นวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมีร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

INNOVATIVE ELECTROCHEMICAL CELLS COMBINED WITH A SOLAR CELLS SYSTEM FOR MOBILE CLEAN WATER PRODUCTION FROM NATURAL WATER

นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์

ดุษฎีนิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2568
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

นวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมีร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์

ดุษฎีนิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2568

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อดุษฎีนิพนธ์ นวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมีร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

Innovative Electrochemical Cells Combined with a Solar Cell System for Mobile Clean Water Production from Natural Water

ชื่อ-นามสกุล นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์

สาขาวิชา เคมีประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.

ปีการศึกษา 2568

คณะกรรมการสอบดุษฎีนิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(นายมติ ห่อประทุม, ปร.ด.)

.....กรรมการ

(นายธันยกร เมืองนาโพธิ์, Ph.D.)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์สรพงษ์ ภวสุปรีย์, Ph.D.)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์อมร ไชยสัตย์, Ph.D.)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติดุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาดุษฎีบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)

วันที่ 30 เดือน มกราคม พ.ศ 2568

หัวข้อดุษฎีนิพนธ์ นวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมีร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

ชื่อ-นามสกุล นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์

สาขาวิชา เคมีประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.

ปีการศึกษา 2568

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้มุ่งพัฒนาเซลล์ไฟฟ้าเคมีขั้นสูงสำหรับผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากแหล่งน้ำธรรมชาติเพื่อแก้ปัญหาการขาดแคลนน้ำในภาวะภัยแล้งและอุทกภัย โดยประยุกต์ใช้เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ และเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสเพื่อลดความกระด้างและความเค็มของน้ำ พร้อมทั้งใช้พลังงานจากโซลาร์เซลล์แทนแหล่งพลังงานจากตัวอาคารเพื่อประหยัดพลังงานและการใช้งานในพื้นที่ที่ไม่มีระบบไฟฟ้าใช้ งานวิจัยนี้แบ่งเป็นสามส่วนได้แก่ การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ การออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก และการพัฒนาเซลล์เคมีไฟฟ้าขั้นสูงร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่

งานวิจัยส่วนแรกมุ่งเน้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำผสม $WO_3/BiVO_4$ โดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและการส่งผ่านอิเล็กตรอนในกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารละลายสารกึ่งตัวนำตั้งต้นที่ผ่านการอัลตราโซนิค 120 นาที มีประสิทธิภาพ ความเสถียรสูงและสามารถขยายขนาดได้ดี ส่วนที่สองได้ออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกต้นแบบขนาด 60 ลิตร และศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสม เช่น ศักย์ไฟฟ้า pH และอัตราการไหล พบว่าเซลล์ต้นแบบสามารถกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพสูง ส่วนสุดท้ายได้พัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาดแบบเคลื่อนที่ขนาด 300 ลิตร ด้วยการติดตั้งเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมกับระบบโซลาร์เซลล์บนรถหกล้อ

ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าน้ำที่ผ่านเซลล์ต้นแบบที่พัฒนาขึ้นสามารถกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ได้ร้อยละ 88 สารอินทรีย์ร้อยละ 100 และ ซีโอดีร้อยละ 64 รวมถึงกำจัดไอออนที่ปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพ น้ำที่ได้มีคุณภาพตรงตามมาตรฐานน้ำดื่มเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในพื้นที่ขาดแคลนน้ำ เพื่อบรรเทาผลกระทบจากภัยแล้งและอุทกภัยได้อย่างมีประสิทธิผล

คำสำคัญ : ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ระบบผลิตน้ำสะอาด

Dissertation Title Innovative Electrochemical Cells Combined with a Solar Cell System for Mobile Clean Water Production from Natural Water

Name-Surname Mr. Watcharapong Nareejun

Program Applied Chemistry

Dissertation Advisor Associate Professor Chatchai Ponchio, D.Eng.

Academic Year 2025

ABSTRACT

This research aims to develop advanced electrochemical cells for mobile clean water production from natural water sources to solve the problem of water shortages during droughts and floods by applying photoelectrocatalytic (PEC) cells to remove organic matter and microorganisms as well as electrodialysis (ED) cells to reduce water hardness and salinity, together with using energy from solar cells instead of the building's power source in order to save energy and be used in areas without electricity. This research was divided into three main parts: development of semiconductor electrodes, design of PEC cell prototype, and development of advanced electrochemical cells combined with a solar cell system for mobile clean water production.

The first part of the research focused on the development of WO_3 / $BiVO_4$ composite semiconductor electrodes using an automated dip-coating technique to increase the efficiency of oxidation reactions and electron transport in the organic removal process. The results of the study revealed that the electrodes prepared from the precursor semiconductor solution which had been treated with ultrasonication for 120 minutes gained high efficiency, stability and good scalability. The second part involved the design of a 60-liter prototype PEC cell and the study of the optimum parameters such as electric potential, pH and flow rate. It was found that the prototype cell was able to remove organic matter and microorganisms with high efficiency. The final part dealt with the development of a 30-liter mobile clean water production system by installing PEC cells, and ED cells combined with a solar cell system on a six-wheeled vehicle.

The results of the research showed that water passed through the developed prototype cell was able to remove 88% of microorganisms, 100% of organic matter, and 64% of COD, including removal of contaminating ions effectively. The obtained water had the quality that met the drinking water standard, and was appropriate for application in water-scarce areas to effectively alleviate the impact of droughts and floods.

Keywords: semiconductor electrode, photoelectrocatalytic cell, electrodialysis cell, clean water production system

กิตติกรรมประกาศ

ดุษฎีนิพนธ์ ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก รศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชี่ยว อาจารย์ที่ปรึกษาหลักดุษฎีนิพนธ์ ดร.มติ ห่อประทุม ประธานกรรมสอบดุษฎีนิพนธ์ ดร.ธันยกร เมืองนาโพธิ์ รศ.ดร.สรพงษ์ ภวสุปรีย์ และรศ.ดร.อมร ไชยสัตย์ กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆเพื่อให้ดุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการต้นแบบเซลล์เคมีไฟฟ้าขั้นสูง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัยขอขอบพระคุณ Prof.Dr.Minoru Mizuhata และ Assoc.Prof.Dr.Hiro Minamimoto จาก Kobe University ประเทศญี่ปุ่น Asst. Prof. Dr. Rafael Omar Torres จาก Technical University of Liberec ประเทศสาธารณรัฐเช็ก ที่ตอบรับผู้วิจัยในการเป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยน ทำให้ผู้วิจัยได้ประสบการณ์และความรู้ในการทำงานวิจัยเพิ่มมากยิ่งขึ้น รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการทำงานวิจัย และ Prof.Dr.Arunachala Nadar Mada Kannan จาก Arizona State University ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่ให้ความรู้ และทักษะในการทำวิจัย รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการทำงานวิจัย และขอขอบคุณโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) และบริษัท อีเกิ้ลดรีม จำกัด ที่สนับสนุนทุนงานวิจัยตลอดระยะเวลา 3 ปี ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว และเพื่อนๆ พี่ๆ น้อง ๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจและความช่วยเหลือต่างๆ เสมอมา ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ชี้แนะแนวทางการทำงานวิจัยและดุษฎีนิพนธ์ ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

วัชรพงษ์ นารีจันทร์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ 3

ABSTRACT 4

กิตติกรรมประกาศ 5

สารบัญ 6

สารบัญตาราง 11

สารบัญภาพ 13

บทที่ 1 บทนำ 23

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา 23

1.1.1 ความสำคัญเชิงอุตสาหกรรม 23

1.1.2 ที่มาและความสำคัญเชิงลึก 24

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ 26

1.3 ขอบเขตวิทยานิพนธ์ 26

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์ 28

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 33

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย 34

2.1 สารปนเปื้อนที่ทำให้เกิดน้ำเสียในแหล่งน้ำธรรมชาติ 34

2.1.1 จุลินทรีย์ (Microorganism) 34

2.1.2 สารอนินทรีย์ (Inorganic substances) 34

2.1.3 สารอินทรีย์ (Organic substance) 34

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2 การกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำ..... 36

2.2.1 กระบวนการทางกายภาพ (Physical process)..... 36

2.2.2 กระบวนการทางเคมี (Chemical process)..... 38

2.2.3 การบวนการทางชีวภาพ (Biological process)..... 39

2.2.4 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)..... 40

2.2.5 กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic process)..... 40

2.3 การพัฒนาสมบัติของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก.... 43

2.3.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง..... 43

2.3.2 การพัฒนาการส่งผ่านอิเล็กตรอน..... 45

2.3.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า..... 47

2.4 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ..... 48

2.4.1 วิธีการตรึงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process)..... 49

2.4.2 วิธีการตรึงสปัตเตอริง (Sputtering process)..... 50

2.4.3 วิธีการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating process)..... 50

2.4.4 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบ (Dip coating process)..... 51

2.4.5 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine process).... 52

2.4.6 วิธีการตรึงแบบ Liquid phase deposition (LPD process)..... 53

2.5 ไอออนปนเปื้อนในน้ำ..... 54

2.5.1 ความกระด้างของน้ำ..... 54

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.2 ความเค็มของน้ำ 55

2.5.3 วิธีการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำเพื่อให้ได้น้ำสะอาด 56

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย 60

3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี 60

3.1.1 สารเคมี 60

3.1.2. เครื่องมือ/อุปกรณ์ 63

3.2 การทดลอง 67

3.2.1 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า สำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (ส่วนที่ 1) 67

3.2.2 การพัฒนาต้นแบบเซลล์โฟโตรอิเล็กโตรคะตะไลติก ระดับสเกลห้องปฏิบัติการสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน (ส่วนที่ 2) 77

3.2.3 พัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ (ส่วนที่ 3) 82

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปลายผล 93

4.1 ผลการศึกษาการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (ส่วนที่ 1) 93

4.1.1 ผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) 93

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.2 ผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิค Liquid phase deposition (LPD)..... 108

4.1.3 ผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating)..... 121

4.2 ผลการศึกษาการพัฒนาและออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน (ส่วนที่ 2)..... 132

4.2.1 ผลการศึกษาการใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นจากเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติกับต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 132

4.2.2 ผลการประยุกต์ระบบ PEC กับการกำจัดไนไตรท์ เชื้อจุลินทรีย์ และผลิตออกซิเจนไปพร้อมๆกัน..... 138

4.2.3 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 140

4.3 ผลการศึกษาการพัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ (ส่วนที่ 3)..... 146

4.3.1 ผลการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ขนาดใช้งานจริง..... 146

4.3.2 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยอิเล็กโตรไดอะไลซีส..... 152

4.3.3 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดใช้งานจริง..... 154

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.4 ผลการศึกษาการพัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก และเซลล์ อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ..... 156

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... 159

บรรณานุกรม..... 162

ภาคผนวก..... 174

ภาคผนวก ก ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ..... 175

ประวัติผู้เขียน..... 210

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบจุดเด่นและข้อจำกัดสำหรับกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ..... 42
ตารางที่ 2.2 เกณฑ์กำหนดค่าความกระด้างของน้ำ (total hardness)..... 54
ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบปริมาณโซเดียมที่อาจจะได้รับต่อวัน..... 55
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย..... 60
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย..... 63
ตารางที่ 4.1 ค่าความหนืด (Viscosity value) ภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลาตั้งแต่ 0 - 150 นาที..... 95
ตารางที่ 4.2 ค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าและค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลาตั้งแต่ 0-150 นาที..... 97
ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของค่ากระแสไฟฟ้า (Current density) ของขั้วไฟฟ้า WO_3/$BiVO_4$ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน..... 101
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคEDX บนขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO_3 และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น..... 104
ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคEDX บนขั้วไฟฟ้า FTOและFTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิคLPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 112
ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของค่ากระแสไฟฟ้า (Current density) ของขั้วไฟฟ้า WO_3 ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน..... 120
ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX บนขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ผ่านกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated)..... 124
ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบข้อดีและข้อจำกัดการเตรียมขั้วไฟฟ้าของแต่ละเทคนิค..... 131
ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์คุณภาพน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ (natural water) และน้ำธรรมชาติที่ผสมอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ที่ความเข้มข้น 0.015, 0.030, 0.045 และ0.060%..... 151

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.10 ผลการศึกษาเปรียบเทียบชนิดของแผ่นกราไฟต์ (Graphite) ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ระหว่างแผ่นกราไฟต์แบบแข็ง (Hardened Graphite) และแบบอ่อน (Weaked Graphite) 153
ตารางที่ 4.11 ผลการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 45, 50, และ55 V ภายใต้การใช้แผ่นกราไฟต์ แบบแข็ง (Hardened Graphite) เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด..... 154

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1 กระบวนการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม(Organic dye) และเชื้อจุลินทรีย์(Microorganism) ที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 29
ภาพที่ 1.2 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำ ด้วยหลักการอิเล็กโตรไดอะไลซีส..... 31
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างสีย้อมเมททิลีนบลู (Methylene blue) 35
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของ (A) Sunset yellow FCF และ(B) Ponceau 4 R..... 36
ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสารอินทรีย์ภายใต้กระบวนการโฟโตคะตะไลติก..... 40
ภาพที่ 2.4 ปริมาณแสงอาทิตย์ (irradiance) ที่ระดับพื้นโลกในแต่ละช่วงของความยาวคลื่น (Wavelength)..... 43
ภาพที่ 2.5 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง..... 44
ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อการกำจัดของเสียอินทรีย์..... 45
ภาพที่ 2.7 การเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเร่งการส่องผ่านช่องว่าง (h^+)..... 46
ภาพที่ 2.8 การเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ แบบ Z-scheme junction..... 47
ภาพที่ 2.9 ตำแหน่ง Fermi level ของ Pt/BFO..... 47
ภาพที่ 2.10 ผลของพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการเกาะติดของสารที่เข้ามาเกิดปฏิกิริยา..... 48
ภาพที่ 2.11 วิธีการตรึงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process) 50
ภาพที่ 2.12 วิธีการตรึงสปัตเตอริง (Sputtering process) 50
ภาพที่ 2.13 วิธีการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating process) 51
ภาพที่ 2.14 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบ (Dip coating process) 52
ภาพที่ 2.15 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine process)..... 52
ภาพที่ 2.16 วิธีการตรึงด้วยกระบวนการ Liquid phase deposition (LPD) 53
ภาพที่ 2.17 การกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำด้วยระบบ RO..... 56
ภาพที่ 2.18 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำโดยการใช้เรซิน..... 58
ภาพที่ 2.19 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำ ด้วยหลักการอิเล็กโตรไดอะไลซีส..... 59
ภาพที่ 3.1 เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติสำหรับการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าขนาดใหญ่..... 68

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 3.2 การบวนการเตรียมสารละลาย WO_3 (A) และ $BiVO_4$ (B) 69

ภาพที่ 3.3 กระบวนการตรึงขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/WO_3/$BiVO_4$..... 70

ภาพที่ 3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า WO_3 ด้วยเทคนิค LPD (A) ขั้นตอนการเตรียมสารละลายตั้งต้น (B) กระบวนการตรึงและเผาขั้วไฟฟ้า..... 71

ภาพที่ 3.5 การจัดอุปกรณ์สำหรับการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า..... 73

ภาพที่ 3.6 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine)..... 76

ภาพที่ 3.7 เซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตไลติก (A) มุมมองด้านหน้า (Front view) (B) มุมมองด้านบน (Top view) สำหรับการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ระดับสเกลห้องปฏิบัติการ..... 80

ภาพที่ 3.8 แบบตัวหนีบขั้วไฟฟ้าที่ทำจากสแตนเลสสตีล..... 84

ภาพที่ 3.9 (A) มุมมองด้านหน้า; Front view (B) มุมมองด้านหลัง; Behind view และ(C) มุมมองด้านบน ; Top view ของการออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในน้ำขนาดความจุ 300 ลิตร..... 85

ภาพที่ 3.10 รูปแบบการประกบของเมมเบรนภายในแต่ละช่อง Stack..... 87

ภาพที่ 3.11 การออกแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ..... 88

ภาพที่ 3.12 การออกแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ ขนาดใช้งานจริง..... 90

ภาพที่ 3.13 ออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ด้วยการผสมผสานเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกกับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส..... 92

ภาพที่ 3.14 ระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ร่วมกับระบบโซล่าเซลล์..... 92

ภาพที่ 4.1 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยศึกษาเวลาที่แตกต่างกันในการอัลตราโซนิคของสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา (a) 0 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที (d) 90 นาที (e) 120 นาที และ (f) 150 นาที จากนั้นตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 95

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.2 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่ (a) 0 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที (d) 90 นาที (e) 120 นาที และ(f) 150 นาที..... 96
ภาพที่ 4.3 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ จากการศึกษาผลการอัลตราโซนิคของสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา(a) 0 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที (d) 90 นาที (e) 120 นาที และ(f) 150 นาที..... 98
ภาพที่ 4.4 XRD patterns ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO_3, (b) FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้สภาวะไม่อัลตราโซนิค และ(c) อัลตราโซนิคที่เวลา 120 นาที ของสารละลาย $BiVO_4$..... 99
ภาพที่ 4.5 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 100
ภาพที่ 4.6 Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 102
ภาพที่ 4.7 (a) Absorbance spectra (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าแถบพลังงานของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และFTO/WO_3/$BiVO_4$..... 103
ภาพที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO_3 และ (c) FTO/WO_3/$BiVO_4$ 104
ภาพที่ 4.9 ภาพ FE-SEM แบบ cross-section ของขั้วไฟฟ้า FTO และFTO/WO_3/$BiVO_4$..... 105
ภาพที่ 4.10 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) ในระยะเวลา 20 นาที ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า(Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และสภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark) 106
ภาพที่ 4.11 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น สำหรับกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) ภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 107

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.12 ผลการเตรียมซ้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิค (a) การจุ่มเคลือบโดยเครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coatingmachine) (b) การจุ่มเคลือบแบบใช้มือ (manual dip coating) 108
ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของสารตั้งต้น WO_3 ภายใต้การให้ความร้อนที่ (a) 40และ (b) 80 องศาเซลเซียส..... 109
ภาพที่ 4.14 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า (a) FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ภายใต้การเตรียมสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ (b) 40 และ (c) 80 องศาเซลเซียส..... 111
ภาพที่ 4.15 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 112
ภาพที่ 4.16 XPS spectra ของ (A) W4f (B) O1s บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 113
ภาพที่ 4.17 XRD patterns ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 114
ภาพที่ 4.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนแสงกับค่าพลังงานแถบของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 115
ภาพที่ 4.19 Cyclic voltammograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mLภายใต้การไม่ให้แสง (A) และเร่งด้วยแสง (B) ที่ Scan rate 50 mV. s^{-1} และสารอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4..... 116
ภาพที่ 4.20 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 117
ภาพที่ 4.21 Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 118
ภาพที่ 4.22 (A) Mott-Schottky plots และ ค่า Φfb ของขั้วไฟฟ้าที่ frequency 10,000 Hz (B) แผนภาพ Energy band ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL..... 120

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.23 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า FTO ที่ไม่เลเซอร์; untreated (a) และเลเซอร์; with laser-treatment (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ไม่เลเซอร์; untreated (c)และเลเซอร์; with laser-treatment (d)..... 122
ภาพที่ 4.24 FE-SEM แบบ cross-sectional view ของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment)..... 123
ภาพที่ 4.25 XRD pattern ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ผ่านกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated)..... 125
ภาพที่ 4.26 Amperograms ของขั้วไฟฟ้าFTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 126
ภาพที่ 4.27 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 127
ภาพที่ 4.28 (A) Absorbance spectra (B) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าแถบพลังงานของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 128
ภาพที่ 4.29 ผลการเตรียมซ้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ..... 129

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.30 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ สำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม (Orange red color) ภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก 130
ภาพที่ 4.31 การลดลงสัมพัทธ์สารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้ระบบ PEC ให้ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V ภายใต้การศึกษาผลของจำนวน section ที่ 1, 2, 3, 4และ 5..... 133
ภาพที่ 4.32 เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้ระบบ PEC จำนวน 5 section ภายใต้การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ 1.00, 1.25, 1.50 และ 1.75 V..... 134
ภาพที่ 4.33 เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color ในสารละลายที่สภาวะที่เป็น กรด (pH = 3 และ 5), กลาง (pH=7) และ เบส (pH=9) โดยใช้ระบบ PEC จำนวน5 Section และให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 1.75 V ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น 135
ภาพที่ 4.34 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color ในระยะเวลา 30 นาที ภายใต้ สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า(Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และ สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark)..... 136
ภาพที่ 4.35 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ภายใต้กลไกโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color..... 137
ภาพที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารอินทรีย์ต่อพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าแอโนดกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ภายใต้กลไกโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 138
ภาพที่ 4.37 การกำจัดไนไตร์ทและผลิตออกซิเจนในเวลาเดียวกันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 139
ภาพที่ 4.38 ประสิทธิภาพการกำจัด (a) *E.coli* (B) Total coliform ภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 140

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.39 Absorbance spectra ของสารละลาย ของ SA, 2,3-DHBA และ 2,5-DHBA..... 141
ภาพที่ 4.40 กราฟมาตรฐานของ Salicylic acid; SA (a) 2,3-Dihidroxybenzoic acid; 2,3-DHBA (b) และ 2,5-Dihidroxybenzoic acid; 2,3-DHBA (c) 141
ภาพที่ 4.41 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (°OH) ด้วยวิธีทางอ้อม โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นจาก เทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (a) ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), (b) เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC) และ(c) เร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC) 143
ภาพที่ 4.42 การดูดกลืนแสงของสารละลายผสมที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ระหว่างสารละลาย SA ผสมกับ 2,3-DHBA (a) สารละลาย SA ผสมกับ 2,3-DHBA (b) และสารละลาย SA ผสมกับ 2,5-DHBA (c) โดยทำการศึกษาภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก..... 143
ภาพที่ 4.43 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์และค่า ORP..... 144
ภาพที่ 4.44 (a) ผลทดสอบเปรียบเทียบ HPLC Profile (b) ผลการวิเคราะห์สีย้อม Orange red color ด้วยเทคนิค HPLC..... 145
ภาพที่ 4.45 เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการเปลี่ยนโฟตอนที่ตกกระทบเป็นกระแสไฟฟ้า (IPCE%) โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) และเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบใช้มือ (Manual dip coating) 146
ภาพที่ 4.46 ต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง..... 147
ภาพที่ 4.47 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง ภายใต้การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าช่วง 1.50, 2.00, 2.50 และ3.00 V..... 148
ภาพที่ 4.48 ผลการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color หลังผ่านแต่ละ section ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริงภายใต้การให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 2.50 V..... 148

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.49 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง ภายใต้การศึกษาความเข้มของแสงที่ 1000, 2000, 3000, 4000, และ5000 LUX..... 149
ภาพที่ 4.50 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง ภายใต้การเปรียบเทียบอัตราการไหลของสารละลายที่ 3 และ5 l/min..... 150
ภาพที่ 4.51 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง ภายใต้การทดลองกับน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ (natural water) และน้ำธรรมชาติที่ผสมอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ที่ความเข้มข้น 0.015, 0.030, 0.045 และ 0.060%..... 152
ภาพที่ 4.52 ต้นแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดสเกลห้องปฏิบัติการ..... 153
ภาพที่ 4.53 ต้นแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดใช้งานจริง..... 155
ภาพที่ 4.54 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส..... 155
ภาพที่ 4.55 ผลการออกแบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ..... 156
ภาพที่ 4.56 ผลการวิเคราะห์น้ำจากน้ำแหล่งธรรมชาติด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส..... 157
ภาพที่ 4.57 ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) โดยการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าและแสงผ่าน DC Power Supple และ Solar cells..... 158

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

PEC	สภาวะที่เร่งด้วยศักย์และแสงไฟฟ้า
EC	สภาวะที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า
PC	สภาวะที่เร่งด้วยแสง
ED	อิเล็กโตรไดอะไลซีส
AEM	เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุลบ
CEM	เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก
TDS	ปริมาณของแข็งละลายในน้ำทั้งหมด
DO	ปริมาณออกซิเจนที่ละลายน้ำได้
COD	ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ทางเคมี
LPD	การสะสมตัวในเฟสของเหลว

List of Abbreviations

PEC	Photo Electro Catalytic
EC	Electrocatalytic
PC	Photocatalytic
ED	Electrodialysis
AEM	Anion Exchange Membrane
CEM	Cation Exchange Membrane
TDS	Total Dissolved Solid
DO	Dissolved Oxygen
COD	Chemical Oxygen Demand
LPD	Liquid Phase Deposition

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

1.1.1 ความสำคัญเชิงอุตสาหกรรม

ปัจจุบันปัญหาภัยแล้งนับวันยิ่งหนักขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งสถานการณ์เช่นนี้จะทำให้ผู้คนจำนวนมากประสบกับปัญหาขาดแคลนน้ำ รายงานสถานการณ์น้ำของโลกชี้ให้เห็นว่าประชากร 1 ใน 5 คน ไม่สามารถเข้าถึงน้ำสะอาด ขาดแคลนน้ำสำหรับอุปโภคและบริโภค และประชากรครึ่งหนึ่งของโลกขาดแคลนน้ำที่สะอาดตามหลักสุขาภิบาล สำหรับประเทศไทยในระยะหลายสิบปีที่ผ่านมาได้เผชิญเกี่ยวกับปัญหาน้ำอย่างต่อเนื่อง ทั้งผลกระทบจากสถานการณ์ภัยแล้งรุนแรง ทำให้น้ำมีความเข้มข้นของสารปนเปื้อนสูงซึ่งมีผลต่อรสชาติและคุณภาพของน้ำที่นำมาใช้ในการอุปโภคและบริโภค ทั้งปัญหาแหล่งน้ำเสื่อมโทรม และการปนเปื้อนจากสารพิษมีสาเหตุมาจากชุมชน ภาคอุตสาหกรรม และภาคการเกษตร หรือแม้แต่ปัญหาอุทกภัยที่เกิดขึ้นก็ยังเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ประชาชนที่ได้รับผลกระทบการขาดแคลนน้ำสะอาดเพื่อการบริโภคและอุปโภค ซึ่งวิกฤตน้ำที่เกิดขึ้นสร้างความเสียหายทั้งทางด้านเศรษฐกิจ สังคม และการดำรงชีวิตของประชาชน และมีแนวโน้มความรุนแรงเพิ่มขึ้น ดังนั้นการพัฒนานวัตกรรมเพื่อผลิตน้ำสะอาดเพื่อให้สามารถเข้าถึงความต้องการของประชาชนที่ประสบกับปัญหาการขาดแคลนน้ำสะอาดสำหรับอุปโภคบริโภคในแต่ละที่จึงเป็นหัวข้อวิจัยหนึ่งที่ได้รับความสนใจพัฒนาในสถานการณ์โลกที่กำลังขาดแคลนน้ำสะอาดในปัจจุบันนี้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการพัฒนาเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพสูง สะดวก ใช้ต้นทุนต่ำ และต้องสามารถเข้าถึงพื้นที่ชนบทหรือพื้นที่ที่ขาดแคลนน้ำสะอาดจากสถานการณ์ภัยแล้งและอุทกภัย เพื่อตอบโจทย์ปัญหาดังกล่าว จึงเป็นที่มาของความต้องการของภาคอุตสาหกรรมที่มีความสนใจพัฒนานวัตกรรมระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production system) สำหรับการใช้เป็นระบบผลิตน้ำสะอาดจากแหล่งน้ำธรรมชาติ เช่น แม่น้ำ คลอง หนอง บึง และจากแหล่งน้ำในสถานการณ์การเกิดอุทกภัย เพื่อให้ได้น้ำที่สะอาดปลอดภัยแจกจ่ายประชาชนที่ขาดแคลนน้ำในวิกฤตภัยแล้ง หรือ อุทกภัย ดังกล่าว โดยเฉพาะอย่างยิ่ง บริษัท อีเกิ้ล ดรีม จำกัด ที่มีความประสงค์ที่จะพัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาดแบบเคลื่อนที่ เพื่อให้สามารถเข้าไปช่วยเหลือประชาชนในพื้นที่ที่ประสบปัญหาขาดแคลนน้ำสะอาดในการอุปโภคและบริโภค ภายใต้ปณิธานของบริษัทที่ว่า “น้ำคือชีวิต” และ “น้ำสะอาดคือสุขภาพของชุมชน” ซึ่งบริษัทได้ดำเนินธุรกิจการสร้างนวัตกรรมระบบทำน้ำประปาเพื่อผลิตน้ำสะอาดสำหรับชุมชมซึ่งประสบความสำเร็จและสามารถติดตั้งนวัตกรรมดังกล่าวทั่วประเทศในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามทางบริษัทยังเล็งเห็นถึงปัญหาที่พบจากการติดตั้ง

