมันในน้ำในสารละลายให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ จะเห็นได้ว่ามีหลากหลายช่องทางที่เทคนิคโฟโตอิเล็กคะตะไลติกจะสามารถออกซิไดซ์อิมัลชันได้ จึงทำให้เทคนิคดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงมากในการออกซิไดซ์ของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำจากสมมุติฐานดังกล่าว

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้องค์ความรู้ใหม่ในการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ เพื่อใช้ในการกำจัดอิมัลชันไขมันในน้ำ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า รวมถึงองค์ความรู้ในการสร้างชุดต้นแบบการกำจัดอิมัลชันไขมันในน้ำ

1.5.2 ได้ชุดต้นแบบการกำจัดอิมัลชันไขมันในน้ำ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.5.3 ได้ผลงานตีพิมพ์ในระดับชาติหรือนานาชาติ หรือสิทธิบัตรจากงานวิจัยที่ได้พัฒนาขึ้น

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 อิมัลชัน (emulsion)

อิมัลชัน (Emulsion) หมายถึง ผลิตภัณฑ์รูปแบบหนึ่งที่ประกอบด้วยของเหลวอย่างน้อย 2 ชนิด ซึ่งไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ต้องใช้ตัวทำอิมัลชัน(Emulsifier) ระหว่างน้ำและไขมัน โดยทำให้แรงตึงผิวระหว่างชั้นของน้ำและชั้นของไขมันลดลงทำให้สามารถรวมกันได้หรือกระจายตัวได้ดี นอกจากนี้ตัวกระทำอิมัลชันยังมีคุณสมบัติที่ช่วยปรับปรุงลักษณะของอาหารให้สามารถยืดอายุการเก็บรักษาได้ดี โดยใช้อิมัลซิไฟเออร์ monoglycerides และ stearoyl-lactylates ซึ่งมักจะถูกนำไปใช้ค่อนข้างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแป้งได้ โดยอิมัลซิไฟเออร์จะทำปฏิกิริยากับอะไมโลสที่อยู่ในแป้ง ทำให้เกิดลักษณะที่ดีในอาหาร โดยทั่วไปอิมัลชันที่เกิดขึ้นถ้ามองด้วยตาเปล่าจะเห็นลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ถ้ามองด้วยกล้องจุลทรรศน์ก็จะเห็นเป็น 2 วัฏภาค คือของเหลวชนิดหนึ่งกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆอยู่ในของเหลวอีกชนิดหนึ่งซึ่งจะเรียกว่า ส่วนกระจาย (disperse phase หรือ internal phase) กระจายตัวแทรกอยู่ในของเหลวอีกชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ส่วนต่อเนื่อง (Continuous phase หรือ External phase) โดยทั่วไปหยดของส่วนต่อเนื่องหรือ วัฏภาคภายในมีขนาดต่างๆกันไป ตั้งแต่ขนาดที่เล็กกว่า 0.05 ไมครอน จนถึง 25 ไมครอน ซึ่งขนาดอนุภาคของวัฏภาคภายในมีผลต่อการกระจายแสงได้ต่างกัน จึงทำให้อิมัลชันมีลักษณะภายนอกที่มองเห็นได้แตกต่างกัน

ผลิตภัณฑ์อิมัลชันที่พบโดยทั่วไปมักมีลักษณะขาวขุ่นคล้ายน้ำนม แต่ความจริงแล้วอิมัลชันอาจมีลักษณะโปร่งใสบ้างบางชนิด การแบ่งชนิดของอิมัลชันอาจมีได้หลายลักษณะดังนี้

2.1.1 ลักษณะภายนอกที่มองเห็น

2.1.1.1 แมคโครอิมัลชัน (Macroemulsion) คือ อิมัลชันลักษณะขุ่นขาวที่พบโดยทั่วไป อนุภาคของวัฏภาคภายในของอิมัลชันชนิดนี้ มักจะมีขนาดตั้งแต่ 0.25-10 ไมครอน จึงทำให้เกิดความแตกต่างในค่าดัชนีการหักเหของแสงของวัฏภาคทั้งสอง และเกิดการกระจายแสง ทำให้มองเห็นเป็นลักษณะขุ่นขาว อิมัลชันนี้อาจแบ่งย่อยได้เป็น อิมัลชันเนื้อหยาบ (Coarse emulsion) ซึ่งมีอนุภาคค่อนข้างใหญ่ และอิมัลชันเนื้อละเอียด (Fine emulsion) ซึ่งมีอนุภาคค่อนข้างเล็กหรือเล็กกว่า

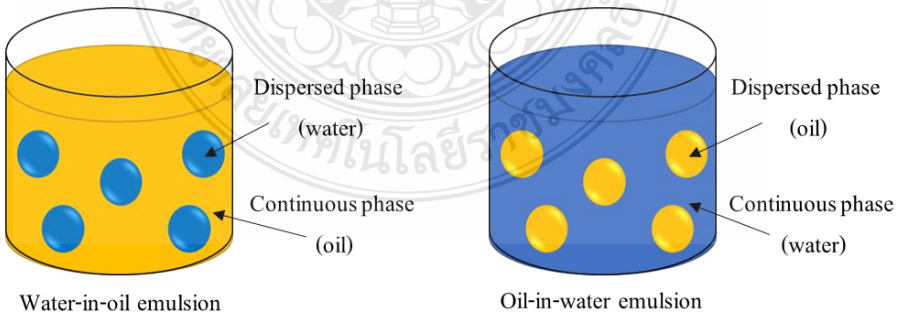
5 ไมครอนลงไป แมคโครอิมัลชันเป็นอิมัลชันชนิดที่พบมากที่สุดทั้งใน อาหาร ยา และเครื่องสำอาง (เช่น ไอศกรีม สลัดครีม ครีมรักษาโรคผิวหนัง ครีมกันแดด โลชันทาผิว เป็นต้น)

2.1.1.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) มีลักษณะโปร่งใส เนื่องจากอนุภาคของวัฏภาคภายในมีขนาดที่เล็กมาก ประมาณ 10-75 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าน้อยกว่าหนึ่งในสี่ของความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) ไม่หักเหหรือกระจายแสง แสงจึงสามารถทะลุผ่านได้ ทำให้ดูโปร่งใส โดยหยดของวัฏภาคภายในมีลักษณะกลม ถูกล้อมรอบด้วยฟิล์มของตัวทำอิมัลชัน มีทั้งชนิดอิมัลชันน้ำมันในน้ำ (Oil in water emulsion; O/W) และอิมัลชันน้ำในน้ำมัน (Water in oil emulsion; W/O)

2.1.2 แบ่งตามชนิดของของเหลวที่เป็นวัฏภาคภายใน และวัฏภาคภายนอก

2.1.2.1 อิมัลชันชนิดน้ำในน้ำมัน (W/O Emulsion) อิมัลชันชนิดนี้มีวัฏภาคภายในเป็นน้ำ วัฏภาคภายนอกเป็นน้ำมันแสดงดังรูปที่ 2.1 มักพบอิมัลชันชนิดนี้ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น ครีมล้างหน้า (Cleansing Cream) ครีมทากลางคืน (Night Cream) ครีมนวดหน้า (Massage Cream) และ ครีมฮอร์โมน (Hormone Cream) เป็นต้น เนื่องจากอิมัลชันชนิดนี้ค่อนข้างเหนอะหนะและล้างน้ำออกยาก จึงเป็นที่นิยมใช้น้อย

2.1.2.2 อิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (O/W Emulsion) อิมัลชันชนิดนี้กลับกันกลับชนิดแรก คือ มีวัฏภาคภายในเป็นน้ำมัน วัฏภาคภายนอกเป็นน้ำ แสดงดังภาพที่ 2.1 จึงมีความเหนอะหนะน้อย ทาแล้วกระจายได้ดี ล้างน้ำออกง่าย เป็นที่นิยมมากในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น ครีม และโลชันทาผิว (Body Cream and Lotion) ครีมทาหน้า (Vanishing Cream) ครีมกันแดด (Sun Screen Cream) ครีมรองพื้น (Foundation Cream) เป็นต้น



ภาพที่ 2.1 ชนิดของอิมัลชันระหว่างน้ำและไขมัน

ที่มา: https://www.researchgate.net/figure/260376328_fig2_Concept-of-two-phase

2.1.2.3 อิมัลชันเชิงซ้อน (Multiple Emulsion) เป็นอิมัลชันที่มีวัฏภาคภายในซ้อนกันอยู่ ซึ่งเป็นของเหลวที่ต่างชนิดกัน เช่น Water in oil in water emulsion (W/O/W) หรือ Oil in water emulsion (O/W/O) โดยอิมัลชันเชิงซ้อนสามารถกลับมาเป็นอิมัลชันชนิดธรรมดาได้ เช่น W/O/W ซึ่งมีน้ำเป็นวัฏภาคภายนอก แต่วัฏภาคภายในเป็นน้ำมันจะมีหยดเล็กๆของหยดน้ำซ้อนอยู่อีกที เมื่อกลับมาเป็นอิมัลชันธรรมดาจะเป็นชนิด O/W สามารถพบอิมัลชันชนิดนี้ได้ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น Cold Cream ซึ่งเป็นชนิด O/W/O เป็นต้น

2.1.3 แบ่งตามความหนืดของอิมัลชัน

2.1.3.1 โลชัน (Lotion) เป็นอิมัลชันที่มีความหนืดต่ำ (เหลว) เพราะมีวัฏภาคภายในปริมาณที่สูง วัฏภาคภายในมักมีไม่เกิน 35% โลชันอาจเป็นทั้งชนิด O/W และ W/O หรือมีชื่อเรียกต่างออกไปว่าน้ำนม (Milk or milky lotion) เป็นรูปแบบที่พบมากที่สุดในผลิตภัณฑ์ที่ใช้ทาผิว

2.1.3.2 ครีม (Cream) เป็นอิมัลชันที่มีความหนืดสูง (ลักษณะกึ่งแข็ง) เพราะมีส่วนประกอบของสารพวกไขแข็ง (Waxes) และไขมัน (Fatty acid or Fatty alcohol) ซึ่งช่วยเพิ่มความหนืดและเนื้อครีมที่ผสมอยู่กับน้ำมัน (Oils)

นอกจากนี้ ยังมี อิมัลชันชนิดพิเศษ คือ Anhydrous emulsion ซึ่งไม่มีน้ำอยู่เลย ประกอบด้วยน้ำมันและสาร Polyols เช่น Glycerin, Propylene glycol, PEG 400 เป็นต้น อิมัลชันที่ได้อาจมีลักษณะใสหรือขุ่นขาว

สำหรับส่วนประกอบของอิมัลชัน มีส่วนประกอบหลักสำคัญ 3 ส่วน คือ

1. วัฏภาคน้ำ (Water phase) ได้แก่ น้ำและสารต่าง ๆ ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวที่สามารถละลายได้ในน้ำ อาจเป็นสารเพิ่มความหนืด เช่น Acacia, Veegum, Methylcellulose, Carbopol สารฮิวเมกแตนต์ เช่น Glycerin, propylene glycol สารกันเสีย เช่น Methylparaben, Sodium benzoate สารลดแรงตึงผิว เช่น Tween, Sodium lauryl sulfate สีที่ละลายน้ำ สารต้านออกซิเดชัน เช่น Sodium metabisulfite นอกจากนี้อาจเป็นสารออกฤทธิ์อื่นที่ละลายน้ำได้ เช่น Cetyl pyridinium chloride, Benzalkonium chloride เป็นต้น สารต่าง ๆ เหล่านี้ อาจเติมลงในวัฏภาคน้ำได้ทั้งสิ้น แล้วแต่ส่วนประกอบของสูตรในผลิตภัณฑ์แต่ละประเภท

2. วัฏภาคน้ำมัน (Oil Phase) ได้แก่ น้ำมันต่างๆ เช่น Olive oil, Mineral oil, Castor oil ไขมัน เช่น Stearyl alcohol, Stearic acid, Lanolin ไขแข็ง เช่น Bee wax, Paraffin wax สีที่ละลายในน้ำมัน น้ำหอมต่าง ๆ สารกันหืน เช่น BHT, BHA สารลดแรงตึงผิว เช่น Span, Emulgin C 1000

หรือ สารออกฤทธิ์ต่าง ๆ เช่น ฮอร์โมน วิตามิน เป็นต้น แล้วแต่ส่วนประกอบในสูตรของผลิตภัณฑ์แต่ละประเภทเช่นกัน

3. ตัวทำอิมัลชัน (Emulsifier) ได้แก่ สารลดแรงตึงผิว เช่น Tween, Span, Sodium lauryl sulfate คอลลอยด์ที่ชอบน้ำ เช่น Acacia, Gelatin ของแข็งอนุภาคละเอียด เช่น Bentonite, Colloidal magnesium aluminium silicate เป็นต้น ตัวทำอิมัลชันเป็นตัวสำคัญในการผสมผสานให้วัฏภาคน้ำและน้ำมันเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้

เนื่องจากส่วนประกอบที่หลากหลายของอิมัลชัน ทำให้ส่งผลเสียต่อการปล่อยน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมตัวอย่างเช่น โรงงานปิโตรเคมี โรงงานกลั่นน้ำมัน หรือแม้แต่โรงงานผลิตสินค้าประเภทที่ต้องใช้น้ำมัน ไขมัน ซึ่งน้ำเสียที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้เมื่อปล่อยลงสู่ธรรมชาติทำให้ส่งผลต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ เนื่องจากค่าการละลายออกซิเจนในน้ำลดลงและค่า COD สูงขึ้น รวมถึงส่งผลต่อทัศนียภาพของแหล่งน้ำทำให้เสื่อมโทรม ดังนั้นการบำบัดน้ำเสียอิมัลชันไขมันในน้ำจึงจำเป็นอย่างยิ่งเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวการกำจัดจึงต้องมีประสิทธิภาพสูง ดังได้มีรายงานในหัวข้อถัดไป

สำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกน้ำมัน Cutting oil ที่ใช้เป็นสารหล่อเย็นสำหรับการตัดเฉือนโลหะ เป็นตัวอย่างน้ำเสียอิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (O/W Emulsion) ที่เมื่อลงสู่แหล่งน้ำแล้วจะมีวัฏภาคภายในเป็นน้ำมัน และวัฏภาคภายนอกเป็นน้ำ

2.2 การกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

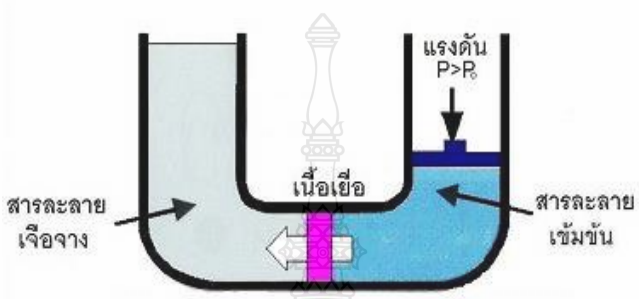
จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาเทคนิคการกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ มีหลากหลายวิธีที่นิยมกัน ดังต่อไปนี้

2.2.1 กระบวนการบำบัดทางด้านฟิสิกส์ (Physical treatment)

2.2.1.1 กระบวนการในการดูดซับด้วยสารเคมี (Absorption process) เป็นการใช้ตัวดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับน้ำมันได้ดี เช่น แร่เบนโทไนต์ (bentonite) และถ่านกัมมันต์ (activated carbon) [1] ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือต้องใช้ระยะเวลาในการบำบัดค่อนข้างนานตามปริมาณน้ำมันที่เพิ่มขึ้น และราคาที่แพงของตัวดูดซับ ที่สำคัญคือไม่ได้เป็นการกำจัดที่แท้จริง เพียงแต่เป็นการเปลี่ยนที่อยู่จากระบบไปยังตัวดูดซับซึ่งยังต้องมีกระบวนการการกำจัดตัวดูดซับในขั้นตอนต่อไปอีก ทำให้กระบวนการดังกล่าวมีหลายขั้นตอนและยุ่งยากมากขึ้น

2.2.1.2 กระบวนการเมนเบรน (Membrane processes) เป็นกระบวนการที่อาศัยเยื่อเมมเบรน (Selective Semipermeable) ในการแยกสารเจือปนที่ละลายน้ำออก [2-4] โดยกระบวนการเมมเบรนที่นิยมใช้กันมีอยู่ 3 แบบ ดังนี้

1. รีเวอร์ส ออสโมซีส (Reverse Osmosis) เป็นกระบวนการที่น้ำจากสารละลายที่มีความเข้มข้นซึมผ่านเนื้อเยื่อ (Membrane) โดยการเพิ่มแรงดันไปยังสารละลายเจือจาง แสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กระบวนการรีเวอร์ส ออสโมซีส (Reverse Osmosis)

ที่มา: http://www.neutron.rmutphysics.com

2. อิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดการแยกสารเจือปนที่แตกตัวเป็นอิออนได้ออกจากน้ำ แต่ไม่สามารถแยกสารอินทรีย์ได้

3. อัลตราฟิลเทรชัน (Ultrafitration) เป็นกระบวนการที่คล้ายกับรีเวอร์สออสโมซีส คือการใช้แรงดันให้ของเหลวเคลื่อนที่ผ่านเยื่อบาง แต่แตกต่างกันที่การใช้แรงดันที่ต่ำกว่าและใช้กรองอนุภาคขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ดี

สำหรับข้อจำกัดของกระบวนการเมมเบรนคือการใช้เวลาในการบัดที่นานและมีค่าใช้จ่ายที่สูงจากการใช้เมมเบรน

2.2.2 กระบวนการบำบัดทางด้านชีววิทยา (Biological treatment)

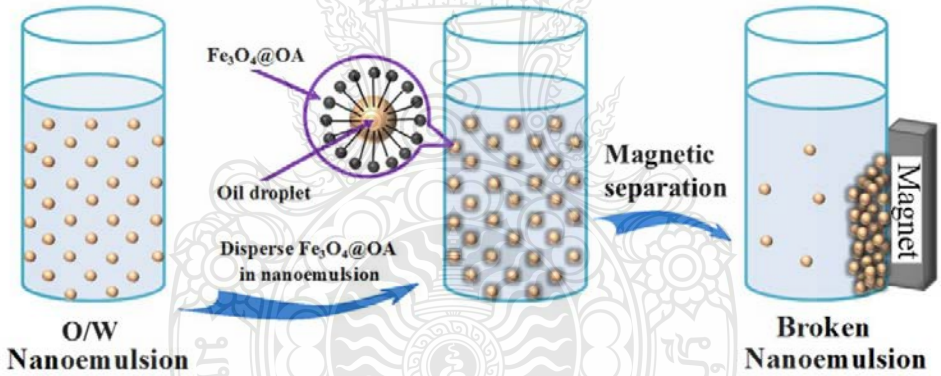
กระบวนการนี้อาศัยจุลินทรีย์หรือแบคทีเรียในการย่อยสลายไขมัน ทำการย่อยสลายเพื่อเปลี่ยนอินทรีย์สารไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนีย [5] ซึ่งเป็นการบำบัดน้ำเสียที่ดีที่สุดในแง่ของการลดปริมาณสารอินทรีย์ในแหล่งน้ำ แต่ยังมีข้อจำกัดของเทคนิคนี้คือต้องควบคู่ไปกับ

การเติมอากาศในระบบ ใช้เวลาในการบำบัดค่อนข้างนาน และจะต้องเลือกสภาวะที่เหมาะสมกับการทำงานของจุลินทรีย์หรือแบคทีเรียด้วย

2.2.3 กระบวนการบำบัดทางด้านเคมี (Chemical treatment)

2.2.3.1 การใช้สารเคมี เป็นกระบวนการกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำโดยการใช้สารเคมี จำพวกพอลิเมอร์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อเร่งให้ไขมันจับตัวเป็นก้อน และทำการกักเก็บไขมันต่อไป [6, 7] ซึ่งข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือต้องใช้สารเคมีในปริมาณมาก จึงเป็นการสิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย

2.2.3.2 การใช้แม่เหล็ก โดยการแยกน้ำมันออกจากน้ำด้วยการเติม Fe_3O_4 กับกรดไขมัน เพื่อไปห่อหุ้มหยดน้ำมัน ทำให้สามารถใช้แม่เหล็กดูดอนุภาคน้ำมันออกจากน้ำได้ แสดงดังภาพที่ 2.3 [8] แม้ว่าการใช้แม่เหล็กจะเป็นเทคนิคที่ง่าย แต่ข้อจำกัดคือต้องใช้สารเคมีจำนวนมาก ซึ่งสิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย

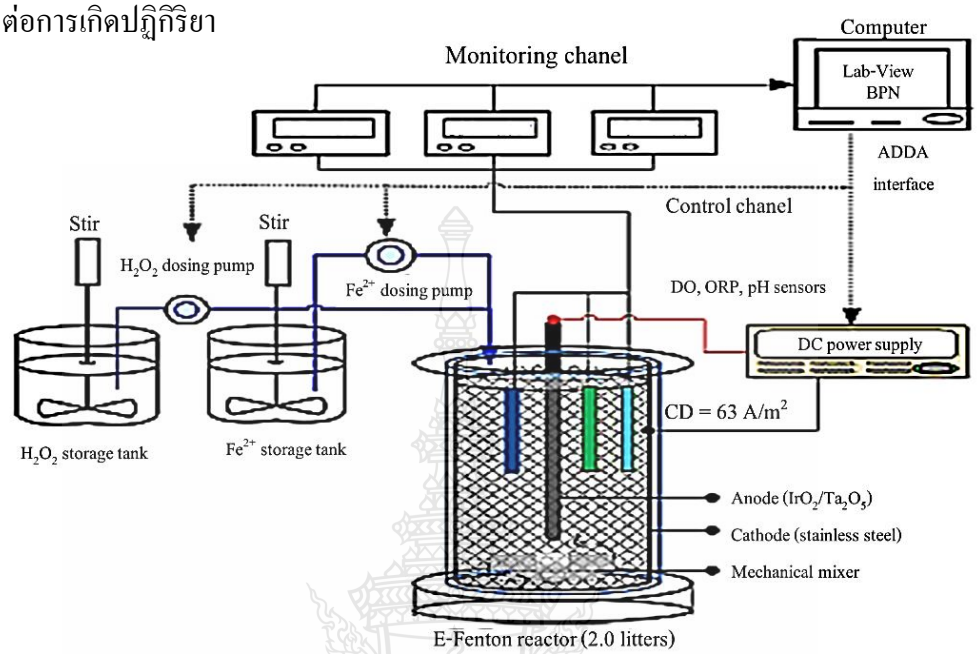


ภาพที่ 2.3 การใช้แม่เหล็กในการแยกน้ำมันออกจากน้ำ

ที่มา: J. Liang, N. Du, S. Song, and W. Hou, vol. 466, pp. 197-202, 2015.

2.2.3.3 กระบวนการโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton process) เป็นกระบวนการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับไอออนของเฟอรัส [9] จะก่อให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแล้วไปออกซิไดซ์ของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำแสดงดังภาพที่ 2.4 ข้อดีของกระบวนการนี้คือมีประสิทธิภาพสูงและสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสียให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำได้อย่างสมบูรณ์ แต่ข้อจำกัดของ

กระบวนการนี้คือต้องใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับไอออนของเฟอรัสเป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย และนอกจากนี้การควบคุมปริมาณสารเคมีและ pH ให้เหมาะสมนั้น ต้องให้เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.4 กระบวนการบำบัดโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton process)

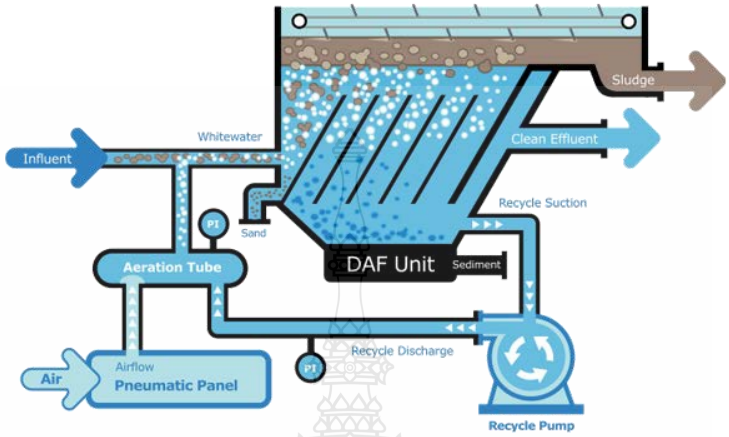
ที่มา: https://www.researchgate.net

2.2.3.4 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process) เป็นกระบวนการที่อาศัยการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยากับแสงที่ให้แก่ระบบ [10] แม้ว่าจะมีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง แต่กระบวนการนี้ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการเกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล (Recombination effect) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลง และที่สำคัญในการใช้งานจริง อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายลงสู่แหล่งน้ำเสียทำให้การเก็บตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ค่อนข้างยาก

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าในแต่ละกระบวนการในการบำบัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำที่กล่าวมาข้างต้นมีทั้งข้อดีและข้อกำจัดที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงได้มีการผสมผสานระหว่างเทคนิคต่าง ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด ตัวอย่างเช่น

1. การใช้สารเคมีร่วมกับการเติมอากาศ (Dissolved air flotation) [11-13] เป็นการแยกไขมันออกจากน้ำโดยใช้สารเคมีพวกพอลิเมอร์ ร่วมกับการเติมอากาศเพื่อเร่งให้ไขมันจับ

ตัวเป็นก้อน และลอยอยู่เหนือน้ำ เพื่อให้ง่ายต่อการกักเก็บต่อไป ดังภาพที่ 2.5 แต่การรวมสารเคมีร่วมกับการเติมอากาศนั้นยังต้องใช้ค่าใช้จ่ายที่สูง และมีหลายกระบวนการ หากต้องการให้มีประสิทธิภาพสูงจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาในการบำบัดที่ค่อนข้างนาน



ภาพที่ 2.5 แสดงการบำบัดด้วยการใช้สารเคมีร่วมกับการเติมอากาศ (Dissolved air flotation)
ที่มา: http://frcsystems.com/pcl-dissolved-air-flotation-systems/

2. การใช้วัสดุโฟโตคะตะไลติกร่วมกับการกรอง [14] ซึ่งพบว่าวิธีการดังกล่าวทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำมากขึ้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงเล็งเห็นว่าการใช้เทคนิคผสมผสานสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดได้เป็นอย่างดี ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำและสารอินทรีย์ [15] ด้วยการใช้วัสดุโฟโตคะตะไลติกที่เร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC) กับการให้ศักย์ไฟฟ้าเร่งการเกิดปฏิกิริยา (Electrocatalytic; EC) ซึ่งจะรวมเรียกเทคนิคที่มีการเร่งปฏิกิริยาทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้านี้ว่า เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) เป็นเทคนิคใหม่ ที่ปัจจุบันเริ่มมีการพัฒนาและนำประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารอินทรีย์ ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดและหลักการทำงานในหัวข้อถัดไป