ระบบทำน้ำประปาคือต้องมีแหล่งน้ำที่เพียงพอและเป็นการติดตั้งแบบถาวรตามแหล่งที่ตั้งที่มีความพร้อมด้านงบประมาณและการบริหารจัดการ แต่ยังมีชุมชนอีกไม่น้อยที่ยังมีปัญหาการขาดแคลนน้ำสะอาดอันเนื่องมาจากระบบประปายังเข้าไม่ถึง หรือสถานการณ์ภัยแล้ง และ อุทกภัย ดังนั้นการพัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาดเพื่อการอุปโภคและบริโภคที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังจุดที่มีความต้องการน้ำสะอาดซึ่งนอกเหนือพื้นที่จากระบบประปาเข้าถึงจึงเป็นทางออกที่น่าสนใจเพื่อลดช่องว่างความเหลื่อมล้ำของประชากรในการเข้าถึงน้ำสะอาดได้เป็นอย่างดี โดยได้ร่วมมือกับทีมผู้วิจัยที่มีประสบการณ์ และความชำนาญเกี่ยวกับเทคโนโลยีสมัยใหม่ด้านไฟฟ้าเคมีสำหรับการผลิตน้ำสะอาด ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic, PEC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง ในการกำจัดสารอินทรีย์ปนเปื้อน และเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งแนวคิดที่จะพัฒนานวัตกรรมคือ การผสมผสานเทคนิค PEC ควบคู่กับเทคนิคอิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis, ED) เพื่อกำจัดไอออนต่างๆที่มีผลต่อคุณภาพของน้ำทั้งด้านความเค็ม และความกระด้าง ที่ปนเปื้อนจากแหล่งน้ำต่างๆ เพื่อผลิตน้ำสะอาดสำหรับการอุปโภคและบริโภค โดยมีแนวคิดในการพัฒนาการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมี PEC และ ED ร่วมกับระบบโซลาร์เซลล์ ซึ่งสามารถทำงานได้โดยไม่ต้องใช้พลังงานจากตัวอาคารเป็นการประหยัดพลังงาน และตอบโจทย์การทำงานของระบบที่สามารถเคลื่อนที่ไปตามแหล่งน้ำต่างๆที่ห่างไกล หรือขาดแคลนระบบไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี ผู้วิจัยมั่นใจเป็นอย่างยิ่งในนวัตกรรมที่ได้พัฒนาขึ้นนี้จะสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อตอบโจทย์ภาคอุตสาหกรรมในการสร้างนวัตกรรมใหม่เพื่อผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ ซึ่งจะสามารถตอบโจทย์ความต้องการทั้งของสังคม ชุมชน และบริษัทผู้ร่วมสนับสนุนทุนวิจัยดังกล่าวนี้ได้เป็นอย่างดี

1.1.2 ที่มาและความสำคัญเชิงลึก

การพัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาด ที่ต้องการกำจัดทั้งสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ และ ความเค็ม ความกระด้างในน้ำ ด้วยจุดเด่นเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกคือเหมาะกับการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ และจุดเด่นของเทคโนโลยีอิเล็กโตรไดอะไลซีส เหมาะสำหรับการกำจัดไอออนบวก และไอออนลบที่ปนเปื้อนในน้ำ ดังนั้น การพัฒนาเทคนิคทั้งสองร่วมกันจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้กับการพัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาดเพื่อการอุปโภคและบริโภคได้เป็นอย่างดี จากการศึกษาวิจัยและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องยังไม่พบรายงานการศึกษาวิจัยการพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ร่วมกับ เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส สำหรับการผลิตน้ำในระบบใหญ่เพื่อวัตถุประสงค์ดังกล่าวดังนั้น ผู้วิจัยจึงสนใจพัฒนานวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมีผสมผสานระหว่างเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ร่วมกับ เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส โดยการพัฒนาเซลล์ต้นแบบและการออกแบบระบบในระดับสเกลที่มีขนาดใหญ่ให้สามารถใช้งานได้จริง ซึ่งได้มีการพัฒนาทั้งเทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำบนวัสดุรองรับให้มีความสามารถในการขยายสเกลได้ง่ายและยังมีประสิทธิภาพสูงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในระดับสเกลที่มีขนาดใหญ่เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก และ พัฒนา

ต้นแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ให้มีความสามารถในการแยกไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำซึ่งจะส่งผลต่อคุณภาพและความปลอดภัยของน้ำอุปโภคและบริโภค รวมถึงการออกแบบระบบทั้งการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า อัตราไหลของน้ำ ค่าความหนาแน่นของกระแส (Current density) จำนวนขั้วไฟฟ้า หลอดไฟ ระบบไหลเวียนของน้ำ และลำดับการจัดวางเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองระบบ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสารอินทรีย์ จุลินทรีย์ ไอออน ที่ปนเปื้อนในน้ำ โดยมีแนวคิดหลักคือการพัฒนาเทคนิคการจุ่มเคลือบซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย และสามารถขยายสเกลได้ดี เพื่อตรึงสารกึ่งตัวนำสำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีสมบัติในการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น และมีศักยภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายน้ำ โดยการประยุกต์ใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ ที่สามารถควบคุมปัจจัย ต่างๆ ที่มีผลต่อคุณลักษณะ และความสม่ำเสมอรวมถึงคุณภาพของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำที่ได้ ซึ่งในการพัฒนางานวิจัยของโครงการวิจัยดังกล่าวนี้ มีความจำเป็นอย่างยิ่งในการศึกษาคุณลักษณะต่างๆของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ได้พัฒนาขึ้นทั้งสมบัติเชิงแสง โครงสร้างผลึก องค์ประกอบทางเคมี และสัณฐานวิทยา และที่สำคัญคือการออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production system) โดยการประยุกต์เซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกควบคู่กับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสให้ประสิทธิภาพสูง มีความสะดวกในกระบวนการทำงาน เพื่อการประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อโรค จากแหล่งน้ำต่างๆ เพื่อให้ได้น้ำที่สะอาดสำหรับนำไปอุปโภคและบริโภค โดยผู้วิจัยมีเครือข่ายความร่วมมือกับบริษัท อีเกิ้ล ดรีม จำกัด ที่มีความเชี่ยวชาญด้านการออกแบบและพัฒนาระบบทำน้ำสะอาด และการกำจัดของเสีย ที่มีขนาดใหญ่ และสามารถผลิตจำหน่ายเชิงพาณิชย์ โดยผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์จากทีมงานดังกล่าวในการช่วยสนับสนุนทีมวิศวกรด้านการออกแบบเพื่อช่วยออกแบบระบบให้กับผู้วิจัย เพื่อพัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ ภายใต้การทำงานร่วมกันของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกกับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสให้มีศักยภาพสูง นอกจากนี้โครงการวิจัยนี้ได้เพิ่มส่วนของระบบโซลาร์เซลล์เพื่อทำหน้าที่เป็นแหล่งพลังงานเพื่อใช้ในการขับเคลื่อนระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองเซลล์ รวมถึงระบบการควบคุมการไหลของน้ำก่อนเข้าระบบและหลังออกระบบ โดยศึกษาและพัฒนาระบบโซลาร์เซลล์ที่สามารถทำงานเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับเซลล์ต้นแบบโดยตรงในเวลาที่มีแสงธรรมชาติ และใช้เครื่องปั่นไฟจากเครื่องยนต์กับระบบเวลาที่ไม่มีแสง โดยได้ทำการติดตั้งระบบโซลาร์เซลล์กับเซลล์ต้นแบบไฟฟ้าเคมีบนรถหกล้อที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังแหล่งน้ำที่ต้องการผลิตน้ำสะอาดเพื่อใช้สำหรับอุปโภคและบริโภค โดยไม่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าจากตัวอาคาร ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ให้กับชุมชนที่ไม่มีระบบไฟฟ้าเข้าถึง หรือเกิดภาวะวิกฤติที่ไม่มีไฟฟ้า เช่น น้ำท่วม เป็นต้น ซึ่งจะสามารถเคลื่อนที่ไปยังเป้าหมายได้ทุกที่ไม่จำกัดเรื่องแหล่งพลังงานไฟฟ้า ซึ่งระบบที่ได้ออกแบบและที่ได้พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพในการผลิตน้ำสะอาดให้ปราศจากสารอินทรีย์ จุลินทรีย์ ไอออนที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำ โดยระบบจะสามารถทำงานได้ด้วยตัวเอง ช่วยประหยัดพลังงานและสามารถเคลื่อนที่ไปผลิต

น้ำสะอาดให้กับชุมชนได้ทุกที่ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยดังกล่าวนี้จะสามารถตอบโจทย์ปัญหาการขาดแคลนน้ำสะอาดของชุมชน โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะสามารถตอบโจทย์ของ บริษัท อีเกิ้ล ดรีม จำกัด เพื่อการพัฒนาระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่เพื่อจำหน่ายเชิงพาณิชย์ต่อไป ซึ่งเมื่องานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี นวัตกรรมนี้จะไม่ใช่อีกทางเลือกหนึ่งของการผลิตน้ำสะอาด แต่นวัตกรรมนี้อาจจะเป็นทางออกที่ดีที่สุดเพื่อให้ประชาชนที่ได้รับผลกระทบจากภาวะขาดแคลนน้ำสะอาดจากสถานการณ์ต่างๆ ให้สามารถเข้าถึงแหล่งน้ำสะอาดเพื่อการใช้อุปโภคและบริโภคได้อย่างทั่วถึง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาและสามารถขยายสเกลได้ดีสำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำธรรมชาติ

1.2.2 เพื่อพัฒนาและออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา

1.2.3 เพื่อพัฒนาเซลล์ต้นแบบนวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและอิเล็กโตรไดอะไลซีส ร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

1.3 ขอบเขตวิทยานิพนธ์

งานวิจัยนี้ออกแบบการทดลองเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ โดยการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก การศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ส่วนที่ 2 การพัฒนาต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ระดับสเกลห้องปฏิบัติการสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงการประยุกต์ใช้งาน ส่วนที่ 3 พัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ และการทดสอบประสิทธิภาพของระบบ โดยมีรายละเอียดดังนี้

ส่วนที่ 1 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่อยู่ในสารละลายน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยได้พัฒนาการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ บนกระจกนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ เทคนิค liquid phase deposition (LPD) และเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมจุ่มเคลือบอัตโนมัติ โดยเน้นเรื่องประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อการกำจัดสารอินทรีย์

และสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์และจุลินทรีย์มากที่สุด และคำนึงถึงความเสถียรและความสามารถในการขยายสเกลของขั้วไฟฟ้า ได้ศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ทั้งทางกายภาพ สัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก องค์ประกอบทางเคมี และสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

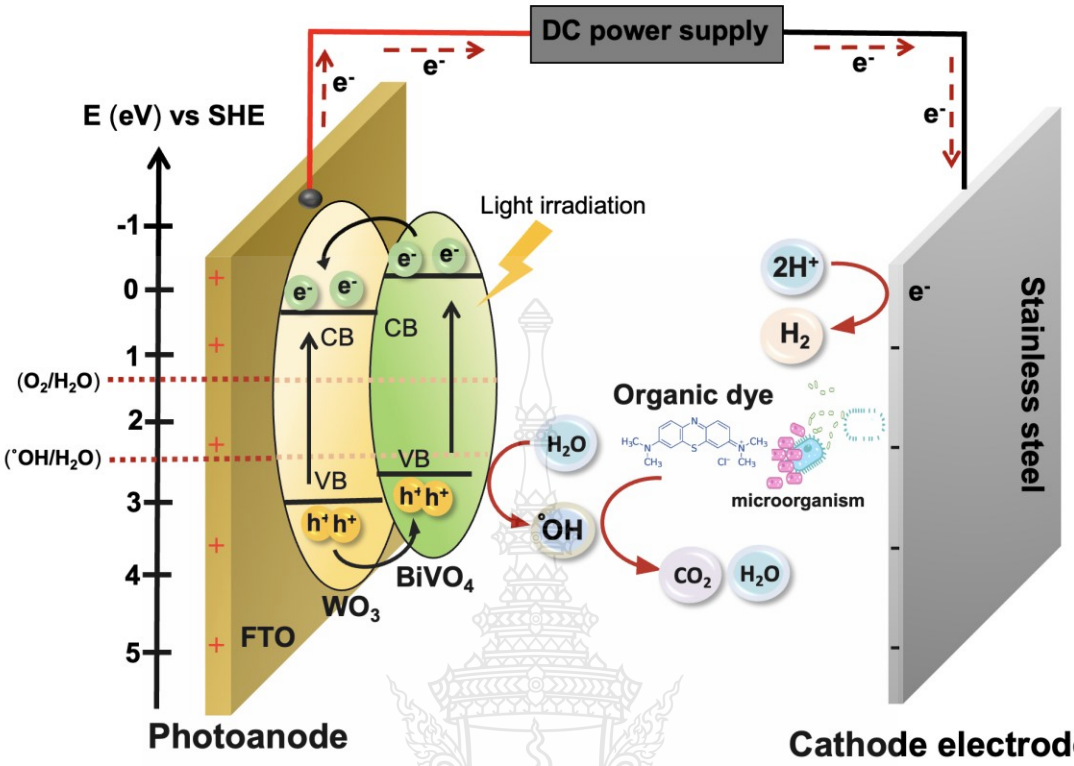
ส่วนที่ 2 ออกแบบต้นแบบเซลลโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาด 60 ลิตร สำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาและเลือกเทคนิคที่เหมาะสมจากส่วนที่ 1 เพื่อศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะไลติกสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ โดยได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ เช่น ผลของจำนวน section ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า ผลของค่า pH และอัตราการไหลของน้ำ เป็นต้น และติดตามประสิทธิภาพของเซลล์ต้นแบบด้วยการวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ และ เชื้อจุลินทรีย์ (*E. coli*) ต่อหน่วยเวลา นอกจากนี้ได้ศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ โดยติดตามอนุมูลที่เกิดขึ้นเพื่อพิสูจน์กลไกการกำจัดว่าผ่านตัวกลางสารตัวใด เช่น อนุมูลไฮดรอกซิล (°OH) เป็นต้น

ส่วนที่ 3 พัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ (Mobile clean water production) ได้ทำการศึกษาขนาดใช้งานจริง ซึ่งวางแผนจะพัฒนาขยายขนาดแต่ละเซลล์ให้ใหญ่ประมาณ 500 ลิตร โดยได้ติดตั้งเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ไว้บนรถหกล้อเพื่อความสะดวกในการเคลื่อนที่เพื่อนำไปผลิตน้ำสะอาดในพื้นที่เป้าหมาย โดยเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ได้ทำการศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ และจุลินทรีย์ในน้ำ ได้แก่ ผลของจำนวน section ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหลของน้ำ ความเข้มแสง และความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ สำหรับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ได้ทำการศึกษาผลของชนิด ของกราไฟต์ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า และลำดับของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ ความกระด้าง และความเค็มมากที่สุด และที่สำคัญคือการประยุกต์ใช้ระบบโซลาร์เซลล์สำหรับใช้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าสำหรับการควบคุมการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งระบบ โดยได้ศึกษาและออกแบบแผงวงจรไฟฟ้า เพื่อควบคุมการทำงานร่วมกันของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองเซลล์และระบบโซลาร์เซลล์ ศึกษาประสิทธิภาพของระบบในการผลิตน้ำสะอาดสำหรับการบริโภคและอุปโภคโดยการวิเคราะห์คุณภาพน้ำตามมาตรฐานน้ำอุปโภคและบริโภค รวมถึงความสามารถในการผลิตน้ำต่อเวลา และการศึกษาข้อมูลเพื่อการผลิตเชิงพาณิชย์ต่อไป

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองระบบร่วมกัน คือ เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic, PEC) และเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis, ED) ภายใต้การใช้พลังงานไฟฟ้าควบคุมระบบทั้งหมดจากระบบโซลาร์เซลล์ (Solar cell system)

ส่วนที่ 1 การพัฒนาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ รวมถึงเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ผสมผสานองค์ความรู้ทั้งด้านไฟฟ้าเคมี และวัสดุศาสตร์ในการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนดด้วยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีพลังงานมากพอที่จะสามารถกระตุ้นการแยกกันของ อิเล็กตรอน (e^-) กับ ช่องว่าง (hole; h^+) ที่ชั้นการนำ (Conduction band, CB) และชั้นวาเลนซ์ (Valence band, VB) ซึ่ง h^+ ที่เกิดขึ้นที่ชั้นวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำจะมีศักย์ไฟฟ้าด้านบวกสูง ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายได้เป็นอย่างดี โดยงานวิจัยนี้ได้เลือกสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้ตรึงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนดที่มีศักย์ไฟฟ้าของชั้นวาเลนซ์ไปทางบวกมากๆ และพัฒนาให้มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่มีปริมาณมากในแสงธรรมชาติ ได้แก่ บิสมัทวานาเดต ($BiVO_4$) และ ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) และพัฒนาในส่วนของการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อให้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำที่ขั้วแอโนดมีสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาโดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารละลายที่มีสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่มีอิเล็กตรอนเหมาะแก่การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายทำให้เกิดการทำลายและเปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และที่สำคัญคือ h^+ ที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้านแอโนดจะสามารถออกซิไดซ์น้ำให้เกิดเป็นอนุมูลของไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical, $^{\bullet}OH$) และเกิดการแพร่ออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าไปในสารละลาย ซึ่งจะมีศักยภาพสูงในการออกซิไดซ์สารแอกทีพในสารละลายน้ำและเกิดกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ เช่น สีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) และเชื้อจุลินทรีย์ที่อยู่ในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังแสดงกระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมและเชื้อจุลินทรีย์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ในภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 กระบวนการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม (Organic dye) และเชื้อจุลินทรีย์ (Microorganism) ที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

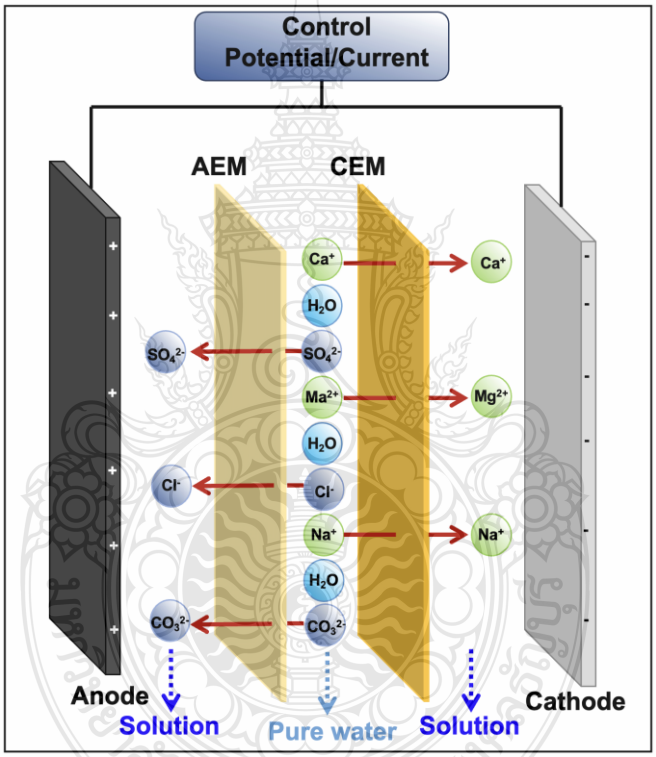
จากปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดได้รับพลังงานแสงจะเกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ชั้นการนำและชั้นวาเลนซ์ตามลำดับ โดยอิเล็กตรอน (e^-) ที่ชั้นการนำ ซึ่งจะถูกเหนี่ยวนำเข้าสู่ขั้วไฟฟ้าแอโนดไหลต่อไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดด้วยการกระตุ้นด้วยศักย์ไฟฟ้าภายนอก เพื่อเป็นกระบวนการป้องกันการเกิดการรวมของ e^- และ h^+ (Recombination effect) ซึ่งจะเรียกเทคนิคการเร่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าและแสงกับขั้วไฟฟ้าดังกล่าวนี้ว่า โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) ซึ่งจะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าเทคนิคที่มีการกระตุ้นแค่ศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC) หรือ กระตุ้นด้วยแสง (Photocatalytic; PC) เพียงอย่างเดียว ดังนั้นด้วยหลักการของเทคนิคแล้ว จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อให้เกิดกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในสารละลายน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยการพัฒนาเทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง สะดวก รวดเร็ว และประหยัด เป็นสิ่งที่ได้รับการพิจารณาเพื่อพัฒนาเทคนิค PEC ซึ่งเทคนิคการตรึงด้วยการจุ่มเคลือบ (Dip

coating) ได้รับความสนใจพัฒนาเพื่อวัตถุประสงค์ดังกล่าวได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดเรื่องการควบคุมความหนาของฟิล์มสารกึ่งตัวนำและความสม่ำเสมอของการเตรียมขั้วไฟฟ้าแต่ละครั้ง (Reproducibility) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดจะพัฒนาเทคนิคการจุ่มเคลือบด้วยการประยุกต์ใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) สำหรับตรึงสารกึ่งตัวนำผสม $BiVO_4$ และ WO_3 บนกระจกนำไฟฟ้าเพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับใช้กับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในสารละลายน้ำให้ได้ประสิทธิภาพสูงที่สุดและสามารถขยายสเกลได้ดี สิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งคือการพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุด ซึ่งมีสมมุติฐานที่ได้ออกแบบ คือ การพัฒนาให้ขั้วไฟฟ้าแอโนดได้มีพื้นที่สัมผัสกับสารละลายตัวอย่างให้มากที่สุดด้วยการออกแบบระบบไหลเวียนสารละลายให้ผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุดจะสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มประสิทธิภาพและยังเป็นการช่วยให้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดการทำความสะอาดตัวเอง และเกิดผิวหน้าที่ใหม่เสมอ (Refreshing process) และการออกแบบให้ต้นกำเนิดแสงอยู่ใกล้กับขั้วไฟฟ้าแอโนดให้มากที่สุดจะสามารถช่วยกระตุ้นสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวมถึงการจัดวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าให้เหมาะสมจะสามารถช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองได้เป็นอย่างดี

ทั้งนี้ในน้ำธรรมชาตินอกจากจะมีสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ปนเปื้อนแล้วยังมีไอออนบวก เช่น โซเดียม (Na^+) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) และแคลเซียม (Ca^{2+}) และไอออนลบ เช่น คลอไรด์ (Cl^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดความเค็ม และความกระด้าง ในน้ำ ซึ่ง เซลล์ PEC จะมีข้อจำกัดในการกำจัดไอออนดังกล่าว ดั้งนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส (ED cell) เพื่อประยุกต์ใช้กับการกำจัดความเค็มและความกระด้างของน้ำเพื่อให้ได้น้ำที่สะอาดสามารถนำไปอุปโภคและบริโภคได้ ดังแนวคิด ทฤษฎีและสมมุติฐานของเซลล์ ED ที่จะได้อธิบายในส่วนที่ 2

ส่วนที่ 2 เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส (ED cell) สำหรับกำจัดความเค็ม และความกระด้างในน้ำ หลังจากที่น้ำผ่านการบำบัดจากระบบ PEC cell แล้ว จะไหลเข้าสู่ ED cell เพื่อกำจัดไอออนต่างๆที่ปนเปื้อนในน้ำ ซึ่งเป็นเทคนิคการแยกสารโดยอาศัยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode) โดยจะเป็นแรงขับดันให้เกิดการแยกสารละลายให้ไอออนแตกตัว และแยกไอออนที่เกิดขึ้นผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane) ในช่องระหว่างเมมเบรนภายใต้สภาวะการเหนี่ยวนำจากศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทั้งสอง โดยเยื่อเลือกผ่านจากเมมเบรนด้าน Anion exchange membrane (AEM) จะยอมให้ประจุลบในน้ำ เช่น คลอไรด์ (Cl^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ผ่านเข้าไปได้ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วย

ศักย์ไฟฟ้าด้านบวกที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ขณะเดียวกันอีกด้านของเมมเบรนมีเยื่อเลือกผ่านแบบ Cation Exchange Membrane (CEM) จะยอมให้ไอออนบวกในน้ำ เช่น โซเดียม (Na^+) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) และ แคลเซียม (Ca^{2+}) ผ่านเข้าไปได้ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode) ดังแสดงกระบวนการกำจัดไอออนในน้ำ ด้วยหลักการอิเล็กโตรไดอะไลซีส ในภาพที่ 1.2 และสิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งในการพัฒนาเซลล์ ED ให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุด ซึ่งมีสมมุติฐานที่ได้ออกแบบ คือการออกแบบให้ขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดอยู่ใกล้เมมเบรนมากที่สุดเพื่อจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ง่าย และให้สารละลายค่อยๆไหลเวียนผ่านเมมเบรน อย่างช้าๆ เพื่อที่จะให้เมมเบรนสัมผัสกับสารละลายได้มากที่สุด ซึ่งจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 1.2 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำ ด้วยหลักการอิเล็กโตรไดอะไลซีส

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาทั้งการออกแบบเซลล์ต้นแบบ จำนวนเซลล์ และลำดับการวางของตำแหน่งต่างๆ ในองค์ประกอบของเซลล์ ED และ PEC เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์จุลินทรีย์ และไอออนต่างๆที่อยู่ในน้ำเสีย เพื่อให้ได้น้ำที่สะอาดและปลอดภัยสำหรับการอุปโภคและบริโภค นอกจากนี้ยังได้ประยุกต์ใช้โซลาร์เซลล์ (Solar cell) สำหรับผลิตพลังงานไฟฟ้าเพื่อใช้ในการควบคุมระบบทั้งหมดในเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองของเซลล์ PEC ในการควบคุมระบบไฟ (Light source)

ปั๊ม (pump) และศักย์ไฟฟ้า (potential) ส่วนเซลล์ ED ใช้พลังงานไฟฟ้าในการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ผ่านที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองของระบบ และ ปั๊ม (pump) ที่ใช้สำหรับควบคุมการไหลของสารละลาย เพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ของงานวิจัยคือ เป็นระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่โดยสามารถทำงานได้ทุกสถานที่ไม่มีข้อจำกัดด้านพลังงานไฟฟ้า ซึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองจะถูกนำไปไว้บนรถหกล้อเพื่อความสะดวกในการเคลื่อนที่ไปตามแหล่งน้ำต่างๆที่ห่างไกลเพื่อผลิตน้ำสะอาด หลักการทำงานของระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่คือ เมื่อถึงแหล่งน้ำธรรมชาติ หรือบริเวณที่มีน้ำท่วม จะใช้ปั๊มสูบน้ำเข้าระบบทรายกรองแก้ว เพื่อกรองตะกอน และช่วยปรับสภาพน้ำให้ใส จากนั้นน้ำจะไหลเข้าระบบชุดกรองละเอียดเพื่อกรองตะกอนขนาดเล็กที่ตกค้าง และจะเหลือเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใสเพื่อไหลเข้าสู่เซลล์ PEC ซึ่งจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ส่วนขั้วไฟฟ้าแคโทดจะใช้เป็น Stainless steel ภายใต้การควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้า และแสง ผ่านระบบโซลาร์เซลล์ โดยภายในเซลล์ PEC จะมีการออกแบบเป็นระบบน้ำวน ซึ่งสารละลายจะค่อยๆไหลวนผ่านแต่ละ Section โดยในแต่ละ Section จะมีขั้วไฟฟ้าแอโนด และแคโทด สมมุติฐานผู้วิจัยคิดว่า เมื่อสารละลายไหลผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ ทำให้สามารถกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำได้ดี หลังจากนั้นน้ำจากเซลล์ PEC จะไหลไปยังเซลล์ ED เพื่อทำการกำจัดไอออนต่างๆ เช่น Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Na^+, Mg^{2+}, และ Ca^{2+} ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดความเค็มและความกระด้างในน้ำ โดยภายในเซลล์ ED จะประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทด โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะให้ศักย์ไฟฟ้าผ่านระบบโซลาร์เซลล์ และนอกจากนี้มีเมมเบรนด้าน Anion exchange membrane (AEM) และ Cation Exchange Membrane (CEM) ซึ่งทำหน้าที่ในการแยกไอออนออกจากสารละลาย หลักการทำงานของระบบนี้คือ สารละลายจะไหลเข้ามาภายในระบบ จากนั้นจะค่อยๆไหลผ่านเมมเบรนเพื่อทำการแยกไอออน สมมุติฐานของผู้วิจัยคือเมื่อสารละลายค่อยๆไหลผ่านเมมเบรนอย่างช้าๆจะทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการแยกไอออนออกจากน้ำ จะได้เป็นน้ำที่สะอาดที่สามารถนำมาอุปโภค และบริโภคได้ คณะผู้วิจัยมั่นใจเป็นอย่างยิ่งว่าด้วยหลักการสมมุติฐาน และ ประสบการณ์ความเชี่ยวชาญของทีมผู้วิจัยภายใต้เครือข่ายความร่วมมือ และการแลกเปลี่ยนเรียนรู้ผ่านโครงการวิจัยดังกล่าวนี้ สามารถพัฒนา งานวิจัยดังกล่าวให้สามารถสร้างนวัตกรรมเซลล์ไฟฟ้าเคมี สำหรับกำจัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ และสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อผลิตเชิงพาณิชย์ เพื่อตอบโจทย์การขาดแคลนน้ำที่สะอาด ปลอดภัย ราคาประหยัด รวมถึงการสร้างทางเลือกพลังงานใหม่ที่เป็นเทคโนโลยีสะอาดในอนาคตต่อไปได้เป็นอย่างดี

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง วิธีการง่าย และขยายสเกลได้ดี สำหรับประยุกต์ใช้กับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

1.5.2 สามารถพัฒนาเซลล์ไฟฟ้าเคมี เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและอิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากแหล่งน้ำธรรมชาติ

1.5.3 ได้ผลงานอนุสิทธิบัตรหรือสิทธิบัตร และการตีพิมพ์เผยแพร่ในระดับชาติและนานาชาติ

1.5.4 สามารถประยุกต์ใช้เซลล์ต้นแบบสำหรับระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากแหล่งน้ำธรรมชาติได้เป็นอย่างดี

1.5.5 ได้ผลงานนวัตกรรมเพื่อประกวดสิ่งประดิษฐ์ระดับชาติและนานาชาติ

บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 สารปนเปื้อนที่ทำให้เกิดน้ำเสียในแหล่งน้ำธรรมชาติ

2.1.1 จุลินทรีย์ (Microorganism) เป็นสิ่งมีชีวิตที่พบได้ทั่วไป ทั้งในแหล่งน้ำธรรมชาติแหล่งน้ำใต้ดิน ตลอดจนน้ำทิ้งจากอาคารบ้านเรือนแหล่งชุมชนและโรงงาน อุตสาหกรรม ได้แก่ ไวรัส โปรโตซัว แบคทีเรีย เป็นสาเหตุของโรคไข้รากสาด โรคบิด อหิวาตกโรค ไข้ไทฟอยด์ ในการตรวจสอบคุณภาพน้ำทางด้านจุลชีววิทยาเพื่อนำน้ำไปใช้ในกิจกรรมต่างๆ ตลอดจนตรวจสอบก่อนทิ้งเพื่อหาปริมาณของสิ่งสกปรกของน้ำที่เกิดจากของเสียที่มนุษย์และสัตว์ นิยมใช้แบคทีเรียชี้วัดมลภาวะมลพิษ (Indicator of pollution) ที่สำคัญที่สุดคือ Coliform group ได้แก่ *Escherichia coil* (*E.coli*) พบจำนวนมากในสิ่งแวดล้อมและพบได้ในอุจจาระสัตว์เลือดอุ่น

2.1.2 สารอนินทรีย์ (Inorganic substances) รวมทั้งแร่ธาตุต่างๆ ตัวอย่าง เช่น เกลือของโลหะ ต่างๆ กรด เบสและแร่ธาตุต่างๆ ที่พบได้ทั่วไปในแหล่งน้ำธรรมชาติ ได้แก่ เกลือคลอไรด์ซัลเฟต และไบคาร์บอเนตของโลหะ แคลเซียม โซเดียม โปแตสเซียม และแมกนีเซียม หากมีปริมาณมากเกินไปก็ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำได้ แต่บางครั้งแม้ไม่เป็นอันตรายต่อการดำรงชีพของมนุษย์และสัตว์ แต่อาจไม่เหมาะที่จะใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมเพราะอาจเกิดตะกอนในหม้อน้ำได้ สารอนินทรีย์ต่างๆ อาจจะมาจากน้ำทิ้งจากโรงกลั่นน้ำมัน โรงงานผลิตปิโตรเคมีคัล การทำเหมืองแร่ แต่งแร่ และน้ำทิ้งจากแหล่งเกษตรกรรม อาจจะมีสารกำจัดวัชพืชพวกสารหนู ไซยาไนด์ ซึ่งอาจมีปรอท ตะกั่ว เป็นองค์ประกอบ สารประกอบดังกล่าวอาจมาจากโรงงานอุตสาหกรรมบางประเภทได้เช่นกัน

2.1.3 สารอินทรีย์ (Organic substance) คือสารประกอบคาร์บอน ซึ่งมีทั้งสารอินทรีย์มีขั้วที่สามารถละลายน้ำได้ และสารอินทรีย์ไม่มีขั้วที่ไม่ละลายน้ำซึ่งอาจเป็นสารแขวนลอยแยกตัวจากน้ำ สารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ สรุปแหล่งที่มาได้ 4 ทาง คือ

(1) สารอินทรีย์ที่เกิดจากการย่อยสลายของอินทรีย์สารซากพืชซากสัตว์ในธรรมชาติ เกิดเป็นสารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กจนสามารถละลายน้ำได้ เช่น สารกลุ่มฮิวมิก (Humic acid) และ ฟลูวิก (Fluvic acid) ซึ่งสารทั้งสองนี้ยังมีส่วนทำให้เกิดสีในน้ำ (สีน้ำตาลอ่อนหรือสีชา)

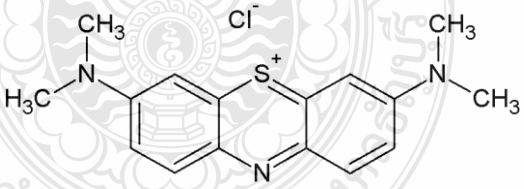
(2) สารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์สร้างขึ้น ซึ่งจุลินทรีย์ประกอบด้วยโปรโตซัว แบคทีเรีย เชื้อรา และสาหร่ายเซลล์เดียว สารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์สร้างขึ้นนี้อาจละลายปนเปื้อนมากับน้ำโดยตรงหรือเกิดจากซากจุลินทรีย์ถูกย่อยสลายทำให้สารอินทรีย์ที่อยู่ภายในเซลล์ละลายปนมากับน้ำ ตัวอย่าง เช่น สารกลุ่มไมโครซีสติน (Microcytin) ที่เกิดจากสาหร่ายสีน้ำเงินแกมเขียวชื่อ Microcytin

aeruginose ซึ่งสารกลุ่มนี้บางตัวเป็นสารพิษ สาหร่ายสีน้ำเงินแกมเขียวชื่อโอเซียลาโตเรีย ลิโมสา (Oseillatoria limosa) จะผลิตสารกลุ่มที่เกิดจากการเผาผลาญในเซลล์ของสาร Methylisorneol ซึ่งเป็นสารที่ทำให้น้ำมีกลิ่นไม่พึงประสงค์ เป็นต้น

(3) สารอินทรีย์ที่เกิดจากชุมชน กิจกรรมทางการเกษตรและอุตสาหกรรม เช่น สารอินทรีย์สีย้อม ตลอดจนการขับถ่าย ชำระร่างกายของมนุษย์มีส่วนทำให้มีสารอินทรีย์ปนเปื้อนไปกับน้ำได้ รวมทั้งสารเคมี ยาฆ่าแมลงและปุ๋ย เป็นต้น

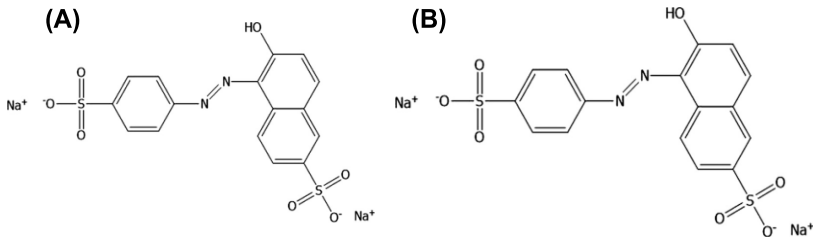
(4) สารอินทรีย์ที่เกิดจากระบบบำบัดน้ำเสียและระบบปรับสภาพน้ำ เช่น สารเร่งการตกตะกอนในระบบบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ในระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ ซึ่งมักจะมีสารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์ไม่อาจย่อยสลายได้ ตลอดจนซากจุลินทรีย์หลงเหลือปนเปื้อนในน้ำที่ผ่านระบบบำบัด เมื่อผ่านระบบการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีนอาจทำให้สารเหล่านี้กลายเป็นสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษเพิ่มมากขึ้นได้อีกด้วย เช่น ทำให้เกิดสารในกลุ่มไตรเฮโรมีเทน (Trihalomethanes) หรือ THM ซึ่งเป็นสารที่เชื่อว่าเป็นสารก่อมะเร็งชนิดหนึ่ง

ทั้งนี้ สีย้อมก็เป็นกลุ่มสารอินทรีย์ที่สำคัญที่พบในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ ซึ่งสามารถพบได้ทั้งในน้ำผิวดิน น้ำบาดาล ตลอดจนในน้ำที่ใช้ในการอุปโภคบริโภคที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดอย่างมีประสิทธิภาพ เช่น สีย้อมเมททิลีนบลู (Methylene blue) เป็นสีเบสิค (Basic dye) ที่ละลายน้ำได้ดีมีโครงสร้างเป็นแคทไอออนในส่วนประกอบที่ให้สี บางครั้งเรียกสีย้อมประเภทนี้ว่าสีแคทไอออนิก (Cationic Dye) นำมาใช้เป็นสีในกระดาษ ใช้ย้อมเส้นผม ฝ้าย ตลอดจนขนสัตว์ เป็นต้น โครงสร้างสีย้อมเมททิลีนบลู แสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างสีย้อมเมททิลีนบลู (Methylene blue)

นอกจากนี้สีย้อมส้มแดง (Orange red color) ถูกนำมาใช้เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์สีย้อมในกระบวนการกำจัด เนื่องจากง่ายต่อการวิเคราะห์ ซึ่งสีย้อมดังกล่าวมีส่วนประกอบ Sunset yellow FCF และ Ponceau 4 R ดังแสดงโครงสร้างในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของ (A) Sunset yellow FCF และ(B) Ponceau 4 R

จากข้อมูลข้างต้นจะเห็นว่ามีสารปนเปื้อนหลากหลายและจำนวนมากขึ้นอย่างต่อเนื่องในแหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งสามารถพบได้ทั้งในน้ำผิวดิน น้ำบาดาล ตลาดจนในน้ำที่ใช้ในการอุปโภคบริโภคที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดอย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งผลกระทบจากสารปนเปื้อนเหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหาทั้งในด้านสิ่งแวดล้อมและสุขภาพ ซึ่งจะเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตรวมถึงมนุษย์ที่ต้องอาศัยและนำน้ำดังกล่าวมาใช้ประโยชน์ สารอินทรีย์บางชนิด เช่น โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) อาจเพิ่มความเสี่ยงต่อมะเร็งเมื่อบริโภคน้ำที่ปนเปื้อนเป็นเวลานาน สารอนินทรีย์ เช่น ไนเตรต (NO_3^-) หากสะสมในร่างกายมาก อาจทำให้เกิด Methemoglobinemia (Blue Baby Syndrome) ในทารก และเชื้อจุลินทรีย์ เช่น *E. coli* และ*Salmonella* ก่อให้เกิดอาการท้องเสีย ไข้ไทฟอยด์ หรืออาหารเป็นพิษ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนดังกล่าวและควบคุมปริมาณสารปนเปื้อนดังกล่าวให้อยู่ในระดับการยอมรับได้ตามเกณฑ์มาตรฐานของน้ำประเภทต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำที่จะนำมาใช้ในการอุปโภคและบริโภค มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องควบคุมคุณภาพให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานเพื่อสุขอนามัยและคุณภาพชีวิตที่ดีของผู้บริโภค

2.2 การกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำ

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ มีหลากหลายวิธีที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน ดังต่อไปนี้

2.2.1 กระบวนการทางกายภาพ (Physical process)

การบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีทางกายภาพ เป็นการใช้หลักการทางกายภาพ เช่น แรงโน้มถ่วง แรงเหวี่ยง แรงหนีศูนย์กลาง เป็นต้น เพื่อกำจัดหรือขจัดเอาสิ่งสกปรกออกจากน้ำเสีย โดยเฉพาะสิ่งสกปรกที่ไม่ละลายน้ำ จึงนับเป็นหน่วยบำบัดน้ำเสียขั้นแรกที่ถูกนำมาใช้ก่อนที่น้ำเสียจะถูกนำไปบำบัดขั้นต่อไป จนกว่าจะมีคุณภาพดีพอที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งมีหลายวิธี ดังนี้

2.2.1.1 การกรองด้วยตระแกรง (Screening) เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางกายภาพที่มีบทบาทสำคัญในขั้นตอนแรกของระบบบำบัดน้ำเสีย โดยใช้ตะแกรงหรือโครงสร้างที่มีช่อง

เปิด (Opening) เพื่อแยกสิ่งปนเปื้อนขนาดใหญ่ เช่น ขยะชิ้นส่วนใหญ่ เศษอาหาร และสิ่งแปลกปลอมอื่น ๆ ออกจากน้ำเสีย กระบวนการนี้ช่วยลดภาระในขั้นตอนบำบัดน้ำเสียที่ตามมา และป้องกันไม่ให้ระบบบำบัดเสียหายจากวัตถุที่ไม่พึงประสงค์ การกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ย่อยสลายง่าย (Non-biodegradable) นี้ จะช่วยลดภาระในกระบวนการบำบัดขั้นต่อไป เช่น การบำบัดทางชีวภาพหรือทางเคมี แม้จะมีข้อจำกัดในการกำจัดสารอินทรีย์ละลายน้ำ แต่การรวมกระบวนการกรองด้วยตะแกรงกับกระบวนการบำบัดอื่น ๆ สามารถช่วยให้ระบบทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด

2.2.1.2 การทำให้ลอย (Flotation) เป็นการแยกของแข็งที่ตกตะกอนได้ยากหรือมีลักษณะครึ่งจมครึ่งลอยหรือมีน้ำหนักเบาออกจากส่วนที่เป็นของเหลวโดยใช้ฟองอากาศเป็นตัวพาหรือยกสิ่งสกปรกให้ลอยสูงขึ้นสู่ผิวของของเหลวกลายเป็นฝ้า ซึ่งกวาดออกหรือตักออกโดยใช้คนหรือเครื่องมือกล กระบวนการนี้มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดน้ำมัน ไขมัน และอนุภาคอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ หลักการของการทำให้สารลอยตัว ได้แก่ (1) การลดแรงตึงผิวระหว่างอนุภาคกับน้ำ เป็นการทำให้อนุภาคปนเปื้อนสามารถเกาะติดกับฟองอากาศที่เกิดขึ้นในน้ำและฟองอากาศช่วยพยุงอนุภาคขึ้นสู่ผิวน้ำ (2) การใช้ฟองอากาศเพื่อแยกอนุภาค ฟองอากาศที่มีขนาดเล็กจะจับตัวกับอนุภาคปนเปื้อน ทำให้เกิดแรงลอยตัว เช่น การใช้ฟองนาโนบับเบิ้ล เป็นต้น อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้เหมาะสำหรับสารปนเปื้อนที่ไม่ละลายน้ำและต้องการการบำรุงรักษาอุปกรณ์อย่างต่อเนื่อง

2.2.1.3 การตัดย่อย (Comminution) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการลดขนาดของวัสดุแข็งในน้ำเสีย เช่น เศษขยะ เศษอาหาร เศษวัสดุก่อสร้าง หรือของแข็งอื่น ๆ ที่มีขนาดใหญ่ ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อให้สามารถจัดการในกระบวนการบำบัดถัดไปได้ง่ายขึ้น กระบวนการนี้มักใช้ร่วมกับการกรองหยาบ (Coarse Screening) ในระบบบำบัดน้ำเสียที่มีของแข็งแขวนลอยหรือวัสดุที่ไม่ละลายน้ำ หลักการของการตัดย่อย คือการใช้เครื่องบด (Grinder) หรือเครื่องย่อย (Shredder) เพื่อทำให้ของแข็งมีขนาดเล็กลงเพื่อลดความเสี่ยงของการอุดตันในท่อปั๊มหรืออุปกรณ์ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย

2.2.1.4 รางดักกรวดทราย (Grit Chamber) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการแยกอนุภาคแข็งที่มีขนาดใหญ่และมีความหนาแน่นสูง เช่น กรวด ทราย เศษแก้ว หรือเศษวัสดุอนินทรีย์อื่น ๆ ออกจากน้ำเสีย กระบวนการนี้ช่วยลดการอุดตันในระบบบำบัดน้ำเสียขั้นถัดไปและป้องกันความเสียหายของอุปกรณ์ เช่น ปั๊มหรือเครื่องมือในระบบ หลักการทำงานคือ น้ำเสียจะถูกส่งผ่านรางที่ออกแบบให้มีการชะลอความเร็วการไหล (Flow Velocity) อยู่ในระดับที่อนุภาคหนัก เช่น กรวดและทราย ตกตะกอนได้แต่อนุภาคเบา เช่น อินทรีย์สารและน้ำ จะยังคงไหลไปต่อ อนุภาคกรวดทรายที่มีความหนาแน่นสูง (มากกว่า 2.65 g/cm^3) จะตกลงสู่ก้นรางภายใต้อิทธิพลของแรงโน้มถ่วง และสิ่งปนเปื้อนที่ตกตะกอนจะถูกรวบรวมที่ก้นรางและกำจัดในภายหลัง โดยใช้อุปกรณ์ เช่น สกรูขนส่ง (Screw Conveyor) หรือระบบดูด (Suction System)

2.2.1.5 การปรับสภาพการไหล (Flow Equalization) เป็นกระบวนการที่ช่วยปรับสมดุลอัตราการไหลและคุณสมบัติของน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบบำบัดหลัก โดยใช้ถังหรือบ่อสำหรับกักเก็บน้ำเสีย เพื่อทำให้การไหลมีความสม่ำเสมอ ลดความแปรปรวนของปริมาณน้ำเสียและคุณภาพน้ำเสีย เช่น ค่า pH, ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ (BOD/COD) และของแข็งแขวนลอย (TSS) หลักการทำงาน คือ (1) การลดความแปรปรวนของอัตราการไหลน้ำเสียจากแหล่งต่าง ๆ เช่น ชุมชนหรือโรงงานอุตสาหกรรม มักมีอัตราการไหลที่ไม่สม่ำเสมอตลอดเวลา การปรับสภาพการไหลช่วยทำให้การไหลมีความต่อเนื่องและสมดุล (2) การปรับสมดุลคุณภาพน้ำเสีย ช่วยปรับค่า pH, ความเข้มข้นของสารเคมี, สารอินทรีย์ และอนุภาคแขวนลอยในน้ำเสียให้เหมาะสมกับการบำบัดในขั้นตอนถัดไป และ (3) การลดภาระของระบบบำบัด การทำให้อัตราการไหลและคุณภาพน้ำเสียนิ่งช่วยลดความเครียดของระบบบำบัดและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงาน

2.2.1.6 การตกตะกอน (Sedimentation) เป็นกระบวนการที่แยกอนุภาคของแข็งที่มีความหนาแน่นมากกว่าน้ำออกจากน้ำเสีย โดยอาศัยแรงโน้มถ่วง (Gravity) เพื่อให้อนุภาคหนักตกลงสู่ก้นบ่อหรือถังตกตะกอน กระบวนการนี้ช่วยลดปริมาณของแข็งแขวนลอย (Suspended Solids, SS) ในน้ำเสีย หลักการทำงานคือ อนุภาคของแข็งที่มีความหนาแน่นสูงกว่าน้ำจะถูกแรงโน้มถ่วงดึงให้ตกลงสู่ก้นบ่อ เช่น การหมุนเหวี่ยงหนีจุดศูนย์กลาง เป็นต้น ตะกอนที่ตกสะสมอยู่ที่ก้นบ่อจะถูกรวบรวมและกำจัดในกระบวนการแยกตะกอน เช่น การขจัดตะกอนด้วยเครื่องกวาดตะกอน (Sludge Scraper)

2.2.2 กระบวนการทางเคมี (Chemical process)

เป็นการใช้ปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อลดหรือกำจัดสารมลพิษในน้ำเสีย กระบวนการนี้มุ่งเน้นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือคุณสมบัติของสารมลพิษ เช่น การตกตะกอน การสร้างรวมตะกอนเคมี หรือการปรับสมดุลเคมี เพื่อทำให้น้ำเสียมีคุณภาพที่เหมาะสมสำหรับการปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมหรือเข้าสู่ระบบบำบัดถัดไป สามารถแยกแต่ละกระบวนการได้ดังนี้

2.2.2.1 การตกตะกอนผลึกทางเคมี (Chemical Precipitation) กระบวนการนี้จะทำหน้าที่เปลี่ยนสภาพของสารต่าง ๆ ที่ละลายอยู่ในรูปสารละลาย (Soluble) ให้เป็นสารที่อยู่ในสภาพไม่ละลาย (Insoluble) โดยวิธีการเติมสารเคมีผสมกับน้ำเสียให้ทั่วถึง เช่น สารส้ม (Alum), Ferric chloride ($FeCl_3$), ปูนขาว ($Ca(OH)_3$) เป็นต้น ซึ่งเมื่อผสมเข้ากันดีแล้วจะเกิดการจับตัวกันระหว่างสารเคมีดังกล่าวกับสารละลาย ทำให้สามารถแยกมลสารที่ไม่ต้องการออกจากน้ำเสียด้วยวิธีตกตะกอนผลึกทางเคมี การเกิดตะกอนผลึกให้ได้ดีต้องพิจารณาค่า pH หลังจากเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้ว โดยทั่วไปต้องมี pH สูงกว่า 7 จึงจะได้ผลดี

2.2.2.2 การสร้างรวมตะกอนเคมี (Coagulation-Flocculation) กระบวนการนี้มี 2 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ ขันตอนแรก คือการเติมสารเคมีพวกสารสร้างตะกอน (Coagulants) ซึ่งได้แก่

สารส้ม ปูนขาว เกลือของเหล็ก สาร Polyelectrolytes เป็นต้น ผสมกับน้ำเสียที่มีตะกอนเล็ก ๆ ขั้นตอนที่สอง คือการกวนช้าๆ เพื่อให้เกิดสภาพรวมตะกอน (Flocculation) ซึ่งได้มีการเกาะกันระหว่างตะกอนแขวนลอยเล็กๆ กับสารสร้างตะกอน จนได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจนสามารถตกตะกอนได้ สาเหตุที่ต้องทำการกวนอย่างช้าๆ เพราะไม่ให้สภาพการเกาะตัวกันเกิดการแตกหลุดจากกันของตะกอนเล็กๆ เหล่านี้

2.2.2.3 การปรับ pH (pH adjustment) การปรับ pH ในน้ำเสียมีความสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในงานบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีเคมี เพื่อทำหน้าที่แยกมลสารออกจากน้ำได้ ซึ่งต้องมี pH อยู่ในช่วงที่เหมาะสม โดยจำเป็นต้องทำการทดลองและใช้ความรู้ทางเคมีมาช่วย โดยทั่วไปการปรับค่า pH จะใช้สารเคมี 2 ประเภทคือ ประเภทกรด และประเภทด่าง ซึ่งแล้วแต่ความต้องการในการปรับ pH ถ้าต้องการปรับ pH ให้สูงขึ้นจำเป็นต้องเติมสารประเภทด่าง ถ้าต้องการปรับ pH ให้ต่ำลงจำเป็นต้องเติมสารใดสารหนึ่งแล้วแต่ค่า pH ของน้ำเสียที่ไหลเข้ามา ซึ่งนิยมเรียกวิธีนี้ว่า การสะเทิน (Neutralization)

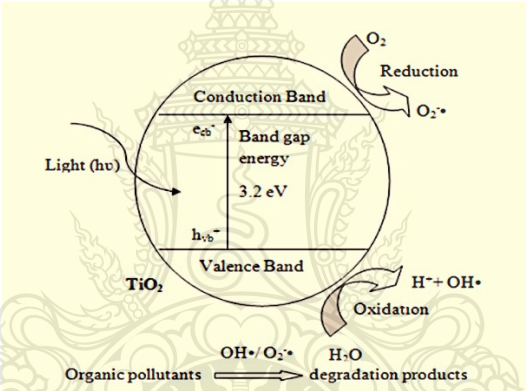
2.2.2.4 การฆ่าเชื้อโรค (Disinfection) การฆ่าเชื้อโรคในน้ำเสียหรือน้ำทิ้งในที่นี้จะหมายถึงการกำจัดเชื้อจุลชีพต่าง ๆ ที่เป็นสื่อให้เกิดโรคติดต่อและโรคที่ไม่ติดต่อ แต่จะมีจุลชีพบางส่วนอาจหลงเหลืออยู่ในน้ำ ซึ่งวิธีการฆ่าชื้อโรคในน้ำด้วยวิธีฆ่าเชื้อโรค (Disinfection) จะไม่สามารถกำจัดหรือฆ่าเชื้อโรคในน้ำได้หมด ถ้าเป็นการทำไร้เชื้อหรือเรียกว่า Sterilization จะเป็นการทำลายจุลชีพทั้งหมดไม่ว่าในลักษณะพืช สัตว์รวมทั้งเซลล์สืบพันธุ์ด้วย สำหรับในงานฆ่าเชื้อโรคในน้ำเสียพวกจุลชีพที่จำเป็นต้องกำจัด ได้แก่ พวกแบคทีเรีย พวกโปรโตซัว พวกไวรัส เป็นต้น โดยพวกแบคทีเรียจะก่อให้เกิดโรคต่าง ๆ ดังนี้ Bacillary Dysentrey, Cholera, Paratyphoid, และ Typhoid พวกโปโตรซัวจะก่อให้เกิดโรคต่าง ๆ ดังนี้ Gastroentritis, Meningitis, และ Respiratory Discase ในการฆ่าเชื้อโรคในน้ำด้วยวิธี Disinfection เป็นวิธีที่ใช้กันในระบบประปาและระบบน้ำเสีย มี 4 วิธี คือ วิธีกายภาพ วิธีเคมี วิธีทางกล และวิธีแผ่รังสี

2.2.3 การบวนการทางชีวภาพ (Biological process)

การบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีทางชีวภาพ เป็นการใช้สิ่งมีชีวิตเป็นตัวช่วยในการเปลี่ยนสภาพของเสียในน้ำให้อยู่ในสภาพที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหาภาวะมลพิษต่อแหล่งน้ำธรรมชาติ ได้แก่ เปลี่ยนให้กลายเป็นแก๊ส ทำให้มีกลิ่นเหม็น เป็นต้น ซึ่งสิ่งมีชีวิตที่มีบทบาทในการช่วยเปลี่ยนสภาพสิ่งสกปรกในน้ำเสียคือพวกจุลินทรีย์ ได้แก่ พวกแบคทีเรีย โปรโตรซัว สาหร่าย รา และโรติเฟอร์ และจุลินทรีย์ที่มีบทบาทสำคัญที่สุดในการบำบัดน้ำเสีย คือ พวกแบคทีเรีย โดยแบคทีเรียที่ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์แยกออกเป็น 2 ประเภท คือแบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic bacteria) และแบคทีเรียที่ต้องใช้ออกซิเจน (Aerobic bacteria)

2.2.4 กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)

กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic; PC) เป็นกระบวนการที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารปนเปื้อนประเภทสารอินทรีย์ โดยมีหลักการของกระบวนการคือ เมื่อสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy; Eg) ของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron, e^-) จากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ไปยังแถบชั้นการนำ (Conduction band; CB) ซึ่ง e^- ที่แถบการนำจะไปรีดิวซ์ออกซิเจน (O_2) ให้กลายเป็นอนุมูลของซุปเปอร์ออกไซด์ ($^{\bullet}O_2^-$) และทำให้ช่องว่าง (hole; h^+) ที่ชั้นวาเลนซ์ ซึ่ง h^+ ที่เกิดขึ้นจะไปออกซิไดซ์น้ำ (H_2O) ให้กลายเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical; $OH^{\bullet}$) ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติออกซิไดซ์ที่แรงมากสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสารอินทรีย์ภายใต้กระบวนการโฟโตคะตะไลติก [1]