2.3 เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

เป็นกระบวนการที่อาศัยการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารกึ่งตัวนำที่ถูกตรึงบนขั้วไฟฟ้าเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนท์

(Valance band; VB) เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำ (Conduction band; CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (Hole; h^+) ที่แถบวาเลนท์ และเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป ทำให้เกิดการส่งผ่านประจุของอิเล็กตรอนและช่องว่างได้ดีมากขึ้นโดยอิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำจะมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ในขณะเดียวกันช่องว่างที่มีประจุเป็นบวกจะมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์บริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำเช่นกัน ด้วยหลักการดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นของเสียอิมัลชันในน้ำได้ ดังนี้คือ เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากพอ ทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนท์ เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำทำให้เกิดช่องว่างที่มีประจุบวกที่แถบวาเลนท์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุได้ดี โดยช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (h^+) จะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารที่อยู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดี และอิเล็กตรอนจะมีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ออกซิเจนให้กลายเป็นอนุมูลอิสระซุปเปอร์ออกไซด์ ($O_2^{\circ-}$) ซึ่งเมื่อไปเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในสภาวะที่มีน้ำจะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำเช่นเดียวกัน สิ่งสำคัญที่สุดของเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกคือการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ดังนั้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำจึงเป็นหัวใจสำคัญในการทำให้เทคนิคดังกล่าวมีประสิทธิภาพมากขึ้นตามที่ต้องการ

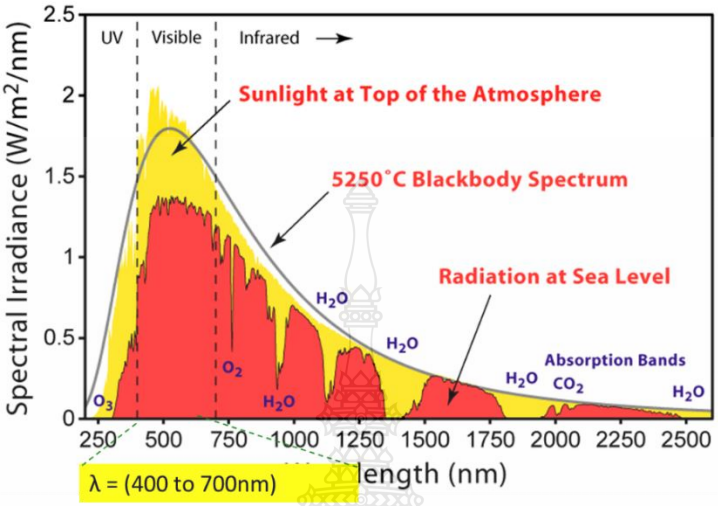
2.4 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ

สำหรับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อให้เพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกนั้น มีอยู่ด้วยกันหลากหลายวิธี ดังต่อไปนี้

2.4.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง

แสงอาทิตย์ซึ่งเป็นแสงธรรมชาติที่พบมากที่สุดบนโลกเรานี้ พบว่าจะมีแสงในช่วงที่ตามองเห็น (visible light) มากที่สุด ดังแสดงส่วนประกอบของแสง (Spectral irradiance) ตามช่วงความยาวคลื่นแสงในแสงอาทิตย์ ดังภาพที่ 2.6 ซึ่งแสงในความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400-700 nm (visible light) มีปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับช่วงแสงอื่นๆ เช่น แสงช่วงอัลตราไวโอเลต (200-400 nm) และ อินฟราเรด (>700 nm) ดังนั้นเพื่อให้กระบวนการกระตุ้นด้วยแสงมีประสิทธิภาพมาก

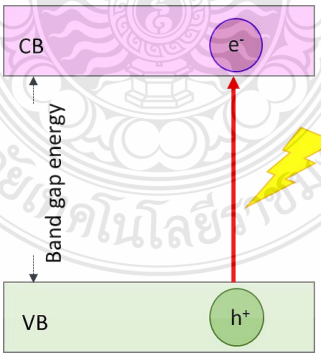
ที่สุด การเลือกใช้สารกึ่งตัวนำจึงต้องมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าให้ตอบสนองต่อการกระตุ้นได้ดีมากด้วยขึ้นเช่นกัน



ภาพที่ 2.6 แสดงปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์

ที่มา: https://www.quora.com

โดยสามารถพิจารณาความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำได้จากค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy; E_g) เป็นช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของแถบวาเลนซ์ (Valence band) กับแถบการนำ (Conduction band) ของสารกึ่งตัวนำดังแสดงในภาพที่ 2.7

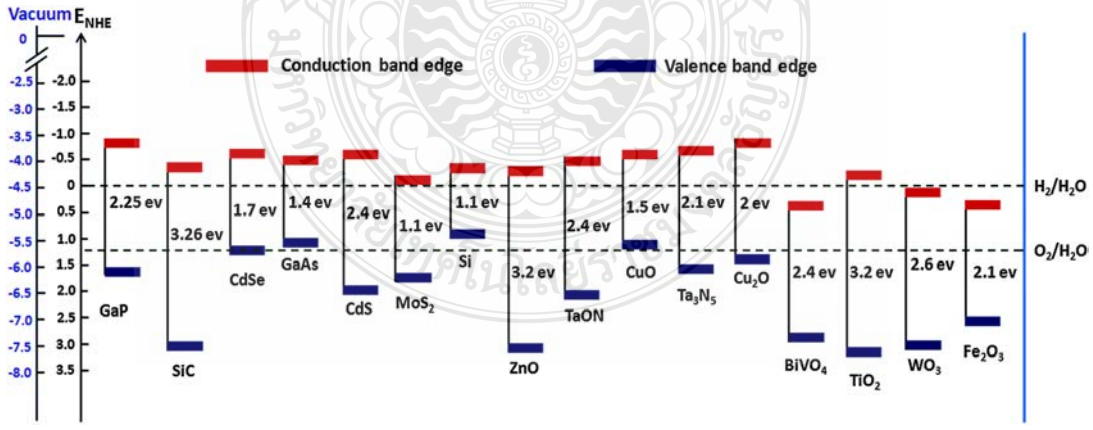


ภาพที่ 2.7 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง

จากภาพที่ 2.7 การจะกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ให้ไปสู่แถบการนำ จะต้องใช้ค่าพลังงานเป็นค่าพลังงานแสงอาทิตย์ที่มีพลังงานมากพอ หลักการคือ ค่าพลังงานแสงจะต้องมากกว่าค่าแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ โดยสมการที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าแถบพลังงาน (Eg) ของสารกึ่งตัวนำ กับ ค่าความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ (λ) ซึ่งเราสามารถใช้สมการเพื่อทำนายความสามารถในการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดในช่วงความยาวคลื่นแสงต่างๆ

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda\,(nm)} \qquad (2.1)$$

จากสมการข้างต้นทำนายได้ว่าสารกึ่งตัวนำที่ดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น(400-700nm) ควรมีค่าแถบพลังงานน้อยกว่า 3.1 eV นอกจากนี้ระดับพลังงานของแถบเวเลนท์กับแถบการนำก็มีความสำคัญในการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแยกน้ำด้วย ภาพที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของน้ำ โดยหลักการคือ สารกึ่งตัวนำควรมีระดับแถบการนำที่สูงกว่าหรือไปด้านลบมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ (0.00 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน SHE) และ ระดับแถบวาเลนท์ควรมีระดับต่ำกว่าหรือไปด้านบวกมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (1.23 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน SHE)



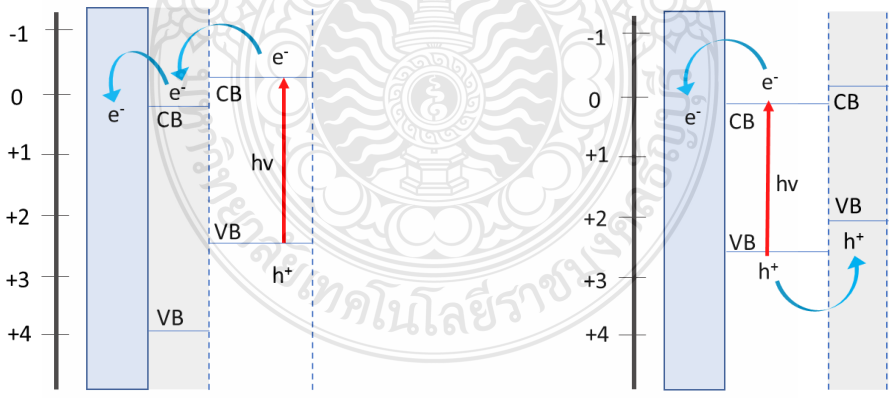
ภาพที่ 2.8 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ

ที่มา : http://pubs.rsc.org

2.4.2 การพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม จะทำให้เกิดการแยกระหว่างอิเล็กตรอน (e^-)ไปยังชั้นแถบการนำ กับเกิดช่องว่าง (h^+) ที่แถบวาเลนซ์ ซึ่งหากไม่มีการถ่ายโอนประจุจะทำให้อิเล็กตรอน (e^-) ไหลมารวมกับ (h^+) เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า Recombination effect ดั้งนั้นเพื่อลดหรือแก้ไขปัญหาดังกล่าว และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้โดยพัฒนาสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีได้หลากหลายวิธี ดังต่อต่อไปนี้

2.4.2.1 การใช้สารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดหรือมากกว่า 2 ชนิด ซึ่งสามารถจัดรูปแบบของกลไกได้หลากหลายเช่น p-n junctions[16] n-n junctions[17] และ Z-scheme junctions[18] เป็นต้น โดยมีหลักการของการจับคู่สารกึ่งตัวนำดังนี้ ถ้าต้องการพัฒนาขั้วไฟฟ้าด้านแอโนด ต้องให้ชั้นแถบการนำของสารกึ่งตัวนำด้านใน ต่ำกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำด้านนอก เพื่อให้หลังจากที่มีการกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำจะเกิดการส่งผ่าน e^- จากที่สูงลงสู่ที่ต่ำแล้วเข้าขั้วไฟฟ้าไป ส่วนชั้นแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ ด้านในจะต้องอยู่ต่ำกว่าหรือไปในทางศักย์ที่เป็นบวกมาก ๆ เพื่อให้เกิดการส่งผ่านช่องว่าง (h^+) ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อไป แสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 แสดงการเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเร่งการส่องผ่านช่องว่าง (h^+)

2.4.2.2 การเติมโลหะ[19] เช่น Pt, Au และ Ag เป็นต้น โดยให้ตำแหน่ง Fermi ของโลหะอยู่ต่ำกว่าชั้นแถบการนำของสารกึ่งตัว เพื่อช่วยในส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น

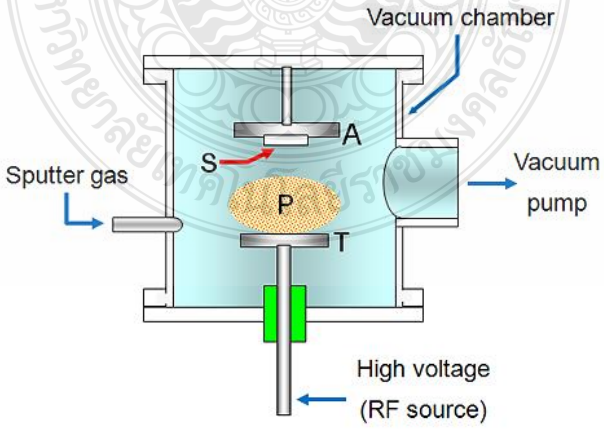
2.4.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า

การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า[20] ซึ่งเกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวในการเกาะติดของสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เนื่องจากเป็นบริเวณที่สารจะเข้ามาเกาะติดและถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้แก่ขั้วไฟฟ้าจะเกิดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยเมื่อลักษณะผิวหน้าที่มีความขรุขระหรือมีพื้นที่ผิวมากจะเพิ่มประสิทธิภาพในการเกาะติดของสารที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งสามารถพัฒนาได้หลากหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการพัฒนาการเตรียมสารกึ่งตัวนำให้มีลักษณะฟิล์มต่าง ๆ เช่น ลักษณะเป็นท่อนาโน เป็นต้น หรือแม้แต่การตรึงสารกึ่งตัวนำร่วมกันเพื่อทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

2.5 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ

2.5.1 วิธีการสปัตเตอริง (Sputtering PVD)

เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมของสารตั้งต้น หรือเป้า (Sputtering target; T) หลุดออก โดยทำให้ก๊าซเฉื่อยที่ป้อนเข้ามาบริเวณผิวหน้าของสารตั้งต้นเกิดสภาวะพลาสมา (Plasma; P) และไอออนของก๊าซเฉื่อยที่เกิดขึ้นจะเข้าชนผิวของสารตั้งต้นให้หลุดออกอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นไอของสารตั้งต้น และเคลื่อนที่ไปเรียงตัวที่ผิวหน้าชิ้นงาน (Substrate; S) แสดงดังภาพที่ 2.10 แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ค่อนข้างยุ่งยากเนื่องจากต้องควบคุมการเตรียมในสภาวะที่มีสุญญากาศ และที่สำคัญเครื่องมือมีราคาแพง

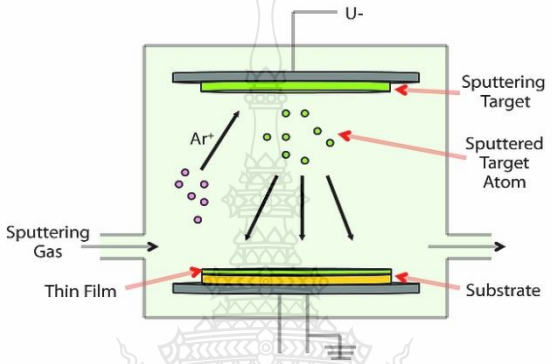


ภาพที่ 2.10 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางแบบสปัตเตอริง : A = แอโนด , T = เป้า, S = ชิ้นงาน, P = พลาสม่า

ที่มา: http://www.vt-sun.com

2.5.2 วิธีการระเหยสาร (Evaporative Physical Vapor Deposition; EPVD)

เป็นกระบวนการที่ทำให้สารตั้งต้นระเหยกลายเป็นไอ โดยให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น ใช้ไฟฟ้า ใช้ลำอิเล็กตรอน (E-Beam) และแคโทดิกอาร์ก (Cathodic arc) เป็นต้น ไอของสารตั้งต้นจะฟุ้งกระจายไปกระทบตัวรองรับ (Substrate) แล้วเกิดการควบแน่น เกาะพอกเป็นชั้นเคลือบซึ่งมีลักษณะคล้ายกับวิธีการสปัตเตอริง แสดงในภาพที่ 2.11 สำหรับข้อจำกัดของเทคนิคนี้คือยุ่งยากและเครื่องมือมีราคาที่สูงเช่นเดียวกันกับกระบวนการสปัตเตอริง

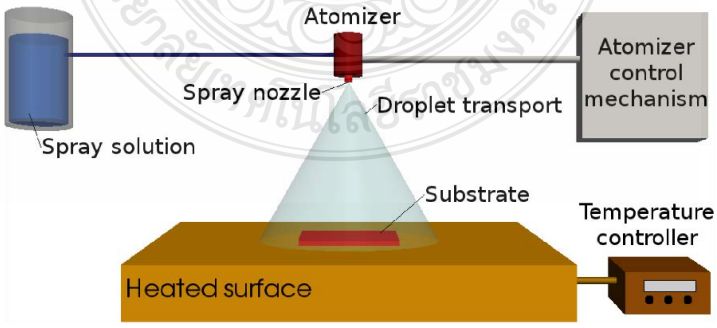


ภาพที่ 2.11 แสดงการเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสาร (Evaporative PVD)

ที่มา: http://www.sigmaaldrich.com

2.5.3 วิธีการสเปรย์ไพโรไลซีส (Spray pyrolysis process)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยนำสารละลายที่เตรียมได้พ่นลงยังตัวรองรับ (Substrate) และตัวรองรับจะถูกให้ความร้อน ดังแสดงในภาพที่ 2.12 ข้อดีของเทคนิคนี้คือสามารถตรึงฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ได้ และควบคุมความหนาของฟิล์มได้ค่อนข้างละเอียด แต่มีข้อจำกัดคืออุปกรณ์มีราคาแพง



ภาพที่ 2.12 แสดงการเตรียมฟิล์มบางด้วยการสเปรย์ไพโรไลซีส (Spray pyrolysis process)

ที่มา: http://www.iue.tuwien.ac.at

2.5.4 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

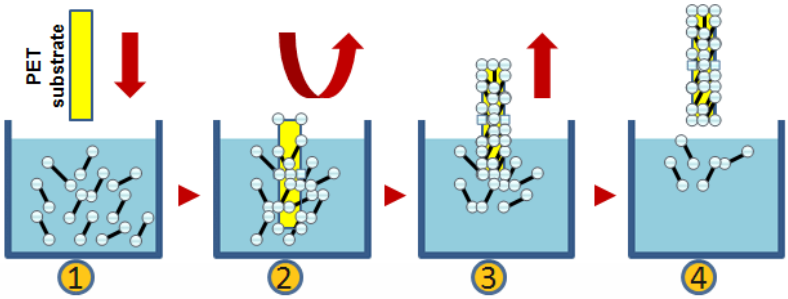
เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยา เช่น เกลือของโลหะออกไซด์ หรือพวกโลหะต่าง ๆ โดยปกติจะใช้น้ำทำให้อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้กับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ คือ 374 องศาเซลเซียส และความดัน ประมาณ 20 เมกะปาสคาลจึงต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดความดันไอ (Autoclave) แสดงดังภาพที่ 2.13 ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้คือสามารถออกแบบลักษณะของฟิล์มได้หลากหลาย แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงในการเตรียมฟิล์มบาง อาจทำให้เกิดอันตรายแก่ผู้วิจัยได้

ภาพที่ 2.13 แสดงการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

ที่มา: http://www.aimspress.com

2.5.5 วิธีจุ่ม (Dip coating)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยการนำสารละลายที่เตรียมมาทำการจุ่มเคลือบตัวกลางที่ต้องการ ทำให้เกิดการเรียงตัวของอนุภาคบนพื้นผิวของตัวกลางที่ต้องการจึงเกิดเป็นฟิล์มบางขนาดนาโนขึ้น จากนั้นนำฟิล์มบางนาโนที่ได้ไปให้ความร้อน เพื่อทำให้ฟิล์มสามารถยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับได้ดี แสดงดังภาพที่ 2.14 สำหรับกระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ง่าย สะดวกแก่การเพิ่มขนาดได้ดี แต่ยังควบคุมความหนาของฟิล์มได้ยาก

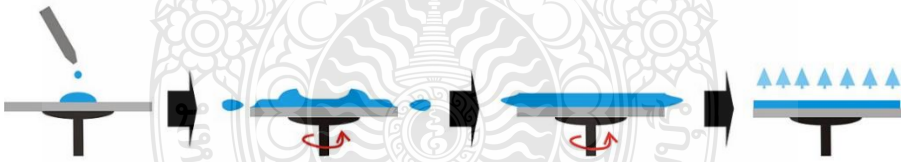


ภาพที่ 2.14 แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่ม

ที่มา: https://www.researchgate.net

2.5.6 วิธีการหมุน (Spin coating)

เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยการหมุนตัวรองรับ โดยการหยดสารละลายลงบนตัวรองรับแล้วทำการหมุนเหวี่ยงทำให้สารละลายกระจายออกรอบข้างและเกาะติดเป็นฟิล์มบางที่ผิวตัวรองรับ ซึ่งจะมีสารละลายบางส่วนเกาะติดบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับ สารละลายบางส่วนจะกระเด็นออกไปตามแรงหมุนที่ให้แก่ระบบ ดังแสดงในภาพที่ 2.15 ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้คือ เป็นวิธีที่เตรียมได้ง่าย ควบคุมความหนาได้จากความเร็วและเวลาในการหมุนตัวรองรับ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวนั้นยังยากต่อการเพิ่มขนาดของฟิล์มบาง



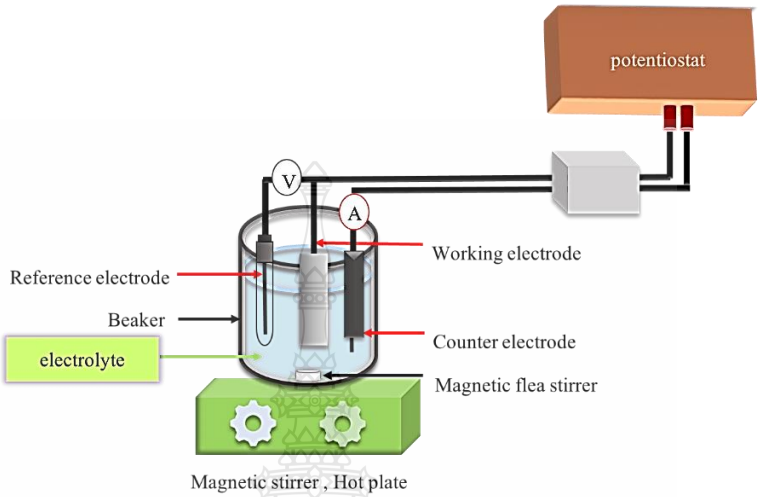
ภาพที่ 2.15 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง

ที่มา: http://www.spincoater.com

2.5.7 วิธีตรึงด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition)

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยการทำให้โลหะหรือสารกึ่งตัวนำไปพอกพูนอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงาน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า ทำให้โลหะไอออนที่อยู่ในสารละลาย

เกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยโลหะไอออนจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วลบของขั้วไฟฟ้าและเปลี่ยนสภาพเป็นโลหะที่เป็นของแข็งพอกพูนอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า แสดงดังภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า

เนื่องจากข้อดีของกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า คือมีประสิทธิภาพสูง เป็นวิธีที่ง่าย สามารถควบคุมความหนาได้ง่ายจากเวลาที่ใช้ในการเตรียม รวมถึงสามารถเพิ่มขนาดของฟิล์มบางได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้า เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะติกที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้กับงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม [21-23] โดยการพัฒนาการตรึงวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีการตอบสนองต่อช่วงที่ตามองเห็น คือ $BiVO_4$ [24, 25] โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นเป็นไฟฟ้าด้านแอโนด ซึ่งมีค่าแถบวาเลนท์ที่มีศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมาก เหมาะแก่การออกซิไดซ์สารได้ดี และมีแถบพลังงานที่แคบเหมาะแก่การทำงานในช่วงแสงธรรมชาติ โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือการประยุกต์ใช้กับงานด้านการกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ โดยใช้น้ำสังเคราะห์และน้ำตัวอย่างจริงที่มีการปนเปื้อนของอิมัลชันไขมัน รวมไปถึงการเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น และออกแบบระบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อใช้เป็นชุดต้นแบบสำหรับกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำต่อไป

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	Univar
2. เอทานอล (Ethanol; CH_2CH_3OH)	Analytical reagent	ACL Lab scan
3. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4)	Analytical reagent	Univar
4. บิสมัส (III) ไนเตรท เพนตะไฮเดรต (Bismuth (III) nitrate pentahydrate; $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
5. วานาเดียม (IV) ออกไซด์ ซัลเฟต (Vanadium (IV) oxide sulfate; $VOSO_4 \cdot xH_2O$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
6. กรดไนตริก (Nitric acid; HNO_3)	Analytical reagent	Univar
7. โซเดียมอะซิเตท (Sodium acetate; CH_3COONa)	Reagent grade 99%	Sigma-Aldrich
8. ดีเทอร์เจน (Detergent)	-	Teepol pure

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	เกรด	ยี่ห้อ
1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide; FTO)	-	Sigma-Aldrich
2. สายไฟลวดทองแดง (Copper wire)	-	-
3. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin)	DURO 20	Petttex
4. เตาเผา (Furnace)	-	Wisd
5. เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)	-	Wisd
6. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)	-	-
7. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)	Ag/AgCl	-
8. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	Pt	-
9. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	FG2-I	Mettler Toledo
10. เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis)	VersaSTAT 3	Ametek
11. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	UV-1601	Shimadzu
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)	JSM 6510	JEOL
13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction Analysis)	RINT 200HT	Rigaku

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	เกรด	ยี่ห้อ
14. เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	JPS-9010TR	JEOL

3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอโนด

ในงานวิจัยนี้สนใจพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/$BiVO_4$ เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชัน ในการศึกษาเบื้องต้นจะศึกษาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ และนำไปประยุกต์ใช้กับการออกซิไดซ์น้ำเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำเป็นลำดับต่อไป โดยจะทำการเตรียมดังขั้นตอนต่อไปนี้

3.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ จะใช้วิธีการตรึง $BiVO_4$ ด้วยเทคนิค Spin coating [26] และ Electrodeposition [27] โดยมีรายละเอียดขั้นตอนต่อไปนี้

1. เทคนิค Spin coating

- การเตรียมสารละลาย 0.05 M $BiVO_4$

เตรียมสารละลายดังกล่าวจาก 0.1 M $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 1.2127 g ใน Acetic acid 25 ml ละลายจนเป็นเนื้อเดียวกัน และ 0.1 M $C_{10}H_{14}O_5V$ 0.6622 g ในสารละลาย Acetyl acetone 25 ml ละลายจนได้สารละลายสีเขียว จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะได้ 0.05 M $BiVO_4$

- การตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนตัวรองรับ

ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 2x3 ซม. Sonicate กับ 1 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำความสะอาดด้วยเอทานอล และน้ำกลั่นตามลำดับ นำขั้วไฟฟ้าที่ทำความสะอาดแล้วหยดสารละลาย 0.05 M $BiVO_4$ แล้วทำการตรึงด้วยวิธีการหมุนที่อัตราเร็ว 1000 rpm เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที และทำซ้ำจนได้ชั้นของ $BiVO_4$ 5 ชั้น และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ $BiVO_4$

2. เทคนิค Electrodeposition

- การเตรียมสารละลาย $BiVO_4$

เตรียมสารละลาย $BiVO_4$ จากการละลาย 10 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0.2854 g ใน 10 ml ของสารละลาย 35 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ 0.2425 g ปรับ pH ด้วยกรดไนตริก จนได้ pH < 0.5 คนจนกว่าสารจะละลายจนหมด ปรับ pH ต่อด้วย 2 M CH_3COONa ให้ได้ pH 5.1 แล้วหยดกรดไนตริกให้ได้ pH 4.7 สุดท้ายเติมน้ำกลั่นจนครบปริมาตร 50 ml จะได้สารละลายสีฟ้าอมเขียว

- การตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนตัวรองรับ

ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 2x3 ซม. Sonicate กับ 1 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น หลังจากทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO แล้ว นำไปต่อขั้วไฟฟ้ากับสายไฟ และปิดรอยต่อ และควบคุมพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ด้วยอีพอกซีให้มีขนาด 2x1 เซนติเมตร รอจนกว่าอีพอกซีจะแห้งสนิท นำขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับสายไฟแล้วไปตรึงกับสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ โดยใช้เทคนิค amperometry ทำการตรึงด้วยเครื่อง Potentiostat ใช้กระจกนำไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) โดยตั้งค่าศักย์ที่ +1.9 V ควบคุมอุณหภูมิของสารละลาย $BiVO_4$ ที่ 70 °C เป็นเวลา 5 นาที และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ $BiVO_4$

3.2.1.2 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$

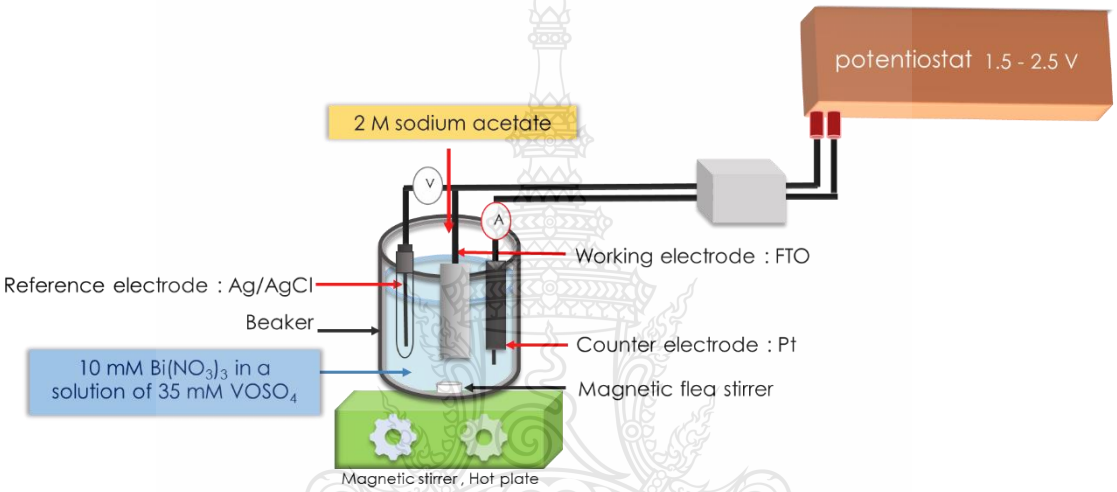
- การเตรียมสารละลาย $BiVO_4$

เตรียมสารละลาย $BiVO_4$ จากการละลาย 10 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0.2854 g ใน 10 ml ของสารละลาย 35 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ 0.2425 g ปรับ pH ด้วยกรดไนตริก จนได้ pH < 0.5 คนจนกว่าสารจะละลายจนหมด แล้วปรับ pH ต่อด้วย 2 M CH_3COONa ให้ได้ pH ~ 4.5 สุดท้ายเติมน้ำกลั่นจนครบปริมาตร 50 ml จะได้สารละลายสีฟ้าอมเขียว

- การตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนตัวรองรับ

ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 2x3 ซม. Sonicate กับ detergent เป็นเวลา 15 นาที จากนั้น Sonicate กับ 1 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที และสุดท้ายทำความสะอาดด้วยเอทานอล และน้ำกลั่นเป็นลำดับต่อไป หลังจากการทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO แล้ว นำไปต่อขั้วไฟฟ้ากับสายไฟ และปิดรอยต่อ และควบคุมพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ด้วยอีพอกซีให้มีขนาด 2x1 เซนติเมตร รอจนกว่าอีพอกซีจะแห้งสนิท นำขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับสายไฟแล้วไปตรึงกับ

สารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ทำการตรึงด้วยเครื่อง Potentiostat ใช้กระจกนำไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) แสดงดังภาพที่ 3.1 โดยตรึง $BiVO_4$ ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ในช่วงศักย์ +1.5 ถึง +2.5 V ให้อัตราในการสแกน (Scan rate) 50 mV/s และจำนวนรอบต่อการสแกน (number cycle of scan) 1 รอบ และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชม. จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ $BiVO_4$



ภาพที่ 3.1 การตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าแบบไซคลิกโวแทมเมตรี

จากนั้นศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า $BiVO_4$ เพื่อให้มีสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ (Water oxidation) โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่เป็นปัจจัยในการเตรียมขั้วไฟฟ้า มีดังต่อไปนี้

1. ศึกษาผลของ pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์

ในการศึกษาค่า pH ทำการศึกษาเฉพาะในช่วงกรดเท่านั้น pH 3-5 เนื่องจากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ $Bi(NO_3)_3$ สามารถละลายได้ดีในช่วงกรดเท่านั้น[27] เมื่อได้ pH ที่เหมาะสมสำหรับการตรึง $BiVO_4$ ลงบนกระนำฟ้า FTO แล้ว จะนำไปใช้ในการศึกษาพารามิเตอร์ต่อไป

2. ศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 25, 40, 50, 60 และ 70 °C

3. ศึกษาผลของจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า

ในการศึกษาจำนวนรอบที่ใช้ในการตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้ศึกษาจำนวนรอบที่ 1, 2, 3, 4, และ 5 รอบ

4. ศึกษาผลของอัตราการในการสแกน (scan rate)

ในการศึกษาผลของค่า scan rate จากการตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยศึกษาค่า scan rate ที่ 25, 50, 100 และ 250 mV/s

5. ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า $BiVO_4$

ในการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า $BiVO_4$ หลังจากการตรึงในสภาวะที่เหมาะสมแล้ว ได้ศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่ 400, 450, 500, 550 และ 600 °C

3.2.2 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าโดยนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละพารามิเตอร์ไปศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า ดังต่อไปนี้

3.2.2.1 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาศึกษาการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV/visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm และคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงานจากสูตร $Eg = \frac{1240}{\lambda}$ โดย Eg คือค่าแถบช่องว่างพลังงาน และ λ คือค่าความยาวคลื่น (nm)

3.2.2.2 ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

นำขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้ มาวัดค่ากระแสที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ โดยให้ศักย์คงที่ด้วยเทคนิค Amperometry พร้อมกับสลับสภาวะที่ให้แสงและไม่ให้แสงทุก ๆ 10 วินาที จนครบ 120 วินาที ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode)

3.2.2.3 ศึกษาความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้มาเชื่อมต่อกับเครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า และศึกษาหาความต้านทานและความจุทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) เพื่อยืนยันสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า

3.2.2.4 ศึกษาสมบัติทางด้านสัณฐานวิทยา

นำขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้มาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) เพื่อนำมาเป็นข้อมูลประกอบการพิจารณาสมบัติของขั้วไฟฟ้ากับผลของลักษณะพื้นผิวที่สภาวะการศึกษาต่างๆ

3.2.2.5 ศึกษาสมบัติด้านโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมี

นำขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้มาศึกษาสมบัติความเป็นผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของผลึกที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.3 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำของขั้วไฟฟ้าแอโนด

ทำการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆดังต่อไปนี้

- ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalysis; PEC)
- ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalysis; PC)
- ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalysis; EC) และศึกษาตัวแปรควบคุมโดยไม่ใช้ขั้วไฟฟ้าดังต่อไปนี้
- สภาวะที่มีแสงอย่างเดียว (Light)
- สภาวะที่มืด (Dark)

3.2.4 ศึกษาการกำจัดน้ำเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ

ทำการศึกษาการกำจัดน้ำเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ โดยใช้หลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยจะศึกษาพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

- ผลของค่า pH ที่ให้แก่ระบบ
- ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ
- ผลของค่าความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ
- กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายในระบบ

โดยการติดตามประสิทธิภาพการกำจัดด้วยการวัดอัตราการลดลงของอิมัลชันน้ำมันในน้ำด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer และพิจารณาค่า Chemical oxygen demand (COD) เพื่อยืนยันการเปลี่ยนสารอินทรีย์น้ำมันให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำโดยมีรายละเอียดการศึกษาดังต่อไปนี้

3.2.5 ศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ

ทำการออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อใช้เป็นชุดต้นแบบสำหรับกำจัดอิมัลชันไขมันในน้ำทั้งจากน้ำสังเคราะห์และน้ำตัวอย่างจริงที่มีการปนเปื้อนของอิมัลชันไขมัน โดยเน้นที่ความสะดวก รวดเร็ว และราคาถูก ซึ่งจะศึกษาตัวแปรต่างๆดังต่อไปนี้

- ขนาดของเซลล์
- การวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าและอุปกรณ์ที่ใช้ในเซลล์
- ลักษณะการนำสารตัวอย่างเข้าสู่เซลล์
- ศึกษาปริมาณน้ำเสียที่สามารถบำบัดได้ต่อหน่วยเซลล์ที่ออกแบบ
- อัตราการบำบัดและอายุการใช้งาน

บทที่ 4

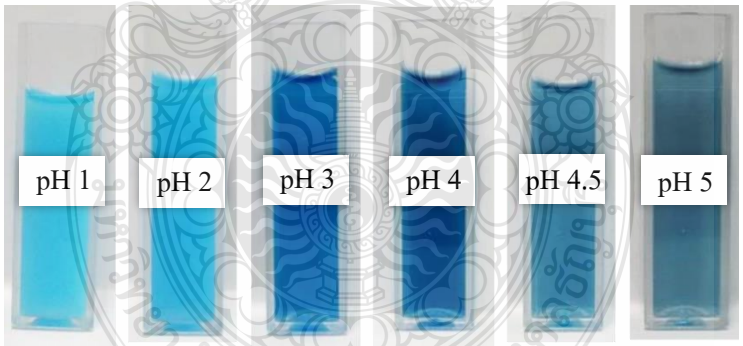
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition (CVD)

4.1.1 ผลการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (Effect of pH of electrolyte solution)

4.1.1.1 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโตรไลต์

สารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้สำหรับการเตรียม FTO/$BiVO_4$ ประกอบด้วย 10 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ กับ 35 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ ได้ศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่สภาวะในช่วงกรด โดยศึกษาที่ค่า pH 3, 4, 4.5 และ 5 จากผลการทดลองพบว่าสีของสารละลายที่ค่า pH 1-3 แสดงสีฟ้าขาวขุ่น ซึ่งเกิดการตกตะกอนของ Bi^{3+} และที่ pH มากกว่า 5 เกิดการตกตะกอนของ VO^{5+} สีของสารละลายเป็นสีฟ้าเขียว ซึ่งไม่สามารถนำไปใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าได้สมบูรณ์ ดังภาพที่ 4.1 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในช่วง 3-5 และติดตามประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ

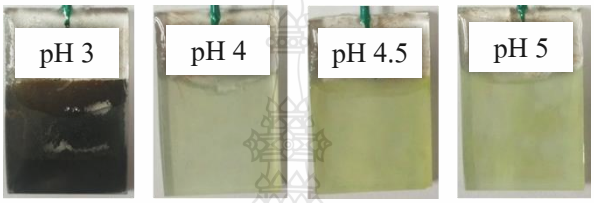


ภาพที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่สภาวะค่า pH ต่างๆ

4.1.1.2 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ โดยใช้สารละลายที่ทำการปรับค่า pH ที่ 3, 4, 4.5 และ 5 จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ pH = 3 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าเป็นสีดำ

และเกิดการหลุดลอกของสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ ดังภาพที่ 4.2 (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ pH = 4 สามารถตรึงสารกึ่งตัว $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้เพียงเล็กน้อย ดังภาพที่ 4.2 (b) เมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ จากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ pH = 4.5 สามารถตรึงสารกึ่งตัว $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ ดังภาพที่ 4.2 (c) และขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ pH = 5 สามารถตรึงสารกึ่งตัว $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้เพียงเล็กน้อย ดังภาพที่ 4.2 (d)

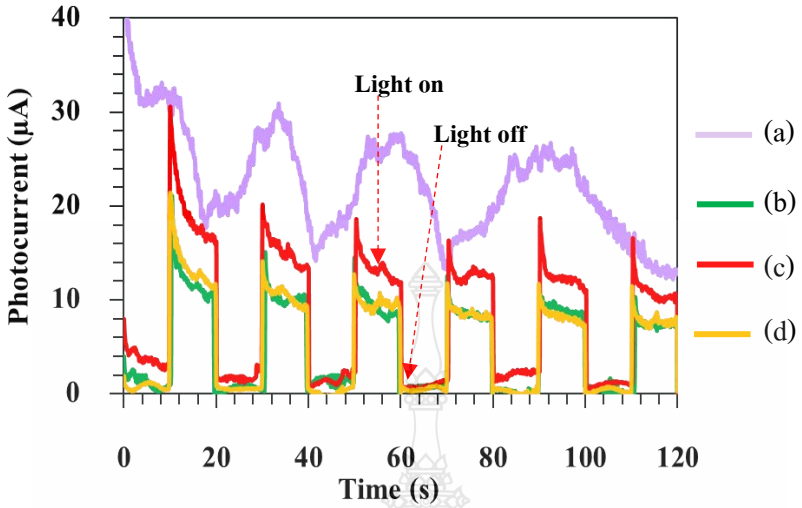


(a) (b) (c) (d)

ภาพที่ 4.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition (CVD)จากผลของค่า pH ต่างๆ ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ (a) 3 (b) 4 (c) 4.5 และ (d) 5

4.1.1.3 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการติดตามค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ค่า pH เท่ากับ 3, 4, 4.5 และ 5 ดังภาพที่ 4.3 จากการทดลองพบว่าที่ pH = 4.5 ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง ได้ค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงสุด ดังนั้นจึงเลือกค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD ที่ค่า pH = 4.5

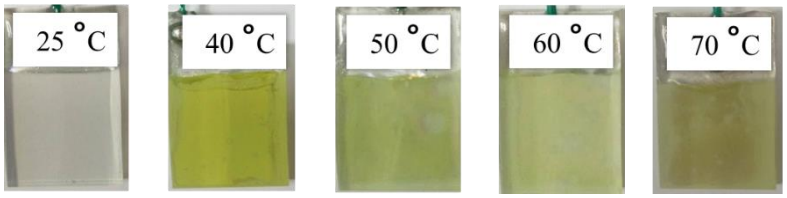


ภาพที่ 4.3 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ค่า pH ต่าง ๆ ที่ (a) 3 (b) 4 (c) 4.5 และ (d) 5

4.1.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (Effect of precursor solution temperature)

4.1.2.1 ลักษณะทางกายภาพของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์

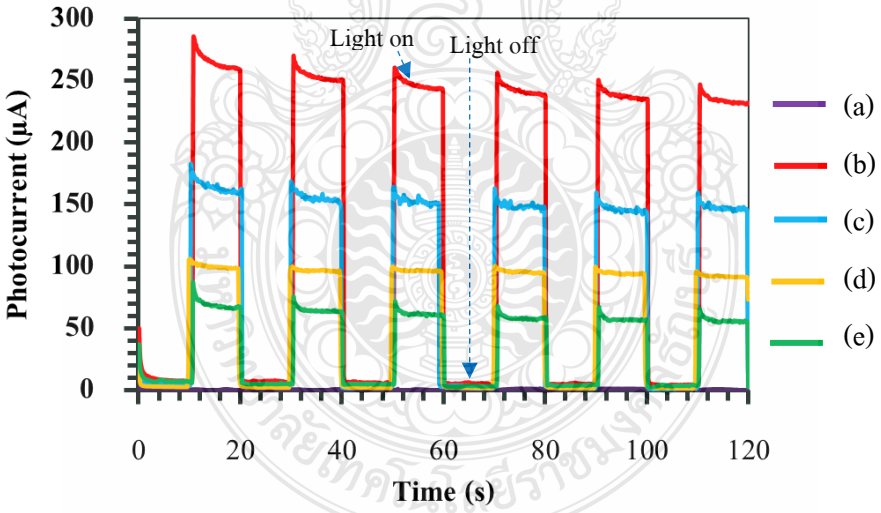
สารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD ประกอบไปด้วย 10 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ และ 35 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C และ 70 °C แสดงค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ดังภาพที่ 4.4 จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 25 °C ไม่สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้ เมื่อเริ่มให้อุณหภูมิที่ 40 °C สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์มากกว่า 40 °C สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ได้เพียงเล็กน้อย และมีการหลุดลอกของสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมากกว่า 40 °C ตามลำดับ ดังนั้นจากผลการศึกษาผลอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คือที่ 40 °C เพื่อใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดและทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำต่อไป



ภาพที่ 4.4 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ (a) 25 ℃ (b) 40 ℃ (c) 50 ℃ (d) 60 ℃ และ (e) 70 ℃ ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition

4.1.2.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 25 ℃, 40 ℃, 50 ℃, 60 ℃ และ 70 ℃ ดังภาพที่ 4.5



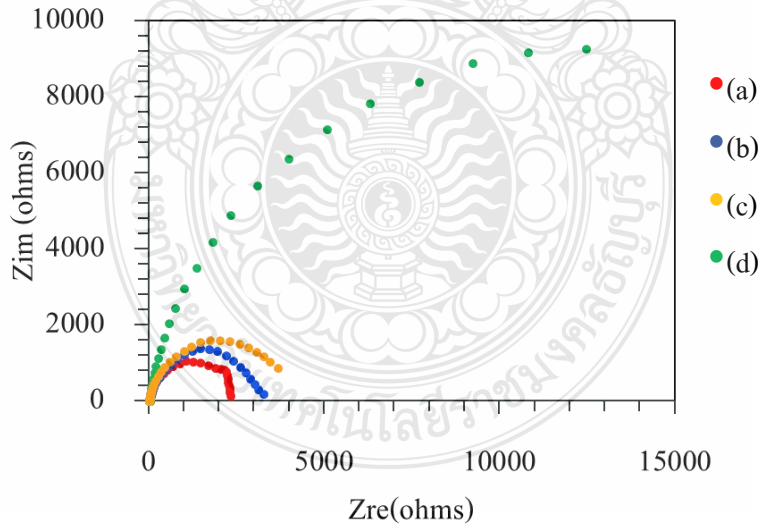
ภาพที่ 4.5 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิต่างๆ คือ (a) 25 ℃ (b) 40 ℃ (c) 50 ℃ (d) 60 ℃ และ (e) 70 ℃

จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 40 ℃ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงมีค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงสุด เมื่ออุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้น

มากกว่า 40 °C ส่งผลให้กระแสลดลงตามลำดับ ซึ่งผลการศึกษาสอดคล้องกับสมบัติทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากสารละลายที่อุณหภูมิ 40 °C มีลักษณะเป็นสีเหลืองชัดเจนของ $BiVO_4$ และมีการเกาะติดอย่างสม่ำเสมอเต็มพื้นที่ ทำให้ได้ฟิล์มบางของ $BiVO_4$ ที่มีสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ดีด้วย ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมของสารละลายอิเล็กโตรไลต์สำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คือที่อุณหภูมิ 40 °C

4.1.2.3 การศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า

การศึกษาค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ เตรียมได้จากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C และ 70 °C ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) จากผลการทดลองพบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ จากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ 40 °C ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง ทำให้ได้ฟิล์มบางของ $BiVO_4$ บนตัวรองรับ FTO ที่มีค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุ (Charge transfer resistance; R_{ct}) น้อยที่สุด แสดงดังภาพที่ 4.6 โดยการสังเกตจากค่ารัศมีวงกลมที่แคบสุดของกราฟ Nyquist แสดงถึงค่าความต้านทานที่ต่ำสุดซึ่งหมายถึงมีความสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ดีที่สุดเช่นกัน



ภาพที่ 4.6 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition ที่อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ (a) 40 °C (b) 50 °C (c) 60 °C และ (d) 70 °C

จากตารางที่ 4.1 แสดงผลการคำนวณค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าด้วยการใช้โปรแกรมเพื่อคำนวณผลจากวงจรไฟฟ้าที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งผลการทดลองจะแปรผันตรงกันเมื่อให้อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้น ความต้านทานจะเพิ่มขึ้น ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าผลการทดลองมีความสอดคล้องกันกับค่ากระแสที่เกิดขึ้น คือ ที่อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ 40 °C มีค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนต่ำที่สุด จึงส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุดโดยพิจารณาจากค่ากระแสที่สูงที่สุดนั่นเอง

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C และ 70 °C

อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (°C)	ความต้านทาน; R_{ct} (ohm)
25	252,700
40	2,263
50	2,827
60	3,360
70	16,210

4.1.3 ผลของการศึกษาจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า

4.1.3.1 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า

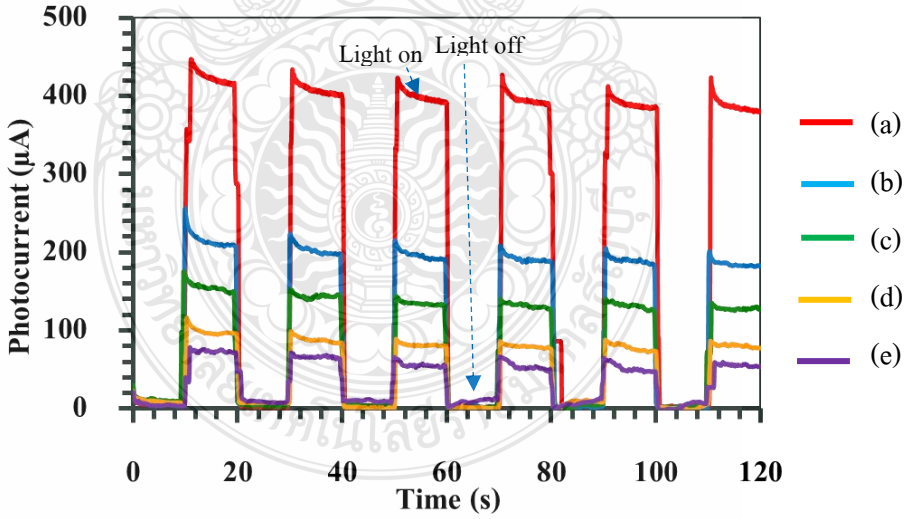
จากการศึกษาผลของจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD ที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 รอบ ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.7 พบว่า การตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่การสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1 รอบ สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ได้อย่างสมบูรณ์ที่สุด โดยสังเกตจากลักษณะทางกายกายภาพของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำมีความสม่ำเสมอ และเป็นเนื้อเดียวกันที่สุด และพบว่าความสม่ำเสมอและความเป็นเนื้อเดียวกันของฟิล์มสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลดลงเมื่อจำนวนรอบในการสแกนเพิ่มมากขึ้นตั้งแต่ 2-5 รอบ เนื่องจากการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความหนาของสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ มีมากเกินไปบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ดังนั้นเมื่อพิจารณาส่วนของสมบัติทางกายภาพ จำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า

FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD เลือกที่ 1 รอบ เพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไป

ภาพที่ 4.7 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของจำนวนรอบของการสแกน ศักย์ไฟฟ้าที่ (a) 1 รอบ (b) 2 รอบ (c) 3 รอบ (d) 4 รอบ และ (e) 5 รอบ

4.1.3.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 รอบ ดังภาพที่ 4.8

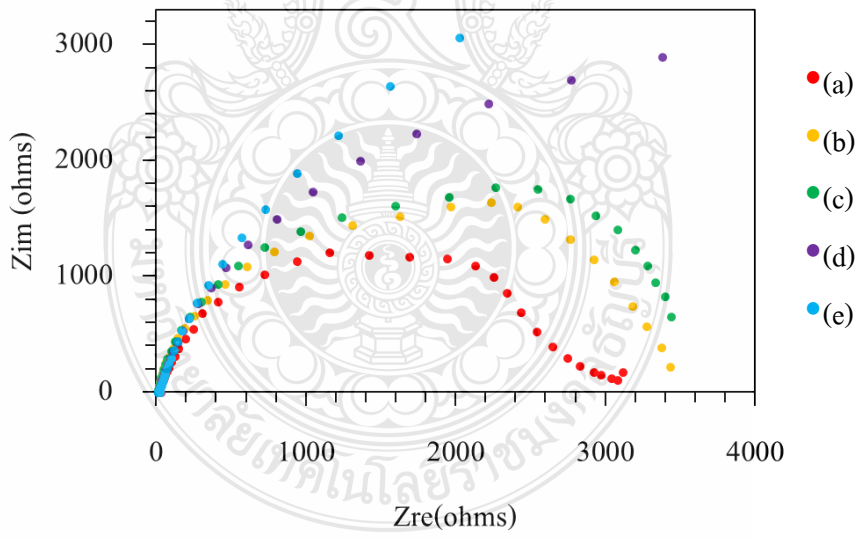


ภาพที่ 4.8 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของจำนวนรอบของการสแกนต่างๆ ที่ (a) 1 รอบ (b) 2 รอบ (c) 3 รอบ (d) 4 รอบ และ (e) 5 รอบ

จากการทดลองพบว่าการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1 รอบ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงมีค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงสุด โดยพบว่าเมื่อจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะได้ค่ากระแสลดลง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวเกิดจากสาเหตุคือเมื่อเพิ่มจำนวนรอบการตรึงสารกึ่งตัวนำมากขึ้นจะทำให้ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อการส่งผ่านประจุ จึงทำให้ค่าความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกลดลงตามลำดับ ดังนั้นจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คือที่ 1 รอบ

4.1.3.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า

การศึกษาค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 รอบ ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) จาก การทดลองพบว่าจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า 1 รอบ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง มีค่าความต้านทานน้อยที่สุด แสดงดังภาพที่ 4.9 และตารางที่ 4.2 และผลการทดลองที่ได้แสดงความสัมพันธ์แบบแปรผันตรงกันจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า ความต้านทานจะเพิ่มขึ้น และสอดคล้องกันกับค่ากระแสที่เกิดขึ้น ดังภาพที่ 4.8



ภาพที่ 4.9 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลของอัตราการสแกนที่ (a) 1 รอบ (b) 2 รอบ (c) 3 รอบ (d) 4 รอบ และ (e) 5 รอบ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าจำนวนรอบของการเตรียมขั้วไฟฟ้า มีผลต่อสมบัติทางกายภาพคือทำให้ความหนาของฟิล์มที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากขึ้น ส่งผลให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้น้อยลง จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้น้อยลง ดังนั้นในการตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ บน FTO ควรใช้จำนวนรอบการสแกนน้อยๆ เพื่อให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด

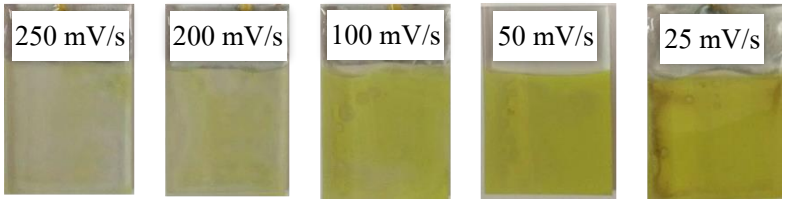
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 รอบ

จำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า (รอบ)	ความต้านทาน; R_{ct} (ohm)
1	2,704
2	3,284
3	3,507
4	4,605
5	4,824

4.1.4 ผลของการศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate)

4.1.4.1 ลักษณะทางกายภาพของอัตราการสแกน

อัตราการสแกนที่ใช้สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD ได้ศึกษาอัตราการสแกนที่ 250 mV/s, 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s และ 25 mV/s ได้ผลการทดลอง ดังภาพที่ 4.10 จากการทดลองพบว่า ที่อัตราการสแกน 250 และ 200 mV/s สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้เพียงเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราการสแกน 100, 50 และ 25 mV/s สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ แสดงให้เห็นว่าที่อัตราการสแกนที่ต่ำๆ เป็นสภาวะที่เหมาะสม ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD ที่สามารถทำให้ได้ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มสารกึ่งตัวนำที่ดี เนื่องจากที่อัตราการสแกนที่ช้า จะทำให้อนุภาคสารกึ่งตัวนำมีเวลาในการจัดเรียงตัวและเกาะติดกับพื้นผิวการรองรับที่ดีนั่นเอง

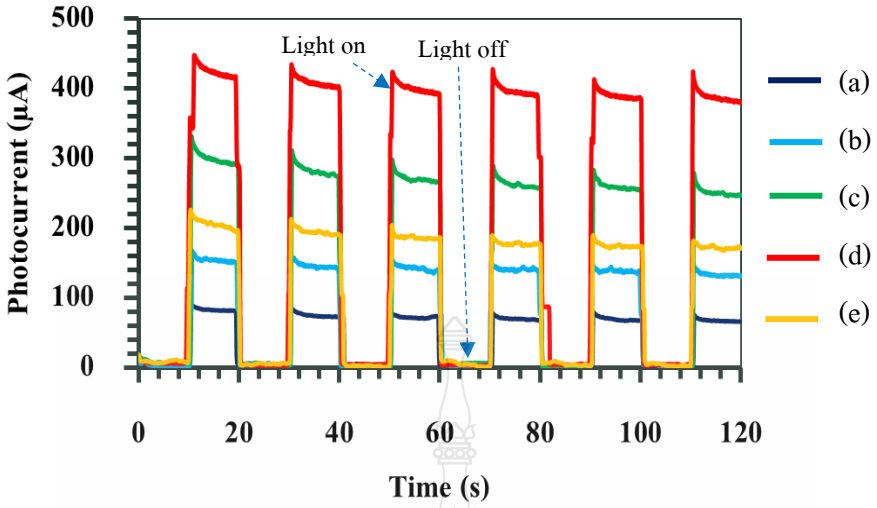


(a) (b) (c) (d) (e)

ภาพที่ 4.10 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition ที่อัตราในการสแกน (a) 250 mV/s (b) 200 mV/s (c) 100 mV/s (d) 50 mV/s และ (e) 25 mV/s

4.1.4.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

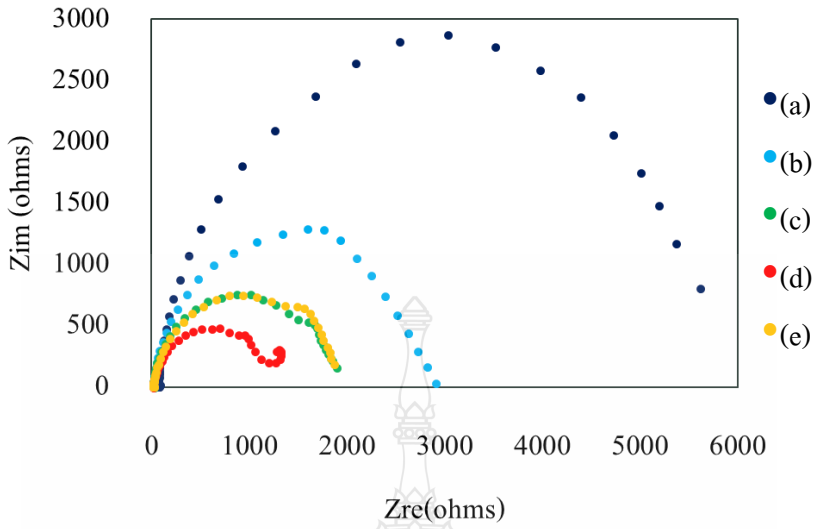
ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากอัตราการสแกน 250 mV/s, 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s และ 25 mV/s ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.11 การผลทดลองพบว่าที่อัตราการสแกนเท่ากับ 50 mV/s ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงได้ค่ากระแสจากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำสูงสุด และค่ากระแสจะลดลงเมื่ออัตราการสแกนสูงขึ้น เนื่องจากอัตราการสแกนที่เร็วขึ้นมีผลทำให้ $BiVO_4$ ไปเกาะที่พื้นผิวกระจกนำไฟฟ้า FTO อย่างรวดเร็ว ทำให้การจัดเรียงตัวอย่างไม่สม่ำเสมอและไม่สมบูรณ์ซึ่งเห็นผลทางกายภาพจากการศึกษาในหัวข้อ 4.1.1.1 ซึ่งส่งผลให้ค่ากระแสลดลงตามไปด้วย ในขณะเดียวกันที่อัตราการสแกนช้าลงทำให้เวลาในการแพร่กระจาย $BiVO_4$ มากเกินไปอาจส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ไม่เหมาะสม จึงส่งผลให้กระแสที่เกิดจากการออกซิไดซ์น้ำลดลง ดังนั้นอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คืออัตราการสแกนที่ 50 mV/s



ภาพที่ 4.11 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากผลการศึกษาอัตราการสแกนที่ (a) 250 mV/s (b) 200 mV/s (c) 100 mV/s (d) 50 mV/s และ (e) 25 mV/s

4.1.4.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า

จากการศึกษาผลของค่าอัตราการสแกนต่อค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากอัตราการสแกนที่ 250 mV/s, 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s และ 25 mV/s ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) พบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยอัตราการสแกนที่ 50 mV/s ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงมีค่าความต้านทานน้อยที่สุดดังแสดงในภาพที่ 4.12 และตารางที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้ดีที่สุด ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกันกับค่ากระแสที่เกิดขึ้น ดังภาพที่ 4.11 ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าอัตราการสแกนที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คือ 50 mV/s



ภาพที่ 4.12 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาอัตราการสแกนที่ (a) 250 mV/s (b) 200 mV/s (c) 100 mV/s (d) 50 mV/s และ (e) 25 mV/s

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้ จากการศึกษาผลของอัตราการสแกนที่ 250 mV/s, 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s และ 25 mV/s

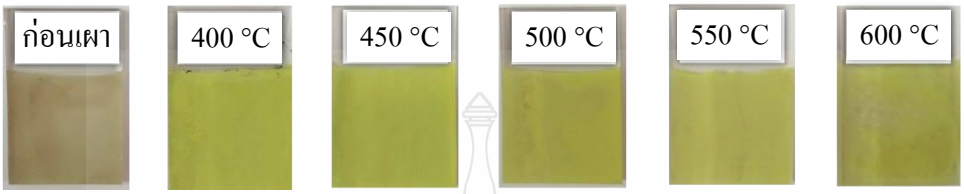
อัตราการสแกน; Scan rate (mV/s)	**ความต้านทาน; R_{ct} (ohm)**
250	5,493
200	2,805
100	1,726
50	1,202
25	1,723

4.1.5 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$

4.1.5.1 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$จากการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD ที่อุณหภูมิ 400, 450, 500, 550 และ 600 °C พบว่า ตั้งแต่อุณหภูมิ 400-600 °C ให้ลักษณะฟิล์ม

บางที่มีสีเหลืองของ $BiVO_4$ คล้ายๆกัน แต่จะมีความเข้มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นเมื่อพิจารณาเฉพาะสมบัติทางกายภาพภายนอกอย่างเดียว อุณหภูมิการเผาตั้งแต่ 400-600 °C ให้ผลไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.13

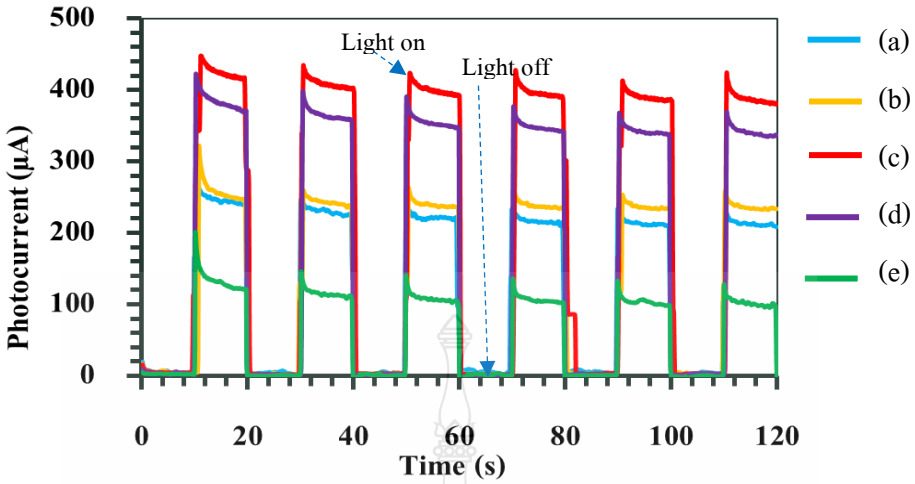


(a) (b) (c) (d) (e) (f)

ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้าที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C และ (e) 600 °C

4.1.5.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

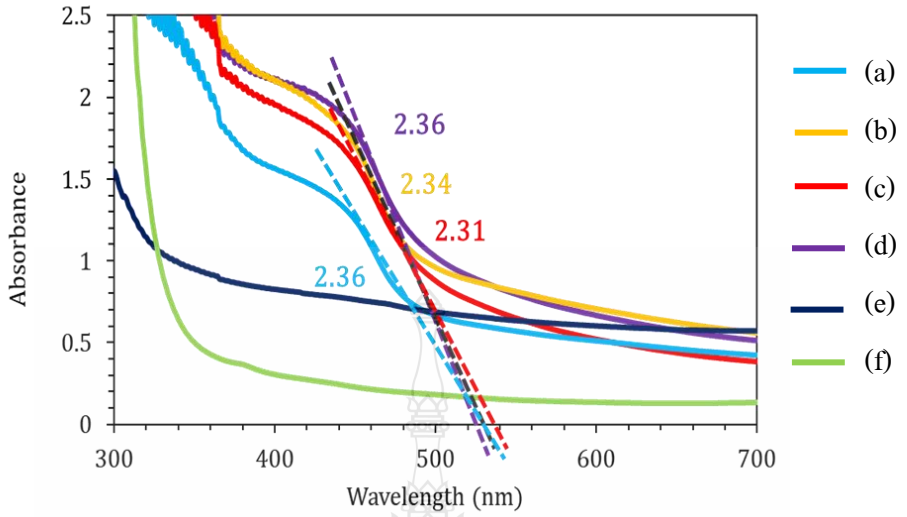
จากผลการศึกษาค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C และ 600 °C ดังภาพที่ 4.14 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาสูงขึ้นจาก 400-500 °C ค่ากระแสจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำจะสูงมากขึ้น และลดลงที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 550-600 °C แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมที่สุดในการทำให้ขั้วไฟฟ้ามีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ คือ 500 °C ซึ่งอุณหภูมิการเผาจะมีผลกับโครงสร้างผลึก และลักษณะสัณฐานวิทยา ซึ่งส่งผลต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ดังนั้นเพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้น ต้องพิจารณาคุณสมบัติดังกล่าวประกอบเพิ่มเติม ซึ่งจะได้อธิบายในหัวข้อต่อไป



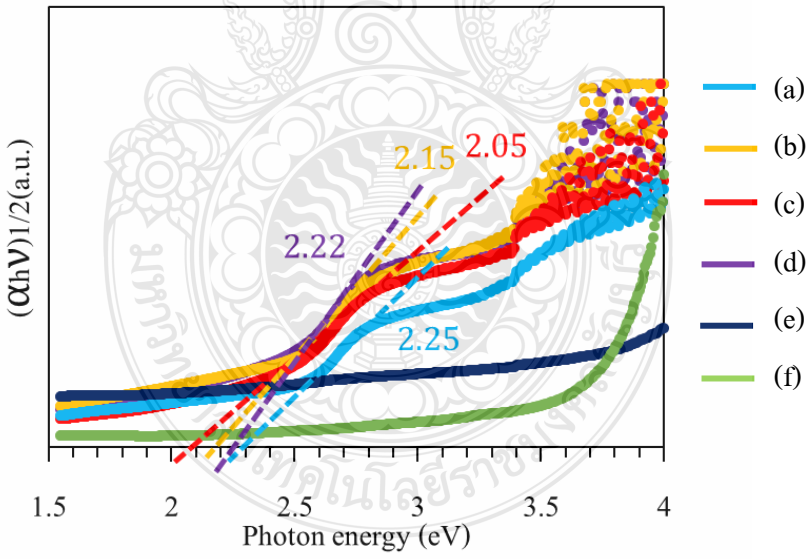
ภาพที่ 4.14 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C และ (e) 600 °C

4.1.5.3 สมบัติการดูดกลืนแสง

จากการเปรียบเทียบสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C และ 600 °C ข้างต้น เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (Energy band gap; Eg) ของขั้วไฟฟ้าจากสมการ Eg=1240/ λ จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ เริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 525 nm, 530 nm, 537 nm, 525 nm, และไม่สามารถวัดการดูดกลืนแสงได้ ตามลำดับ เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (Eg) ได้เท่ากับ 2.36 eV, 2.34 eV, 2.31 eV, 2.36 eV และไม่สามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.15 และจากภาพที่ 4.16 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลมากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากการเผาอุณหภูมิอื่นๆ โดยพิจารณาจากค่าขอบเขตของการดูดกลืนแสงที่มากกว่า และนอกจากนี้ ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C มีค่า Eg ที่แคบกว่า จึงส่งผลต่อสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำให้เกิดเป็นออกซิเจนสูงที่สุด



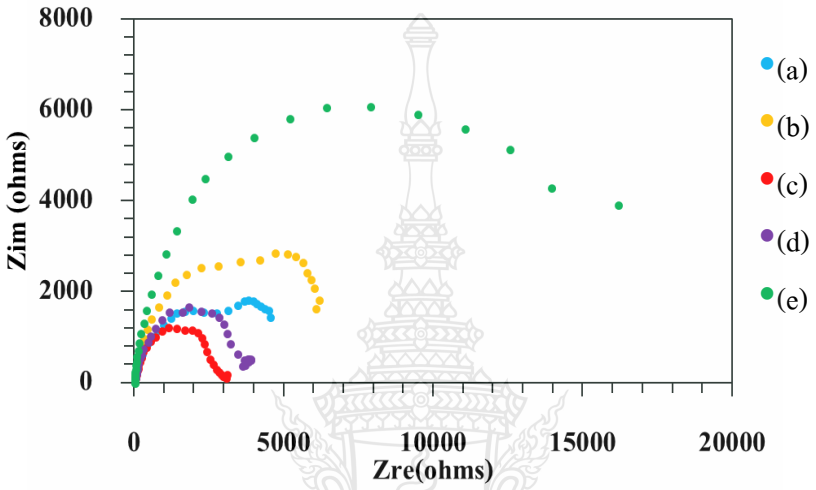
ภาพที่ 4.15 Absorption spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C (e) 600 °C และ (f) FTO



ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C (e) 600 °C และ (f) FTO

4.1.5.4 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า

จากผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ เตรียมได้จากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C และ 600 °C ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) พบว่าการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงมีค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุน้อยที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 4.17 และตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.17 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่ (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C และ (e) 600 °C

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C และ 600 °C

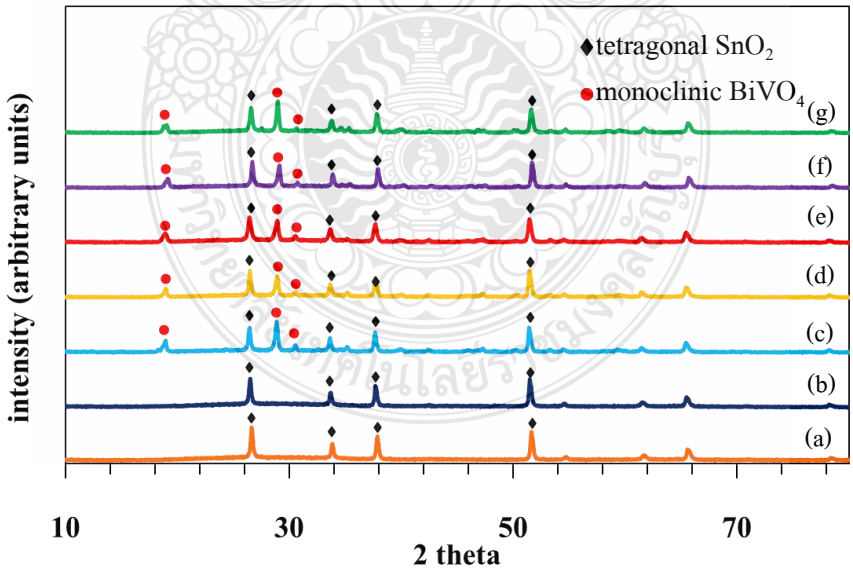
อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขั้วไฟฟ้า (°C)	ความต้านทาน; R_{ct} (ohm)
400	4,243
450	6,236
500	2,704
550	3,595
600	13,650

แสดงให้เห็นว่าการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500 °C ทำให้ได้ฟิล์มบางของ $BiVO_4$ ที่มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันใน

สารละลายน้ำได้ดีที่สุด ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกันกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ดังภาพที่ 4.14 ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คือ 500 °C

4.1.5.5 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก

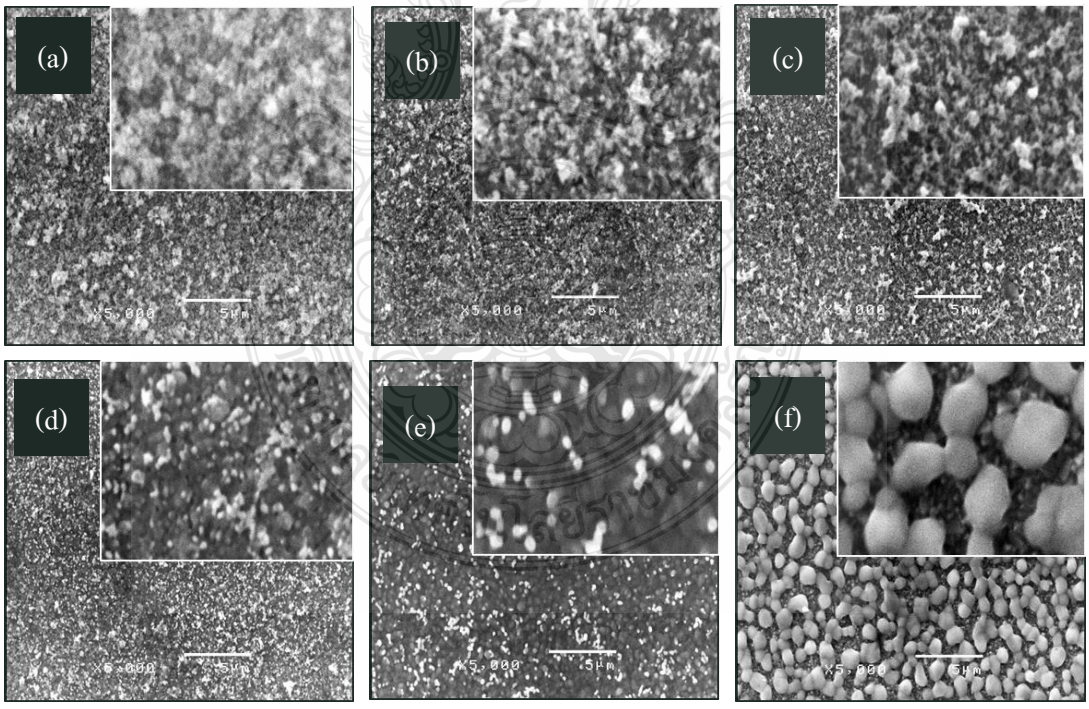
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) พบว่า กระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ใช้เป็นตัวรองรับมี SnO_2 เป็นองค์ประกอบ มีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ 2θ เท่ากับ 26.1°, 34.1°, 38.2° และ 52.0° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกของ tetragonal SnO_2 (ICSD 84576) และสามารถยืนยันการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $BiVO_4$ ที่ตรึงลงบนผิวหน้าตัวรองรับ FTO ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ monoclinic พบพีคที่ 2θ เท่ากับ 18.8°, 28.9° และ 30.6° ซึ่งตรงกับ (011), (121) และ (040) ตามลำดับ (JCPDS no 14-0688) ดังแสดงในภาพที่ 4.18 จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้ากับโครงสร้างผลึก พบว่าหลังจากการเผาขั้วไฟฟ้า ทุกอุณหภูมิ ตั้งแต่ 400 - 600°C แสดงโครงสร้างผลึกในลักษณะเป็นแบบ monoclinic ซึ่งได้ผลการศึกษาสอดคล้องกับรายงานการศึกษาที่ผ่านมา คือ $BiVO_4$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 450 – 550 °C จะทำให้ได้ monoclinic $BiVO_4$ ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่มีสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ [26, 28, 29]



ภาพที่ 4.18 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ก่อนเผา และหลังการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ (c) 400 °C (d) 450 °C (e) 500 °C (f) 550 °C และ (g) 600 °C

4.1.5.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

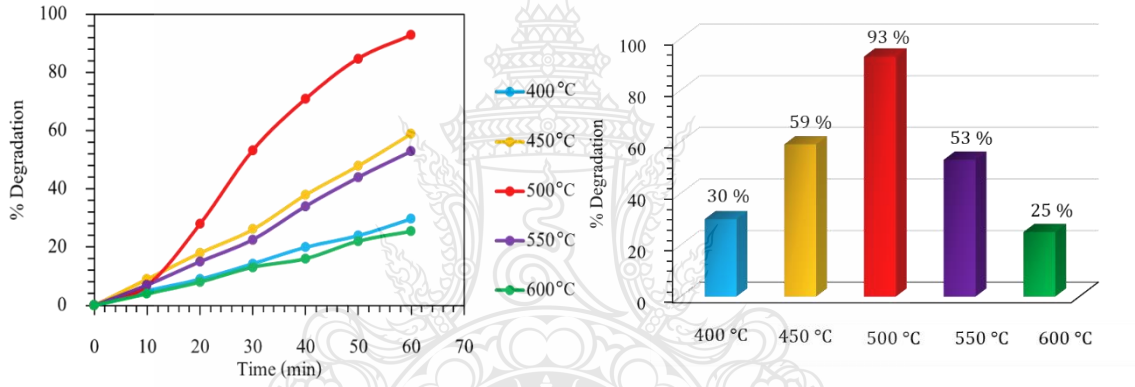
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน พบว่าลักษณะพื้นผิวก่อนเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ มีลักษณะพื้นผิวเป็นตาข่ายเชื่อมติดกัน เมื่อเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่ 400 °C และ 450 °C ลักษณะพื้นผิวตาข่ายมีความชัดเจนและหลอมรวมกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้น และลักษณะพื้นผิวเริ่มเปลี่ยนเป็นทรงกลมเมื่อเผาขั้วไฟฟ้าที่ 500 °C มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 70 -210 nm เมื่ออุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมากกว่า 500 °C ลักษณะพื้นผิวเริ่มหลอมรวมกันจนอนุภาคใหญ่ขึ้นตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 550 °C อนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 280-430 nm และที่อุณหภูมิ 600 °C อนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 860-1200 nm ดังภาพที่ 4.19 ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกันกับค่ากระแสที่เกิดขึ้น คือเมื่อลักษณะทางสัณฐานวิทยามีลักษณะที่ขรุขระ มีพื้นที่ผิวมาก มีความเป็นรูพรุนสูง และรูปทรงเหมาะสม ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ โดยการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากเทคนิค CVD คือที่อุณหภูมิ 500 °C



ภาพที่ 4.19 แสดงภาพ SEM ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ก่อนเผา และหลังจากการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ (b) 400 °C (c) 450 °C (d) 500 °C (e) 550 °C และ (f) 600 °C ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition

4.1.5.7 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์

จากการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ โดยใช้ Rhodamine B เป็นตัวแทนสารอินทรีย์เริ่มต้น โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด Rhodamine B ด้วยการศึกษาการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าอุณหภูมิการเผาขั้วไฟฟ้าที่ 500 °C สามารถกำจัด Rhodamine B ได้สูงที่สุดถึง 93 % ในระยะเวลา 60 นาที ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกันกับค่ากระแส ค่าการดูดกลืนแสง ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้น และลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แสดงการกระจายตัวได้ดีและมีความเป็นรูพรุนสูงดังแสดงในภาพที่ 4.19 จึงทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก ดังนั้นจากการศึกษาลักษณะต่างๆ ดังกล่าวส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด Rhodamine B ดังภาพที่ 4.20