แม้ว่าจะเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวนี้ยังมีข้อจำกัดเรื่องการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลกลับมารวมกันอีกครั้ง หรือที่เรียกว่า recombination effect ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลง และเมื่อนำไปใช้งานจริงในเชิงอุตสาหกรรม อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสารกึ่งตัวนำโฟโตคะตะไลติกดังกล่าวจะกระจายตัวลงสู่แหล่งน้ำเสียทำให้ในการเก็บอนุภาคหรือการนำกลับมาใช้ของปฏิกิริยาเหล่านี้ค่อนข้างยาก

2.2.5 กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic)

กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนอินทรีย์ในน้ำ โดยพัฒนาต่อยอดจากกระบวนการ

โฟโตคะตะไลติกเพื่อลดข้อจำกัดการเกิด recombination และ ความสะดวกในการใช้งาน ด้วยการตรึงสารกึ่งตัวนำบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและเร่งปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า โดยมีหลักการทำงานดังนี้คือ กระบวนการเร่งด้วยแสงเพื่อเป็นตัวกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ให้เกิดประจุบวก (hole, h^+) และอิเล็กตรอน (electron, e^-) และกระบวนการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าเพื่อแยกประจุบวก (hole, h^+) และอิเล็กตรอน (electron, e^-) ออกจากกันเพื่อลดผลของการเกิด recombination ที่สำคัญคือ การตรึงสารกึ่งตัวนำบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะทำให้มีความสะดวกในการนำไปใช้งานและการแยกออกจากระบบได้เป็นอย่างดี ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์ ในปัจจุบันกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้รับความสนใจนำมาพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้กับงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมกันอย่างแพร่หลาย [2-6] เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง กระบวนการไม่ยุ่งยาก ใช้ต้นทุนต่ำ และยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตาไลติก งานวิจัยมากมายมีการใช้ TiO_2 ในการย่อยสลายฟีนอล สีย้อมและเภสัชภัณฑ์ [7, 8] แต่อย่างไรก็ตาม TiO_2 ยังมีข้อจำกัด คือ มีค่า Ban gap energy ที่กว้าง ซึ่งจะส่งผลให้ตอบสนองต่อแสงเฉพาะแสง UV [9] ซึ่งแสง UV ในธรรมชาติเพียงมี 5% เท่านั้น ถือว่ามีปริมาณที่น้อยมาก ดังนั้นการใช้ TiO_2 จึงไม่คุ้มกับค่าใช้จ่าย เนื่องจากหลอด UV มีราคาแพงและยังเป็นอันตรายต่อสุขภาพอีกด้วย ซึ่งการพัฒนาเทคนิคดังกล่าวสามารถพัฒนาและเพิ่มประสิทธิภาพได้หลากหลายวิธี ตั้งแต่การเลือกสารกึ่งตัวนำที่มีค่าแถบพลังงานแคบ เพื่อให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น ซึ่งมีปริมาณมากในแสงธรรมชาติ และมีค่าแถบวาเลนซ์ที่มีศักย์ไฟฟ้าด้านบวกมากๆ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เป็นอย่างดี พบว่าการพัฒนาสารกึ่งตัวนำบิสมัทวานาเดต ($BiVO_4$) [10-12] และ ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) [13-17] ได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างมาก ด้วยสารกึ่งตัวนำทั้งสองตัวมีคุณสมบัติต่างๆตรงกับจุดเด่นที่ต้องการของสารกึ่งตัวนำที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดดังกล่าวมาข้างต้น [18-20] แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารกึ่งตัวนำเพียงชนิดเดียวยังมีข้อจำกัด เช่น คู่อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งจะคงสภาพใน ช่วงเวลาสั้น ๆ และจะสูญเสียพลังงานและเกิดการตกกลับลงมายังแถบวาเลนซ์ตามเดิม หรือเรียกว่า Recombination effect ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพความเป็น โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกลดลง ดังนั้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำจึงเป็นหัวใจสำคัญที่นักวิจัยให้ความสำคัญและพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

ทั้งนี้ ได้เปรียบเทียบจุดเด่นและข้อจำกัดของกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ พบว่าจุดเด่นของกระบวนการ PEC เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอื่นๆ มีความน่าสนใจเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในน้ำ ต้นทุนต่ำ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ซึ่งมีจุดเด่นที่เหนือกว่ากระบวนการทางกายภาพ กระบวนการทางเคมี กระบวนการทางชีวภาพ และกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และถึงแม้ว่ากระบวนการดังกล่าวจะมีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถกำจัดไอออนในน้ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงได้ประยุกต์ใช้กระบวนการ PEC ร่วมกับอิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis; ED) สำหรับกำจัดไอออนในน้ำเพื่อแก้ปัญหาข้อจำกัดดังกล่าว รายละเอียดแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบจุดเด่นและข้อจำกัดสำหรับกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ

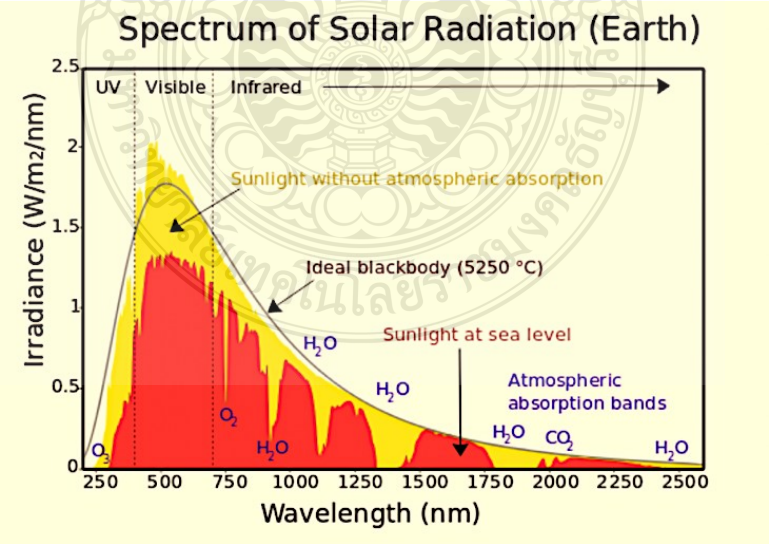
กระบวนการกำจัดสารอินทรีย์	จุดเด่น	ข้อจำกัด
กระบวนการทางกายภาพ (Physical process)	ปลอดภัย เนื่องจากไม่ต้องใช้สารเคมีอันตราย จึงลดความเสี่ยงต่อสิ่งแวดล้อมและผู้ปฏิบัติงาน	ไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้
กระบวนการทางเคมี (Chemical process)	ใช้งานได้หลากหลาย เหมาะกับน้ำเสียที่มีปริมาณสารปนเปื้อนสูงหรือซับซ้อน	ราคาสูง ไม่สามารถใช้ซ้ำได้ ใช้แล้วหมดไป
การบวนการทางชีวภาพ (Biological process)	ไม่ก่อให้เกิดปัญหาภาวะมลพิษต่อแหล่งน้ำธรรมชาติ	บ่อบำบัดน้ำเสีย ต้องการพื้นที่ขนาดใหญ่
กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)	อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสารกึ่งตัวนำโฟโตคะตะไลติก สามารถกระจายตัวได้ดีในน้ำเสีย	ประสิทธิภาพต่ำ เนื่องจากเกิด recombination effect และอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสารกึ่งตัวนำโฟโตคะตะไลติกดังกล่าวกระจายตัวลงสู่แหล่งน้ำเสียทำให้ในการเก็บอนุภาคหรือการนำกลับมาใช้ของปฏิกิริยาเหล่านี้ค่อนข้างยาก
กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic)	มีประสิทธิภาพสูง ต้นทุนต่ำ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม	ไม่สามารถกำจัดไอออนในน้ำได้

2.3 การพัฒนาสมบัติของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

สำหรับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกนั้น มีอยู่ด้วยกันหลากหลายวิธี ดังต่อไปนี้

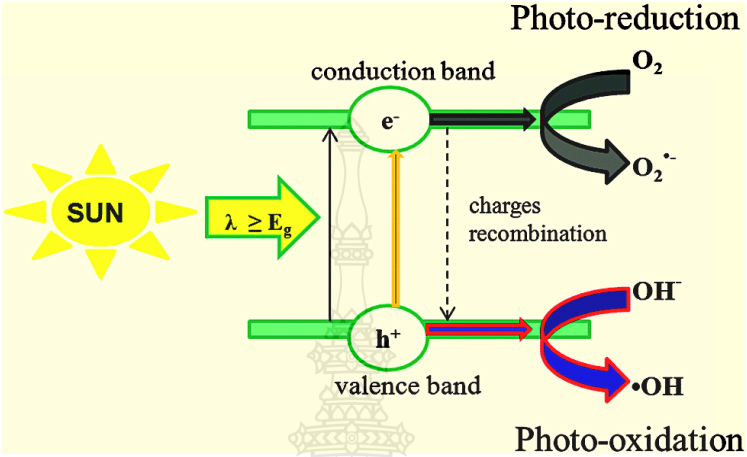
2.3.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง

ภาพที่ 2.4 แสดงให้เห็นถึงปริมาณรังสีแสงอาทิตย์ (irradiance) ที่ระดับพื้นผิวโลกในแต่ละช่วงของความยาวคลื่น พบว่า แสง Visible Light (400-700 nm): เป็นช่วงที่มีพลังงานสูงสุดที่มาถึงพื้นที่โลก จึงเหมาะสำหรับการออกแบบวัสดุที่ใช้ในกระบวนการ photoelectrocatalysis เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกระตุ้นปฏิกิริยา Ultravioret (UV): แม้จะมีพลังงานสูงต่อโฟตอน แต่มีปริมาณน้อยและถูกดูดซับโดยชั้นบรรยากาศส่วนใหญ่ จึงมีบทบาทรองลงมาในการออกแบบระบบที่ใช้แสงอาทิตย์ Infrared (IR): มีปริมาณมากที่สุด แต่พลังงานต่อโฟตอนต่ำ อาจไม่เพียงพอในการกระตุ้นปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ดังนั้นเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ จำเป็นต้องเลือกสารกึ่งตัวนำที่มีความสามารถสามารถในการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งจะช่วยเพิ่มการกระตุ้น e^- และ h^+และยังช่วยลดการเกิด Recombination effect ได้ดี รวมถึงเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนประจุในระบบเคมีไฟฟ้า ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันในการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์เกิดขึ้นได้เร็วและสมบูรณ์



ภาพที่ 2.4 ปริมาณแสงอาทิตย์ (irradiance) ที่ระดับพื้นโลกในแต่ละช่วงของความยาวคลื่น Wavelength) [21]

โดยจะสามารถพิจารณาความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำได้จากค่าแถบพลังงาน (Band gap energy; E_g) ซึ่งเป็นช่องว่างระหว่างแถบของวาเลนซ์ (Valence band; VB) กับแถบการนำ (Conduction band; CB) ของสารกึ่งตัวนำ ดังแสดงในภาพที่ 2.5



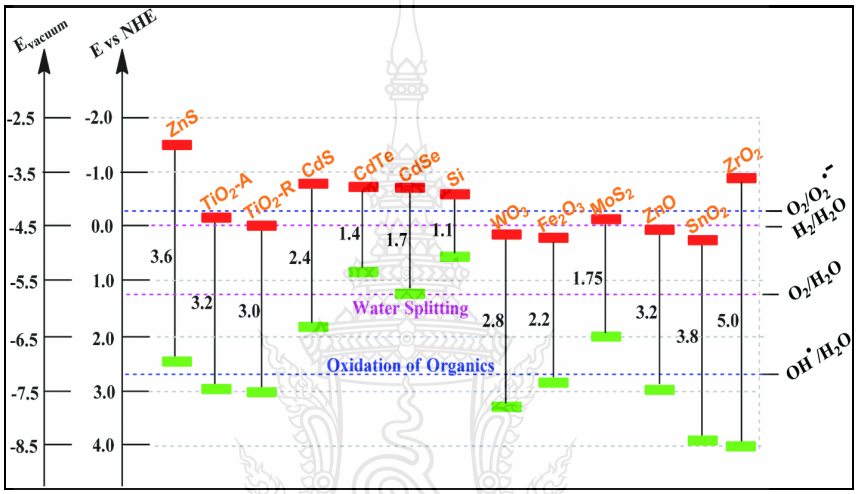
ภาพที่ 2.5 พลังงานของสารกึ่งตัวนำ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง [22]

จากภาพที่ 2.5 ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำต้องใช้พลังงานแสง พลังงานไฟฟ้าหรือพลังงานความร้อน ที่มีค่าพลังงาน เท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานช่องว่างพลังงาน (Band gap energy; Eg) จึงจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้ โดยสมการที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแถบพลังงานช่องว่าง (E_g) ของสารกึ่งตัวนำ กับ ค่าความยาวคลื่นของแสง (λ) ซึ่งสามารถใช้สมการนี้ในการทำนายความสามารถในการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดในช่วงความยาวคลื่นแสงได้

$$E_g \text{ (eV)} = 1{,}240/\lambda \text{ (nm)} \qquad (2.1)$$

จากสมการสามารถทำนายได้ว่าสารกึ่งตัวนำที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ควรต้องมีค่าแถบพลังงานช่องว่างน้อยกว่า 3.1 eV และนอกจากนี้ระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์และระดับชั้นพลังงานของแถบการนำก็ถือว่ามีความสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเน้นการกำจัดของเสียอินทรีย์ ภาพที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเน้นการกำจัดของเสียอินทรีย์ โดยหลักการคือ ถ้าต้องการให้สารกึ่งตัวนำเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำ

สารกึ่งตัวนำชนิดนั้นควรต้องมีแถบวาเลนซ์ที่ต่ำกว่าหรือไปทางบวกมากกว่า (more positive potential) ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำ (1.23 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน Normal Hydrogen Electrode; NHE) กรณีที่จะกำจัดสารอินทรีย์ สารกึ่งตัวนำชนิดนั้นควรต้องมีแถบวาเลนซ์ที่ต่ำกว่าหรือไปทางบวกมากกว่า 2.8 V จึงจะสามารถเกิดการออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical ; $OH^{\bullet}$) ได้ ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมากสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำได้เป็นอย่างดี



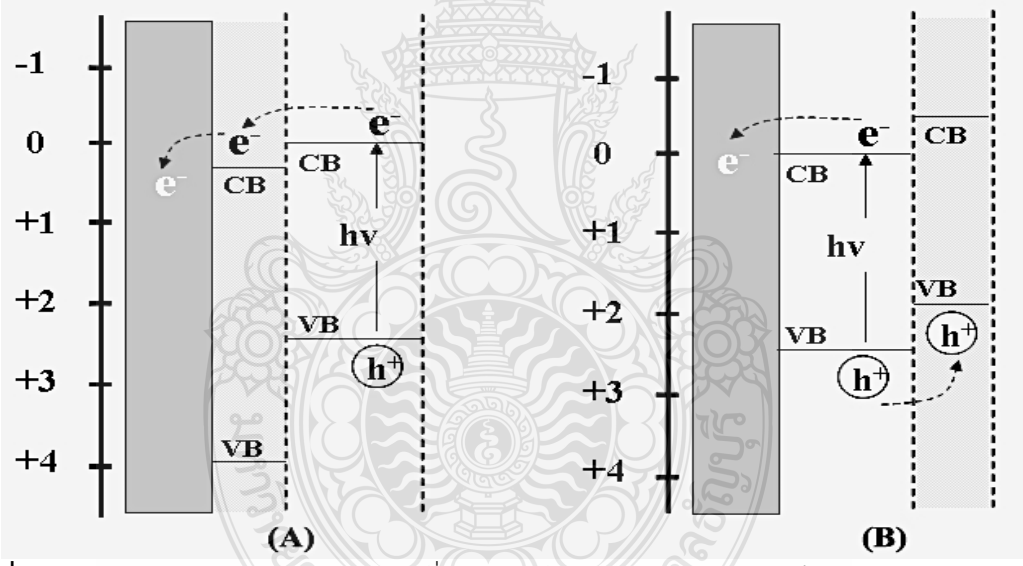
ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อการกำจัดของเสียอินทรีย์ [23]

2.3.2 การพัฒนาการส่งผ่านอิเล็กตรอน

คู่อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งเป็นสภาพที่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valance band; VB) ของสารกึ่งตัวนำได้รับการกระตุ้นจากพลังงานแสง พลังงานไฟฟ้าหรือพลังงานความร้อน ที่มีค่าพลังงาน เท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างระหว่างแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy; Eg) จนมีพลังงานสูงพอที่อิเล็กตรอนจะหลุดจากโครงสร้างอะตอมขึ้นไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้า (Conduction band; CB) ทำให้เกิดช่องว่างที่เรียกว่าโฮล (hole, h^{+}) ในแถบวาเลนซ์ที่สูญเสียอิเล็กตรอนไปซึ่งจะคงสภาพใน ช่วงเวลาสั้นๆ ก่อนที่อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานและเกิดการตกกลับลงมายังแถบวาเลนซ์ ตามเดิม หรือที่เรียกว่า Recombination effect ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกลดลง ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกโดยการพัฒนาการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ มีหลากหลายวิธี ดังต่อไปนี้

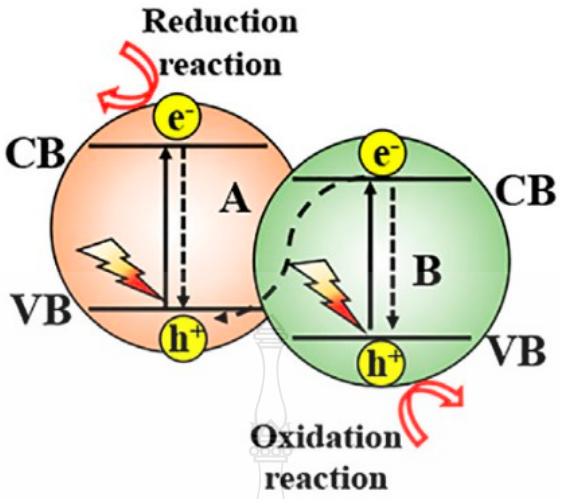
2.3.2.1 การใช้สารกึ่งตัวนำผสม

การใช้สารกึ่งตัวนำผสม 2 ชนิด หรือ มากกว่า 2 ชนิด สามารถจัดกลไกได้หลายหลายแบบ เช่น n-n junctions [24] p-n junctions [25] และ Z-scheme junctions [26] เป็นต้น โดยมีหลักการในการจับคู่สารกึ่งตัวนำดังนี้ การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) สามารถพัฒนากระบวนการส่งผ่านประจุดังกล่าวได้โดยการเพิ่มสารกึ่งตัวนำที่แถบการนำและแถบวาเลนซ์ที่เหมาะสมควบคู่กับสารกึ่งตัวนำที่มีอยู่เดิมในกระบวนการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนสามารถทำได้โดยการเพิ่มสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงานที่แถบการนำต่ำกว่าสารกึ่งตัวนำเดิม การเร่งการส่งผ่านโฮล (h^+) เมื่อสารกึ่งตัวนำเดิมได้รับพลังงานแสงกระตุ้นอิเล็กตรอนขึ้นไปยังแถบการนำ อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำที่ได้เติมเข้าไป ทำให้เกิดการแยกระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลได้ดียิ่งขึ้น สำหรับการเร่งส่งผ่านโฮล (h^+) จะสามารถทำได้โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีค่าระดับพลังงานที่แถบวาเลนซ์สูงกว่าแถบวาเลนซ์สารกึ่งตัวนำตัวเดิม ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 การเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ (A) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) (B) การเร่งการส่องผ่านช่องว่าง (h^+)

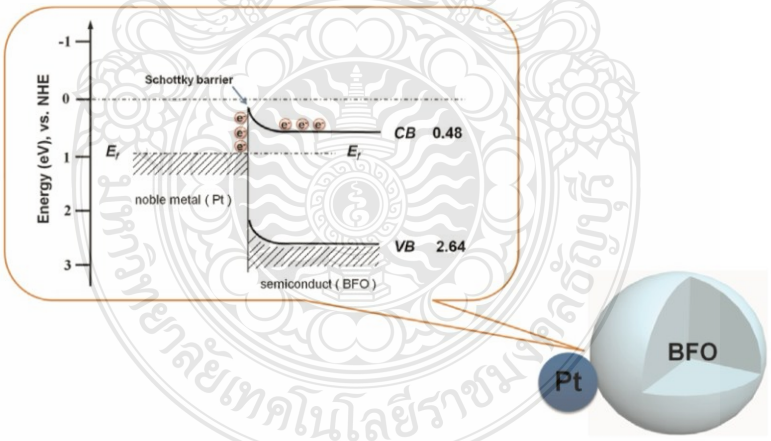
นอกจากนี้ยังมีการผสมสารกึ่งตัวนำแบบ Z-scheme junction คือการนำสาร A ที่มีค่าแถบวาเลนซ์ใกล้เคียงหรือต่ำกว่าค่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ B ทำให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากชั้นแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ B ไปรวมกับโฮลที่ชั้นแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ A เป็นรูปแบบตัว Z ดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 การเร่งการส่งผ่านประจุของสารกึ่งตัวนำ แบบ Z-scheme junction [27]

2.3.2.2 การเติมโลหะ

การเติมโลหะ ลงบนสารกึ่งตัวนำ เช่น Au, Ag และ Pt เป็นต้น โดยตำแหน่ง Fermi level ของโลหะอยู่ต่ำกว่าชั้นแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.9

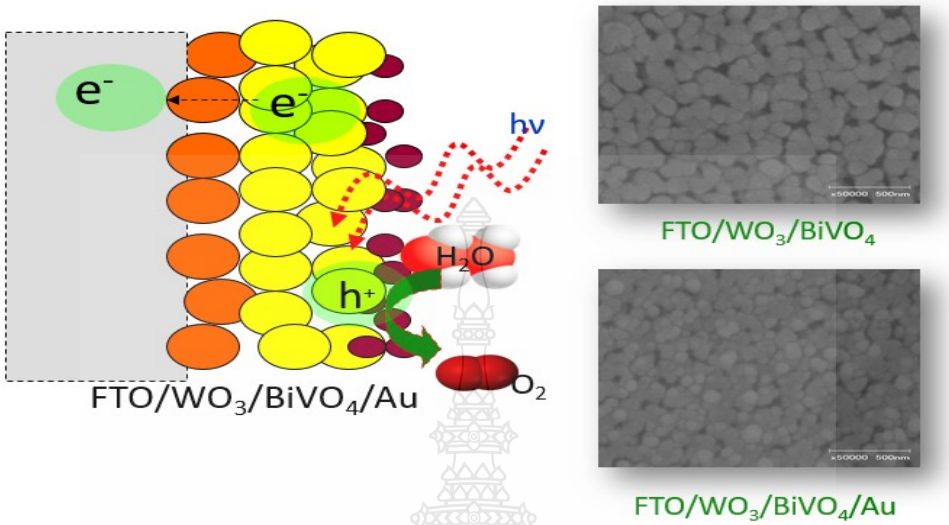


ภาพที่ 2.9 ตำแหน่ง Fermi level ของ Pt/BFO [28]

2.3.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า

การพัฒนาลักษณะของพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า [29] มีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากบริเวณที่สารรีดอกซ์เป้าหมายจะมาเกาะติด และเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับขั้วไฟฟ้า ลักษณะผิวหน้าที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าจะเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดของน้ำได้เป็นอย่างดี เช่น การตรึงสารกึ่งตัวนำ FTO/WO_3/$BiVO_4$ จะเห็นว่าอนุภาคมีขนาดเล็ก ดังแสดงในภาพที่ 2.10 และเมื่อนำสารกึ่งตัวนำไป

ทำงานร่วมกับนาโนทอง FTO/WO_3/$BiVO_4$/Au จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงมาก และทำให้บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามีพื้นที่ผิวมากขึ้น ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี



ภาพที่ 2.10 ผลของพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการเกาะติดของสารที่เข้ามาเกิดปฏิกิริยา [30]

สำหรับการพัฒนาสมบัติของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกตั้งแต่การเลือกสารกึ่งตัวนำที่มีค่าแถบพลังงานแคบ เพื่อให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น ซึ่งมีปริมาณมากที่สุดในธรรมชาติ และมีค่าแถบวาเลนซ์ที่มีศักย์ไฟฟ้าด้านบวกมากๆเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เป็นอย่างดี พบว่าการพัฒนาสารกึ่งตัวนำบิสมัทวานาเดต ($BiVO_4$) [31-33] และ ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) [34-38] ได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างมาก ด้วยสารกึ่งตัวนำทั้งสองตัวมีคุณสมบัติต่างๆตรงกับจุดเด่นที่ต้องการของสารกึ่งตัวนำที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดดังกล่าวมาข้างต้น นอกจากการเลือกสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมแล้ว การพัฒนากระบวนการตรึงฟิล์มสารกึ่งตัวนำลงบนวัสดุรองรับ ก็เป็นอีกหัวข้อที่ได้รับความสนใจพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวที่ดีต้องสามารถควบคุมคุณภาพของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี มีขั้นตอนการเตรียมไม่ยุ่งยาก ใช้สารเคมีไม่มากและไม่อันตราย ที่สำคัญคือต้องมีความเสถียรของฟิล์มบางที่ได้และต้องเป็นเทคนิคที่สามารถขยายขนาดสเกลได้ดีเพื่อการประยุกต์ใช้กับระบบที่มีขนาดใหญ่ในการใช้งานจริงได้

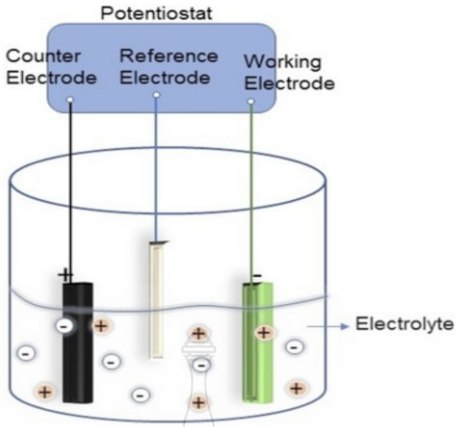
2.4 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ

การพัฒนากระบวนการตรึงฟิล์มสารกึ่งตัวนำลงบนวัสดุรองรับ มีหลากหลายเทคนิคที่นักวิจัยนิยมพัฒนาเพื่อเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เช่น วิธีการตรึงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process) [17, 39] และวิธีการตรึงสปัตเตอริง

(Sputtering process) [40] ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพที่สามารถควบคุมความหนาของฟิล์มบางได้เป็นอย่างดี แต่มีขั้นตอนที่ค่อนข้างหลายขั้นตอน และใช้สารเคมี และเครื่องมือที่มีราคาแพง วิธีการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) [30, 41-43] เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่นักวิจัยนิยมพัฒนาเพื่อเตรียมฟิล์มบาง ที่มีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก แต่อย่างไรก็ตามยังมีขีดจำกัดด้านการควบคุมความหนาของฟิล์มที่มีความเฉพาะเจาะจงและความสามารถในการขยายขนาดสเกล ดังนั้นการผสมผสานเทคนิคที่มีกระบวนการไม่ยุ่งยาก ได้ฟิล์มที่มีความคงทน มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยา และสามารถขยายสเกลได้ง่าย จึงเป็นเป้าหมายหลักของนักวิจัยในการพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ซึ่งกระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip coating process) [16, 19, 44, 45] เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความสนใจพัฒนาเพื่อตอบโจทย์ดังกล่าว เนื่องด้วยความสะดวก และความง่ายในกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง และยังมีความเป็นไปได้ในการพัฒนาต่อยอดเพื่อการขยายสเกลในระดับที่ใหญ่ขึ้นได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคการจุ่มเคลือบยังต้องมีการพัฒนาเกี่ยวกับการควบคุมความหนาและการเตรียมซ้ำหลายๆ ครั้งให้มีความสม่ำเสมอกัน เนื่องจากการใช้คนจุ่มเคลือบไม่สามารถควบคุมความเร็วและระยะเวลาในการจุ่มให้เท่ากันได้ทุกครั้ง รวมถึงมุมในการวางวัสดุรองรับขณะทำการจุ่มจะไม่เท่ากันทุกครั้ง และเมื่อวัสดุตัวรองรับมีขนาดใหญ่การจุ่มด้วยคนจะไม่สามารถทำได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว เพื่อลดข้อจำกัด และเสริมจุดเด่นของเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยการพัฒนาด้วยการใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติที่มีความสามารถในการควบคุมอัตราเร็วและระยะเวลาในการจุ่ม ซึ่งเป็นเครื่องมือจุ่มเคลือบขนาดใหญ่เพื่อการขยายขนาดสเกลของการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำรองรับการพัฒนาต่อยอดกับการออกแบบระบบที่มีขนาดใหญ่ได้เป็นอย่างดี โดยรายละเอียดวิธีการตรึงมีดังนี้

2.4.1 วิธีการตรึงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process)

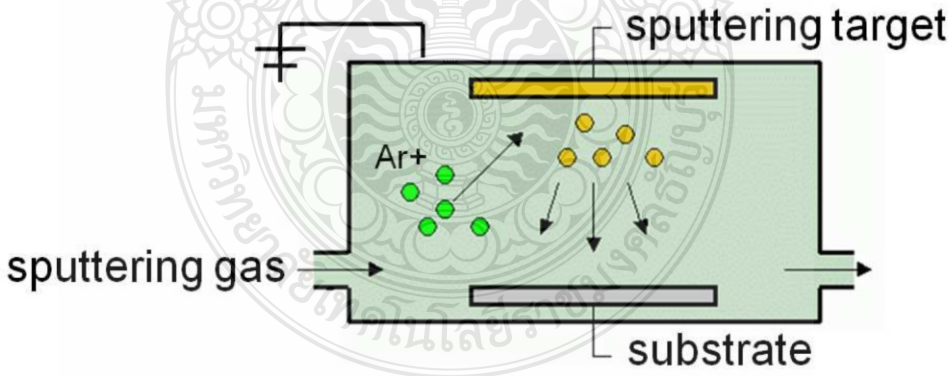
เป็นการเตรียมฟิล์มบางโดยใช้หลักการทางเคมี โดยการทำให้โลหะหรือสารกึ่งตัวนำไปพอกพูนบนผิวหน้าของชิ้นงาน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า ทำให้โลหะไอออนที่อยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยโลหะไอออนจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าลบและเปลี่ยนสภาพเป็นของแข็งพอกพูนอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าลบดังกล่าว ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 วิธีการตรึงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition process) [46]

2.4.2 วิธีการตรึงสปัตเตอริง (Sputtering process)

กระบวนการสปัตเตอริงคือกระบวนการที่ใช้เคลือบฟิล์มบาง (Thin film process) โดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition process; PVD) ในสูญญากาศประเภทหนึ่งที่ใช้หลักการส่งผ่านโมเมนตัม โดยการปล่อยให้ผิวหน้าของของแข็ง (Target) ถูกระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานจลน์ อะตอมที่ผิวของแข็งจะหลุดกระเด็นออกมาเนื่องจากการชนกันระหว่างอะตอมที่ผิวและอนุภาคพลังงานและอะตอมที่หลุดออกมาจากผิวของแข็งนี้จะไปก่อตัวบนชิ้นงาน (Substrate) เกิดเป็นฟิล์มบางขึ้นตามต้องการ ดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 วิธีการตรึงสปัตเตอริง (Sputtering process) [47]

2.4.3 วิธีการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

กระบวนการเคลือบผิวตัวอย่างด้วยเครื่องเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) เป็นวิธีการเคลือบฟิล์ม ด้วยสารเคลือบที่เป็นของเหลวโดยอาศัยแรงหนีศูนย์กลาง เมื่อทำการหยดสาร

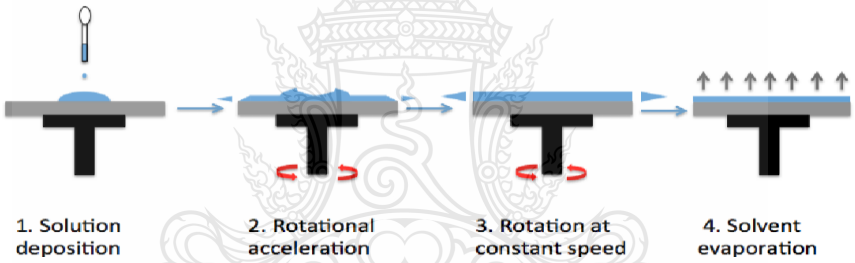
สารเคลือบที่เป็นของเหลวบนจุดศูนย์กลางของวัสดุฐานหรือชิ้นงาน (Substrate) แล้วเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง สารเคลือบจะกระจายตัวทั่ววัสดุฐานเกิดเป็นชั้นฟิล์มเคลือบบนผิวหน้าวัสดุ ซึ่งความหนาของชั้นฟิล์มจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังนี้ ชนิดของสารเคลือบที่ความหนืดของสารเคลือบ (Viscosity) ต่างกัน และความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วในการหมุนกับเวลาในการหมุน การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) มี 4 ขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 2.13 ดังนี้

1.(Deposition) การหยดสารเคลือบลงบนวัสดุฐานรองที่ติดตั้งบนฐานหมุน

2.(Spin-up) หมุนวัสดุฐานรองด้วยความเร็วสูงโดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วในการหมุนกับระยะเวลาในการหมุนเพื่อให้ได้ความหนาตามที่ต้องการ

3.(Spin-off) หยุดหมุนวัสดุฐานรองตามเวลาที่กำหนดในขั้นตอนนี้สารเคลือบจะกระจายทั่วผิววัสดุฐานรอง

4.(Evaporation) ขั้นตอนการระเหยสารประกอบอื่นๆ ออกไป เพื่อให้โมเลกุลของสารเกิดการฟอร์มตัวโดยปกติจะใช้ความร้อนในการช่วยการระเหย



ภาพที่ 2.13 วิธีการตรึงแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating process) [48]

2.4.4 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบ (Dip coating process)

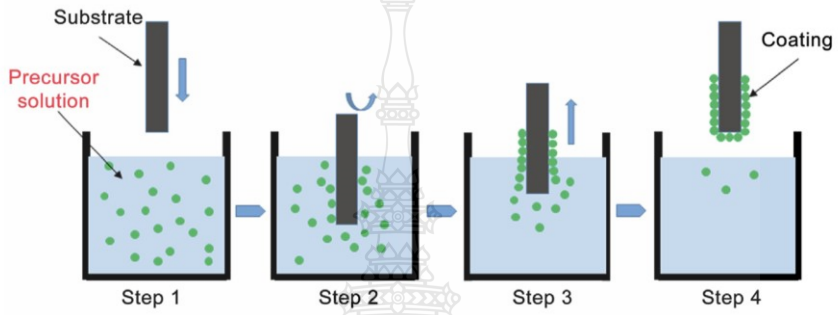
การเคลือบแบบจุ่ม (Dip Coating) เป็นวิธีการหนึ่งของการประยุกต์ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางโดยอาศัยหลักการเคลือบสารละลายบนพื้นผิวอย่างช้าๆ การจุ่มจะนำสารละลายมาเคลือบบนพื้นผิวอย่างช้าๆ จากนั้นฟิล์มไปให้ความร้อน เพื่อทำให้ฟิล์มสามารถยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับได้ดี ขั้นตอนในการจุ่มเคลือบ มี 4 ขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 2.14 ดังนี้

1. การจุ่มลง (Immersion) เป็นขั้นตอนการนำวัสดุที่ต้องการเคลือบมาจุ่มลงใน สารละลายที่เตรียมไว้

2. การดึงขึ้น (Retract) เป็นขั้นตอนของการดึงวัสดุที่จุ่มเคลือบขึ้นจากสารละลาย โดยขณะดึงขึ้น ควรควบคุมความเร็วในการดึงให้คงที่ เพื่อให้สารละลายสามารถเกาะติดวัสดุได้อย่างสม่ำเสมอ

3. การเกาะติด (Deposition) เป็นขั้นตอนที่ใช้พิจารณาความสามารถของสารละลายว่าสามารถเกาะติดกับพื้นผิวของวัสดุได้หรือไม่ ถ้าสารละลายไม่สามารถเกาะติดกับผิววัสดุได้ สารละลายจะไหลออกจากผิววัสดุ ทำให้การเคลือบผิววัสดุเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์

4. การระเหย (Evaporation) เป็นขั้นตอนที่ทำให้สารละลายที่เกาะติดอยู่ที่พื้นผิววัสดุมีลักษณะคล้ายกับเจล เนื่องจากมีการระเหยสารละลายบางส่วนออกไป ทำให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2.14 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบ (Dip coating process) [49]

2.4.5 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine process)

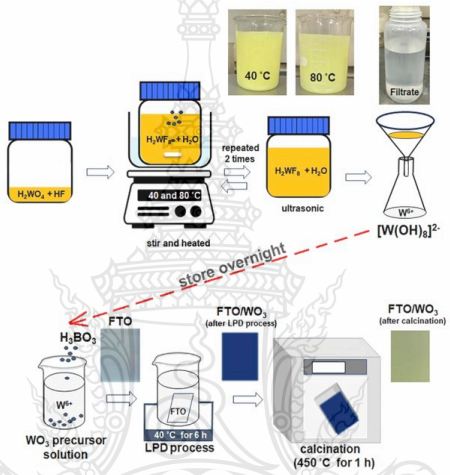
เป็นการเตรียมฟิล์มบาง โดยอาศัยหลักการเคลือบสารละลายบนพื้นผิวอย่างช้าๆ การจุ่มจะนำสารละลายมาเคลือบบนพื้นผิวอย่างช้าๆ ด้วยการใช้เครื่องจุ่มเคลือบที่มีความสามารถในการควบคุมอัตราเร็วและระยะเวลาในการจุ่ม ซึ่งเป็นเครื่องมือจุ่มเคลือบขนาดใหญ่เพื่อการขยายขนาดสเกลของการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำรองรับการพัฒนาต่อยอดกับการออกแบบระบบที่มีขนาดใหญ่ได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 วิธีการตรึงแบบจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine process)

2.4.6 วิธีการตรึงแบบ Liquid phase deposition (LPD)

เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มบางบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารตั้งต้นในรูปของเหลว (liquid phase) ที่เกิดปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย ทำให้เกิดการตกตะกอนและการสะสมวัสดุบนพื้นผิวอิเล็กโทรด โดยกระบวนการ LPD อาศัยการตกตะกอนของสารตั้งต้นโลหะ เช่น Bi^{3+}, W^{6+}, หรือ Ti^{4+} ผ่านการควบคุมสมดุลของไอออนในสารละลาย โดยใช้สารช่วยเสริม เช่น ไอออนฟลูออไรด์ (F^-) หรือกรดบอริก (H_3BO_3) เพื่อชะลอการตกตะกอนและเพิ่มความสม่ำเสมอ ซึ่งวัสดุที่ตกตะกอนในสารละลายจะสะสมตัวเป็นชั้นบาง ๆ บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เช่น FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) หรือ ITO (Indium Tin Oxide) ผ่านการให้ความร้อนเพื่อให้การตกตะกอนและการสะสมตัวเกิดขึ้นอย่างเหมาะสม



ภาพที่ 2.16 วิธีการตรึงด้วยกระบวนการ Liquid phase deposition (LPD) [50]

สำหรับการพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ยังมีอีกหนึ่งพารามิเตอร์ที่มีความสำคัญกับประสิทธิภาพของระบบคือการออกแบบเซลล์ต้นแบบ (Reactor prototype) ทั้งการวางตำแหน่งขั้วไฟฟ้าแอโนด แคโทด ตำแหน่งหลอดไฟ การควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้า และการควบคุมระบบไหลเวียนของสารละลายผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งมีการศึกษาเกี่ยวกับการออกแบบระบบดังกล่าวเพื่อการประยุกต์ใช้ที่หลากหลาย เช่น การออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสีย้อม [13, 51-54] การกำจัดน้ำมันปนเปื้อนในน้ำ [39, 55, 56] การกำจัดเชื้อโรคปนเปื้อนในน้ำเสีย [40, 57, 58] หรือการกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำต่างๆ [59-61] อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยดังกล่าว ยังเป็นการศึกษาและออกแบบในระดับสเกลที่ไม่ใหญ่มากนัก ซึ่งยังไม่สามารถใช้งานจริงได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์หลักคือการพัฒนาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด และสามารถขยายขนาดสเกลได้ดี

2.5 ไอออนปนเปื้อนในน้ำ

ในน้ำธรรมชาตินอกจากจะมีสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ปนเปื้อนแล้วยังมีไอออนบวก คือ โซเดียม (Na^+) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) และแคลเซียม (Ca^{2+}) และไอออนลบ เช่น คลอไรด์ (Cl^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดความเค็ม และความกระด้าง ในน้ำ ซึ่ง PEC cell จะมีข้อจำกัดเรื่องประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนดังกล่าว ดั้งนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำเทคโนโลยีใหม่ๆ มาพัฒนาและประยุกต์ใช้กับกำจัดความเค็มและความกระด้างของน้ำ เพื่อให้ได้น้ำที่สะอาดสามารถนำไปอุปโภคและบริโภคได้

2.5.1 ความกระด้างของน้ำ

ความกระด้างของน้ำ (water hardness) คือน้ำที่มีส่วนผสมของธาตุโลหะที่อยู่ในสภาพไอออนที่มีประจุบวก (cation) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสภาพไอออนที่มีประจุ +2 ทำให้น้ำมีแรงตึงผิว (surface tension) มาก เกิดฟองกับสารซักฟอก (detergent) ได้ยาก ไอออนของโลหะที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง เช่น แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) แมกนีเซียมไอออน (Mg^{2+}) และธาตุอื่นๆ เล็กน้อย เช่น เหล็ก (II) ไอออน (Fe^{2+}), แมงกานีส (II) ไอออน (Mn^{2+}) และ สทรอนเซียมไอออน (Sr^{2+}) ซึ่งน้ำมีความกระด้างเกิดจากการที่ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ หรือเกิดจากการย่อยสลายสารอนินทรีย์บนชั้นผิวหน้าดินโดยแบคทีเรีย แล้วรวมตัวกับน้ำเกิดเป็นกรดคาร์บอนิก (carbonic acid) ซึ่งเป็นกรดอ่อน เมื่อไหลซึมไปสัมผัสกับชั้นหินที่เป็นด่าง โดยเฉพาะชั้นหินปูนซึ่งมีแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) และแมกนีเซียมคาร์บอเนต ($MgCO_3$) เป็นองค์ประกอบหลัก จะละลายหินปูนมากับน้ำทำให้มีปริมาณ Ca^{2+} และ Mg^{2+} มากขึ้น ส่งผลให้ความกระด้างของน้ำเพิ่มขึ้น โดยค่าความกระด้างของน้ำแสดงได้ด้วยค่า total hardness ซึ่งคำนวณเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) มีหน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อลิตร ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เกณฑ์กำหนดค่าความกระด้างของน้ำ (total hardness)

ค่าความกระด้างของน้ำ (total hardness) มิลลิกรัมต่อลิตร[1]	**ชนิดของน้ำ[1]**
0-75	น้ำอ่อน
75-150	น้ำกระด้างปานกลาง
150-300	น้ำกระด้าง
>300	น้ำกระด้างมาก

ที่มา [1] ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 332 (พ.ศ. 2521) ออกตามความในพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม พ.ศ. 2511 เรื่อง กำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมน้ำบริโภค ตีพิมพ์ในราชกิจจานุเบกษา เล่ม 95 ตอนที่ 68 ลงวันที่ 4 กรกฎาคม 2521

น้ำอ่อนเป็นน้ำที่สามารถละลายสบู่ได้ดีและเกิดฟองกับสบู่ได้ง่าย ไม่มีไคลสบู่เกิดขึ้น เช่น น้ำกลั่น น้ำปราศจากอิออน น้ำฝน ส่วนน้ำกระด้างเป็นน้ำที่ไม่เกิดฟองกับสบู่ หรือเกิดฟองสบู่น้อย และมีไคลสบู่เกิดขึ้น เช่น น้ำคลอง น้ำบ่อ น้ำประปา น้ำบาดาล น้ำทะเล เป็นต้น น้ำที่มีความกระด้างสูงนอกจากทำให้เปลืองสบู่หรือผงซักฟอกในการซักล้างแล้วยังก่อให้เกิดตะกรันในหม้อหรือกาต้มน้ำ และมีรสชาติผิดปกติเมื่อใช้ดื่ม สาเหตุที่ทำให้เกิดน้ำกระด้าง คือ ในน้ำมี เกลือคาร์บอเนต เกลือคลอไรด์ และเกลือซัลเฟตของโลหะบางชนิดละลายอยู่ เช่น แคลเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต แคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมซัลเฟต แมกนีเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต แมกนีเซียมคลอไรด์ แมกนีเซียมซัลเฟต ซึ่งในน้ำอ่อนจะมีปริมาณสารเหล่านี้น้อยกว่าในน้ำกระด้าง น้ำกระด้างแบ่งออกเป็น 2 ประเภท โดยอาศัยความแตกต่างของสารที่เจือปนเป็นเกณฑ์ในการจัดแบ่งได้ดังนี้

1. น้ำกระด้างชั่วคราว หมายถึง น้ำกระด้างที่มี แคลเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต แมกนีเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต เมื่อสารทั้ง 2 ชนิดนี้ได้รับความร้อนแล้วจะตกตะกอนและได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ระเหยไป

2. น้ำกระด้างถาวร หมายถึง น้ำกระด้างที่มีสารต่อไปนี้เจือปนอยู่คือ แคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมซัลเฟต แมกนีเซียมคลอไรด์ และแมกนีเซียมซัลเฟต

2.5.2 ความเค็มของน้ำ

ค่าความเค็มของน้ำ (Salinity) คือปริมาณของเกลือที่อยู่ในน้ำ ค่าความเค็มในน้ำเป็นอีกปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อคุณภาพน้ำดื่ม องค์การอนามัยโลก (World Health Organization; WHO) ได้กำหนดค่าแนะนำเพื่อความน่าดื่มของน้ำประปาและการยอมรับของผู้บริโภคเอาไว้ โดยกำหนดให้มีโซเดียมในน้ำไม่เกิน 200 มิลลิกรัมต่อลิตร และคลอไรด์ไม่เกิน 250 มิลลิกรัมต่อลิตร[(1)] ถ้ามีค่ามากเกินกว่านี้จะทำให้น้ำมีรสกร่อยถึงเค็มเมื่อกำหนดให้ดื่มน้ำวันละ 6-8 แก้วหรือมีปริมาตร 1.5–3 ลิตรต่อวัน สามารถเปรียบเทียบปริมาณโซเดียมที่อาจจะได้รับต่อวันได้ดังแสดงในตารางที่ 2.3 [(2)]

ตารางที่ 2.3 ตารางเปรียบเทียบปริมาณโซเดียมที่อาจจะได้รับต่อวัน

ถ้าน้ำดื่มมี TDS (มิลลิกรัม/ลิตร)	จะมีโซเดียมในน้ำ (มิลลิกรัม/ลิตร)	ถ้าน้ำดื่ม 1.5-3 ลิตร/วัน จะได้รับโซเดียม (มิลลิกรัม/วัน)
200	80	120-240
500	200	300-600
1,000	400	600-1,200
2,000	800	1,200-2,400

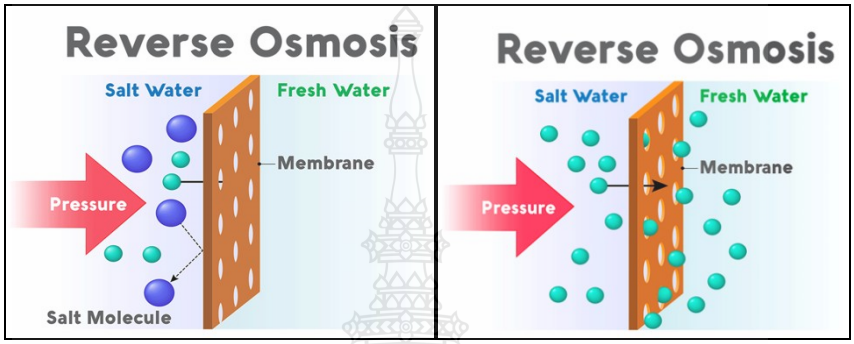
ที่มา [(1)] https://ngthai.com/environment/27078/saltypublicwater/

[(2)] บทความ: น้ำดื่ม เค็มได้แค่ไหน (chula.ac.th)

2.5.3 วิธีการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำเพื่อให้ได้น้ำสะอาด

2.5.3.1 ระบบกรองน้ำ RO (Reverse Osmosis System)

ระบบน้ำ RO เป็นระบบการกรองที่มีความละเอียดสูง ทำให้เชื้อโรค สิ่งสกปรก สารปนเปื้อนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่-เล็ก จะผ่านการกรองชนิดนี้ไปไม่ได้ ซึ่งมีแต่น้ำสะอาดและบริสุทธิ์แล้วเท่านั้นที่จะผ่านชั้นกรองนี้ไปได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 การกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำด้วยระบบ RO

หลักการทำงานระบบ RO ที่อยู่ภายในเครื่องกรองน้ำอุตสาหกรรม จะช่วยทำให้สะดวกสบาย ได้น้ำที่สะอาดมากโดยผ่านเพียงเครื่องกรองตัวเดียว ระบบเดียว ซึ่งขั้นตอนการทำงานของระบบ RO ก็จะประกอบด้วยขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- **เริ่มต้นกรองน้ำผ่านไส้กรอง การทำงานของระบบ RO** ก็คือ การปล่อยน้ำให้ไหลผ่านบริเวณไส้กรอง ซึ่งเป็นไส้กรองที่สามารถกรองได้ละเอียดมากถึง 5 ไมครอน ทำให้สามารถกรองสิ่งสกปรกออกไปได้ทั้งหมด แม้แต่สิ่งสกปรกที่มีขนาดค่อนข้างเล็กก็ไม่สามารถเล็ดลอดออกไปได้เช่นเดียวกัน จึงทำให้น้ำที่ได้นั้นบริสุทธิ์มากที่สุด
- **ใช้ปั๊มแรงดันสูงเพื่อเตรียมแยกน้ำ** การใช้ปั๊มน้ำแรงดันสูงนั้น ใช้เพื่อผลักเอาน้ำที่ผ่านขั้นตอนการกรองเรียบร้อยแล้ว ให้ไหลเข้าสู่เมมเบรน ถือว่าเป็นเครื่องมือที่ช่วยอำนวยความสะดวกได้เป็นอย่างดีเลย เป็นเครื่องมือที่ช่วยให้การคัดแยก และนำน้ำที่ผ่านกระบวนการกรองมาแล้ว เข้าสู่กระบวนการต่อไปได้ง่ายและสะดวกมากยิ่งขึ้น
- **กรองน้ำผ่านเมมเบรน (Membrane)** เมื่อน้ำมาถึงเมมเบรนเรียบร้อยแล้ว ก็จะเกิดการคัดแยกน้ำขึ้นมาอีกขั้นตอนหนึ่ง เพื่อให้สามารถจัดการกับน้ำที่ผ่านตัวเครื่องกรองหรือผ่านระบบ RO ทั้งหมด โดยเมมเบรนนี้จะเป็นตัวที่กรองน้ำขั้นสุดท้าย เป็นไส้กรองที่ช่วยกรอง และส่งผ่านน้ำทั้งหมดไปยังขั้นตอนการแยกประเภทต่อไป

■ **คัดแยกประเภทของน้ำ** หลังจากที่ผ่านขั้นตอนการทำงานของตัวเครื่องกรองน้ำ RO เรียบร้อยแล้ว ทั้งการกรองน้ำผ่านไส้กรองที่มีความละเอียดสูงถึง 5 ไมครอน ปั๊มแรงดันน้ำ และไส้เมมเบรน น้ำที่ได้ผ่านการกรองและส่งต่อมาเรื่อยๆ นั้น จะถูกนำไปคัดแยกประเภทของน้ำ เพื่อการใช้งานต่อไป

■ **กระบวนการทำงานของระบบ RO** ซึ่งประเภทของน้ำที่ได้หลังจากผ่านการกรองแบ่งได้เป็นประเภทหลัก 2 ประเภท ได้แก่ น้ำบริสุทธิ์ และน้ำเข้มข้น

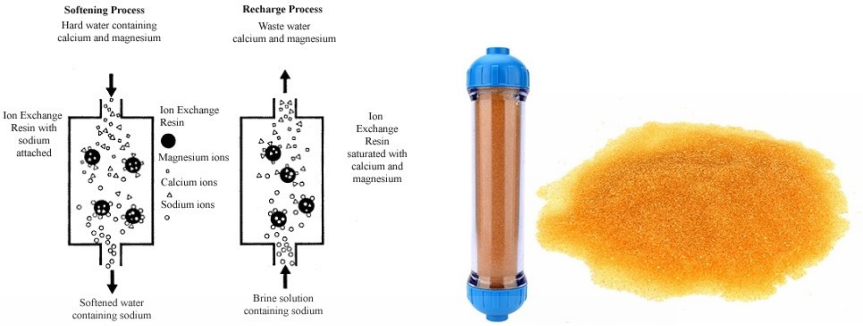
■ **ปล่อยน้ำที่ปนเปื้อนทิ้ง** น้ำเสียที่ได้นั้นเป็นน้ำที่ไม่สามารถผ่านการกรองด้วยไส้กรองได้ ก็จะเป็นน้ำที่จำเป็นต้องนำไปทิ้ง โดยน้ำที่เหลืออยู่นั้นเป็นน้ำที่เจือปนสิ่งสกปรก สารเคมี แบคทีเรีย แร่ธาตุ โลหะหนัก ซึ่งจะถูกส่งไปที่ชุดควบคุมปริมาณน้ำทิ้ง เพื่อตรวจสอบปริมาณน้ำที่ต้องนำไปทิ้ง จากนั้นก็จะนำน้ำเสียทั้งหมดไปทิ้ง ผ่านโซลีนอยล์วาลว์ (Solenoid Valve) เป็นส่วนที่กำจัดน้ำออกไป น้ำทิ้งก็จะถูกกำจัดออกไป โดยที่ไม่ส่งผลเสียหรือตกค้างอยู่ในภายในตัวเครื่องกรองน้ำระบบ RO

■ **นำน้ำบางส่วนไปรีไซเคิล** น้ำรีไซเคิลเป็นน้ำที่ไม่ได้นำเข้ากักเก็บภายในตัวถัง และไม่ได้นำไปปล่อยทิ้ง แต่น้ำรีไซเคิลทั้งหมดนี้จะถูกนำไปส่งที่ Flow Meter เพื่อวัดปริมาณน้ำในส่วนนี้ที่ได้ทั้งหมด จากนั้นก็จะให้ปั๊มน้ำแรงดันสูง เป็นตัวส่งน้ำรีไซเคิลนี้กลับไปสู่ไส้กรองเมมเบรน ซึ่งทำเพื่อรักษาสมดุลและความเร็วในการกรองน้ำของไส้กรองเมมเบรน ทำให้ไส้กรองเมมเบรนทำงานได้ดีมากยิ่งขึ้น

ข้อจำกัดของระบบ RO คือมีราคาแพง และรูของเมมเบรนที่ใช้มีขนาดเล็กมาก ซึ่งอุดตันได้ง่าย และเป็นระบบที่ใช้แรงดันสูง ทำให้เมมเบรนไม่คงทน จึงทำให้ต้องเปลี่ยนเมมเบรนบ่อยครั้ง ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น

2.5.3.2 เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin)

การกรองเรซิน หรือ ion exchange resin คือโพลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีโครงสร้างลักษณะพิเศษและมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 – 2 มิลลิเมตร ในกระบวนการกรองน้ำนั้นจะมีการใช้โซเดียมไอออนในการทำหน้าที่เป็นส่วนที่เรียกว่า Functional Group ซึ่งเคลือบติดกับผนังของสารกรองเรซิน เพื่อทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียมที่เป็นสาเหตุของน้ำกระด้าง เรียกเรซินประเภทนี้ว่า Softener ดังแสดงในภาพที่ 2.18 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำโดยการใช้เรซิน



ภาพที่ 2.18 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำโดยการใช้เรซิน [62]

ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างการกรองด้วยเรซิน มีดังนี้

$$RSO_3Na_2 + Ca^{2+} \longrightarrow RSO_3Ca + 2Na^{+} \quad (2.2)$$

$$RSO_3Na_2 + Mg^{+2} \longrightarrow RSO_3Mg + 2Na^{+} \quad (2.3)$$

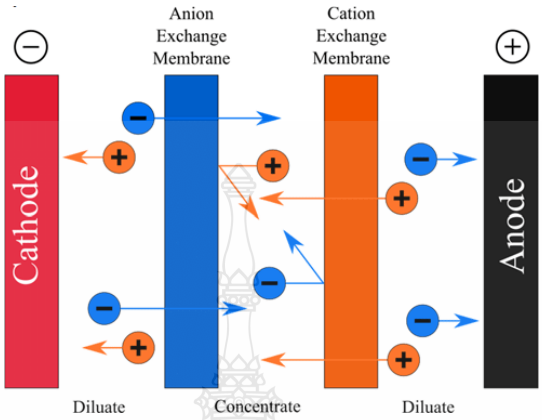
นอกจากนี้ในการกรองน้ำที่มีไอออนของโลหะหนักต่างๆ เช่น ทองแดง ตะกั่ว หรือ แคดเมียม ไอออนเหล่านี้จะถูกแทนที่ด้วย functional Group เช่น โซเดียมและโพแทสเซียมไอออนในสารกรอง เรซิน ซึ่งคล้ายกับกระบวนการกรองน้ำกระด้าง นอกจากนี้ Ion-exchange resin ยังใช้ในกระบวนการทำน้ำให้บริสุทธิ์อีกด้วยโดยหมู่ Functional Group จะเป็นไฮโดรเจนไอออนสำหรับ Cation-exchange resin และไฮดรอกซิลไอออนสำหรับ Anion-exchange resin เมื่อหมู่ Function Group เหล่านี้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับแคลเซียมในน้ำกระด้างแล้ว นั้นผลที่ได้คือโมเลกุลน้ำ ซึ่งแตกต่างจากการใช้หมู่ Function Group ชนิดอื่น