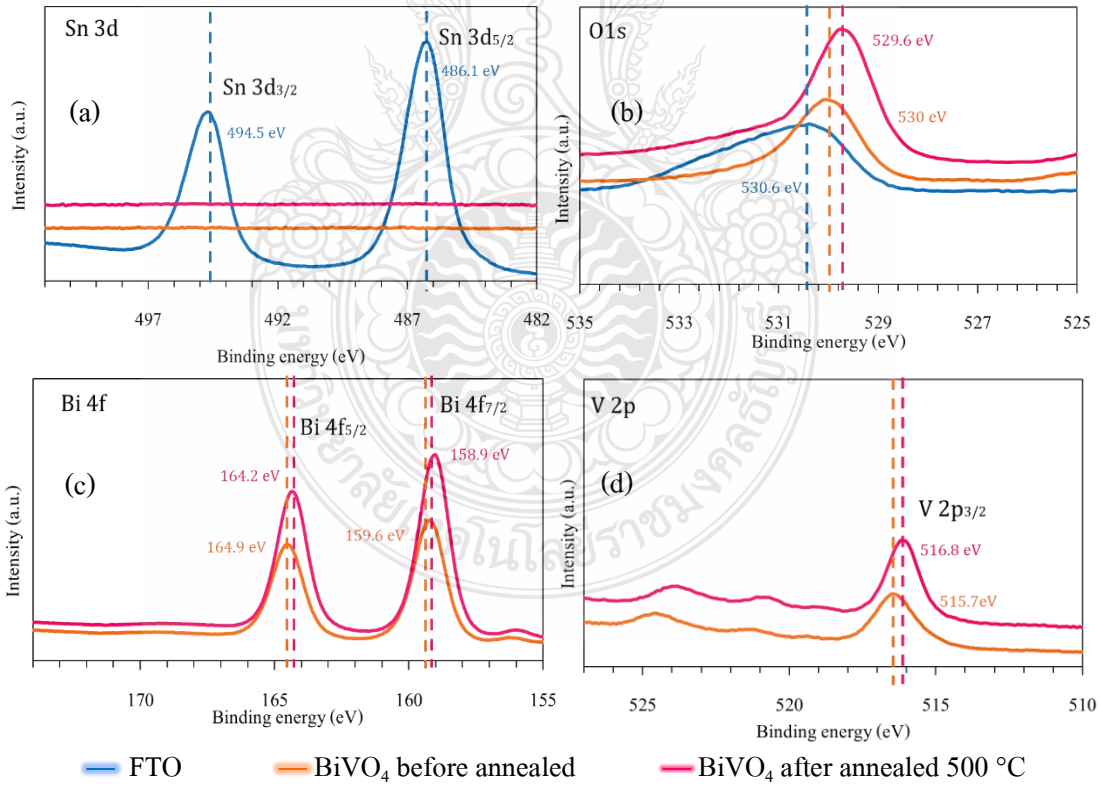
(A) **(B)**

ภาพที่ 4.20 ผลของการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อการกำจัดสารละลาย Rhodamine B (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Rhodamine B กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Rhodamine B ที่เวลา 60 นาที โดยใช้สารละลาย Na_2SO_4 เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์

4.1.5.8 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของธาตุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากการศึกษาผลอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจากผลการทดลองที่ผ่านมา คือ 500 °C ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) สามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมี และเลขออกซิเดชันของธาตุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO ก่อนและหลังการตรึงขั้วไฟฟ้าด้วย $BiVO_4$ พบว่า กระจกนำไฟฟ้า FTO ดังภาพที่ 4.21 (a) ก่อนตรึง $BiVO_4$ เกิดพีค Sn 3d ในช่วงพลังงานที่ 486.1

eV และ 494.5 eV ซึ่งตรงกับพีคมาตรฐานของ SnO_2 ที่เป็นองค์ประกอบของกระจกนำไฟฟ้า FTO เมื่อทำการตรึง $BiVO_4$ ลงบน FTO ไม่พบพีคของ SnO_2 เนื่องจากผลของการตรึงด้วย $BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO มีความหนาของชั้นสาร $BiVO_4$ มากจนไม่สามารถเห็นสัญญาณของ Sn ทำให้บดบังชั้นของ SnO_2 ที่เป็นองค์ประกอบของกระจกนำไฟฟ้า FTO จึงไม่ปรากฏพีคของ Sn 3d และเกิดพีคของ O 1s ในช่วงพลังงานที่ 529.6 – 530.6 eV ซึ่งตรงกับพีคออกซิเจนของที่อยู่ในโครงสร้างผลึก สามารถยืนยันได้ว่าออกซิเจนที่พบเป็นออกซิเจนใน $BiVO_4$ ได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในภาพที่ 4.21 (b) ซึ่งพบว่าเกิดพีคของ Bi 4f ก่อนเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ในช่วงพลังงานที่ 159.6 eV และ 164.9 eV หลังเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ 500 °C ในช่วงพลังงานที่ 158.9 eV และ 164.2 eV ดังแสดงในภาพที่ 4.21 (c) ซึ่งตรงกับพีคของ $BiVO_4$ มีเลขออกซิเดชันเป็น Bi^{3+} และเกิดพีคของ V 2p ก่อนเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ในช่วงพลังงานที่ 515.7 eV หลังเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ 500 °C ในช่วงพลังงานที่ 516.8 eV ดังแสดงในภาพที่ 4.21 (d) ซึ่งตรงกับพีคของ $BiVO_4$ ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น V^{5+} ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ มีองค์ประกอบทางเคมี และมีเลขออกซิเดชัน ตรงกับ $BiVO_4$ บนขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$



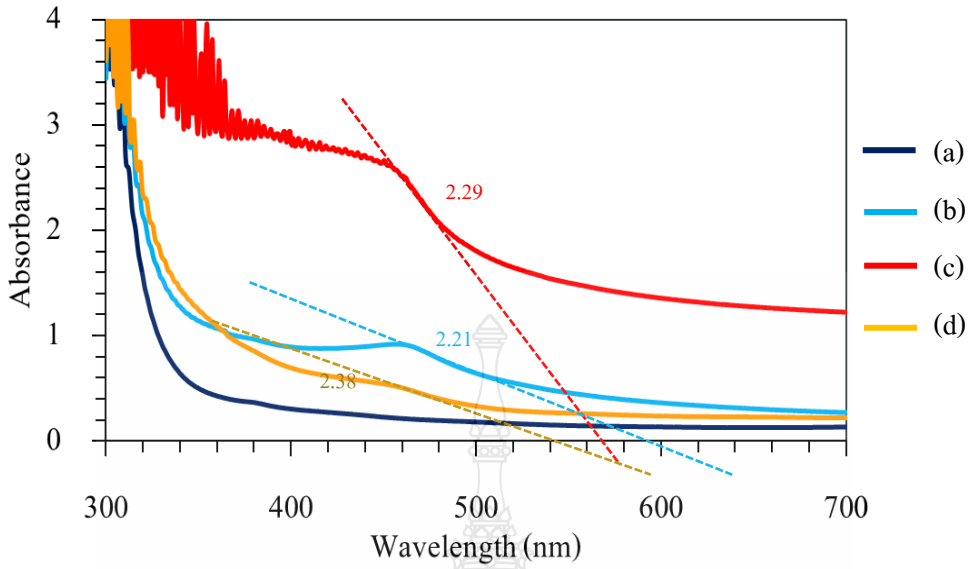
ภาพที่ 4.21 XPS spectra ของ (a) Sn 3d (b) O 1s (c) Bi 4f และ (d) V 2p บนขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition

4.1.6 ผลการศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$

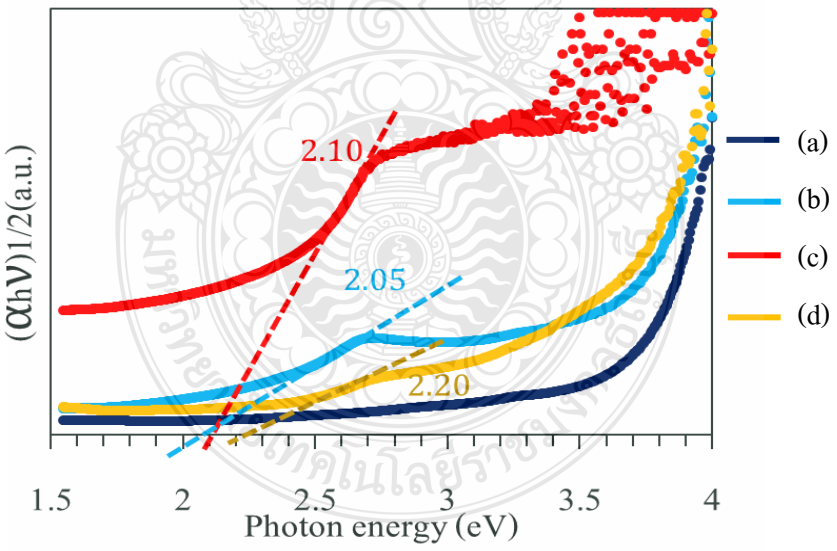
หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่พัฒนาขึ้นสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ได้นำมาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry deposition หรือ Fix potential deposition (FPD) [27] และ Spin coating [26] ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป โดยทำการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า ดังต่อไปนี้ คือ สมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยา ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

4.1.6.1 สมบัติการดูดกลืนแสง

จากการเปรียบเทียบสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จาก 3 เทคนิคดังกล่าวข้างต้น เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) ของขั้วไฟฟ้าจากสมการ $E_g=1240/\lambda$ จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) เริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561 nm เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (E_g) ได้เท่ากับ 2.21 eV ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค Fix potential deposition (FPD) เริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 541 nm เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (E_g) ได้เท่ากับ 2.29 eV และขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค spin coating เริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 521 nm เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (E_g) ได้เท่ากับ 2.38 eV ดังแสดงในภาพที่ 4.22 และ 4.23



ภาพที่ 4.22 Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating

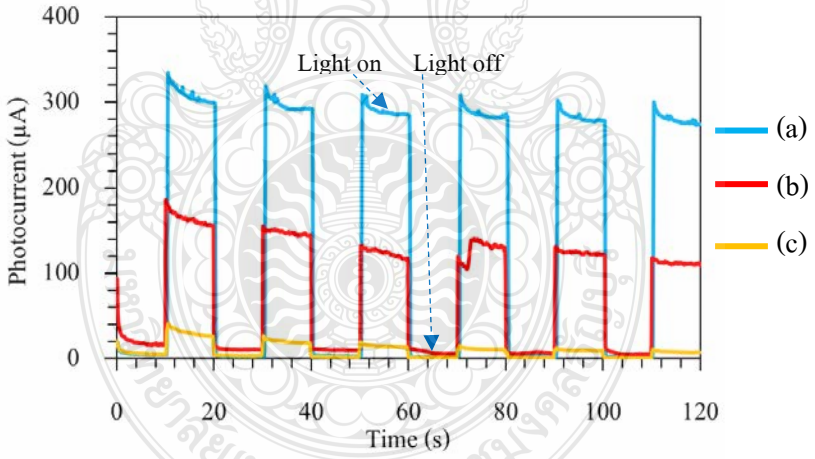


ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าพลังงานแถบของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating

จากภาพที่ 4.23 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาโดยใช้เทคนิค CVD มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้มากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค FPD และ spin coating โดยพิจารณาจากค่าขอบเขตของการดูดกลืนแสงที่มากกว่า และนอกจากนี้ ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค CVD มีค่า E_g ที่แคบกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค FPD และ spin coating ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

4.1.6.2 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

จากการศึกษาการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ โดยพิจารณาจากค่ากระแสที่เกิดขึ้น เมื่อเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากทั้ง 3 เทคนิค พบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ สูงกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากเทคนิค FPD และ spin coating ดังแสดงในภาพที่ 4.24 ภายใต้สภาวะการเร่งด้วยแสงและค่าศักย์ไฟฟ้าเดียวกันที่ 1.0 V vs. Ag/AgCl



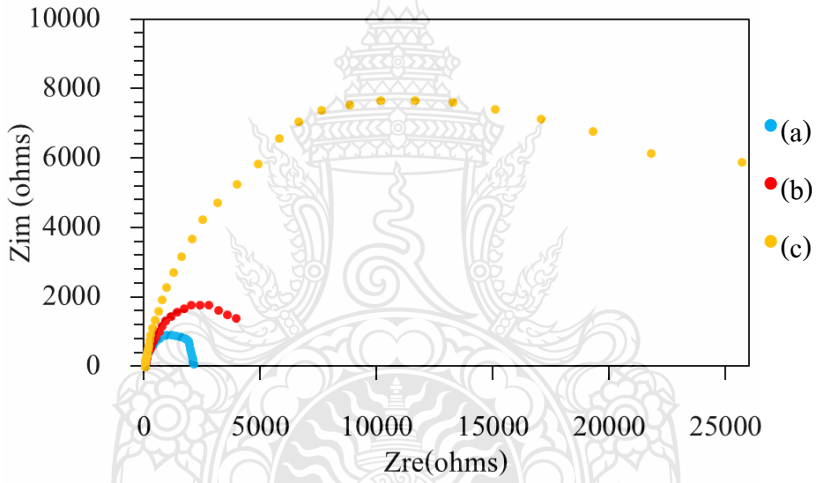
ภาพที่ 4.24 แสดง Amperograms ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating

จากผลการทดลองดังกล่าวให้ผลที่สอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสงดังภาพที่ 4.22 เป็นการยืนยันคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ว่า การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยวิธี CVD ทำให้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ดี ส่งผลให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน(e) กับ ช่องว่าง (h^+) ได้ดีที่ชั้น

ของสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ทำให้เกิด h^+ ได้มากซึ่งจะทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิเดชันสารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มากนั่นเอง

4.1.6.3 ผลการศึกษาค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้า

จากการศึกษาเปรียบเทียบค่าความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_2$ ที่เตรียมได้การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ทั้งสามเทคนิค พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD มีค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนน้อยที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 4.25 และตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้ดีที่สุด จากการทดลองนี้ให้ผลสอดคล้องกันกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ดังภาพที่ 4.24



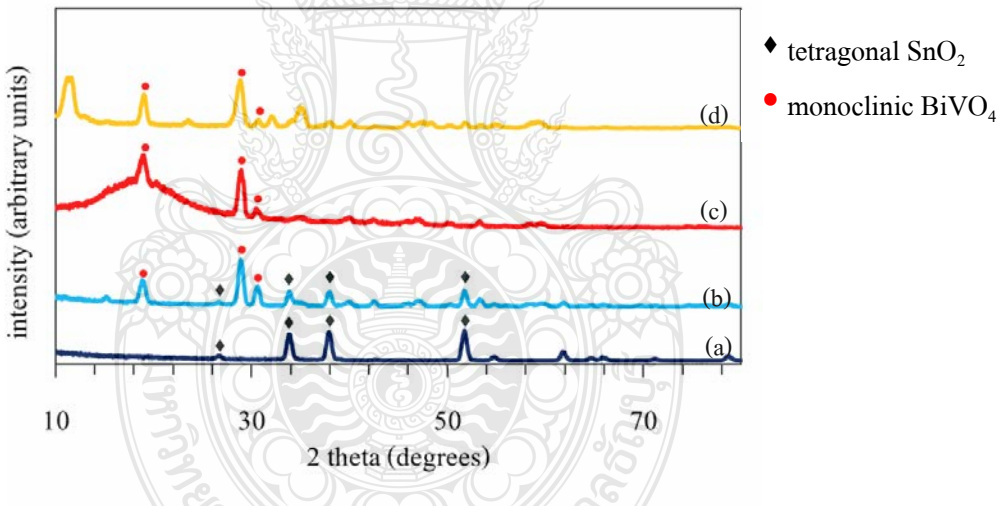
ภาพที่ 4.25 กราฟ Nyquist plots ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, FPD และ Spin coating

เทคนิคในการเตรียม $BiVO_4$	**ความต้านทาน; Rct (ohm)**
CVD	2,033
FPD	3,589
Spin coating	18,660

4.1.6.4 โครงสร้างผลึก

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, FPD และ spin coating พบว่า กระจกนำไฟฟ้า FTO (ภาพที่ 4.26 (a)) ที่มี SnO_2 เป็นองค์ประกอบ มีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2θ เท่ากับ 26.1°, 34.1°, 38.2° และ 52.0° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกของ tetragonal SnO_2 (ICSD 84576) และการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $BiVO_4$ คงผลึกในลักษณะ monoclinic พบที่ 2θ เท่ากับ 18.8°, 28.9° และ 30.6° ตรงกับ (011), (121) และ (040) ตามลำดับ (JCPDS no 14-0688) ดังภาพที่ 4.26 (b-d) พบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ทั้งสามเทคนิคเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วสามารถเตรียม monoclinic $BiVO_4$ บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO ได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เทคนิคเตรียมแบบ CVD (ภาพที่ 4.26 (b)) แสดงความคมชัดของ XRD peak มากที่สุด ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของน้ำ ดังผลการทดลองที่มีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำของการทดลองที่ผ่านมา

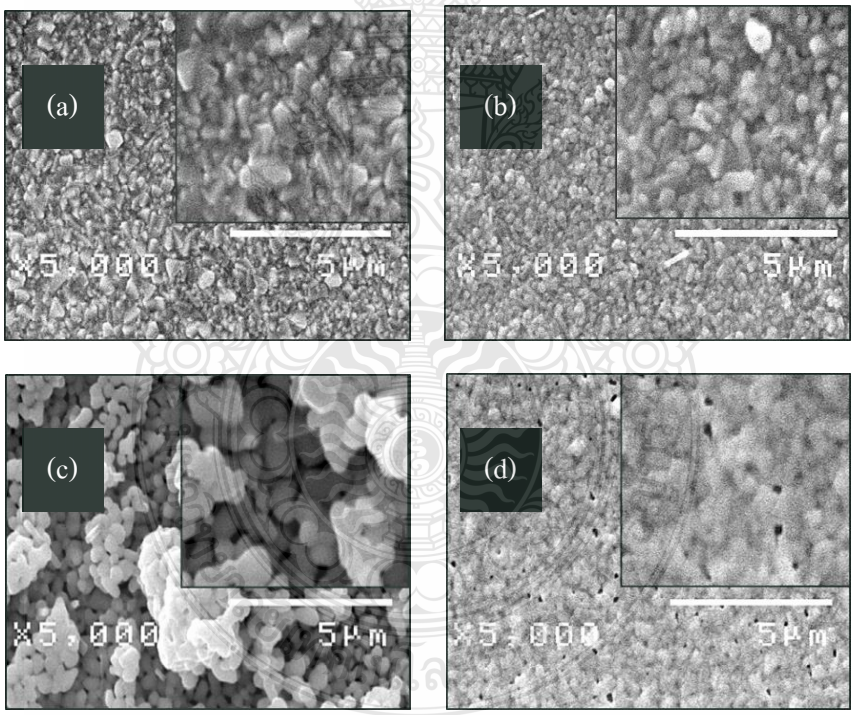


ภาพที่ 4.26 XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating

4.1.6.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากทั้ง 3 เทคนิค พบว่าลักษณะพื้นที่ผิวของกระจกนำไฟฟ้า FTO มีลักษณะพื้นผิวเป็นเหลี่ยมเชื่อม

ติดกัน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 390 nm เมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry deposition พบว่าพื้นผิวมีลักษณะรูปร่างเป็นอนุภาคทรงกลมเชื่อมติดกัน มีความขรุขระและความเป็นรูพรุน สูง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 260 nm เมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ โดยใช้เทคนิค Amperometry deposition พบว่าพื้นผิวมีลักษณะรูปร่างเป็นอนุภาคทรงกลม และจับกลุ่มเป็นก้อน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 390 nm และลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating มีพื้นผิวลักษณะเรียบคล้ายทรงกลมเชื่อมติดกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.27 จากผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ $BiVO_4$ ที่เตรียมได้ทั้งสามเทคนิคสามารถอธิบายความเชื่อมโยงกับผลการทดลองที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าลักษณะของ$BiVO_4$ ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค CVD มีลักษณะอนุภาคจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นเต็มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าและมีขนาดอนุภาคที่เล็กทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสารละลายมาก ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ มีสมบัติที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ



ภาพที่ 4.27 ภาพ SEM ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากเทคนิค spin coating

4.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำและการผลิตออกซิเจน

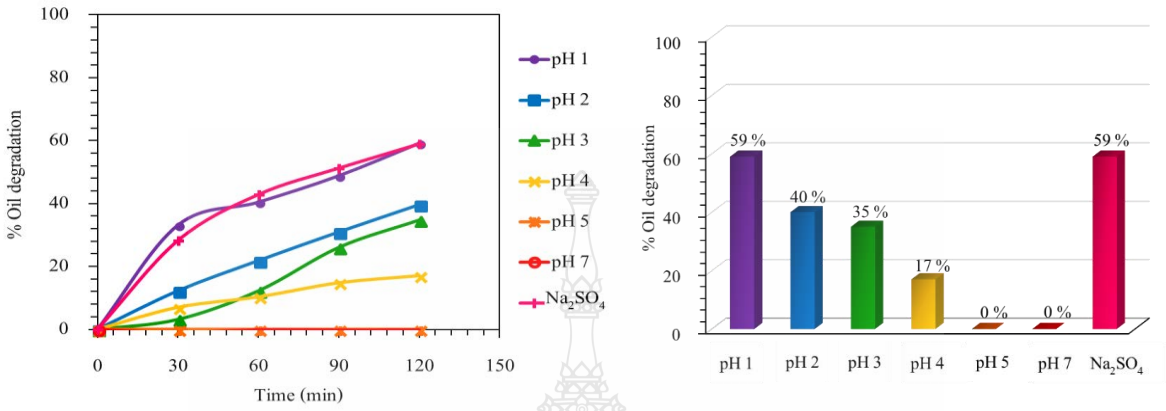
4.2.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดอิมัลชันน้ำมันในน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ได้ทำการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ค่าศักย์ไฟฟ้า ชนิดของขั้วไฟฟ้าแคโทด ความเข้มแสง และขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพดีที่สุด โดยใช้น้ำมันหล่อเย็น (Cutting oil) ที่ความเข้มข้น 0.0025 % v/v ละลายในน้ำกลั่น ปริมาตร 50 mL ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของน้ำเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

4.2.1.1 ผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์

จากการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ คือ Cutting oil ได้ทำการศึกษาที่ค่า pH 1, 2, 3, 4, 5 (pH เริ่มต้น) และ 7 โดยปรับ pH ด้วยกรด H_2SO_4 ทำการศึกษาที่สภาวะค่าศักย์ไฟฟ้า 4 V ความเข้มแสง 0.93 W/C^2 และใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ดังนี้ ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) และขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) จากผลการทดลองพบว่า ในระยะเวลา 120 นาที ประสิทธิภาพในการกำจัด Cutting oil ลดลงเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.28 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการกำจัด Cutting oil สามารถถูกกำจัดได้สูงที่สภาวะเป็นกรด แต่อย่างไรก็ตามเพื่อไม่ให้เสียเวลาในการปรับค่า pH และทำลายระบบสิ่งแวดล้อมเมื่อปล่อยลงสู่ธรรมชาติ จึงทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยใช้การเติม 0.1 M Na_2SO_4 ที่ค่า pH 5 (pH เริ่มต้น) ที่นิยมใช้เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ แทนการปรับค่า pH พบว่าในระยะเวลา 120 นาที ประสิทธิภาพการกำจัด Cutting oil เท่ากันกับการปรับค่า pH 1 จึงทำการเลือกสภาวะที่เหมาะสม โดยใช้การเติม 0.1 M Na_2SO_4 แทนการปรับค่า pH จากผลการศึกษาสามารถยืนยันผลของสารละลายอิเล็กโตรไลต์มีความสำคัญต่อกระบวนการกำจัดสารละลายน้ำมันด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเป็นอย่างมาก โดยมีหลักการพิจารณาการเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์เกี่ยวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้สองประเด็น คือ 1. เพิ่มโดยการปรับสภาวะให้เป็นกรดซึ่งตามหลักการในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเคมีไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีเมื่อปรับสภาวะให้เป็นกรด 2. เพิ่มค่าการนำไฟฟ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยการเติมเกลือที่แตกตัวได้ดี เพื่อลดความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทด ซึ่งส่งผลให้เกิดการส่งผ่านประจุระหว่างขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น ดังนั้น จึงมีทางเลือกสำหรับการพิจารณาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ว่า ควรให้เป็นสภาวกรด หรือ เพิ่มการนำไฟฟ้าด้วยการเติมเกลือ โดย

วิธีการที่แนะนำควรเป็นเกลือมากกว่ากว่าเพราะส่งผลต่อสภาวะแวดล้อมน้อยกว่าการปรับค่าความเป็นกรดมากๆให้กับสารละลาย

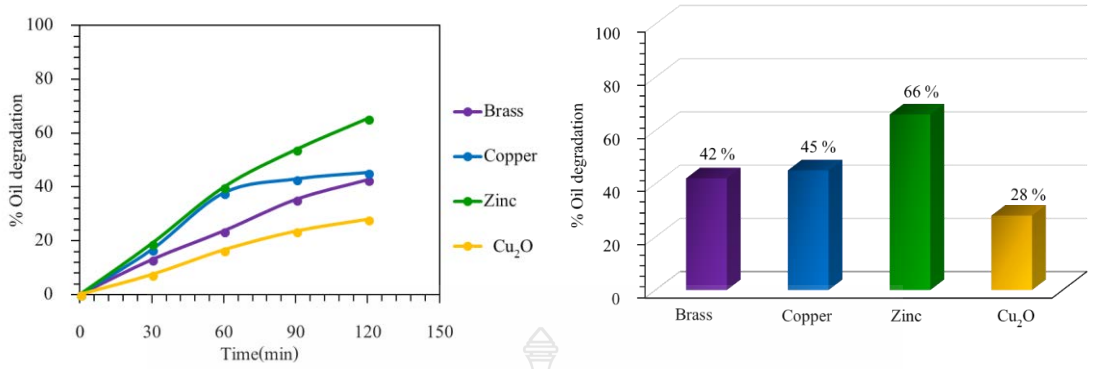


(A) **(B)**

ภาพที่ 4.28 ผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 120 นาที

4.2.1.2 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าแคโทด

ผลจากการศึกษาการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด Cutting oil ได้ทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทด ได้แก่ ทองเหลือง (Brass) ทองแดง (Copper) สังกะสี (Zinc) และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu_2O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD ภายใต้สภาวะค่าศักย์ไฟฟ้า 4 V ความเข้มแสง 0.93 W/C^2 จากการทดลองพบว่าการใช้สังกะสี เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 66 เปอร์เซ็นต์ ในระยะเวลา 120 นาที ดังภาพที่ 4.29 แสดงให้เห็นถึงการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ และสังกะสี ที่ช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด Cutting oil ได้ดีที่สุด

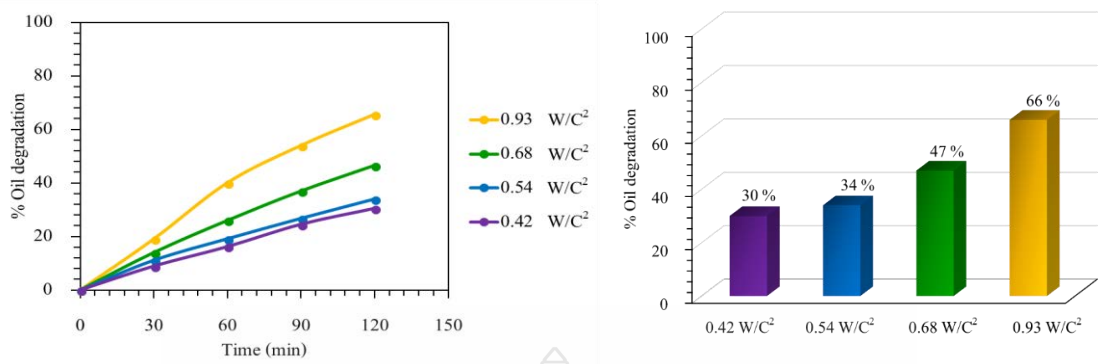


(A) **(B)**

ภาพที่ 4.29 ผลของขั้วไฟฟ้าแคโทดต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 120 นาที โดยใช้ สาระลาย Na_2SO_4 เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์