ข้อจำกัดของการกรองเรซิน คือ เรซินยังมีค่าใช้จ่ายสูงเนื่องจากต้องมีการล้างย้อนด้วยกรดเกลืออยู่เสมอ ซึ่งมีผลต่อต้นทุนการผลิตที่สูงขึ้น ที่สำคัญคือกระบวนการนำเรซินกลับมาใช้ใหม่มีความยุ่งยาก

2.5.3.3 อิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis; ED)

เป็นเทคนิคการแยกสารโดยอาศัยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode) โดยจะเป็นแรงขับดันให้เกิดการแยกสารละลายให้ไอออนแตกตัว และแยกไอออนที่เกิดขึ้นผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane) ในช่องระหว่างเมมเบรนภายใต้สภาวะการเหนี่ยวนำจากศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทั้งสอง โดยเยื่อเลือกผ่านจากเมมเบรนด้าน Anion exchange membrane (AEM) จะยอมให้ประจุลบในน้ำ เช่น คลอไรด์ (Cl^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ผ่านเข้าไปได้ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านบวกที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ขณะเดียวกันอีกด้านของเมมเบรนมีเยื่อเลือกผ่านแบบ Cation Exchange Membrane (CEM) จะยอมให้ไอออนบวกในน้ำ เช่น โซเดียม (Na^+)

แมกนีเซียม (Mg^{2+}) และ แคลเซียม (Ca^{2+}) ผ่านเข้าไปได้ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode) ดังแสดงกระบวนการกำจัดไอออนในน้ำ ด้วยหลักการอิเล็กโตรไดอะไลซีส ในภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 กระบวนการกำจัดไอออนในน้ำ ด้วยหลักการอิเล็กโตรไดอะไลซีส [63]

เทคนิคอิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis; ED) ที่ใช้เมมเบรนเป็นเยื่อเลือกผ่านประจุบวกและประจุลบ ระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด และแคโทด เพื่อการแยกไอออนบวกและไอออนลบในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพและสามารถขยายขนาดได้เป็นอย่างดี จุดเด่นของเทคนิค ED คือ ประหยัด ใช้พลังงานน้อย เมมเบรนที่ใช้มีความแข็งแรงและทนทาน [64-67]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์หลักคือการพัฒนาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด และสามารถขยายขนาดสเกลได้ดีเพื่อใช้กับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก และการพัฒนาระบบผสมผสานเซลล์ไฟฟ้าเคมี ที่มีขนาดใหญ่เพื่อให้สามารถใช้งานได้จริงสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) แต่อย่างไรก็ตามในการนำระบบไปผลิตน้ำในพื้นที่ห่างไกล หรือพื้นที่ขาดแคลนไฟฟ้าจะทำให้ระบบผลิตน้ำสะอาดไม่สามารถทำงานได้ ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการนำโซลาร์เซลล์ (Solar cell) มาผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อควบคุมการทำงานเกี่ยวกับการทำงานของระบบ ได้แก่ การควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าระบบแสง รวมไปถึงปั๊มเพื่อควบคุมการไหลของสารละลายน้ำผ่านระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสอง โดยผู้วิจัยได้ออกแบบโซลาร์เซลล์เป็นแบบ Hybrid ซึ่งตอนกลางวันจะผลิตพลังงานไฟฟ้าจากแสงอาทิตย์สำหรับจ่ายไฟเข้าระบบ ส่วนตอนกลางคืนจะใช้เครื่องปั่นไฟฟ้าจากเครื่องยนต์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติจะสามารถผลิตน้ำสะอาดเพื่อแจกจ่ายให้กับประชาชนที่ขาดแคลนน้ำได้ในทุกพื้นที่ และทุกช่วงเวลาเหมาะสมที่จะรองรับสถานการณ์การขาดแคลนน้ำได้ทุกสถานการณ์ได้เป็นอย่างดี

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	LOBA Chemie
2. เอทานอล (Ethanol; CH_2CH_3OH)	Analytical reagent	ACL Labscan
3. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4)	Analytical reagent	KEMAUS
4. กรดทังสติก (Tungstic acid; H_2WO_4)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
5. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl)	Analytical reagent	Univar
6. บิสมัท ไนเตรท เพนตาไฮเดรต (Bismuth nitratepentahydrate ; $Bi(NO_3)_3) \cdot 5\ H_2O$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
7. กรดอะซีติก (Acetic acid; CH_3COOH)	Analytical reagent	RCI Labscan

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
8. อะซีติล อะซีโตน (Acetylacetone; $CH_3COCH_2COCH_3$)	Analytical reagent	CARLO ERBA
9. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide; NH_4OH)	Analytical reagent	Panreac, Germany
10. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid; H_3PO_4)	Analytical reagent	RCI Labscan
11. ซัลฟานิลาไมด์ (Sulfanilamide; $C_6H_8N_2O_2S$)	Analytical reagent	Panreac, Germany
12. กรดซาลิไซลิก (Salicylic acid; $C_7H_6O_3$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
13. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid; H_2SO_4)	Analytical reagent	Univar
14. โพแทสเซียมไนไตรท์ (Potassium nitrite; KNO_2)	Laboratory reagent	Panreac, Germany
15. เมทิลีน บลู (Methylene blue)	Laboratory reagent	Unilab, Australia
16. โรดามีน บี (Rhodamine B)	HPLC grade	Sigma-Aldrich
17. สีส้มแดง 735 (Orange red color 735)	-	-

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
18. เอ็น-วัน-แนพธิลเอทธิลีนไดเอมีน ไดไฮโดรคลอไรด์ (N-(1-naphthyl Ethylenediamine dihydrochloride;$C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$))	Analytical reagent	LOBA Chemie
19. 2,3-(Dihydroxybenzoic acid) ($C_7H_6O_4$)	Analytical reagent	TGI
20. 2,5-(Dihydroxybenzoic acid) ($C_7H_6O_4$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
21. ไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid; HF)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
22. กรดบอริก (Boric acid; H_3BO_3)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
23. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
24. กรดไนตริก (Nitric acid; HNO_3)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
25. แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate; $CaCO_3$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
26. เอทิลีนไดอามีนเตตราอาเซทีน (Ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
27. แมกนีเซียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (Magnesium Chloride Hexahydrate; $MgCl_2 \bullet 6H_2O$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
28. แอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride; NH_4Cl)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich
29. วานาเดียม (IV) ออกไซด์ อะซีติลอะซิโตเนท (Vanadium (IV) oxide Acetyacetonenate; $C_{10}H_{14}O_5V$)	Analytical reagent	Sigma-Aldrich

3.1.2. เครื่องมือ/อุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide ; FTO)	-	Bangkok Solar Co., Ltd., Thailand
2. กราไฟต์อิเล็กโทรด (Graphite Electrode)	-	-
3. เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion exchange membrane ; AEM)	AMI-7001	RisingSun Membrane Technology (Beijing) Co.,Ltd.
4. เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange membrane ; CEM)	CMI-7000	RisingSun Membrane Technology (Beijing) Co.,Ltd.

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
5. สายไฟ (Copper wire)	UL 1700	ALPS
6. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin)	DURO 20	Pettex
7. ตู้อบ (Oven)	UN 55	Memmert
8. เตาเผา (Furnace)	-	Wisd, China
9. เตาเผา (Furnace)	-	KI INTERKILNS
10. ตู้ดูดควัน (Hood)	-	VATIGUL
11. เตาให้ความร้อน (Hot plate)	-	Wisd
12. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	UV-2401PC	SHIMADZU
13. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	V-7200	JASCO
14. เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat)	VersaSTAT 3	Ametek

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
15. หลอดไดโอดเปล่งแสง (LED lamp)	-	-
16. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)	Ag/AgCl	-
17. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	Pt	-
18. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	LAQUAtwin	HORIBA
19. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)	JSM-5410LV	JEOL
20. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Analysis ;XRD)	RINT	Rigaku
21. เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-ray; EDX)	INCA-350	OXFORD
22. เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray photoelectron Spectroscopy; XPS)	JPS-9010MC	JEOL

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
23. เครื่องมือสำหรับแยกสารประกอบ (High Performance Liquid Chromatography; HPLC)	HPLC-Pump600-Autosampler717-PDA996	WATERS
24. เครื่องวัดออกซิเจนในน้ำ (DO meter)	LAQUAact	HORIBAR
25. เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine)	-	Kazem Corporation Co.,Ltd.,Thailand
26. เครื่องวัดความหนืด (Viscosity meter)	Lvdv-1	SJ
27. เซลล์สุริยะ (Solar cell)	-	P.E.Solar
28. เครื่องจำลองแสงอาทิตย์ (Solar simulator)	16S-300-2.2-AM-Horizontal	SOLAR LIGHT / USA
29. เครื่องวัดกำลังงานแสงเชิงสเปกตรัม (Spectroradiometer)	ULS4096CL	SOLAR LIGHT / USA
30. เครื่องวัดความเค็ม (Salinity meter)	EC210	HORIBA LAQUA

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
31. เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าในสารละลาย (conductometer)	EC210	HORIBA LAQUA
32. เครื่องวัดปริมาณของแข็งละลายน้ำ (Total dissolved solid, TDS)	EC210	HORIBA LAQUA
33. เครื่องวิเคราะห์ ค่า ORP (ORP meter)	ORP60 Premium Pocket ORP Tester	APERA
34. เครื่องไฟเบอร์เลเซอร์ (Fiber laser marking machine)	RAYCUS-30	-

3.2 การทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งหัวข้อในการศึกษาเป็น 3 ส่วนใหญ่ๆ คือ ส่วนที่ 1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ โดยการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก การศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ส่วนที่ 2 การพัฒนาต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ระดับสเกลห้องปฏิบัติการสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงการประยุกต์ใช้งาน ส่วนที่ 3 พัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ โดยมุ่งเน้นที่ให้ระบบ มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตน้ำสะอาดเหมาะสำหรับการอุปโภคและบริโภค และต้องมีความสะดวก ประหยัดทั้งพลังงาน และงบประมาณ เพื่อการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.2.1 การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า สำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (ส่วนที่ 1)

3.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบอัตโนมัติ

ศึกษาพัฒนาการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยได้พัฒนากระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำผสม $WO_3/BiVO_4$ ลงบนกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) ดังแสดงในภาพที่ 3.1 โดยมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้



ภาพที่ 3.1 เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติสำหรับการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าขนาดใหญ่

3.2.1.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด ($FTO/WO_3/BiVO_4$)

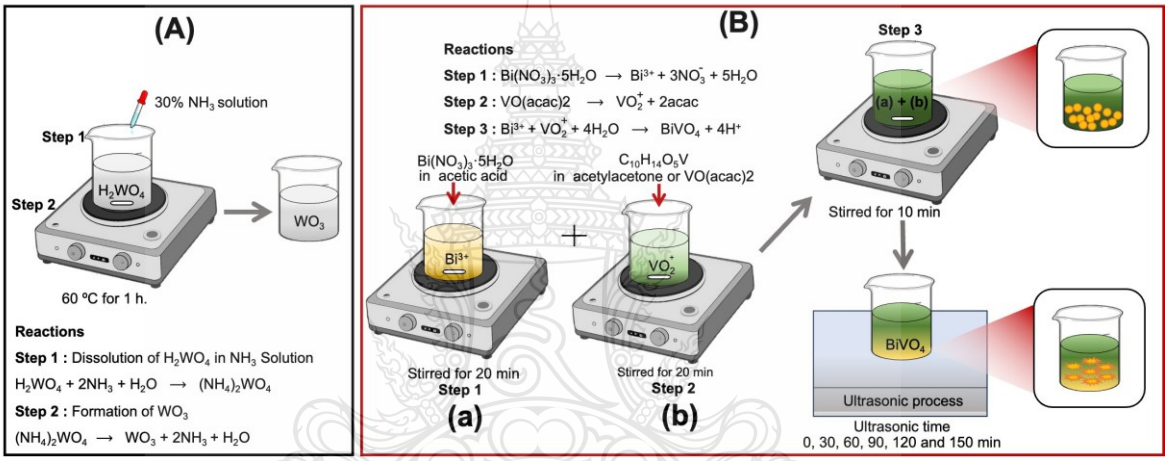
(1) การเตรียมสารเคมี

- การเตรียมสารละลาย 0.1 M ทังสเตนออกไซด์ (WO_3)

เตรียมสารละลายดังกล่าวจาก 0.1 M tungstic acid (H_2WO_3) ในสารละลาย 30% ammonium hydroxide (NH_4OH) จากนั้นนำไปรีฟลักซ์ (reflux) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยจะค่อยๆหยด NH_4OH เพื่อให้ปริมาตรสารละลายคงที่ ระหว่างการรีฟลักซ์จะคนสารละลายตลอดเวลาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีขาวขุ่น ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน จะได้สารละลายใส จึงสามารถนำมาใช้งานได้ กระบวนการเตรียมสารละลาย WO_3 แสดงไว้ในภาพที่ 3.2 (A)

- การเตรียมสารละลาย 0.05 M บิสมัทวานาเดต ($BiVO_4$)

เตรียมสารละลายดังกล่าวได้จาก (a) เตรียม 0.1 M $(BiNO_3)_3$•$5H_2O$ ในสารละลายกรดอะซิติก (CH_3COOH) นำไปกวน (stir) เป็นเวลา 20 นาที (b) เตรียม 0.1 M ($C_{10}H_{14}O_5V$) ในสารละลาย Acetyl acetone นำไปกวน เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำสารละลาย (a) และ (b) ผสมกันแล้วนำไปกวน เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารละลาย $BiVO_4$ โดยการนำสารละลายไป ultrasonic เพื่อทำให้สารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) ที่เวลาที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0-120 นาที จะได้สารละลาย $BiVO_4$ สีเขียวอมฟ้า นำสารละลายไปวิเคราะห์ค่าความหนืด ด้วยเครื่องวัดความหนืด (Viscosity meter) เพื่อนำข้อมูลมาประกอบการพิจารณาต่อไป กระบวนการเตรียมสารละลาย $BiVO_4$ แสดงไว้ในภาพที่ 3.2 (B)



ภาพที่ 3.2 การบวนการเตรียมสารละลาย WO_3 (A) และ $BiVO_4$ (B)

(2) การทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO)

(2.1) วัดขนาดของกระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 2x3 เซนติเมตร ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(2.2) ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยการนำไป ultrasonic ในสารละลาย detergent เป็นเวลา 10 นาที, 3 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที, 99% Ethanol เป็นเวลา 10 นาที และน้ำกลั่น (Distilled water) เป็นเวลา 10 นาที ตามลำดับ จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นอีกรอบแล้วทำให้แห้ง

(2.3) ตรวจสอบการนำไฟฟ้าตามข้อ (2.1) อีกครั้ง จากนั้นแบ่งพื้นที่กระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 2x2 เซนติเมตร สำหรับนำไปตรึงสารกึ่งตัวนำ เว้นส่วนที่เหลือไว้สำหรับบัดกรีสายไฟนำไฟฟ้าและทาทับด้วย Epoxy resin

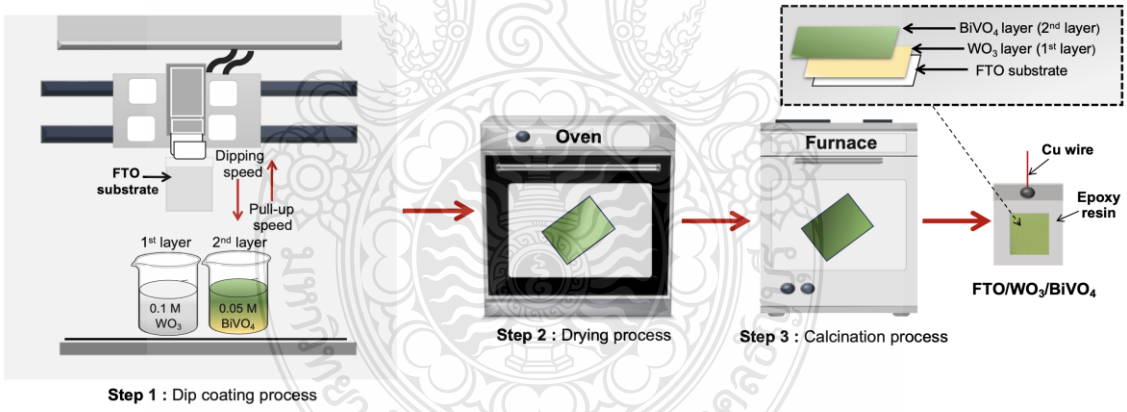
(3) การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating)

(3.1) นำสารละลาย 0.1 M WO_3 เติมลงในบีกเกอร์ขนาด 25 ml จากนั้นจุ่มกระจกนำไฟฟ้า FTO ลงในสารละลาย โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าในการจุ่มจากโปรแกรมของเครื่อง โดยให้กระจกนำไฟฟ้า FTO จุ่มลงในสารละลายด้วยอัตราเร็ว 2.0 cm/s เมื่อผิวหน้าสัมผัสสารละลายเครื่องจะควบคุมให้กระจกดึงขึ้นทันทีด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน

(3.2) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3

(3.3) นำสารละลาย 0.05 M $BiVO_4$ เติมลงในบีกเกอร์ขนาด 25 ml จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 จุ่มลงในสารละลาย $BiVO_4$ ด้วยอัตราเร็ว 2.0 cm/s โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าโดยให้ขั้วไฟฟ้าแช่ในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที แล้วดึงขึ้นด้วยอัตราเร็ว 1.5 cm/s

(3.4) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ดังแสดงกระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 กระบวนการตรึงขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/WO_3/$BiVO_4$

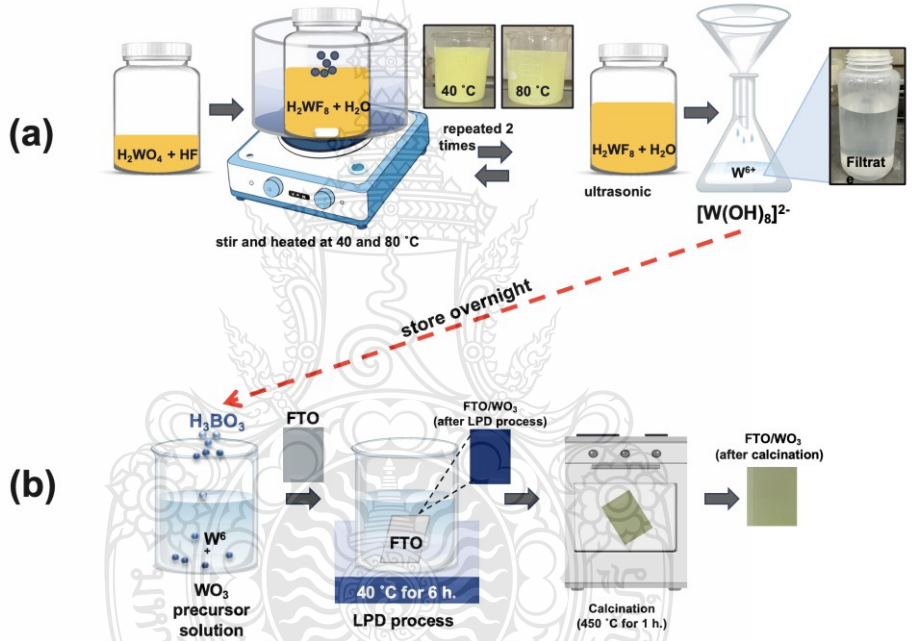
3.2.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิค Liquid Phase Deposition (LPD)

ศึกษาพัฒนาการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยได้พัฒนากระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO_3 ลงบนกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) ด้วยเทคนิค LPD โดยจะมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

3.2.1.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด (FTO/WO_3)

- เตรียมสารละลายตั้งต้นทังสเตนออกไซด์ (WO_3)

เตรียมสารละลายดังกล่าวจากการชั่ง tungstic acid (H_2WO_3) 1.25 g ละลายใน hydrofluoric acid (HF) ปริมาตร 15 ml และเติมน้ำกลั่นปริมาตร 500 ml จากนั้นทำให้สารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกันโดยการกวน (Stir) และให้ความร้อนที่ 40 และ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยการทำซ้ำ 2 ครั้ง สารที่ผ่านการกรองถูกใช้เป็นสารละลายตั้งต้น W^{6+} ดังแสดงในภาพที่ 3.4 (A) หลังจากกรองแล้ว ให้เก็บสารละลายตั้งต้นไว้ข้ามคืนก่อนนำไปใช้



ภาพที่ 3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า WO_3 ด้วยเทคนิค LPD (A) ขั้นตอนการเตรียมสารละลายตั้งต้น (B) กระบวนการตรึงและเผาขั้วไฟฟ้า

- กระบวนการตรึงขั้วไฟฟ้า WO_3 ด้วยเทคนิค LPD

เติมกรดบอริก (H_3BO_3) ลงในสารละลายตั้งต้น W^{6+} ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4 mol/ml จากนั้นนำกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) ขนาด 2x3 เซนติเมตร แช่ในสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงใน water bath จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ดังแสดงกระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำในภาพที่ 3.4(B)

3.2.1.2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode)

ขั้วไฟฟ้าแคโทด จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้า Stainless steel เกรด 316 L ซึ่งเป็นเกรดที่ทนต่อความเป็นกรด-เบส และทนต่อการกัดกร่อน ขั้นตอนในการเตรียมมีดังนี้

(1) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ขนาด 2x3 เซนติเมตร ไปล้างด้วย detergent แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด ทำให้แห้งสนิท ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้า ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(2) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ไปบัดกรีกับสายไฟ แล้วทาทับด้วย Epoxy resin เพื่อป้องกันการสัมผัสน้ำบริเวณรอยต่อดังกล่าว

3.2.1.2.3 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าแอโนด

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3 ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบอัตโนมัติ และเทคนิค LPD ตามลำดับ นำขั้วไฟฟ้าไปศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสงและศักย์ไฟฟ้าเพื่อศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำ (Water oxidation) ที่ดีที่สุด โดยนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาศึกษารายละเอียดดังต่อไปนี้

- ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นถูกนำมาศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง และคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy; Eg) ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ค่าความยาวคลื่นในช่วง 200-800 nm แล้วนำไปคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานด้วย Tuac's equation จากสมการ 3.1

$$\alpha\, h\nu = (h\nu - E_g)^{n} \qquad (3.1)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

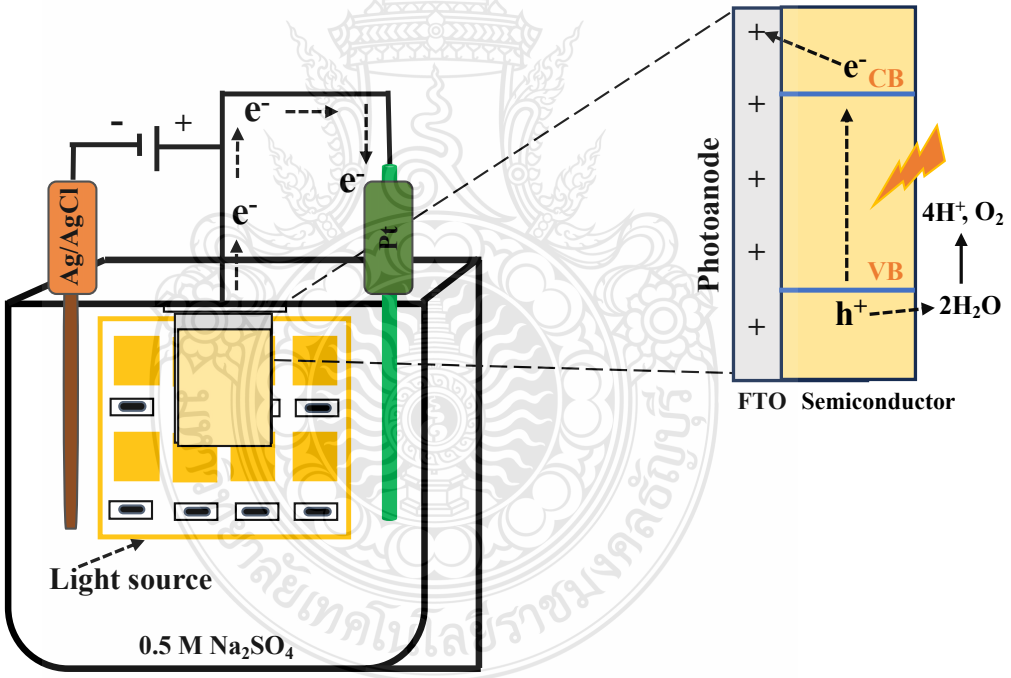
h คือ คงที่ของแพลงค์ (Plank's constant)

ν คือ ความถี่ของแสง

E_g คือค่าพลังงานแถบ และ n คือ 1 หรือ 1/2 หมายถึง การเปลี่ยนโดยตรงหรือการเปลี่ยนโดยอ้อม ตามลำดับ

■ ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกำหนดพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ต่อกับสายไฟด้วยการบัดกรีขั้วไฟฟ้า แล้วทาทับด้วยกาว Epoxy resin ตรวจสอบการนำไฟฟ้า โดยการวัดค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำด้วยเครื่อง Potentiostat โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ด้วยเทคนิค Amperometry พร้อมกับสลับสภาวะที่ให้แสงและไม่ให้แสงทุกๆ 10 วินาที เป็นเวลา 90 วินาที รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ (-0.5) – 1.0 V ในสารอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 โดยขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ใช้เป็น FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบอัตโนมัติ และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) ใช้เป็น Pt และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ใช้เป็น Ag/AgCl โดยจัดอุปกรณ์สำหรับการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าดังภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 การจัดอุปกรณ์สำหรับการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

■ ศึกษา Energy band levels

นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่พัฒนาขึ้น มาศึกษาหาชั้นการนำ (Conduction band ;CB) ด้วยเครื่อง Potentiostat โดยใช้เทคนิค Mott–Schottky plots โดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่

1.0 V ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 โดยขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ใช้เป็น FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) ใช้เป็น Pt และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ใช้เป็น Ag/AgCl โดยจัดอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.5

- ศึกษาสมบัติความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3 ที่พัฒนาขึ้นใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) เพื่อศึกษาหาความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) เพื่อยืนยันสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนบนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

- ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา

นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3 ที่พัฒนาขึ้น มาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) โดยการส่องแบบ Top view เพื่อเป็นข้อมูลประกอบการอธิบายสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำต่อไป

- ศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมี

นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3 ที่พัฒนาขึ้น มาศึกษาสมบัติความเป็นผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) โดยใช้ 2-theta ที่ 15-40 degree เพื่อยืนยันและตรวจสอบโครงสร้างผลึกบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.1.2.4 ทดสอบการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

นำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม โดยจะใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งทำหน้าที่ในการออกซิไดซ์สีย้อมให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งทำหน้าที่ในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยตัวอย่างที่ใช้เป็นตัวแทนของสีย้อมได้แก่ สีย้อมเมทิลีน บลู (methylene blue) ที่ความเข้มข้น 5 mg/L ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0.5 M NaCl ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงช่วงตามองเห็นและศักย์ไฟฟ้า 2.0 V จากนั้นทำการเก็บสารละลายทุกๆ 5 นาที จนถึง 20 นาที แล้วทำการศึกษาการลดลงของค่า Absorbance ของสีย้อม ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.2.1.2.5 ศึกษาความเสถียรและความคงทนของขั้วไฟฟ้าแอโนด

ทดสอบความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น โดยนำขั้วไฟฟ้าไปกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมที่เวลา 20 นาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเดิมทำการกำจัดซ้ำทั้งหมด 7 ครั้ง ดูประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในแต่ละครั้ง แล้วนำมาคิดเปอร์เซ็นต์การลดลง โดยเป็นการศึกษาเพื่อทดสอบระยะเวลา และจำนวนครั้ง ในการใช้งานของขั้วไฟฟ้าเพื่อเป็นข้อมูลประกอบการพิจารณาในการนำไปใช้จริงในอุตสาหกรรมต่อไป