4.2.1.3 ผลของความเข้มแสง

จากผลการศึกษาความเข้มแสงสำหรับการกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ จากการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ และสังกะสี ได้ทำการศึกษาความเข้มแสงที่ 0.42 W/C^2, 0.54 W/C^2, 0.68 W/C^2และ0.93 W/C^2 จากการทดลองพบว่า ความเข้มแสงที่ 0.42 W/C^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 30 เปอร์เซ็นต์ ความเข้มแสงที่ 0.54 W/C^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 34 เปอร์เซ็นต์ ความเข้มแสงที่ 0.68 W/C^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 47 เปอร์เซ็นต์ และความเข้มแสงที่ 0.93 W/C^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 66 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพ 4.30 แสดงให้เห็นว่าค่าความเข้มแสงแปรผันตรงกับเปอร์เซ็นต์ในการกำจัด Cutting oil เมื่อเพิ่มค่าความเข้มแสง เปอร์เซ็นต์การกำจัด Cutting oil จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามความเข้มแสงที่เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า

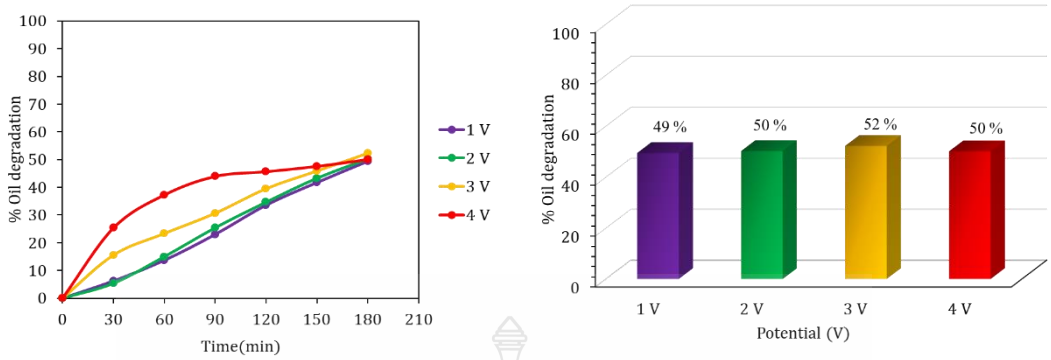


(A) **(B)**

ภาพที่ 4.30 ผลของความเข้มแสงต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 120 นาที

4.2.1.4 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า

จากการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สำหรับกำจัด Cutting oil ได้ทำการศึกษาที่ศักย์ไฟฟ้า 1 V, 2 V, 3 V และ 4 V โดยเปลี่ยนตำแหน่งการฉายไฟจากภายนอกเป็นจุ่มลงในสารละลายโดยตรง และเปลี่ยนไปใช้เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC) เพื่อใช้ในการขยายขนาดของระบบต่อไป โดยจะใช้ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) หรือขั้วไฟฟ้าแอโนด และสังกะสี เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) หรือขั้วไฟฟ้าแคโทด ในปริมาตร Cutting oil 5 L ที่สำคัญของการเปลี่ยนระบบขั้วไฟฟ้าคือเพื่อให้สามารถประยุกต์ใช้กับการขยายขนาดสเกลในอนาคต ซึ่งได้ทำการศึกษายืนยันเปรียบเทียบประสิทธิภาพการให้ศักย์ไฟฟ้า พบว่าภายในระยะเวลา 180 นาที เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากขึ้น จะเป็นการเร่งการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ดีขึ้น ส่งผลให้แนวโน้มของการกำจัดเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าที่มากเกินไป จะมีผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าซึ่งจะเห็นแนวโน้มการกำจัดที่เริ่มลดลง และคงที่ในช่วงศักย์ที่ 4 V ดังนั้นเพื่อรักษาคุณภาพของขั้วไฟฟ้าให้สามารถใช้งานได้นานยิ่งขึ้นจึงเลือกใช้สภาวะค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 1 V ดังแสดงในภาพที่ 4.31

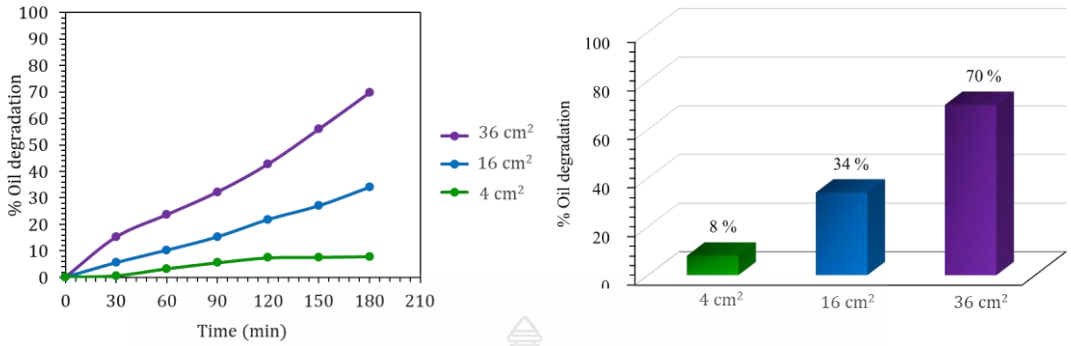


(A) (B)

ภาพที่ 4.31 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที

4.2.1.5 ผลของขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสำหรับการกำจัด Cutting oil ที่ความเข้มข้น 0.0025 % v/v ได้ทำการศึกษาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ 4 cm^2, 16 cm^2 และ 36 cm^2 ที่ปริมาตรของสารละลาย Cutting oil 450 ml โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าเดียวกันที่ 4 V และใช้ความเข้มแสงที่ 0.93 W/C^2 จากผลการทดลองพบว่า ในระยะเวลา 180 นาที ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 cm^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 8 เปอร์เซ็นต์ ขั้วไฟฟ้าขนาด 16 cm^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 34 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มขนาดขั้วไฟฟ้าเป็น 36 cm^2 สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 70 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพ 4.32 แสดงให้เห็นว่าขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าแปรผันตรงกับประสิทธิภาพการกำจัด Cutting oil เมื่อเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวมากขึ้น เปอร์เซ็นต์การกำจัดจะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน และจากตารางที่ 4.6 แสดงประสิทธิภาพการกำจัด Cutting oil ต่อพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยพบว่าอัตราการกำจัด Cutting oil ต่อพื้นที่ผิวใกล้เคียงกันคือที่ 0.2 mg/cm^2 ซึ่งสามารถใช้ค่าอัตราการกำจัดดังกล่าวไปออกแบบขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าให้เหมาะสมกับปริมาณของ Cutting oil ในระบบที่แตกต่างกันได้เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นการยืนยันได้ถึงความสามารถในการขยายขนาดสเกลโดยการเพิ่มขนาดของขั้วไฟฟ้า หรือ เพิ่มจำนวนขั้วไฟฟ้าเพื่อให้มีขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้ามากพอต่ออัตราการกำจัด Cutting oil ที่มาจากแหล่งน้ำต่างๆได้ต่อไป



(A) **(B)**

ภาพที่ 4.32 ผลของพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าแอโนดต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที

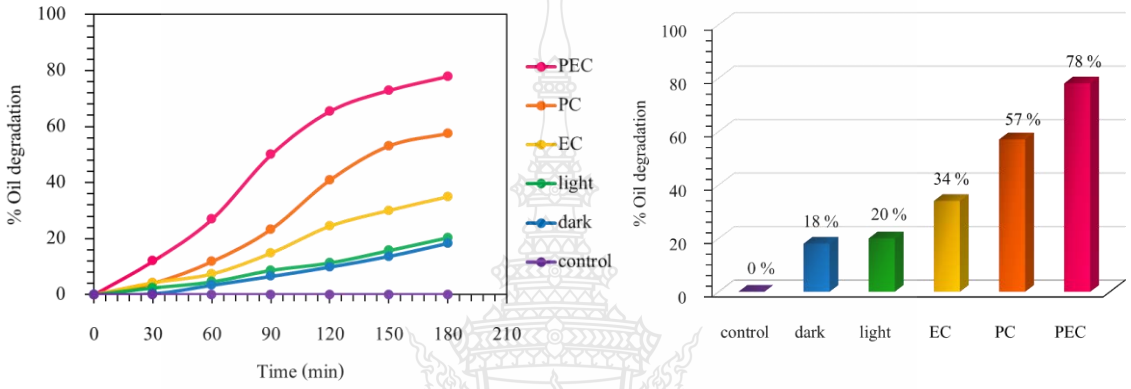
ตารางที่ 4.6 แสดงอัตราการกำจัดสารละลาย Cutting oil ต่อพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$

ขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (cm^2)	ปริมาตร (450 ml)	เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที	อัตราการกำจัดต่อพื้นที่ผิว (mg/cm^2)
4	450	8	0.222
16	450	34	0.236
36	450	70	0.216

4.2.2 ผลการเปรียบเทียบกลไกการกำจัด Cutting oil

จากผลการศึกษากลไกสำหรับการกำจัด Cutting oil ได้ทำการศึกษาทั้งหมด 5 กลไก ได้แก่ 1) Photoelectrocatalysis (PEC) กลไกนี้ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้สังกะสี (Zinc) เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ที่ความเข้มแสง 0.93 W/C^2 และใช้ค่าศักย์ไฟฟ้า 4 V 2) Photocatalysis (PC) กลไกนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกันกับการศึกษากลไก PEC ภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ที่ความเข้มแสง 0.93 W/C^2 เพียงอย่างเดียว 3) Electrocatalysis (EC) กลไกนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกันกับการศึกษากลไก PEC และ PC แต่จะใช้การเร่งปฏิกิริยาด้วยศักย์ไฟฟ้า 4 V เพียงอย่างเดียว 4) Light กลไกนี้ทำการให้แสง ที่ความเข้มแสง 0.93 W/C^2 เพียงอย่างเดียว โดยไม่ใช้ขั้วไฟฟ้า และ 5) Dark กลไกนี้ไม่ใช้ทั้งขั้วไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ โดยมีตัวแปรควบคุมเป็น Cutting oil ที่ไม่มีการเติม Na_2SO_4 จากผลการทดลองพบว่า

ภายในระยะเวลา 180 นาที กลไก PEC สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 78 เปอร์เซ็นต์ กลไก PC สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 57 เปอร์เซ็นต์ กลไก EC สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 34 เปอร์เซ็นต์ กลไก Light สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 20 เปอร์เซ็นต์ และกลไก Dark สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 18 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4.33 แสดงให้เห็นว่ากลไก PEC มีประสิทธิภาพในการกำจัด Cutting oil ได้ดีที่สุด เนื่องจากการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงวิสิเบิลและให้ค่าศักย์ไฟฟ้า จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้งานเพื่อกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

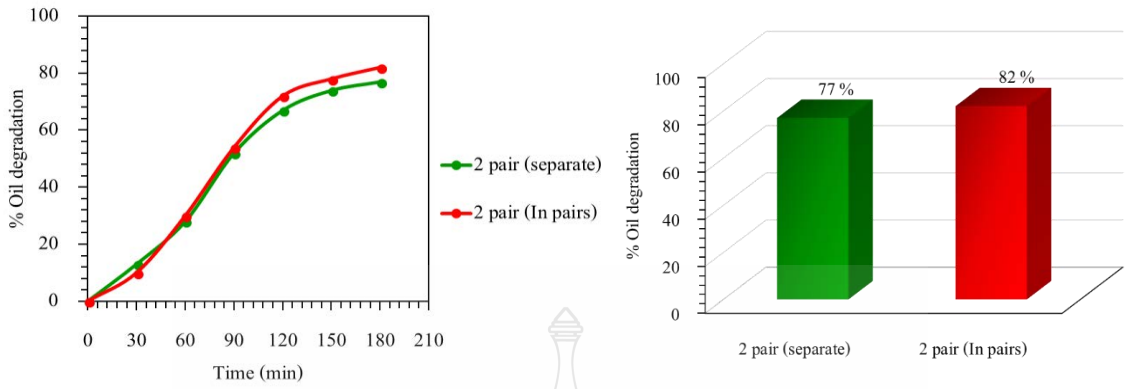


(A) **(B)**

ภาพที่ 4.33 กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยากับการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที

4.2.3 ผลการศึกษาการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าแอโนด และแคโทดได้ทำการศึกษาใน 2 ลักษณะ คือ การวางแยกระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด ($FTO/BiVO_4$) กับขั้วไฟฟ้าแคโทด (Zinc) (Separate) และการวางสลับระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด ($FTO/BiVO_4$) กับขั้วไฟฟ้าแคโทด (Zinc) (Pairs) ดังภาพที่ 4.34 จากผลการทดลองพบว่า การวางแยกระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด ($FTO/BiVO_4$) กับขั้วไฟฟ้าแคโทด (Zinc) สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 77 เปอร์เซ็นต์ และการวางสลับกันระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด ($FTO/BiVO_4$) กับขั้วไฟฟ้าแคโทด (Zinc) สามารถกำจัด Cutting oil ได้ 82 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าการวางตำแหน่งของทั้ง 2 ลักษณะดังกล่าว ให้ประสิทธิภาพไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน

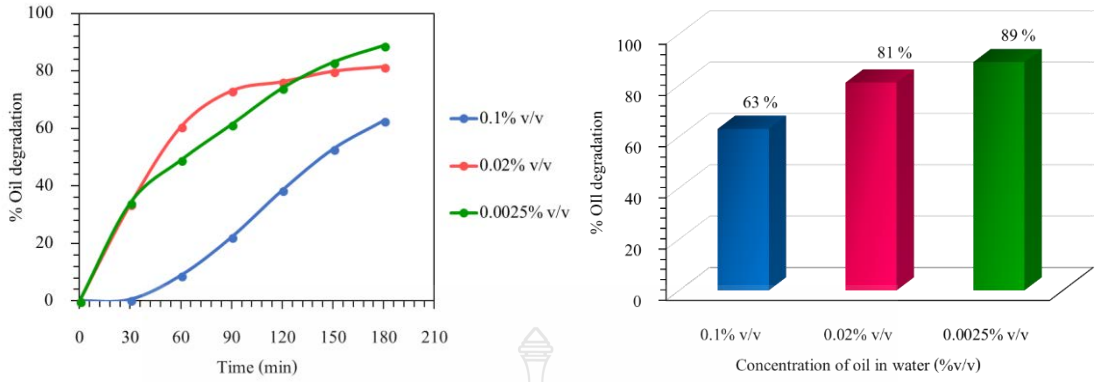


(A) **(B)**

ภาพที่ 4.34 ผลการศึกษาการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้ากับการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที

4.2.4 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cutting oil

จากผลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cutting oil ที่ความเข้มข้น 0.0025 % v/v, 0.02 % v/v (ความเข้มข้นที่ใช้งานจริง) และ 0.1 % v/v ในสภาวะที่เปลี่ยนการฉายแสงภายในสารละลาย แทนการฉายแสงภายนอก ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 4 V จากการทดลองพบว่า ภายในระยะเวลา 180 นาที ที่ความเข้มข้น Cutting oil 0.0025 % v/v สามารถกำจัดได้ 89 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น Cutting oil 0.02 % v/v สามารถกำจัดได้ 81 เปอร์เซ็นต์ และที่ความเข้มข้น Cutting oil 0.1 % v/v สามารถกำจัดได้ 63 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4.35 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัด Cutting oil จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของของเสีย Cutting oil เพิ่มขึ้น ตามลำดับ

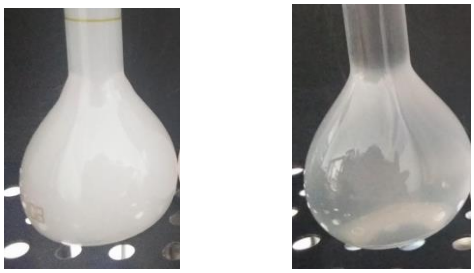


(A) **(B)**

ภาพที่ 4.35 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cutting oil ต่อการกำจัดสารละลาย Cutting oil (A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที

4.2.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

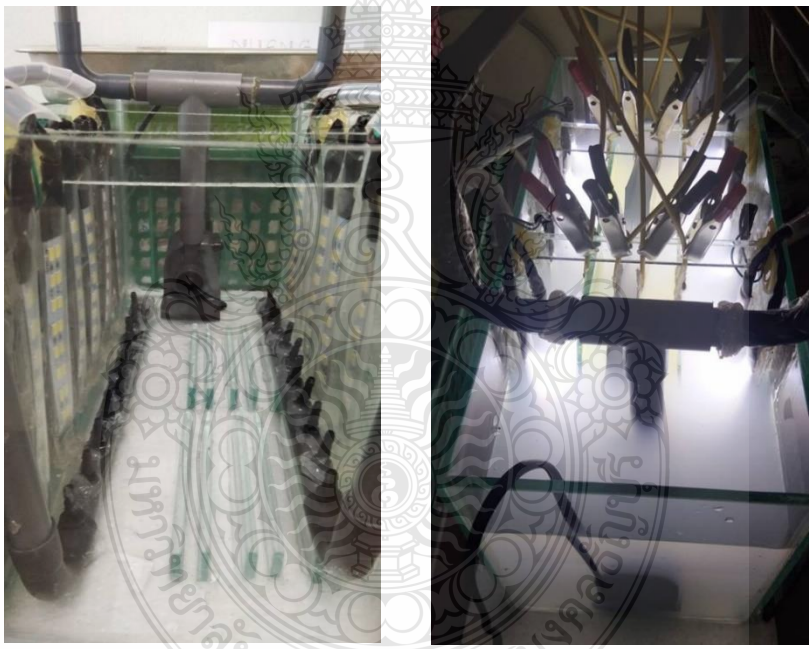
เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารอินทรีย์บางส่วนใน Cutting oil ถูกกำจัดหลังจากใช้ระยะเวลา 180 นาที จึงได้ทำการศึกษาขนาดอนุภาคของ oil ก่อนและหลังถูกกำจัด ด้วยเทคนิค Dynamic light scattering (DLS) แต่เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ขนาดอนุภาคได้จำกัด จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของ Cutting oil เริ่มต้นที่ 0.1 % v/v จากการทดลองพบว่าก่อนการกำจัด Cutting oil ขนาดอนุภาคที่ได้เท่ากับ 191.8 nm และหลังจากการกำจัด Cutting oil ในระยะเวลา 180 นาที คาดว่าขนาดอนุภาคของ oil จะลดลง จึงไม่สามารถตรวจวัดได้ แสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์บางส่วนใน Cutting oil ถูกทำให้เกิดการแตกตัว และมีอนุภาคเล็กลงส่งผลให้เกิดการกำจัดจัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ หลังจาก 180 นาที แสดงดังภาพที่ 4.36



(A) (B)

ภาพที่ 4.36 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคสารละลาย Cutting oil (A) ก่อน และ (B) หลังการกำจัดในระยะเวลา 180 นาที

4.3 ผลการศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ



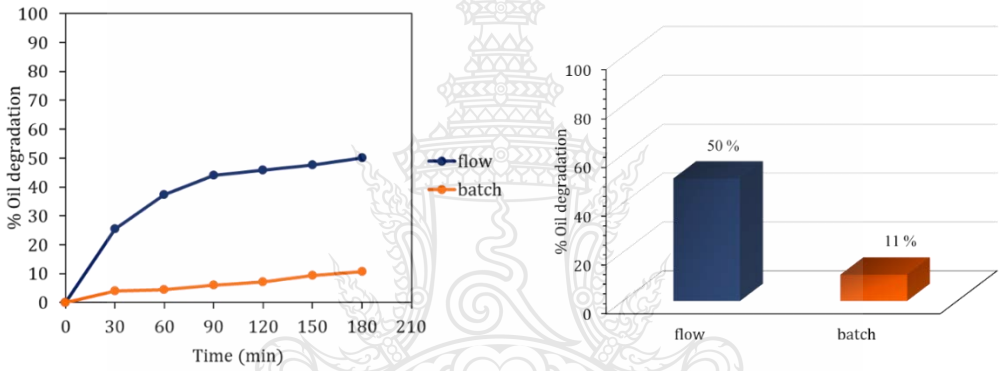
ภาพที่ 4.37 เซลล์ต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันไขมันในน้ำ

จากภาพที่ 4.37 ออกแบบเซลล์ต้นแบบในปริมาตร 5 L จัดวางตำแหน่งของแสงในน้ำในลักษณะหันเข้าหาขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ทำงานร่วมกันกับขั้วไฟฟ้าแคโทดคือ สังกะสี และใช้ปั๊มในการไหลผ่านอย่างต่อเนื่องของน้ำในลักษณะปล่อยน้ำขึ้นให้สารละลายได้สัมผัสกับผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ โดยตรง โดยจะใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ 4 ขั้ว ขั้วไฟฟ้าสังกะสี 4 ขั้ว ในสารละลาย 0.1 M Na_2SO_4

และให้ศักย์ไฟฟ้า 1 V ตลอดระยะเวลาการบำบัด จากการออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เพื่อใช้เป็นชุดต้นแบบสำหรับกำจัดอิมัลชันไขมันในน้ำสังเคราะห์(Cutting oil) จะศึกษาตัวแปรต่างๆ ดังต่อไปนี้

4.3.1 ลักษณะการนำสารตัวอย่างเข้าสู่เซลล์

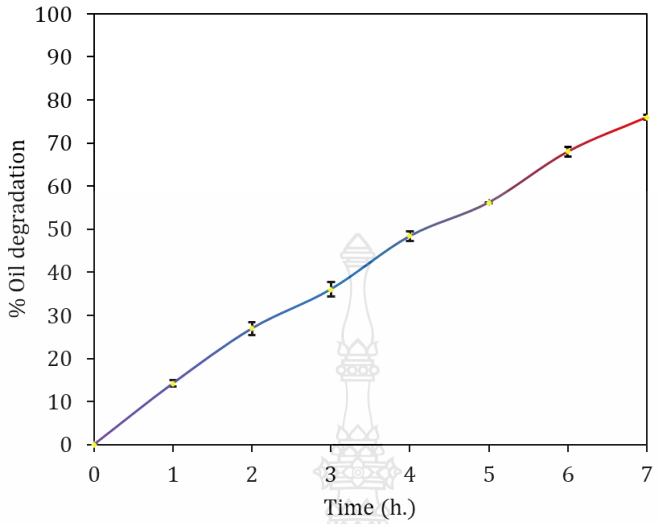
จากการศึกษาการนำสารตัวอย่าง (Cutting oil) เข้าสู่เซลล์ต้นแบบ ศึกษา 2 ลักษณะ คือ แบบ flow และแบบ batch ดังแสดงในภาพที่ 4.38 พบว่าลักษณะการนำสารเข้าสู่เซลล์ที่เหมาะสม คือระบบไหลผ่านอย่างต่อเนื่องของ (flow) สารละลาย สามารถกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำได้ 50 % แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ สามารถสัมผัสกับสารละลายได้ตลอดเวลามากกว่า การใช้ระบบแบบ batch ธรรมดา จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดได้ดี



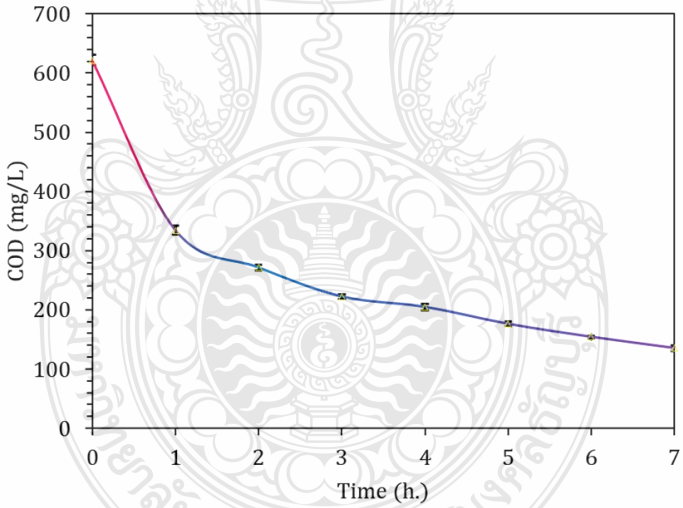
ภาพที่ 4.38 ผลการศึกษาลักษณะการนำสารตัวอย่างเข้าสู่เซลล์(A) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil กับระยะเวลาในการกำจัด (B) เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย Cutting oil ที่เวลา 180 นาที

4.3.2 อัตราการบำบัดและผลการวิเคราะห์ COD

เมื่อได้ทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่สภาวะที่ดีที่สุดแล้ว จึงได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัด cutting oil ณ สภาวะที่ดีที่สุด พบว่า สามารถกำจัด cutting oil ได้ถึง 76%ในเวลา 7 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4.39 และเพื่อยืนยันว่าการกำจัด cutting oil ซึ่งเป็นสารอินทรีย์สามารถเปลี่ยนไปเป็นก๊าซ CO_2 และ H_2O โดยไม่กลายเป็นสารอินทรีย์อื่น โดยพิจารณาจากค่า COD ซึ่งสามารถลดค่า COD ได้ถึง 78% ดังภาพที่ 4.40 ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ



ภาพที่ 4.39 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย Cutting oil ในระยะเวลา 7 ชั่วโมง

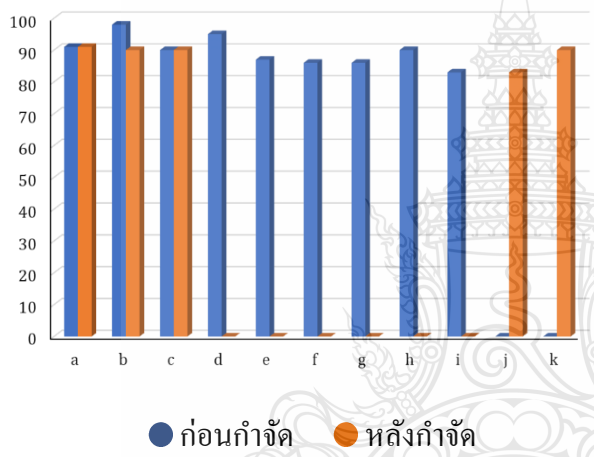


ภาพที่ 4.40 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย Cutting oil ในระยะเวลา 7 ชั่วโมง