3.2.1.2.6 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าแอโนด ศึกษากลไกการเร่งการกำจัดสีย้อม

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดแล้ว นำขั้วไฟฟ้ามาทำการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาของน้ำ ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

- ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC)
- ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยแสง (Photocatalysis; PC)
- ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC)

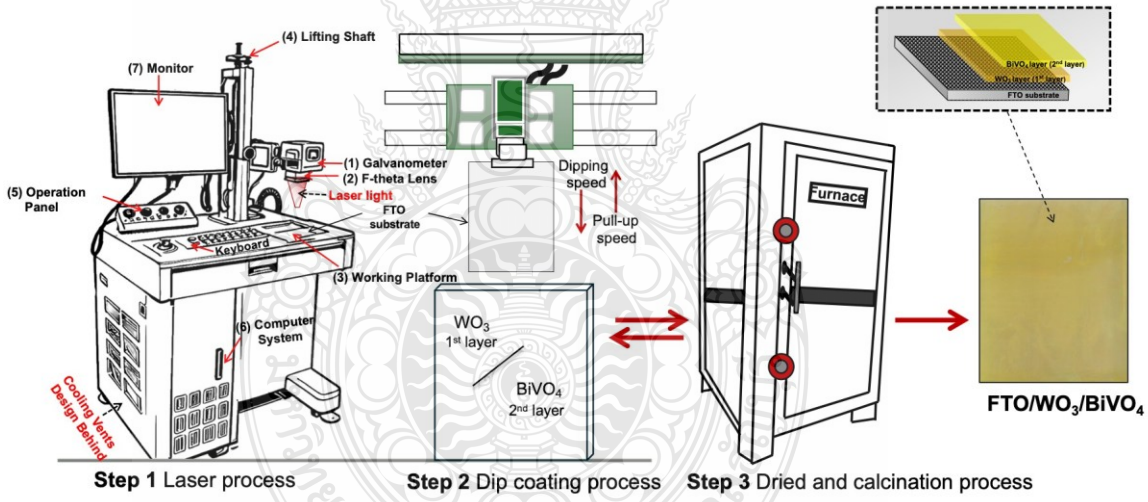
และศึกษาตัวแปรควบคุมโดยไม่ใช้ขั้วไฟฟ้า ดังนี้

- สภาวะที่มีแสง (Light) และไม่มีขั้วไฟฟ้า
- สภาวะที่มืด (Dark) และไม่มีขั้วไฟฟ้า

3.2.1.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating)

ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) ขนาด 21 x 32 cm โดยการนำไป FTO ไปล้างด้วย detergent, น้ำกลั่น (Distilled water) และ99% Ethanol ตามลำดับ แล้วทำให้แห้ง จากนั้นนำกระจก FTO ไปเลเซอร์ (Laser) เพื่อให้เกิดความหยาบหรือขรุขระ ทำให้สารละลายเข้าไปเกาะบนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีด้วยเครื่องมาร์กกิ้งไฟเบอร์เลเซอร์ (Fiber laser marking machine) ขนาดกำลัง 30 วัตต์ ที่ความยาวคลื่น 1024 นาโนเมตร และกำหนดระยะห่างระหว่างหัวเลเซอร์ – FTO ที่ 30 cm โดยภายในเครื่องเลเซอร์ประกอบด้วย (1) Galvanometer ใช้เพื่อควบคุมการเคลื่อนที่และทิศทางของลำแสงเลเซอร์ ช่วยให้สามารถวางตำแหน่งลำแสงเลเซอร์ได้อย่างแม่นยำและรวดเร็ว (2) F-theta lens ใช้สำหรับเลเซอร์บนซับสเตรท (3) Working Platform ใช้สำหรับวางชิ้นงาน (4) Lifting Shaft ใช้สำหรับปรับระยะห่างระหว่างหัว

เลเซอร์ – FTO (5) Operation Panel ใช้ควบคุมการทำงานของเครื่องเลเซอร์ (6) Computer System (7) Monitor ใช้กำหนดความเข้มของแสง และออกแบบลักษณะรูปร่างในการเลเซอร์ลงบน FTO หลังจากเลเซอร์แล้ว นำกระจกนำไฟฟ้า FTO จุ่มลงในสารละลาย WO_3 โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าในการจุ่มจากโปรแกรมของเครื่อง โดยให้กระจกนำไฟฟ้า FTO จุ่มลงในสารละลายด้วยอัตราเร็ว 2.0 cm/s เมื่อผิวหน้าสัมผัสสารละลายเครื่องจะควบคุมให้กระจกดึงขึ้นทันทีด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 จุ่มลงในสารละลาย $BiVO_4$ ด้วยอัตราเร็ว 2.0 cm/s โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าโดยให้ขั้วไฟฟ้าแช่ในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที แล้วดึงขึ้นด้วยอัตราเร็ว 1.5 cm/s ต่อมานำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ดังแสดงกระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำในภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine)

โดยได้ศึกษาการเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปศึกษาลักษณะลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning electron microscope (SEM; JEOL, JSM –5410LV) และวิเคราะห์หาธาตุ

องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS; OXFORD, INCA-350). วิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2401PC) การศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเครื่อง Potentiostat (Princeton Applied Research, Inc., VersaSTAT3) และนอกจากนี้ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม โดยใช้สีย้อม Orange red color ความเข้มข้น 5 ppm เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0.5 M NaCl และใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดแล้วติดตามค่าก็ลดลงของสารอินทรีย์สีย้อมทุก ๆ 10 นาที จนถึง 1 ชั่วโมง พร้อมด้วยการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้าเป็นเวลา 1000 ชั่วโมง

จากส่วนที่ 1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ด้วย 3 เทคนิค ได้แก่ (1) เทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) (2) เทคนิค Liquid phase deposition (LPD) และ (3) เทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) โดยได้ทำการการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก การศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม โดยได้ทำการเลือก 1 เทคนิคที่มีความเหมาะสมและมีประสิทธิภาพสูง เพื่อนำไปขยายสเกลสำหรับใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียในส่วนที่ 2 และ 3 ต่อไป

3.2.2 การพัฒนาต้นแบบเซลล์โฟโตรอิเล็กโตรคะตะไลติก ระดับสเกลห้องปฏิบัติการสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน (ส่วนที่ 2)

3.2.2.1 ออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตรอิเล็กโตรคะตะไลติก ระดับสเกลห้องปฏิบัติการสำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ

นำขั้วไฟฟ้าแอโนด ที่สภาวะที่ดีที่สุดของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ที่ได้จากการศึกษาและพัฒนาจากส่วนที่ 1 สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานมาประกอบเป็นเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยได้ศึกษาเซลล์ต้นแบบระดับสเกลห้องปฏิบัติการขนาดความจุ 60 ลิตร ดังนี้

3.2.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด (FTO/WO_3/$BiVO_4$)

(1) การทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO)

(1.1) วัดขนาดของกระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 21x28 เซนติเมตร ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(1.2) ทำความสะอาดโดยการนำกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยการล้างด้วยสารละลาย detergent, 3 M NaOH, 99% Ethanol และน้ำกลั่น (deionized water) ตามลำดับ จากนั้นทำให้กระจกนำไฟฟ้า FTO แห้งสนิท

(1.3) ตรวจสอบการนำไฟฟ้าตามข้อ (1.1) อีกครั้ง จากนั้นแบ่งพื้นที่กระจกนำไฟฟ้าขนาด 21x25 เซนติเมตร สำหรับนำไปตรึงสารกึ่งตัวนำ เว้นส่วนที่เหลือไว้สำหรับบัดกรีและทาทับด้วย Epoxy resin

(2) การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ

(2.1) นำสารละลาย 0.1 M WO_3 เติมลงใน Tank ใส่สารเคมีปริมาตร 1.2 ลิตร จากนั้นจุ่มกระจกนำไฟฟ้า FTO ลงในสารละลาย WO_3 โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าในการจุ่มจากโปรแกรมของเครื่อง โดยให้กระจกนำไฟฟ้า FTO จุ่มลงในสารละลายด้วยอัตราเร็ว 2.0 cm/s เมื่อผิวหน้าสัมผัสสารละลายเครื่องจะควบคุมให้กระจกดึงขึ้นทันทีด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน

(2.2) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3

(2.3) นำสารละลาย 0.05 M $BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นเติมลงในเติมลงใน Tank ใส่สารเคมีปริมาตร 1.2 ลิตร จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 จุ่มลงในสารละลาย $BiVO_4$ ด้วยอัตราเร็ว 2.0 cm/s โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าโดยให้ขั้วไฟฟ้าแช่ในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที แล้วดึงขึ้นด้วยอัตราเร็ว 1.5 cm/s

(2.4) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ สำหรับกระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำ (ดูภาพที่ 3.2 ประกอบ)

3.2.2.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode)

ขั้วไฟฟ้าแคโทด จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้า Stainless steel เกรด 316 L ซึ่งเป็นเกรดที่ทนต่อความเป็นกรด-เบส และทนต่อการกัดกร่อน ขั้นตอนในการเตรียมมีดังนี้

(1) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ขนาด 21x28 เซนติเมตร ไปล้างด้วย detergent แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด ทำให้แห้งสนิท ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้า ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(2) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ไปบัดกรีกับสายไฟ แล้วทาทับด้วย Epoxy resin เพื่อป้องกันการสัมผัสน้ำบริเวณรอยต่อดังกล่าว

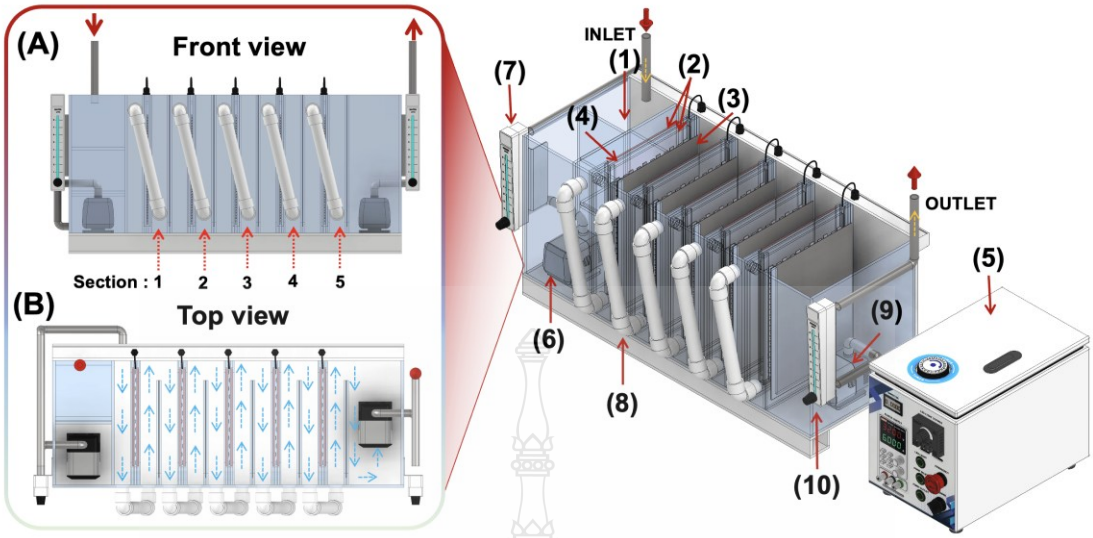
3.2.2.2 การออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ระดับสเกลห้องปฏิบัติการ

ภาพที่ 3.7 แสดงการออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ระดับสเกลห้องปฏิบัติการขนาดความจุ 60 ลิตร โดยออกแบบเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมโดยใช้วัสดุเป็นอะคริลิคใสทุกด้าน ขนาดความกว้าง x ยาว x สูง เท่ากับ 27 x 75 x 32 เซนติเมตร ภายในเซลล์ออกแบบให้มีช่องรับน้ำเสียที่มีวัสดุสำหรับกรองของแข็งออกจากน้ำเสีย (1) และออกแบบให้มีทั้งหมด 5 section ดังแสดงในภาพที่ 3.7 (A) ซึ่งในแต่ละ section ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (2) และใช้ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (3) ขนาดความกว้าง x สูง เท่ากับ 23 x 32 เซนติเมตร และออกแบบให้มีช่องว่าง ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด และขั้วไฟฟ้าแคโทด เท่ากับ 2.5 เซนติเมตร เพื่อให้น้ำไหลผ่าน ภายใต้การให้แสงแก่ขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยใช้เป็นแผงหลอดไฟแบบไดโอดเปล่งแสงกำลัง 14.4 วัตต์ ขนาดความกว้าง x สูง เท่ากับ 25 x 30 เซนติเมตร (4) ซึ่งถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนดทั้งสองด้าน และให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้า ผ่านชุดควบคุมการจ่ายไฟกระแสตรง (5) หลักการทำงานของระบบคือ เมื่อสารละลายที่เข้ามาภายในระบบจะผ่านการกรอง (Filter) จากนั้นน้ำจะค่อยๆไหลเข้ามายังบริเวณปั๊มตัวที่หนึ่ง (6) โดยจะควบคุมอัตราการไหลผ่าน rotameter ตัวที่หนึ่ง (7) ซึ่งจะสามารถปรับอัตราการไหลได้ตั้งแต่ 1-9 ลิตร/นาที จากนั้นน้ำจะค่อยๆไหลผ่านท่อ (8) ในแต่ละ section ซึ่งมีการออกแบบทิศทางการไหลของน้ำ ดังแสดงไว้ในภาพที่ 3.7 (B) เมื่อถึง section สุดท้าย น้ำจะถูกปล่อยออกจากระบบโดยปั๊มตัวที่สอง (9) และมีการควบคุมอัตราการไหลผ่าน rotameter ตัวที่สอง (10) ซึ่งสมมุติฐานของระบบนี้เมื่อสารละลายค่อยๆไหลผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ ทำให้สามารถกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำได้ดี ซึ่งในการทดสอบใช้สีย้อมส้มแดง (Orange red color) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ หลังจากเปิดระบบทำงานภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้า จากนั้นเก็บตัวอย่างทุกๆ 5 นาที จนถึง 30 นาที แล้วศึกษาค่าการลดลงเทียบกับเวลาของการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสีย้อมด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยนำค่าการดูดกลืนแสงไปคำนวณหาร้อยละการกำจัดสีย้อม (% Dye degradation) จากความสัมพันธ์ของ

$$\% \text{ Dye degradation} = (A_0 - A_t / A_0) \times 100$$

เมื่อ A_0 = ค่าเริ่มต้นของสารอินทรีย์สีย้อม

A_t = ค่าการดูดกลืนแสง ณ เวลาต่าง ๆ ที่เก็บตัวอย่างของสารอินทรีย์สีย้อม



ภาพที่ 3.7 เซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตไลติก (A) มุมมองด้านหน้า (Front view) (B) มุมมองด้านบน (Top view) สำหรับการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ระดับสเกลห้องปฏิบัติการ

3.2.2.2.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดแล้วติดตามค่าการลดลงของสารอินทรีย์สีย้อมทุกๆ 5 นาที จนถึง 30 นาที โดยได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ดังต่อไปนี้

- ศึกษาผลของจำนวน section ที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 section
- ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้า ที่ 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 และ 2.00 V
- ศึกษาผลของค่า pH ที่ pH3, 5, 7 และ 9

3.2.2.2.2 ศึกษากลไกการเร่งการกำจัดสีย้อม

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดแล้ว นำขั้วไฟฟ้ามาทำการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาของน้ำ โดยใช้เซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่พัฒนาขึ้นภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

- ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC)
- ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยแสง (Photocatalysis; PC)

- ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC) และศึกษาตัวแปรควบคุมโดยไม่ใช้ขั้วไฟฟ้า ดังนี้
- สภาวะที่มีแสง (Light) และไม่มีขั้วไฟฟ้า
- สภาวะที่มืด (Dark) และไม่มีขั้วไฟฟ้า

3.2.2.2.3 ศึกษาการกำจัดไนไตรท์ เชื้ออีโคไล และผลิตก๊าซออกซิเจน

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม นำเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ได้พัฒนาและออกแบบมาศึกษาการกำจัดสารละลายไนไตรท์ เชื้ออีโคไล และผลิตก๊าซออกซิเจน ซึ่งได้ศึกษาศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

(1) ศึกษาการกำจัดสารละลายไนไตรท์

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้สำหรับศึกษาการกำจัดไนไตรท์ โดยพิจารณาประสิทธิภาพการกำจัดไนไตรท์ด้วยการวัดการลดลงของ ไนไตรท์ เทียบกับเวลาที่ใช้ในการกำจัด ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

(2) ศึกษาการกำจัดเชื้ออีโคไล (*E.coli*)

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้สำหรับศึกษาการกำจัดเชื้อที่ก่อให้เกิดโรคโดยใช้ *E.coli* เป็นตัวแทนของเชื้อ ซึ่งต้องเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อ ได้แก่ Nutrient broth 0.8 g ละลายในน้ำกลั่น 100 mL จากนั้นนำเข้า Autoclave ที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส ความดัน 15 bar เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นลูปเชื้อ *E.coli* มาผสมแล้วทำการเขย่าด้วยเครื่อง shaker ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ถึง 24 ชม. จากนั้นจะได้เชื้อพร้อมการกำจัดและติดตามผลการกำจัดเชื้อโดย Sampling สารละลายหลังการกำจัดปริมาตร 1 mL ทุก ๆ 5 นาที เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นหยดลงบนจานเขี่ยเชื้อที่มีอาหารเลี้ยงเชื้ออยู่ และนำไปบ่มที่ อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 1 วัน แล้วนำมานับจำนวนของเชื้อบนจานเขี่ยเชื้อ

(3) ศึกษาปริมาณออกซิเจนที่ละลายน้ำได้ (Dissolved oxygen; DO)

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้สำหรับศึกษาค่าการละลายได้ของออกซิเจนในน้ำ โดยใช้เครื่อง Dissolved Oxygen Meter ในการวัดค่าการละลายน้ำของออกซิเจน โดยวัดทุกๆ 5 นาที จนถึง 30 นาที

3.2.2.2.4 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดของขั้วไฟฟ้า และเซลล์ต้นแบบโฟโตรอิเล็กโตคะตะไลติก จะศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

- ศึกษาการเกิดอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical; ºOH) บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมา ด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry

ศึกษาการเกิด hydroxyl radicals (•OH) บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry [68] ซึ่งเป็นวิธีการติดตามทางอ้อมในการหาปริมาณ •OH โดยใช้ salicylic acid เป็น •OH scavenger หลังจากกระบวนการออกซิเดชันจะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของ 2,3-Dihidroxybenzoic Acid (2,3-DHBA) และ 2,5-Dihydroxibenzoic Acid (2,5-DHBA) ตามลำดับ ใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่ความเข้มข้น 0.5 M ปริมาตร 10 ml ลงในบีกเกอร์ จากนั้นใส่ salicylic acid (SA) ที่ความเข้มข้น 0 - 0.00030 M ตามด้วยโซเดียมซัลเฟต 3.55 g คนให้ละลายแล้วปรับปริมาตรเป็น 50 mL ด้วย DI water จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO_3/$BiVO_4$ และขั้วไฟฟ้าสแตนเลสสตีลมาจุ่มลงในสารละลายเพื่อศึกษาการเกิด •OH ภายใต้การให้แสงและศักย์ไฟฟ้า 1.5 V เป็นเวลา 60 นาที

- ศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (%IPCE) โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมา ด้วยเครื่อง Solar simulation และ monochromator

ศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานกระแสด้วยเครื่อง Solar simulation และ monochromator ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นโดยเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นโดยเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบใช้มือ (Manual) สภาวะที่ใช้ทดสอบคือสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0.1 M โซเดียมซัลเฟต ที่ความเข้มแสง 1 Sun และค่าศักย์ไฟฟ้า 1 V

- ศึกษาศักยภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Oxidation reduction potential; ORP) ด้วยเครื่อง ORP

- ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการกำจัดอินทรีย์ ด้วยเครื่อง High-performance liquid chromatography;HPLC

3.2.3 พัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ (ส่วนที่ 3)

พัฒนาและออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ด้วยการผสมผสานเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกกับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสขนาดที่เหมาะกับการใช้งานจริงที่ความจุ 500 ลิตร ภายใต้การทำงานร่วมกับระบบโซลาร์เซลล์ ดังนี้

3.2.3.1 เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (PEC cell)

3.2.3.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนด ($FTO/WO_3/BiVO_4$)

(1) การทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO)

(1.1) ทำการวัดขนาดของกระจกนำไฟฟ้า FTO ขนาด 29 x 50 เซนติเมตร ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(1.2) ทำความสะอาดโดยการนำกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยการล้างด้วยสารละลาย detergent แล้วล้างออกด้วยน้ำประปา จากนั้นทำให้กระจกนำไฟฟ้า FTO แห้งสนิท

(1.3) ตรวจสอบการนำไฟฟ้าตามข้อ (1.1) อีกครั้ง จากนั้นแบ่งพื้นที่กระจกนำไฟฟ้าขนาด 29 x 45 เซนติเมตร สำหรับนำไปตรึงสารกึ่งตัวนำ ส่วนที่เหลือไว้สำหรับเชื่อมต่อด้วยตัวหนีบที่ทำจากสแตนเลสสตีล เกรด 304

(2) การเตรียมขั้วไฟฟ้า $FTO/WO_3/BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ

(2.1) นำสารละลาย 0.1 M WO_3 เติมลงใน Tank ใส่สารเคมีปริมาตร 14 ลิตร จากนั้นจุ่มกระจกนำไฟฟ้า FTO ลงในสารละลาย โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าในการจุ่มจากโปรแกรมของเครื่อง โดยให้กระจกนำไฟฟ้า FTO จุ่มลงในสารละลายเมื่อผิวหน้าสัมผัสสารละลายเครื่องจะควบคุมให้กระจกดึงขึ้นทันที

(2.2) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3

(2.3) นำสารละลาย 0.05 M $BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นเติมลงในเติมลงใน Tank ใส่สารเคมีปริมาตร 14 ลิตร จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 จุ่มลงในสารละลาย $BiVO_4$ โดยในขั้นตอนนี้จะตั้งค่าโดยให้ขั้วไฟฟ้าแช่ในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที แล้วดึงขึ้น

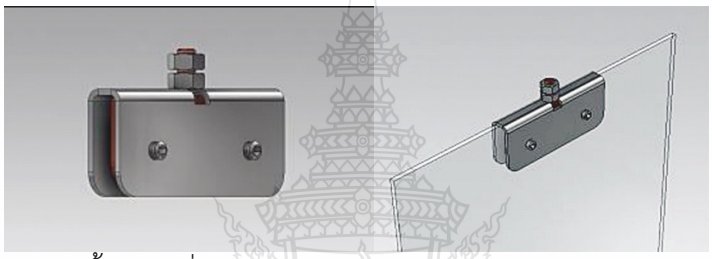
(2.4) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้ขั้วไฟฟ้า $FTO/WO_3/BiVO_4$ สำหรับกระบวนการตรึงสารกึ่งตัวนำ (ดูรูปที่ 3.3 ประกอบ)

3.2.3.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode)

ขั้วไฟฟ้าแคโทด จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้า Stainless steel เกรด 316 L ซึ่งเป็นเกรดที่ทนต่อความเป็นกรด-เบส และทนต่อการกัดกร่อน ขั้นตอนในการเตรียมมีดังนี้

(1) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ขนาด 29 x 45 เซนติเมตร ไปล้างด้วย detergent แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด ทำให้แห้งสนิท ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้า ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(2) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ไปเชื่อมต่อสายไฟโดยการใช้ตัวหนีบที่ทำจากสแตนเลสสตีล เกรด 304 ดังแสดงในภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.8 แบบตัวหนีบขั้วไฟฟ้าที่ทำจากสแตนเลสสตีล

3.2.3.1.3 การออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในน้ำ

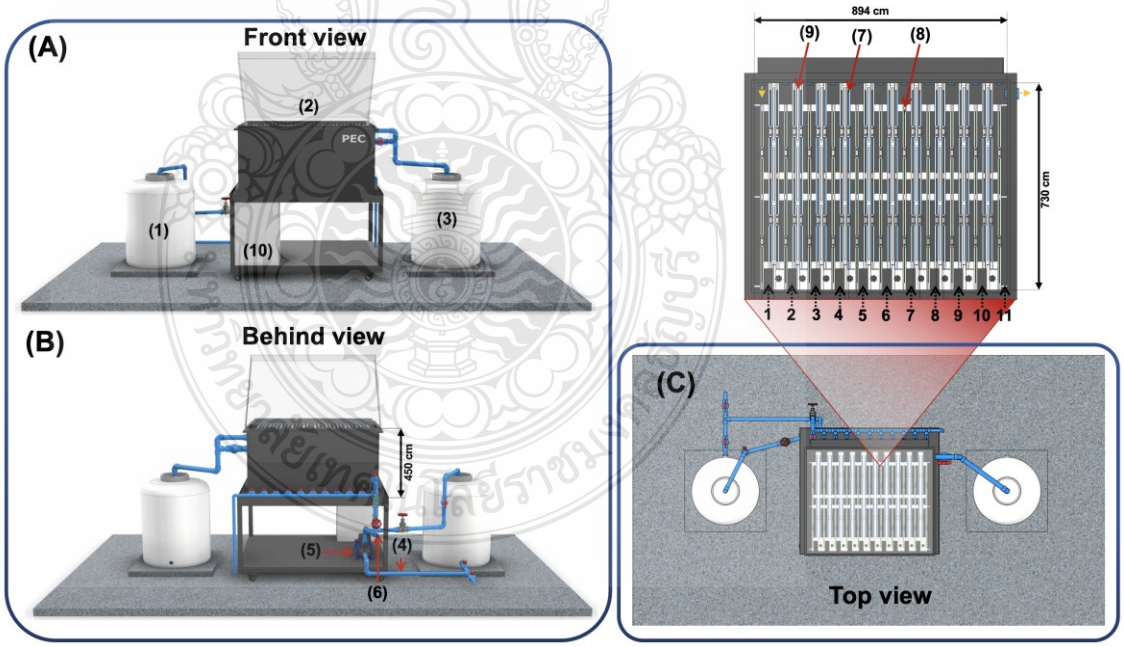
ภาพที่ 3.9 (A) มุมมองด้านหน้า; Front view (B) มุมมองด้านหลัง; Behind view และ(C) มุมมองด้านบน; Top view ของการออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในน้ำ ขนาดความจุ 300 ลิตร ประกอบด้วย ถังน้ำเสีย ขนาดความจุ 100 ลิตร (1) เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (2) โดยออกแบบเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมโดยใช้วัสดุเป็น UPPC (Unplasticize Poly Vinyl Chloride) ทุกด้าน ขนาดความกว้าง x ยาว x สูง เท่ากับ 73 x 89.4 x 45 เซนติเมตร และถังน้ำดี ขนาดความจุ 100 ลิตร (3) หลักการทำงานของระบบ น้ำเสียจะถูกสูบผ่านท่อน้ำเข้า (4) โดยใช้ปั๊ม (5) ซึ่งจะสามารถควบคุมอัตราการไหลได้ผ่านโรตามิเตอร์ (6) จากนั้นน้ำเสียจะไหลเข้าสู่เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ซึ่งออกแบบให้มีทั้งหมด 11 section ดังแสดงในภาพที่ 3.9 (C) ซึ่งในแต่ละ section ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น เป็นขั้วไฟฟ้าแอดโนด (7) และใช้ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (8) ขนาดความกว้าง x สูง เท่ากับ 29 x 45 เซนติเมตร และออกแบบให้มีช่องว่าง ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด และขั้วไฟฟ้าแคโทด เท่ากับ 3 เซนติเมตร เพื่อให้น้ำไหลผ่าน ภายใต้การให้แสงแก่ขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยใช้เป็นแผงหลอดไฟ