4.3.3 ผลการวิเคราะห์หาสารอินทรีย์

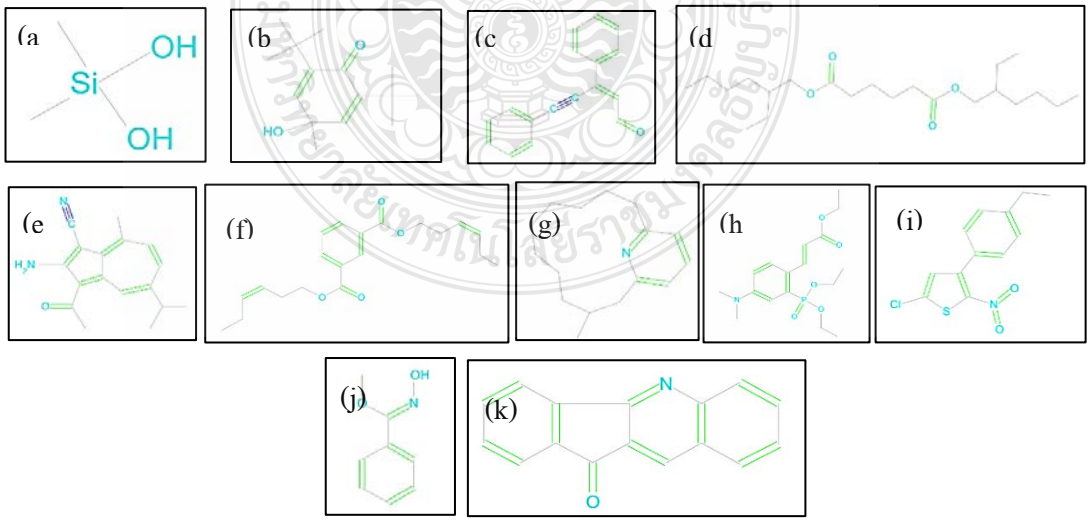
จากการวิเคราะห์หาสารอินทรีย์ก่อน และหลังการกำจัด Cutting oil ความเข้มข้น 0.02 % v/v ในระยะเวลา 7 ชั่วโมง พบว่าตรวจพบสารอินทรีย์ส่วนใหญ่เป็นกลุ่มของฟีนอล เอสเทอร์ และคีโตน ดังแสดงในภาพที่ 4.42 โดยก่อนการบำบัดตรวจพบสารอินทรีย์ 9 ตัวคือ สาร (a) ถึง สาร (i) และหลังจากการกำจัดยังคงเหลือสารเดิม 3 ตัว คือ สาร (a) (b) และ (c) เนื่องจากสาร (a) เป็นสารประเภทอินออแกนิกที่มีพันธะที่

แข็งแรง จึงยากแก่การถูกกำจัด และสาร (b) กับ (c) เป็นสารที่มีหมู่ฟังก์ชันน้อย และมีโครงสร้างที่ซับซ้อน ซึ่งยากต่อการกำจัดหรือเกิดการกำจัดค่อนข้างช้า เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับสาร (j) และ (k) ที่เกิดขึ้นใหม่ที่คาดว่าเป็นอนุพันธ์ของสารตัวเดิมหลังจากการกำจัดในระยะเวลา 7 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.41 ส่วนสาร (d) (e) (f) (g) (h) และ (i) หลังจากระยะเวลา 7 ชั่วโมง ถูกกำจัดจนหมด แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกด้วยขั้วไฟฟ้า และระบบที่ได้พัฒนาขึ้นสามารถกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาว ที่มีการเปิดวง และมีหมู่ฟังก์ชันมากๆ ได้เป็นอย่างดี เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลืออยู่และสามารถให้อิเล็กตรอนได้ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้านแอโนดได้เป็นอย่างดี จึงมีประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุด



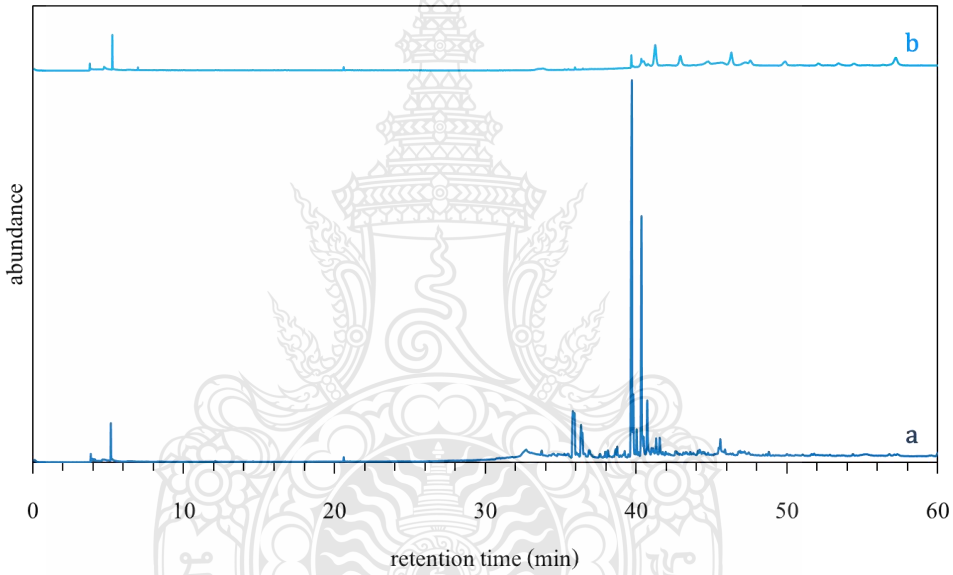
a	Dimethylsilanediol
b	2,6 - bis (1,1-dimethylethyl) - 4 - hydroxy - 4 - methyl – 2,5 -cyclohexadien - 1 – one
c	-3,5-Diphenylpent-2-en-4-ynal
d	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
e	1-Acetyl-2-amino-3-cyano-7-isopropyl-4-methylazulene
f	Isophthalic acid, di(cis-hex-3-enyl) ester
g	Muscopyridine
h	3-(4-N,N-Dimethylaminophenyl)propenoic acid, 2-(diethoxyphosphinyl)-, ethyl ester
i	5-chloro-3-(4-ethylphenyl)-2-nitrothiophene
j	Oxime-, methoxy-phenyl
k	11H-indeno[1,2-b]quinolin-11-one

ภาพที่ 4.41 ผลการศึกษาวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-MS



ภาพที่ 4.42 สารอินทรีย์ที่พบใน Cutting oil

นอกจากนี้จากผลของการวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-MS จะชี้ให้เห็นว่าเกิดการกำจัด Cutting oil จริง แต่ยังคงเหลือสารอินทรีย์บางส่วนที่ยังไม่ถูกกำจัดเนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อน จึงเกิดการกำจัดได้ยาก ซึ่งให้ผลสอดคล้องกันกับค่า COD ที่ลดลงแต่ยังไม่ถึง 100 % ดังแสดงในภาพที่ 4.40 แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่า เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกมีประสิทธิภาพในการกำจัด Cutting oil ได้ถึง 76 % จะแสดงเห็นดังภาพที่ 4.43 โดยความเข้มของสารอินทรีย์หลังจากการกำจัดลดลงอย่างชัดเจน และหลังจากการกำจัดสารละลาย Cutting oil ดังกล่าวไม่กลับมาอยู่ในรูปของ oil-in-water emulsion อีก ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มที่ดีในการพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเพื่อใช้ในกำจัด Cutting oil ในอุตสาหกรรมน้ำมันต่อไป



ภาพที่ 4.43 ผลการศึกษาวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-MS (a) ก่อนกำจัด (b) หลังกำจัด Cutiing oil 7 ชั่วโมง

4.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับงานวิจัยที่ผ่านมา

4.4.1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัสวาเดท ($FTO/BiVO_4$)

ตารางที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัสวาเดท ($FTO/BiVO_4$)

เทคนิค	วิธีการเตรียม	ประสิทธิภาพ		
		Photocurrent (μA)	R_{ct} (ohm)	ลักษณะพื้นผิว
Cyclic Voltammetry Deposition (CVD)	- เตรียม $BiVO_4$ จากสารละลาย 10 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ กับ 35 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ ที่ pH 4.5 - ทำการตรึงด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition ในช่วงศักย์ไฟฟ้า +1.5 ถึง +2.5 V ที่อุณหภูมิ 40 °C ในอัตราการสแกน 50 mV/s และจำนวนรอบต่อการสแกน 1 รอบ - เผาที่อุณหภูมิ 500 °C 1 ชั่วโมง	280	2,033	มีความขรุขระสูง ขนาดอนุภาคเล็ก กระจายตัวได้ดี มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสูง
Amperometry (Fix potential)	- เตรียม $BiVO_4$ จากสารละลาย 10 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ กับ 35 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ ที่ pH 4.7 - ทำการตรึงด้วยเทคนิค Amperometry ที่ศักย์ไฟฟ้า +1.9 V อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 5 นาที - เผาที่อุณหภูมิ 500 °C 1 ชั่วโมง	110	3,589	ขนาดอนุภาคจับตัวเป็นก้อน มีหลายขนาด ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อย
Spin coating	- หยดสารละลาย 0.05 $BiVO_4$ ทำการตรึงด้วยวิธีการหมุนที่อัตราเร็ว 1000 rpm เป็นเวลา 1 นาที แล้วอบที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 5 นาที (ทำซ้ำ 5 ชั้น) - เผาที่อุณหภูมิ 550 °C 1 ชั่วโมง	10	18,660	พื้นผิวเรียบ ลักษณะเป็นทรงกลมเชื่อมติดกัน จึงทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยมาก

4.4.2 การประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

ตารางที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ

กระบวนการ	ชนิดน้ำมัน	เวลาที่ใช้ (ชั่วโมง)	ข้อจำกัด	ประสิทธิภาพ
โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก	Oil-in-water emulsion (Cutting oil)	7	- อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า	- สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ประสิทธิภาพสูง
โฟโตคะตะไลติก [10]	Oil-in-water	2-3	- ใช้สารเคมีปริมาณมาก - เกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลทำให้ประสิทธิภาพลดลง - การเก็บคะตะลิสออกจะระบบค่อนข้างยาก	- คะตะลิสกระจายตัวได้ดี - สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้
โฟโตเฟนตอน [9]	Oil-in-water emulsion (Car-wash wastewater)	4-5	- ใช้สารเคมีปริมาณมาก - ต้องควบคุมปริมาณสารเคมี และ pH ให้เหมาสมและเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา	- มีประสิทธิภาพ - สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้
การใช้สารเคมี [6, 7]	Oil-in-water emulsion	> 24	-ใช้สารเคมีปริมาณมาก - ใช้เวลานาน	-เป็นเพียงการแยกเท่านั้น
การใช้แม่เหล็ก [8]	crude oil-in-water nanoemulsions from oilfields	> 24	-ใช้สารเคมีปริมาณมาก - ใช้เวลานาน	-เป็นเพียงการแยกเท่านั้น

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงในช่วงที่ ตามองเห็นและศักย์ไฟฟ้า โดยพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำบิสมัทวานาเดท ($BiVO_4$) เพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด เพื่อศึกษาการทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เป็นขั้วไฟฟ้าโลหะ เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อการกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในสารละลายน้ำ โดยได้ผลการศึกษาแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ

ในขั้นตอนแรกประสบความสำเร็จในการศึกษาและพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัสวานาเดต ($BiVO_4$) บนกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโดปทินออกไซด์ (FTO/$BiVO_4$) ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ในสารละลายอิเล็กโตรไลท์ 10 mM $Bi(NO_3)_3$ และ 35 mM $VOSO_4$ จากสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค CVD คือช่วงศักย์ที่ +1.5 V ถึง +2.5 V ที่อัตราการสแกน 50 mV/s จำนวน 1 รอบ ในสารละลาย pH = 4.5 ที่อุณหภูมิ 40 °C และเผาขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยพิจารณาเลือกสภาวะที่ดีที่สุดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำด้วยการพิจารณาค่ากระแสที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค CVD ได้ประสิทธิภาพสูงกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จาก เทคนิค amperometry และ spin coating ซึ่งเป็นเทคนิคดั้งเดิมที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน นอกจากนี้ผลการการศึกษาคุณลักษณะต่างๆของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นยังสอดคล้องไปในทางเดียวกับสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ขั้วไฟฟ้าบิสมัทวานาเดต (FTO/$BiVO_4$) ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD ได้สมบัติพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD มีสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำมากกว่าเทคนิคดั้งเดิมเนื่องจาก มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นได้มากขึ้น มีลักษณะสัณฐานวิทยาการกระจายตัวของฟิล์มบาง $BiVO_4$ ที่ผิวหน้ากระจก FTO ได้อย่างเป็นระเบียบ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก มีสมบัติความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ต่ำ

ที่สุดทำให้การส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าดีที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันคุณสมบัติทางเคมีและองค์ประกอบของธาตุในสารประกอบ $BiVO_4$ ได้เป็นอย่างดี จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถยืนยัน และเข้าใจสมบัติของ $BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค CVD ได้เป็นอย่างดี แสดงให้เห็นว่างานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำเหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่อไปได้เป็นอย่างดี

ส่วนที่สองจากการศึกษาการออกแบบชุดต้นแบบสำหรับกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ โดยจะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการทำงานของขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิค CVD จากตอนที่หนึ่ง ร่วมกับขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เป็นขั้วไฟฟ้าโลหะ โดยจะใช้ Cutting oil เป็นตัวแทนของของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นที่อุตสาหกรรมใช้งานจริงคือ 0.02 % โดยปริมาตร ติดตามประสิทธิภาพในการกำจัดเบื้องต้น จากค่าการดูดกลืนแสง จากผลการทดลองได้สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารละลาย Cutting oil คือค่าศักย์ไฟฟ้า 1 V vs. Ag/AgCl ที่ pH เริ่มต้น ในสารละลาย 0.1 M Na_2SO_4 ความเข้มแสงวิสิเบิลที่ 0.93 W/C^2 และใช้สังกะสีเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด เมื่อได้ทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่สภาวะที่ดีที่สุดแล้ว จึงได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัด cutting oil ณ สภาวะที่ดีที่สุด โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ 4 ขั้ว สังกะสี 4 ขั้ว ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงสามารถกำจัด cutting oil ได้ถึง 76% ภายในระยะเวลา 7 ชั่วโมง และเพื่อยืนยันว่าการกำจัด cutting oil ซึ่งเป็นสารอินทรีย์สามารถเปลี่ยนไปเป็นก๊าซ CO_2 และ H_2O โดยไม่กลายเป็นสารอินทรีย์อื่น โดยพิจารณาจากค่า COD ซึ่งสามารถลดค่า COD ได้ถึง 78 % โดยมีอัตราการกำจัด Cutting oil ต่อพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า เท่า 0.2 mg/cm^2 รวมถึงผลการวิเคราะห์สารอินทรีย์ก่อน และหลังการกำจัด ด้วยเทคนิค GC-MS จะเห็นได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเหมาะสำหรับกำจัดสารที่มีโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อน แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดน้ำเสียประเภทอิมัลชันน้ำมันในน้ำ โดยหลังจากการกำจัด Cutting oil ดังกล่าวไม่กลับมาอยู่ในรูปของ oil-in-water emulsion อีก และเป็นแนวโน้มที่ดีในการกำจัดของเสียประเภทน้ำมัน

ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น และศักย์ไฟฟ้าด้วยขั้วไฟฟ้า $BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิค CVD ร่วมกับการออกแบบระบบที่ดี สามารถกำจัดของเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพสะดวก รวดเร็ว และง่ายต่อการขยายขนาดเพื่อประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียอิมัลชันน้ำมันในน้ำในระบบอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี

บรรณานุกรม

[1] K. Okiel, M. El-Sayed, and M. Y. El-Kady, "Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon" Egypt. j. petrol., 20(2) (2011) 9-15.

[2] S. H. Lin and W. J. Lan, "Waste oil/water emulsion treatment by membrane processes," J. haz. mat., 59(2) (1998) 189-199.

[3] M. Matos, G. Gutiérrez, A. Lobo, J. Coca, C. Pazos, and J. M. Benito, "Surfactant effect on the ultrafiltration of oil-in-water emulsions using ceramic membranes,"J. mem. sci., 520 (2016) 749-759.

[4] X. Zhao, Y. Su, Y. Liu, Y. Li, and Z. Jiang, "Free-Standing Graphene Oxide-Palygorskite Nanohybrid Membrane for Oil/Water Separation," ACS app. mater. inter., 8(12) (2016) 8247-8256.

[5] X.-F. Huang et al., "Evaluation of screening methods for demulsifying bacteria and characterization of lipopeptide bio-demulsifier produced by Alcaligenes sp," Bioresour. technol., 100(3) (2009) 1358-1365.

[6] A. A. Hafiz, H. M. El-Din, and A. M. Badawi, "Chemical destabilization of oil-in-water emulsion by novel polymerized diethanolamines," J. colloid. interface sci., 284(1) (2005) 167-175.

[7] M. Nikkhah, T. Tohidian, M. R. Rahimpour, and A. Jahanmiri, "Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier," Chem. eng. res. des., 94 (2015) 154-172.

[8] J. Liang, N. Du, S. Song, and W. Hou, "Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles," Colloids. surf. A: physicochem. eng. asp., 466 (2015) 197-202.

[9] M. A. Tony, P. J. Purcell, Y. Q. Zhao, A. M. Tayeb, and M. F. El-Sherbiny, "Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-fenton treatment process: Effects and statistical optimization," J. environ. sci. health A., 44(2) (2009) 179-187.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[10] G. Joanna, H. maciej, and W.M. antoni, "Photocatalytic decomposition of oil in water," Wat. Res., 34(5) (2000) 1638-1644.

[11] A. A. Al-Shamrani, A. James, and H. Xiao, "Separation of oil from water by dissolved air flotation," Colloids. surf. A: physicochem. eng. asp., 209(1) (2002) 15-26.

[12] K. Bensadok, M. Belkacem, and G. Nezzal, "Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation," Desalination., 206(1) (2007) 440-448.

[13] S. H. Lin and W. J. Lan, "Treatment of waste oil/water emulsion by ultrafiltration and ion exchange," Water. res., 32(9) (1998) 2680-2688.

[14] A. Moslehyani, M. Mobaraki, T. Matsuura, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. N. K. Chowdhury, "Novel green hybrid processes for oily water photooxidation and purification from merchant ship," Desalination., 391 (2016) 98-104.

[15] P. Chatchai, Y. Murakami, S.-y. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO_3/$BiVO_4$ composite under visible light irradiation," Electrochim. acta., 54(3) (2009) 1147-1152.

[16] K.-H. Ye et al., "BiOI–$BiVO_4$ photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p–n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics," Nano Energy., 18 (2015) 222-231.

[17] M. Pirhashemi and A. Habibi-Yangjeh, "Ternary ZnO/AgBr/Ag_2CrO_4 nanocomposites with tandem n–n heterojunctions as novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity," Ceram. Iny., 41(10) (2015) 14383-14393.

[18] Y. Yang, W. Guo, Y. Guo, Y. Zhao, X. Yuan, and Y. Guo, "Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C_3N_4 with enhanced visible-light photocatalytic activity," J. Hazard. Mater., 271 (2014) 150-159.

[19] F. Niu et al., "Synthesis of Pt/$BiFeO_3$ heterostructured photocatalysts for highly efficient visible-light photocatalytic performances," Sol. Energy. Mater Sol. Cells., 143 (2015) 386-396.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[20] Y. Peng, K. K. Wang, T. Liu, J. Xu, and B. G. Xu, "Synthesis of one-dimensional Bi_2O_3-$Bi_2O_{2.33}$ heterojunctions with high interface quality for enhanced visible light photocatalysis in degradation of high-concentration phenol and MO dyes," Appl. catal., B: Environ., 203 (2017) 946-954.

[21] Y. M. Hunge et al., "Visible light assisted photoelectrocatalytic degradation of sugarcane factory wastewater by sprayed CZTS thin films," J. phys. chem. solids., 111 (2017) 176-181.

[22] S. Xiao, D. Wan, K. Zhang, H. Qu, and J. Peng, "Enhanced photoelectrocatalytic degradation of ammonia by in situ photoelectrogenerated active chlorine on TiO_2 nanotube electrodes, " J. environ. sci., 50 (2016) 103-108.

[23] H. Zhang et al., "Photoelectrochemical performance of birnessite films and photoelectrocatalytic activity toward oxidation of phenol," J. environ. sci., 52 (2017) 259-267.

[24] F. W. P. Ribeiro, M. F. Gromboni, F. Marken, and L. H. Mascaro, "Photoelectrocatalytic properties of $BiVO_4$ prepared with different alcohol solvents," Int. j. hydrogen energy., 41(39) (2016) 17380-17389.

[25] L. Xi, Z. Jin, Z. Sun, R. Liu, and L. Xu, "Enhanced photoelectrocatalytic performance for water oxidation by polyoxometalate molecular doping in $BiVO_4$ photoanodes," Appl. catal., A: General., 536 (2017) 67-74.

[26] P. Chatchai, Y. Murakami, S.-y. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO_3/$BiVO_4$ composite under visible light irradiation," Electrochim. acta., 54(3) (2009) 1147-1152.

[27] J. A. Seabold and K.-S. Choi, "Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst, " J. amer. chem. soc., 134(4) (2012) 2186-2192.

[28] C. Ponchio, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, FTO/SnO_2/$BiVO_4$ composite photoelectrode for water oxidation under visible light irradiation, Electrochem. Solid-State Lett, 11 (2008): H160-163.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[29] K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, H. Sugihara, Photoelectrochemical Decomposition of Water into H_2 and O_2 on Porous $BiVO_4$ Thin-Film Electrodes under Visible Light and Significant Effect of Ag Ion Treatment, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 11352-11360.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ

เข้าร่วมการนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ (International Journal of GEOMATE) ที่จังหวัดมิเอะ ประเทศญี่ปุ่น ในรูปแบบ Poster presentation

Improvement the $BiVO_4$ photoanode fabricated for Water Oxidation by Electrodeposition technique

Nuanlaor Kiama[1], Chatchai Ponchio*[1,2]

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

[2] Advanced Materials Design and Development (AMDD) research unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathumthani, 12110, Thailand

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

Abstract

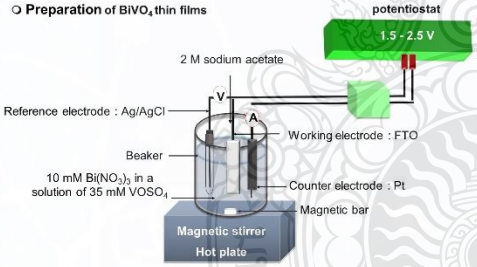
Photoelectrocatalytic (PEC) technique for water oxidation technologies could become important components in the renewable energy sector. $BiVO_4$ has been receiving attention for applications in PEC cell for O_2 evolution with high photoelectrocatalytic activity and the advantage of visible radiation absorption. The simple and high efficiency $BiVO_4$ thin film fabrication for large scale is very important for scaling up to the industrial application. This research describes the $BiVO_4$ thin films fabrication on fluorine doped tin oxide (FTO) by the electrodeposition technique as simple, fast and suitable for scaling up of the electrode preparation. Cyclic voltammetry deposition was developed by studying the effect of potential range, scan rate, number of scan, temperature, and pH of the solution to enhance the photoelectrocatalytic activity of water oxidation under visible light irradiation. The fabricated FTO/$BiVO_4$ thin films were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV-Vis spectrophotometer. The developed FTO/$BiVO_4$ present the photocatalytic activities for water oxidation improvement more than 10 times when compared with the previous spin coating techniques. Therefore, this developing technique shows that the high efficiency, fast, simple and suitable in scaling up able to approach for water oxidation in the industrial application.

Introduction

Photoelectrochemical (PEC) water splitting is an alternative way to produce hydrogen and oxygen supporting the hydrogen fuel cell which an important choice in the renewable energy and green technology sector. The development of photoelectrocatalytic activity based on semiconductor materials with appropriate narrow band-gap energy is the key factor to energy conversion efficiency driven by sunlight. Recently, $BiVO_4$ have been employed as photocatalysts for visible light driven water splitting. Among them, $BiVO_4$ has recently been extensively investigated as a photoanode for the generation of oxygen from water due to its favorable optical band gap (~2.4 eV), non-toxicity, and stability. Especially in the last few years, the PEC performance of $BiVO_4$ photoanode has been significantly improved via the building of nanostructures. One of the most selected BiVO4 thin film fabrication is electrodeposition method due to the advantages of high efficient, simple, rapid method and practicable to scaling up.

Experimental

❍ **Preparation of $BiVO_4$ thin films**



❍ **Characterization and photoelectrocatalytic properties studies**

- Light absorption by UV/Vis spectroscopy
- Crystalline structures by X-ray diffraction (XRD)
- Surface morphology by Scanning electron microscopy (SEM)
- Charge transfer resistance by Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
- Photoelectrocatalytic activity by Potentiostat

Conclusions

The $BiVO_4$ thin film deposited on FTO using cyclic voltammetry method were successful optimized and presented the photoelectrocatalytic for water oxidation improvement under the good characteristic of films properties. This developed CVD method for FTO/$BiVO_4$ fabrication shows the high efficiency, fast, simple method and suitable in scaling up able to approach for water oxidation in the industrial application.

Acknowledgments

This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries (RRI), Thailand Research Fund (TRF) and Alliance environmental conservation Co., Ltd. (MSD60I0025)

References

[1] Jason A, Seabold and Kyoung-Shin C., "Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst", J. Am. Chem.Soc. Vol. 134, 2012, pp. 2186-2192.

[2] Kim H.R., Kim C., In S. and Park Y., "Optimization of porous BiVO4 photoanode from electrodeposited Bi electrode: Structural factors affecting photoelectrochemical performance", Electrochim. Acta., Vol. 189, 2016, pp. 252–258.

[3] Ponchio C., Yoshinori M, Shin ya K, Atsuko Y N, Yoshio N, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO_3/$BiVO_4$ composite under visible light irradiation", Electrochim. Acta, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.

Results and discussion

❍ **The characteristic properties of $BiVO_4$ electrode with different deposition methods**

The characteristic properties of the $BiVO_4$ electrode with different deposition methods of the cyclic voltammetry (CV), spin coating(spin), and fix potential (fix) were studied. Figure 1 shows that the absorption properties of the $BiVO_4$ electrode from CV, spin, and fix method and calculated the band gap energy of 2.21, 2.38 and 2.29 eV, respectively. The XRD patterns of the $BiVO_4$ film fabricated with the different method after annealing at 500 °C for 1 h are shown in figure 2 . The XRD peaks observed at 20 - 18.8, 28.9° and 30.6° were indicated to the diffractions monoclinic $BiVO_4$ plane of (011), (121) and (040), respectively. As the results show that all methods preparation can perform the monoclinic $BiVO_4$ crystalline structure.

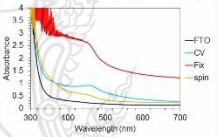


Fig. 1 The UV visible spectra of a bare FTO and FTO/$BiVO_4$ electrodes prepared by different methods of CV, Fix and spin.

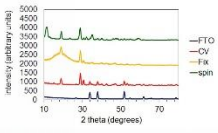


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of a bare FTO and the FTO/$BiVO_4$ prepared by the different methods of CVD, Fix and spin.

Figure 3 shows the morphology of bare FTO(Fig. 3a) comparing with the different method fabrication of FTO/$BiVO_4$ electrodes. The morphology of $BiVO_4$ electrode prepared by CV method (Fig. 3c) presented the small particle size and well distribution. The particles are clustered together and show the different size when $BiVO_4$ was prepared by the fix potential method (Fig. 3b). While the spin coating method (Fig. 3d) shows that the flat surface of $BiVO_4$ on FTO substrate.

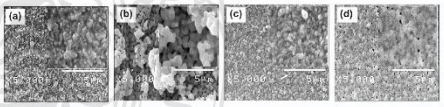


Fig. 3 SEM images of (a) bare FTO and FTO/$BiVO_4$ prepared by the different methods of (b) fix potential (c) Cyclic voltammetry and (d) spin coating

❍ **The photoelectrocatalytic activity**

The photoelectrocatalytic activities of $BiVO_4$ electrodes were studied with the water oxidation under applied potential and visible light irradiation. The result can use to confirm the photoelectrocatalytic improvement of the introduced CV method for $BiVO_4$ film fabrication (Fig. 4). Nyquist plots of $BiVO_4$ electrode prepared by CV method represents the lowest charge transfer resistant or highest electron transfer rate at the electrode surface (Fig. 5).

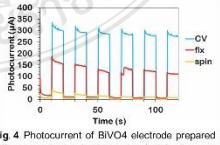


Fig. 4 Photocurrent of BiVO4 electrode prepared by different methods of spin coating (spin), fix potential (fix) and cyclic voltammetry (CV)

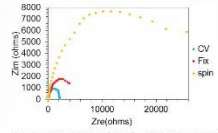


Fig. 5. Nyquist plot of $BiVO_4$ electrode prepared by different methods of spin coating (spin), fix potential (fix) and cyclic voltammetry (CV)

❍ **The optimum condition for $BiVO_4$ thin films fabricated by CV method**

Parameters	Optimum condition
pH	4.5
Precursor solution temperature	40 °C
Scan rate	50 mV/s
Scanning cycle number	3 cycles

ตีพิมพ์ผลงานวิจัยใน International Journal of GEOMATE

International Journal of GEOMATE, June, 2018 Vol.14, Issue 46, pp.76-81
Geotec., Const. Mat. & Env., DOI: https://doi.org/10.21660/2018.46.7317
ISSN: 2186-2982 (Print), 2186-2990 (Online), Japan

IMPROVEMENT THE $BiVO_4$ PHOTOANODE FABRICATED FOR WATER OXIDATION BY ELECTRODEPOSITION TECHNIQUE

Nuanlaor Kiama[1], Chatchai Ponchio[1,2]*

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand
[2]Advance Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

*Corresponding Author, E-mail address: chatchai@rmutt.ac.th
Received: 10 June 2017, Revised: 17 Aug. 2017, Accepted: 01 Oct. 2017

ABSTRACT: Photoelectrocatalytic (PEC) technique for water oxidation technologies could become important components in the renewable energy sector. $BiVO_4$ has been receiving attention for applications in PEC cell for O_2 evolution with high photoelectrocatalytic activity and the advantage of visible radiation absorption. The simple and high efficiency $BiVO_4$ thin film fabrication for large scale is essential for scaling up to the industrial application. This research describes the $BiVO_4$ thin films fabrication on fluorine doped tin oxide (FTO) by electrodeposition technique as simple, fast and suitable for scaling up of electrode preparation. Cyclic voltammetry deposition was developed by studying the effect of potential range, scan rate, number of scan, temperature, and pH of the solution to enhance the photoelectrocatalytic activity of water oxidation under visible light irradiation. The fabricated FTO/$BiVO_4$ thin films were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV-Vis spectrophotometer. The developed FTO/$BiVO_4$ present the photocatalytic activities for water oxidation improvement more than 10 times when compared with the previous spin coating techniques. Therefore, this developing method shows that the high efficiency, fast, simple and suitable for scaling up able to approach for water oxidation in the industrial application.

Keywords: Photoelectrocatalytic properties, Water oxidation, $BiVO_4$, Electrodeposition

1. INTRODUCTION

Photoelectrochemical (PEC) water splitting is an alternative way to produce hydrogen and oxygen supporting the hydrogen fuel cell which an important choice in the renewable energy and green technology sector [1, 2]. The development of photoelectrocatalytic activity based on semiconductor materials with appropriate narrow band-gap energy is the key factor to energy conversion efficiency driven by sunlight. Recently, many metal oxide semiconductor materials such as Co_3O_4, Fe_2O_3, WO_3, and $BiVO_4$ have been employed as photocatalysts for visible light has driven water splitting [3-6]. Among them, $BiVO_4$ has recently been extensively investigated as a photoanode for the generation of oxygen from water due to its favorable optical band gap (~2.4 eV), non-toxicity, and stability [7-9]. Especially in the last few years, the PEC performance of $BiVO_4$ photoanode has been significantly improved via the building of nanostructures [10, 11]. One of the most selected $BiVO_4$ thin film fabrication is electrodeposition method due to the advantages of highly efficient, simple, rapid method and practicable to scaling up.

In this work, the FTO/$BiVO_4$ fabricated thin films using cyclic voltammetry electrodeposition method (CVD) was developed by the study of the effects of an applied potential range, scan rate, number of cycle scan, temperature, and pH of the solution. The developed $BiVO_4$ prepared by CVD method was compared with the other electrodeposition technique and classical spin coating method.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Fluorine doped tin oxide (FTO, ~7 Ω/sq, Sigma-Aldrich) was used as a bare electrode substrate. The chemicals used in this study was $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ($\geq$ 98.0%, Sigma-Aldrich), $VOSO_4 \cdot xH_2O$ (97%, Sigma-Aldrich), HNO_3 (70.0%, Sigma-Aldrich) CH_3COONa ($\geq$ 99.0%, Sigma-Aldrich), and Na_2SO_4 (Univar).

2.2 Preparation of $BiVO_4$ thin films

The $BiVO_4$ thin films were fabricated on FTO substrate by electrodeposition technique. A precursor solution was prepared by mixing solution of 10 mM $Bi(NO_3)_3$ and 35 mM $VOSO_4$ and adjusted pH < 0.5 with HNO_3[7]. Then 2 M of sodium acetate was added for adjusting pH of the solution to study the effect of pH on various values of 3.0, 4.0, 4.5, and 5.0. Cyclic voltammetry was introduced for $BiVO_4$ thin film fabrication by using potentiostat (Metrohm 663VA Stand). A typical three-electrode system was comprised of the FTO as working electrode, the Ag/AgCl (3 M KCl) as a reference electrode and a platinum wire as a counter electrode. The amorphous Bi-V-O film deposition was studied with the effect of several parameters; the apply potentials of +1.5 to +2.5 V, the precursor solution temperatures of RT (25°C), 40°C, 50°C, 60°C, and 70 °C, the scan rate of 25, 50, 100, and 250 mV/s and the number of cycle scan of 1, 3, 5, and 7 cycles. The crystalline $BiVO_4$ thin film was carried out by annealing the amorphous Bi-V-O at the temperatures of 500°C. The optimum condition was considered with the highest photocurrent from the photoelectrocatalytic water oxidation depending on the FTO/$BiVO_4$ photoanode from each condition. The photocurrent was measured at a fixed potential of 1.0 V vs. Ag/AgCl in 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution under chopped visible light illumination.

2.3 Characteristic and photoelectrocatalytic properties of $BiVO_4$ thin films

The morphologies of the $BiVO_4$ thin films on FTO were investigated by using scanning electron microscopy (SEM, JEOL, JSM -5410LV). X-ray diffraction (XRD, JEOL, JDX-3530) analysis was carried out (Cu Kα radiation) to confirm the crystallinity of the prepared $BiVO_4$ electrodes. The optical absorption spectra of the electrodes were measured by using a UV/Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-1601). The photoelectrocatalytic activity and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed with a VersaSTAT3 (Princeton Applied Research, Inc.) at the potential of 1.0 V vs. Ag/AgCl under visible light illuminated and frequencies ranging from 100 kHz to 0.1 Hz. The characteristic and photoelctrocatalytic activities of $BiVO_4$ thin films electrode prepared by CVD method were compared with the other $BiVO_4$ thin films fabrication by the amperometry (keep the potential of 1.9 V) [7] and spin coating methods (5 layers of $BiVO_4$) [12].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Evaluation of the optimum condition for $BiVO_4$ thin films fabricated by CVD method

3.1.1 Effect of pH

After dissolving $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ with concentrated HNO_3, $VOSO_4$ was added in the chemical bath solution and adjusted pH again by sodium acetate to study the effect of pH value of 3.0, 4.0, 4.5 and 5.0. At pH 3.0 the precursor solution was turbid and presented reddish-brown peeling out occurring of $BiVO_4$ film from FTO substrate because Bi(III) is soluble at a very low pH value, there is no film formation on the substrate. When pH of the electrolyte solution increases to the middle acidity rank, the $BiVO_4$ film could be completely deposited on the FTO substrate which improved the photoelectrocatalytic activity at pH 4.5. At the pH 5.0, the $BiVO_4$ was also deposited on the FTO substrate, but the photoelectrocatalytic activity was decreased due to the V(IV) precipitates from the solution at the pH above 5 [7]. This result indicates that the specific pH value of a precursor solution is very important to control the quality of $BiVO_4$ thin film fabrication at FTO substrate.

3.1.2 Effect of precursor solution temperature

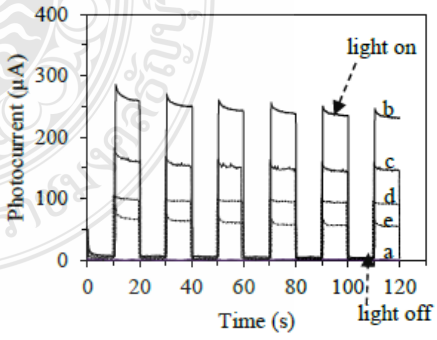


Fig. 1. Amperograms of FTO/$BiVO_4$ prepared with the different precursor solution temperatures of (a) Room Temperature (b) 40 °C (c) 50 °C (d) 60 °C and (e) 70 °C

The photoelectrocatalytic water oxidation of the $BiVO_4$ photo anode obtained at the different precursor solution temperatures during cyclic voltammetry electrodeposition process is shown in Fig. 1. It was

found that at room temperature $BiVO_4$ film could not be deposited on FTO substrate and did not present the photoelectrocatalytic activity. When the temperature was increased to 40°C, a $BiVO_4$ film was completely immobilized onto the substrate cause to the increasing photocurrent from the water oxidation. However, the $BiVO_4$ was agglomerated on the substrate surface and decreased photocurrent when the temperature is higher than 40°C. This effect due to the increasing temperature would create many ions on the surface that may be resulted in the agglomerated and peeled $BiVO_4$ [13]. Therefore, the temperature of a precursor solution for $BiVO_4$ electrodeposition was selected at 40°C.

3.1.3 Effect of scan rate

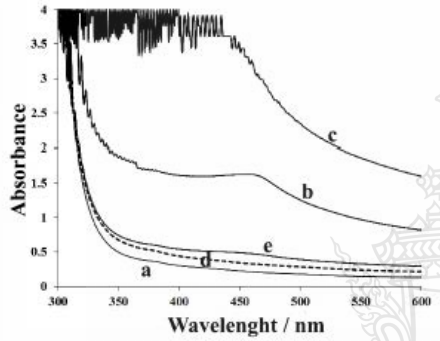


Fig. 2. The UV-visible spectra of (a) bare FTO and FTO/$BiVO_4$ prepared by the different scan rates of (b) 25 (c) 50 (d) 100 and (e) 250 mV/s

The absorption edge of electrodes were used to calculate a band gap energy with equation 1.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (1)$$

Where Eg is band gap energy and λ is absorption edge (nm)

Figure 2 shows that the absorption spectra of FTO/$BiVO_4$ with the difference of scan rate fabrication condition. The band gap energy of $BiVO_4$ with the scan rate of 25 and 50 mV/s were calculated of 2.20 eV and significantly higher absorption ability than that the scan rate of 100 and 250 mV/s. The results indicate that $BiVO_4$ prepared by lower scan rate have a narrower band gap energy and present the good absorbance properties than that higher scan rate condition. Figure 3 shows that the effect of scanning rate on CVD technique for $BiVO_4$ thin film fabrication related with the photocurrent from water oxidation. As a result, the low scan rate values of 25 and 50 mV/s presented high photoelectrocatalytic water oxidation of FTO/$BiVO_4$ electrode. The increasing scan rate to 100 and 250 mV/s were performed the decreasing of photoelectrocatalytic activity. It indicates that faster scan rate affects the speed of a precursor deposition to incompletely grow the $BiVO_4$ on FTO while slower scan rate with more diffusion time of a $BiVO_4$ precursor to deposit completely on the substrate. Based on this experiment, the scanning rate of 50 mV/s was selected with the highest photocurrent from water oxidation.

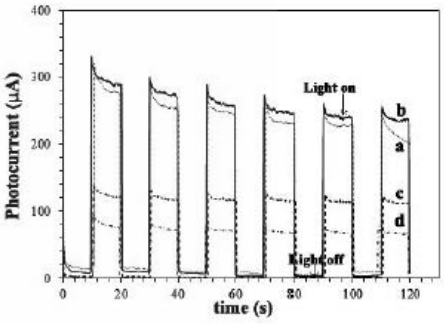


Fig. 3. Amperograms of FTO/$BiVO_4$ prepared by the different scan rates of (a) 25 (b) 50 (c) 100 and (d) 250 mV/s

Figure 4 shows the narrowest semi-circle of the Nyquist plot of $BiVO_4$ electrode prepared by lower scan rate condition represents the lowest charge transfer resistant or highest electron transfer rate at the electrode surface. The result can support the highest photoelectrocatalytic activity of the developed $BiVO_4$ electrode.

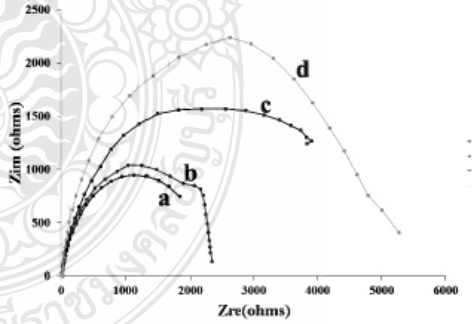


Fig. 4. Nyquist plot of FTO/$BiVO_4$ prepared by the different scan rates of (a) 25 (b) 50 (c) 100 and (d) 250 mV/s

3.1.4 Effect of scanning cycle number

The experiment shows that the photocurrent enhances with the increasing number of scans from

1-5 cycles and decrease when the cycle is more than 5 cycles (Fig. 5). Moreover, the photocurrent was related to the EIS results which the charge transfer resistance decreased at the cycle scan 1 to 5 and increased at 7 cycles. This result indicates that the photocurrent of $BiVO_4$ depended on the film thickness that related to the number of the scan. However, the high film thickness may affect the charge transfer rate resistance at the electrode surface.

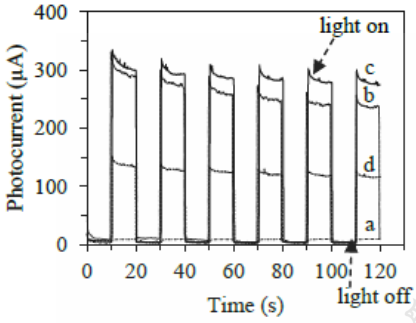


Fig. 5. Amperograms of FTO/ $BiVO_4$ electrode prepared by CVD method with the study of scanning cycle number (a) 1 (b) 3 (c) 5 and (d) 7 cycles

3.2 Comparison $BiVO_4$ electrode with different deposition method

The characteristic properties and photoelectrocatalytic water oxidation of different $BiVO_4$ electrode fabrication methods were studied. The $BiVO_4$ electrode prepared by CVD (applied potential of 1.5-2.5 V) method was compared with the previous research of the amperometry method (keep the potential of 1.9 V) [7] and spin coating method (5 layers of $BiVO_4$) [12]

3.2.1 Absorption properties

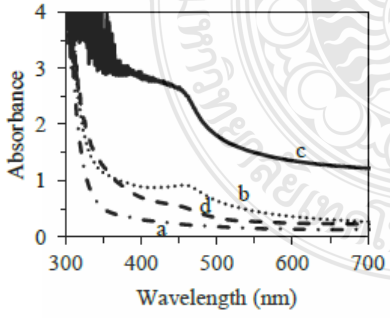


Fig. 6. The UV-visible spectra of (a) FTO and FTO/$BiVO_4$ electrodes prepared by different method of (b) Cyclic voltammetry (c) Amperometry and (d) spin coating

The band gap energy of $BiVO_4$ from CVD, spin coating, and amperometric method were calculated of 2.21, 2.38 and 2.29 eV, respectively (Fig.6). The results show that $BiVO_4$ prepared by CVD have a narrower band gap energy than that other technique indicates that higher visible light absorption property.

3.2.2 Photoelectrocatalytic properties

The photoelectrocatalytic properties were studied by measure the photocurrent from water oxidation reaction at the FTO/ $BiVO_4$ electrode surface. The photocurrent from FTO/ $BiVO_4$ prepared by CVD technique shows the significantly higher photocurrent than that the amperometry and spin coating technique about 2 and 15 times, respectively (Fig. 7). The result can use to confirm the photoelectrocatalytic improvement of the introduced CVD method for $BiVO_4$ film fabrication. There are related to high absorption property of the electrode could produce high photo hole(h^+) at valent band efficient to oxidize water to oxygen cause present high photocurrent from this reaction.

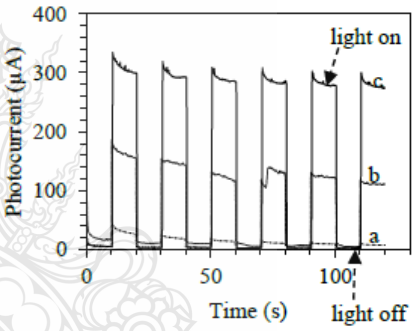


Fig. 7. Photocurrent of $BiVO_4$ electrode prepared by different methods (a) spin coating (b) amperometry and (c) cyclic voltammetry

3.2.3 Charge transfer resistant properties

An EIS measurement was applied to characterize electrochemical interfacial reaction of FTO/ $BiVO_4$ electrode for water oxidation under visible light irradiation that shows in Fig. 8. The narrowest semi-circle of the Nyquist plot of $BiVO_4$ electrode prepared by CVD method represents the lowest charge transfer resistant or highest electron transfer rate at the electrode surface. The result can support the highest photocurrent of the electrode due to the reason of high photo e^-- h^+ generation and low e^--h^+ recombination effective with the highest photoelectrocatalytic activity of the developed $BiVO_4$ electrode.

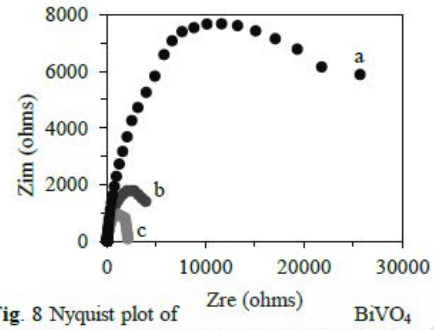


Fig. 8 Nyquist plot of $BiVO_4$ electrode prepared by different methods of (a) spin coating (b) amperometry (c) Cyclic voltammetry

3.2.4 Morphology and crystalline structure

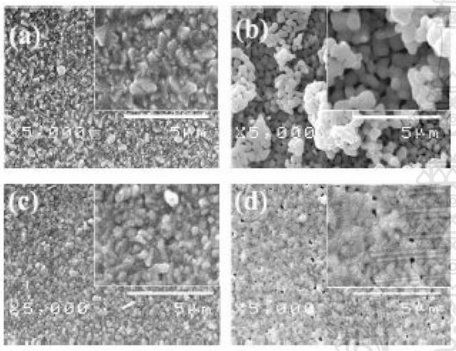


Fig. 9. SEM images of (a) bare FTO substrate and FTO/$BiVO_4$ electrode prepared by the different methods of (b) Amperometry (c) Cyclic voltammetry and (d) Spin coating

Figure 9 shows the morphology of bare FTO was changed by the covered $BiVO_4$ and different characteristic depended on the deposition method. The morphologies of $BiVO_4$ electrodes prepared by CVD method presented the small particle size and well distribution. The particles are clustered together, and the size is different when $BiVO_4$ was prepared by the amperometry method. While the spin coating method shows flat surface by the fused together of $BiVO_4$. As a result, it can support that the uniform morphology is given a good photoelectrocatalytic properties. Figure 10 shows the XRD patterns of $BiVO_4$ film fabricated with applied potentials after annealing at 500 °C for 1 h. The XRD peaks observed at 2θ = 18.8°, 28.9° and 30.6° were indicated to the diffractions monoclinic $BiVO_4$ plane of (011), (121) and (040), respectively. As the results show that the monoclinic $BiVO_4$ crystalline structure can be performed by all methods preparation after annealed at 500°C.

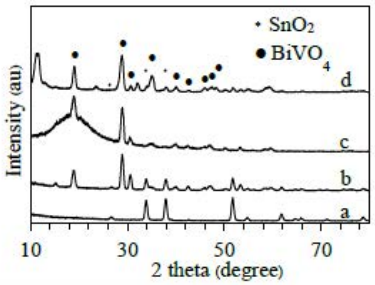


Fig.10. X-Ray diffraction patterns of **(a)** FTO and the FTO/$BiVO_4$ prepared by the different methods of **(b)** Cyclic voltammetry, **(c)** Amperometry **(d)** Spin coating

4. CONCLUSIONS

The $BiVO_4$ thin film deposited on FTO using cyclic voltammetry method were successful optimized and presented the photoelectrocatalytic for water oxidation improvement under the good characteristic of films properties. This developed CVD method for FTO/$BiVO_4$ fabrication shows the high efficiency, fast, simple method and suitable for scaling up able to approach for water oxidation in the industrial application.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the project of Research and Researchers for Industries (RRI) , Thailand Research Fund (TRF) and Alliance environmental conservation Co., Ltd. (MSD60I0025)

6. REFERENCES

[1] Von D, Krol R, Grätzel M, "Photoelectrochemical Hydrogen Production" Electron. Mater. Sci. Technol. Vol. 102, 2012, pp.13–21.

[2] Klabsong M, Kungskulniti N, Puemchalad C, Charoenca N, and Punsuvon V, "Feasibility study of biodiesel production from residual oil of palm oil mill effluent" Int. J. of GEOMATE, Vol. 12, 2017, pp. 60-64.

[3] Zhao J, Zou Y, Zou X, Bai T, Liu Y, Gao R, Wang D, Li G.D, "Self-template construction of hollow Co_3O_4 microspheres from porous ultrathin nanosheets and efficient noble-metal-free water oxidation catalysts" Nanoscale, Vol.6 , 2014, pp. 7255–7262.

[4] Sivula K, Zboril R, Formal F.L, Robert R, Weidenkaff A, Tucek J, Frydrych J, Grätzel M, "Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach" J. Am. Chem. Soc., Vol.132, 2010, pp.7436–7444.

[5] Cristino V, Caramori S, Argazzi R, Meda L, Marra G. L, Bignozzi C. A, " Efficient Photoelectrochemical Water Splitting by Anodically Grown WO_3 Electrodes" Langmuir, Vol. 27, 2011, pp. 7276–7284.

[6] Li R, Zhang F, Wang D, Yang J, Li M, Zhu J, Zhou X, Han H, Li N.C, "Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of $BiVO_4$" Commun. Vol. 4, 2013, pp.1432-1438.

[7] Jason A, Seabold and Kyoung-Shin C., "Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst", J. Am. Chem.Soc. Vol. 134, 2012, pp. 2186-2192.

[8] Conrado M.S, Simelys H, and Nunzio R, "$BiVO_4$ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting", Applied.Chem., Vol. 504, 2015, pp. 158-170.

[9] Park Y, McDonald K.J, and Choi K.-S, "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation" Chem. Soc. Rev., Vol. 42, 2013, pp. 2321-2337.

[10] Liu Y, Guo Y.H, Schelhas L.T, Li M.T, Ager J.W, "Undoped and Ni-Doped CoOx surface modification of porous $BiVO_4$ photoelectrodes for water oxidation", J.Phys. Chem. C., Vol. 120, 2016, pp. 23449–23457.

[11] He H.C, Berglund S.P, Rettie A.J.E, Chemelewski W.D, Xiao P, Zhang Y.H, Mullins C.B, "Synthesis of $BiVO_4$ nano flake array films for photoelectrochemical water oxidation", J. Mater. Chem. A, Vol. 2, 2014, pp. 9371–9379.

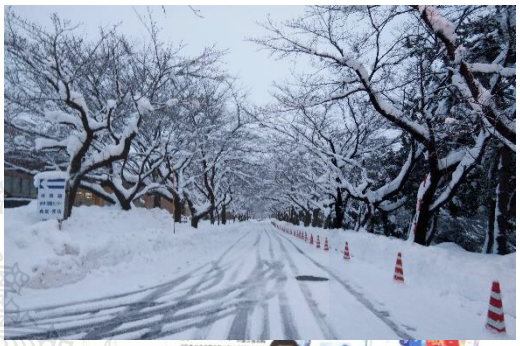
[12] Ponchio C, Yoshinori M, Shin-ya K, Atsuko Y N, Yoshio N, " Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO_3/ $BiVO_4$ composite under visible light irradiation" , Electrochim. Acta, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.

[13] Kim H.R., Kim G., In S, and Park Y., "Optimization of porous $BiVO_4$ photoanode from electrodeposited Bi electrode: Structural factors affecting photoelectrochemical performance", Electrochim. Acta., Vol. 189, 2016, pp. 252–258.

Copyright © Int. J. of GEOMATE. All rights reserved, including the making of copies unless permission is obtained from the copyright proprietors.

ได้เป็นนักเรียนแลกเปลี่ยนที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนางาโอกะ เมืองนางาโอกะ ประเทศญี่ปุ่น เป็นเวลา 2 เดือน

国立大学法人
長岡技術科学大学
Nagaoka University of Technology



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวนวลลออ เกียมา
วัน เดือน ปีเกิด	30 สิงหาคม 2536
ที่อยู่	353/109 ถนนร่มเกล้า แขวงคลองสองต้นนุ่น เขตลาดกระบัง จังหวัดกรุงเทพมหานคร 10520
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	063-936-4923
อีเมล์	13423_nuang@windowslive.com