แบบไดโอดเปล่งแสงกำลัง 14.4 วัตต์ (9) ถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนดทั้งสองด้าน และพร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้า ผ่านชุดควบคุมการจ่ายไฟกระแสตรง (10) น้ำเสียที่เข้ามาในระบบจะค่อย ๆ ไหลผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน จากนั้นน้ำจะค่อย ๆ ไหลผ่านแต่ละ section เมื่อถึง section สุดท้าย น้ำจะไหลลงสู่ถังน้ำดี ซึ่งสมมุติฐานของระบบนี้เมื่อสารละลายค่อย ๆ ไหลผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ ทำให้สามารถกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำได้ดี ซึ่งในระบบนี้จะใช้สีย้อมส้มแดง (Orange red color) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ จากนั้นเก็บตัวอย่าง 2 จุด คือ ถังน้ำเสีย 1 จุด แลถังน้ำดี 1 จุด แล้วทำการศึกษาค่าการลดลงเทียบกับเวลาของการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสีย้อม ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยนำค่าการดูดกลืนแสงไปคำนวณหาร้อยละการกำจัดสีย้อม (% Dye degradation) จากความสัมพันธ์ของ

$$\% \text{ Dye degradation} = (A_0 - A_t / A_0) \times 100$$

เมื่อ A_0 = ค่าเริ่มต้นของสารอินทรีย์สีย้อม

A_t = ค่าการดูดกลืนแสง ณ เวลาต่าง ๆ ที่เก็บตัวอย่างของสารอินทรีย์สีย้อม



ภาพที่ 3.9 (A) มุมมองด้านหน้า; Front view (B) มุมมองด้านหลัง; Behind view และ(C) มุมมองด้านบน ; Top view ของการออกแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ในน้ำขนาดความจุ 300 ลิตร

- ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

การศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดแล้วติดตามค่าการลดลงของสารอินทรีย์สีย้อม 2 จุด คือ น้ำถังน้ำเสีย 1 จุด และถังน้ำดี 1 จุด โดยจะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ดังต่อไปนี้

- ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้า ที่ 1.50, 2.00, 2.50 และ 3.00 V
- ศึกษาความเข้มของแสง ที่ 1000, 2000, 3000, 4000 และ 5000 LUX
- ศึกษาอัตราการไหลของสารละลาย ที่ 3.0 และ 5.0 ลิตร/นาที
- ศึกษาความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ที่ 0, 0.015, 0.030, 0.045 และ 0.060% NaCl
- ศึกษาการทดสอบการน้ำเสียจริง

นอกจากนี้ศึกษาค่าการลดลงของสารอินทรีย์ด้วยการวัดค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand; COD) ด้วยวิธีสเปกโตรสโกปี เพื่อยืนยันประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ที่ผ่านเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

3.2.3.2 เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis; ED) ขนาดห้องปฏิบัติการ

3.2.3.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอดโนด (Anode electrode)

(1) การเตรียมแผ่นกราไฟต์ (Graphite)

(1.1) ทำการวัดขนาดของแผ่นกราไฟต์ ขนาด 21 x 30 เซนติเมตร ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นกราไฟต์ ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

(1.2) ตรวจสอบการนำไฟฟ้าตามข้อ (1.1) อีกครั้ง จากนั้นนำแผ่นกราไฟต์ไปเชื่อมต่อสายไฟโดยการใช้ตัวหนีบที่ทำจากสแตนเลสสตีล เกรด 304 (ดูภาพที่ 3.8 ประกอบ)

3.2.3.2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode)

ขั้วไฟฟ้าแคโทด จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้า Stainless steel เกรด 316 L ซึ่งเป็นเกรดที่ทนต่อความเป็นกรด-เบส และทนต่อการกัดกร่อน ขั้นตอนในการเตรียมมีดังนี้

(1) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ขนาด 21 x 30 เซนติเมตร ไปล้างด้วย detergent แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด ทำให้แห้งสนิท ตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้า ด้วยเครื่องดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)

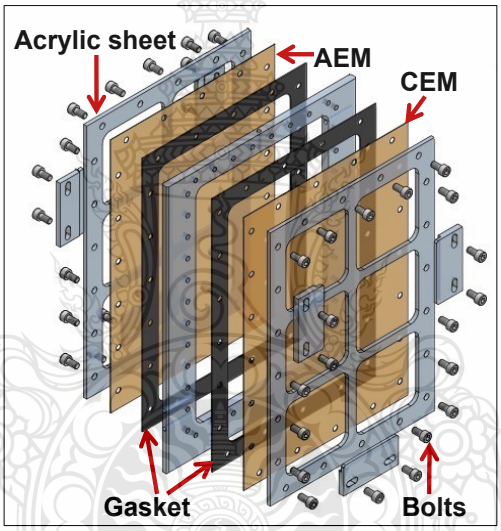
(2) นำขั้วไฟฟ้า Stainless steel ไปเชื่อมต่อสายไฟโดยการใช้ตัวหนีบที่ทำจากสแตนเลสสตีล เกรด 304 (ดูภาพที่ 3.8 ประกอบ)

3.2.3.2.3 การเตรียมเมมเบรน (membrane)

เมมเบรนที่ใช้จะมีด้วยกันอยู่สองชนิด คือ (1) เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange membrane; CEM) เป็นเยื่อที่มีประจุลบ ซึ่งจะยอมให้ประจุบวกผ่านเยื่อ แต่จะผลักประจุลบออก (2) เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion exchange membrane; AEM) เป็นเยื่อที่มีประจุบวก ซึ่งจะยอมให้ประจุลบผ่านเยื่อ แต่จะผลักประจุบวกออก วิธีการเตรียมมีดังนี้

(1) ตัดเมมเบรนทั้งสองชนิดให้ได้ขนาด 21x30 เซนติเมตร

(2) นำเมมเบรนไปเจาะรู จากนั้นนำไปประกบเข้ากับ stack โดยการประกบเมมเบรนทั้งสองชนิดเข้าหากัน และเพื่อป้องกันไม่ให้เมมเบรนทั้งสองชนิดชนกัน ใช้แผ่นอะคริลิค (Acrylic sheet) และประเก็น (Gasket) เป็นตัวกั้น และประกบด้วยแผ่นอะคริลิคหลังเมมเบรนทั้งสองชนิดอีกหนึ่งชั้นแล้วยึดด้วยน็อต (Bolts) ดังแสดงในภาพที่ 3.10

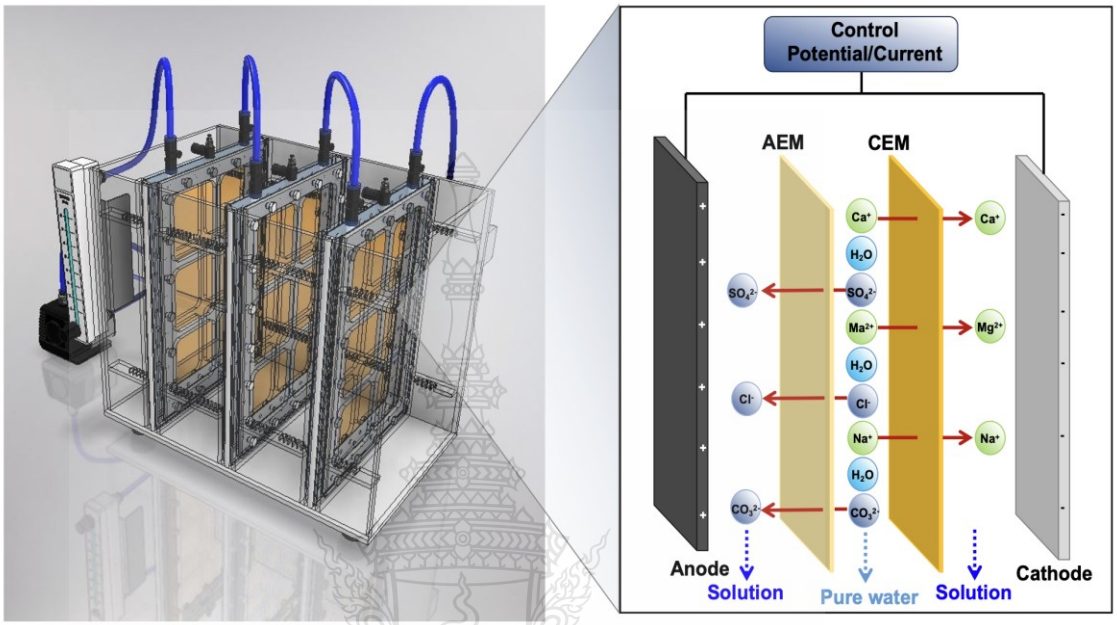


ภาพที่ 3.10 รูปแบบการประกบของเมมเบรนภายในแต่ละช่อง stack

3.2.3.3 การออกแบบเซลล์อิเล็กโตไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ

ภาพที่ 3.11 การออกแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ ภายในระบบจะประกอบด้วย เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange membrane; CEM) เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion exchange membrane; AEM) ขั้วไฟฟ้าแอโนด (+) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (-) หลักการทำงานของระบบนี้ เมื่อสารละลายไหลเข้ามาในระบบ Anion exchange membrane จะยอมให้สารละลายที่มีประจุเป็นลบในน้ำ เช่น SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-} ผ่านเข้าไปได้ ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านบวกที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ในขณะเดียวกัน Cation exchange membrane จะยอมให้เฉพาะประจุที่เป็นบวกในน้ำ เช่น Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ ผ่านเข้าไปได้ภายใต้การ

เหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งสมมุติฐานของระบบนี้เมื่อสารละลายค่อยๆไหลผ่านผิวหน้าเมมเบรนอย่างช้าๆ จะทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการแยกไอออนออกจากน้ำ



ภาพที่ 3.11 การออกแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ

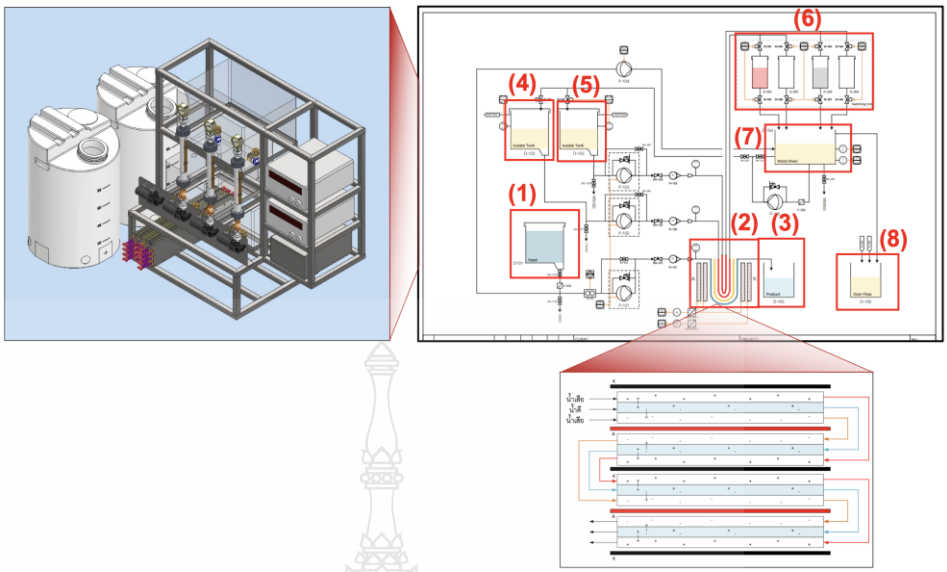
3.2.3.3.1 ศึกษาการกำจัดไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำ

การศึกษาการกำจัดไอออนในน้ำโดยใช้แผ่นกราไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด แล้วติดตามค่าการลดลงของไอออนในน้ำ 2 จุด คือ น้ำเข้า 1 จุด และน้ำออก 1 จุด โดยทำการศึกษาอัตราลดลงของปริมาณของแข็งละลายในน้ำทั้งหมด (Total dissolved solid, TDS) ด้วยเครื่อง TDS meter และ ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย (Conductivity) ด้วยเครื่อง Conduct meter โดยจะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดไอออน ดังต่อไปนี้

- ศึกษาชนิดของแผ่นกราไฟต์ (Graphite) ระหว่างกราไฟต์แบบอ่อน (Weaked Graphite) และกราไฟต์แบบแข็ง (Hadened Graphite)
- ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้า ที่ 45, 50 และ 55 V

3.2.3.4 เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส (Electrodialysis; ED) ขนาดใช้งานจริง

ภาพที่ 3.12 แสดงการออกแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำขนาดใช้งานจริง ภายในประกอบด้วย ถังพักน้ำ (1) ทำหน้าที่ในการ feed น้ำเข้าเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส (2) โดยภายในเซลล์ประกอบด้วย เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange membrane; CEM) เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion exchange membrane; AEM) ขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้เป็นแผ่นกราไฟต์ และขั้วไฟฟ้าแคโทดใช้เป็นสแตนเลสสตีล หลักการทำงานของเซลล์ ED คือ เมื่อสารละลายไหลเข้ามาในระบบ Anion exchange membrane จะยอมให้สารละลายที่มีประจุเป็นลบในน้ำ เช่น SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-} ผ่านเข้าไปได้ ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านบวกที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ในขณะเดียวกัน Cation exchange membrane จะยอมให้เฉพาะประจุที่เป็นบวกในน้ำ เช่น Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ ผ่านเข้าไปได้ภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งสมมุติฐานของระบบนี้เมื่อสารละลายค่อยๆไหลผ่านผิวหน้า เมมเบรนอย่างช้าๆ จะทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการแยกไอออนออกจากน้ำ จากนั้นน้ำที่ผ่านการแยกไอออนจะไหลไปยังถังพักน้ำดี (3) ในขณะเดียวกัน ถังเก็บน้ำเสียจากการแยกไอออนในน้ำ ทั้งในส่วนน้ำเสียที่เกิดการการแยกไอออนที่เป็นประจุลบ (4) และถังน้ำเสียที่เกิดการการแยกที่เป็นประจุบวก (5) จะมีการ Flow สารละลายตลอดเวลามาที่เซลล์ ED เพื่อลดความร้อนสะสมของน้ำ และเนื่องจากน้ำเสียที่เกิดจากการแยกไอออนลบ มีค่า pH เป็นเบสสูง และน้ำเสียที่เกิดจากการแยกไอออนบวกมีค่า pH เป็นกรดสูง ดังนั้นเพื่อลดการสึกกร่อนของเซลล์ ED จึงทำการ Feed น้ำเสียทั้งสองถังไปที่ถังพักน้ำเสียโดยยังคงแยกน้ำเสียระหว่างไอออนลบและไอออนบวก (6) จากนั้นน้ำเสียทั้งไอออนลบและบวกจะไหลมารวมกันในถังรวมน้ำเสีย (7) เพื่อทำให้ค่า pH มีค่าเป็นกลาง เมื่อได้ค่า pH ที่เป็นกลางแล้ว ทำการ Flow สารละลายกลับไปยังถังน้ำเสียหมายเลข (4) และ (5) อีกครั้ง นอกจากนี้หากระดับน้ำในถังน้ำเสียรวมหมายเลข 7 มากเกินไป ระบบจะทำการ Flow น้ำเข้ามาเก็บไว้ในถึงหมายเลข (8) อัตโนมัติ



ภาพที่ 3.12 การออกแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ ขนาดใช้งานจริง

3.2.3.4.1 ศึกษาการกำจัดความกระด้าง และไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำ

การศึกษาการกำจัดความกระด้าง และไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำโดยใช้แผ่นกราไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด แล้วติดตามค่าการลดลงของไอออนในน้ำ 2 จุด คือ น้ำเข้า 1 จุด และน้ำออก 1 จุด โดยทำการศึกษาอัตราลดลงของปริมาณของแข็งละลายในน้ำทั้งหมด (Total dissolved solid, TDS) ด้วยเครื่อง TDS meter ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย (Conductivity) ด้วยเครื่อง Conduct meter และศึกษาค่าความเค็มด้วยเครื่อง Salinity meter นอกจากนี้ทำการศึกษาอัตราลดลงของน้ำกระด้างด้วยวิธี EDTA Trimetric โดยมีวิธีวิเคราะห์ ดังนี้

การวิเคราะห์ความกระด้างของน้ำด้วยการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ดังรายละเอียดต่อไปนี้

(1.1) เตรียมสารละลาย $CaCO_3$: อบ 0.5 g $CaCO_3$ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเตรียม สารละลาย $CaCO_3$ 500 ppm หรือ 0.005 M โดยการหยดกรด HCl ในอัตราส่วน 1:1 เพื่อให้ $CaCO_3$ ละลายจนหมด จากนั้นทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้นตามที่ต้องการ สุดท้ายปรับ pH ให้เป็นกลางด้วย 3 M NaOH

(1.2) เตรียมสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M : ละลายกรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอาเซติก(EDTA) 3.723 g ในน้ำกลั่น 1000 ml หลังจากนั้นเจือจางความเข้มข้นลงตามต้องการ

(1.3) เตรียม buffer solution : ละลาย 0.4716 g EDTA, 0.2576 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ และ 6.76 g NH_4Cl ในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ปริมาตร 57.2 ml หลังจากการนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน จนครบปริมาตร 100 ml

(1.4) การวิเคราะห์ความกระด้างของน้ำ

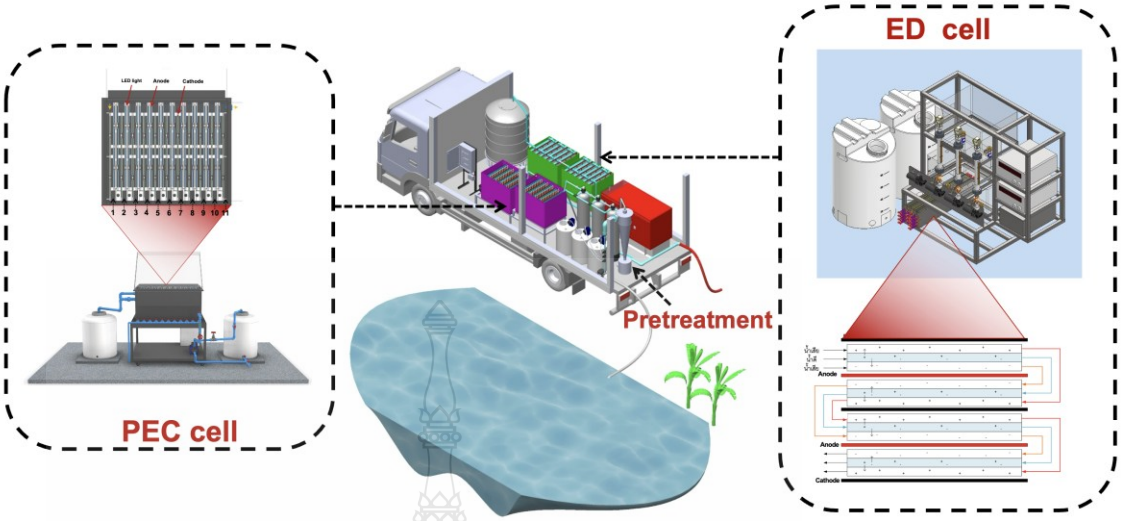
(1) นำสารละลาย $CaCO_3$ ที่ผ่านกระบวนการบำบัดน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กคะตะไลติก มา 2 ml หลังจากนั้นเติมสารละลาย buffer ปริมาตร 2 ml และเติม Eriochrome Black T (EBT) จนเกิดสีม่วงแดง หลังจากหลังไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA 0.001 M จนปฏิกิริยาสิ้นสุดเมื่อสารลายเปลี่ยนจากสีม่วงแดงเป็นสีน้ำเงิน

(2) จากนั้นคำนวณการกำจัดความกระด้างของน้ำจากปริมาณ EDTA ที่ใช้ในการไทเทรตดังสมการที่ 3.2

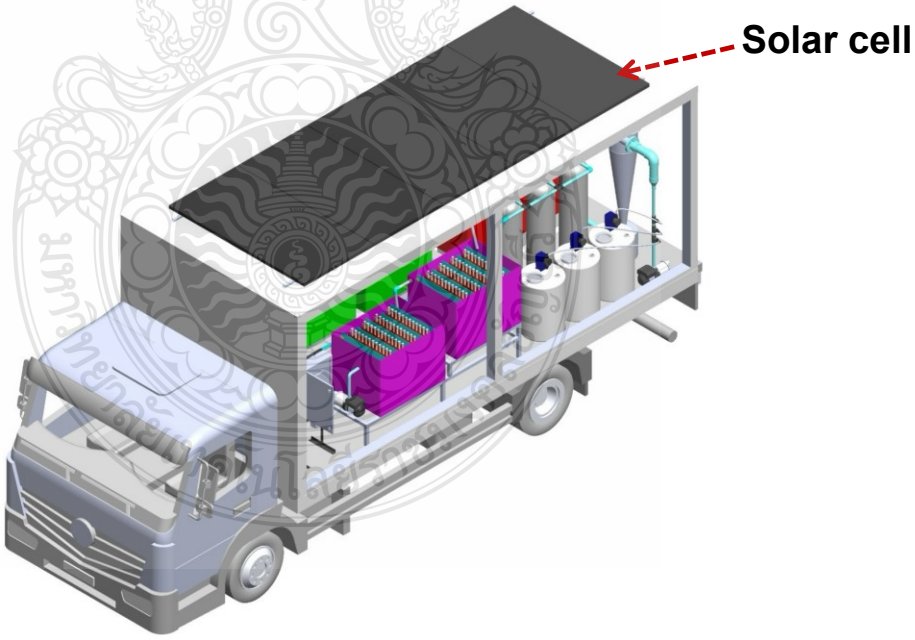
$$\text{ความกระด้างรวม} = \frac{\text{ปริมาตร } EDTA \times \text{ความเข้มข้นของ } EDTA \times 100.1 \times 1000}{\text{ปริมาตรของตัวอย่าง } (ml)} \qquad (3.2)$$

3.2.3.5 พัฒนาและออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ด้วยการผสมผสานเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกกับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส

ภาพที่ 3.13 พัฒนาและออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ด้วยการผสมผสานเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกกับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสขนาดที่เหมาะสมกับการใช้งานจริงที่ ภายใต้การทำงานร่วมกับระบบโซลาร์เซลล์ สำหรับผลิตน้ำสะอาดที่สามารถเคลื่อนที่ไปผลิตน้ำสะอาดตามแหล่งน้ำต่างๆได้ โดยติดตั้งเซลล์ไฟฟ้าเคมี 2 ส่วน ส่วนแรก คือ เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยใช้สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ จากนั้นน้ำจะไหลไปยังส่วนที่สอง เซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส เพื่อกำจัดไอออนในน้ำ ซึ่งเซลล์ทั้งสองส่วนจะทำงานภายใต้การควบคุมระบบไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าระบบโซลาร์เซลล์ที่สามารถทำงานได้ด้วยตัวเองทั้งในสภาวะที่มีแสงและไม่มีแสง ดังแสดงในภาพที่ 3.14 โดยเน้นเรื่องประสิทธิภาพการกำจัดของเสียปนเปื้อนจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองเซลล์ รวมถึง ความสะดวก และประหยัดพลังงาน ในกระบวนการผลิตน้ำสะอาดจากน้ำตัวอย่าง



ภาพที่ 3.13 ออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ด้วยการผสมผสานเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกกับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส



ภาพที่ 3.14 ระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ร่วมกับระบบโซล่าเซลล์

บทที่ 4
ผลการวิจัยและอภิปลายผล

งานวิจัยนี้ได้แบ่งหัวข้อในการศึกษาเป็น 3 ส่วนใหญ่ ๆ คือ ส่วนที่ 1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ โดยการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก การศึกษาคุณลักษณะต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ส่วนที่ 2 การพัฒนาและออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ ไนไตร์ทพร้อมทั้งผลิตออกซิเจนไปพร้อม ๆ กัน และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน ส่วนที่ 3 พัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ โดยมุ่งเน้นที่ให้ระบบมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตน้ำสะอาดเหมาะสำหรับการอุปโภคและบริโภค และต้องมีความสะดวก ประหยัดทั้งพลังงาน และงบประมาณ เพื่อการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ซึ่งผลการทดลองในแต่ละส่วนมี ดังนี้

4.1 ผลการศึกษาการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า สำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (ส่วนที่ 1)

โดยแบ่งการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าออกเป็น 3 เทคนิค ดังนี้

4.1.1 ผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating)

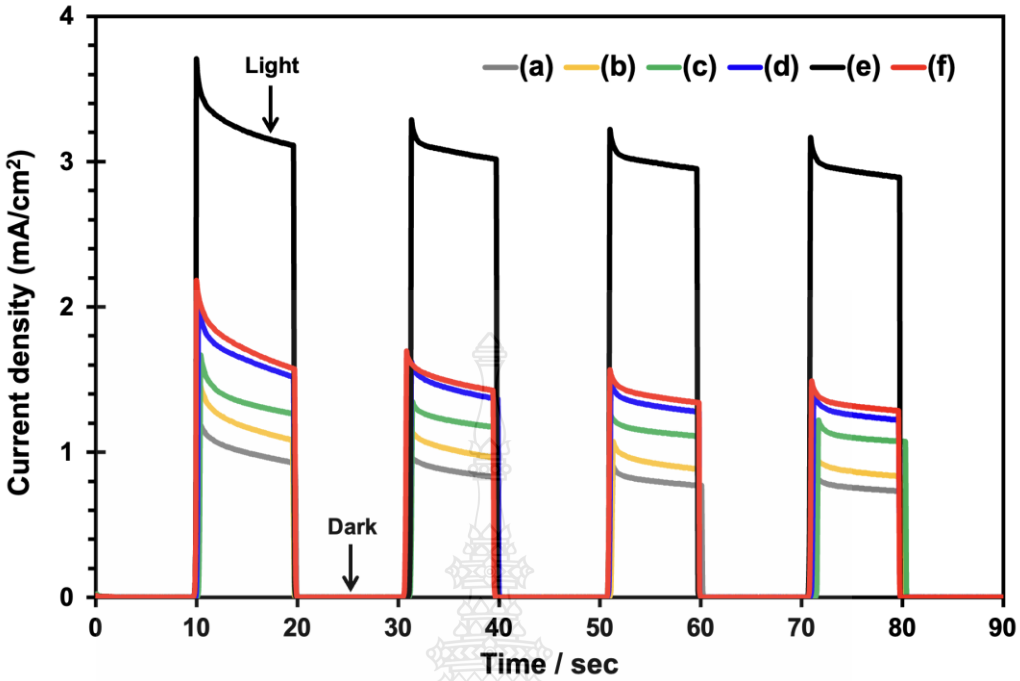
ได้ศึกษาผลของอัลตราโซนิค (ultrasonic) ของสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา 0, 30, 60, 90 และ120 นาที ก่อนตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) จากนั้นได้ศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า รวมถึงประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ดังนี้

4.1.1.1 ผลการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ

4.1.1.1.1 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

การศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ จากการเตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

(Automatic dip coating machine) โดยได้ศึกษาผลการอัลตราโซนิค (ultrasonic) ของสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นนำสารละลาย $BiVO_4$ ที่อัลตราโซนิค ที่เวลาต่างๆ มาตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 โดยติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะแสงช่วงที่ตามองเห็นในสารละลาย 0.5 M Na_2SO_4 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode ; CE) และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ให้ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากการเตรียมสารละลาย $BiVO_4$ ที่นำไปอัลตราโซนิค 120 นาที ก่อนตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 นั้นมีคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ดีกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่ ใช้เวลาในการอัลตราโซนิค 0, 30, 60, 90 และ 150 นาที ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารละลาย $BiVO_4$ ที่ผ่านการอัลตราโซนิค ที่เวลา 120 นาที แล้วนำมาตรึงลงบน FTO/WO_3 นั้นสามารถเกิดค่ากระแสได้สูงถึง 3 mA/cm^2 ดังแสดงในภาพที่ 4.1 นั้นเป็นเพราะสารละลายที่ผ่านการอัลตราโซนิคที่เวลาที่เหมาะสมจะทำให้สารสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี และยังส่งผลให้ค่าความหนืดของสารละลายเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย จากสมมุติฐาน ยิ่งความหนืดมากจะส่งผลให้สารละลายไปเกาะบริเวณพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดี ซึ่งผลค่าความหนืดที่เวลาในการอัลตราโซนิค 120 นาที ให้ค่าความหนืดสูงสุดที่ 1,470 μPa·s ดังแสดงในตารางที่ 4.1 แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อสารละลาย precursor $BiVO_4$ ถูกอัลตราโซนิคเป็นเวลานานเกินไปจะทำให้ ค่าความหนืดลดลงเนื่องจากการแตกตัวของโครงสร้างโมเลกุลและการกระจายตัวของอนุภาคในสารละลายมากขึ้นจากการทำลายพันธะระหว่างโมเลกุล ทำให้โครงสร้างขนาดใหญ่แตกตัวเป็นขนาดเล็กลง และลดการเกาะกลุ่มของอนุภาค $BiVO_4$ นอกจากนี้ความร้อนที่เกิดจากการอัลตราโซนิคยังมีผลต่อการลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลในสารละลายอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา 120 นาที ก่อนนำไปใช้ในการตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ สำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมต่อไป



ภาพที่ 4.1 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยศึกษาเวลาที่แตกต่างกันในการอัลตราโซนิคของสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา (a) 0 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที (d) 90 นาที (e) 120 นาที และ (f) 150 นาที ก่อนนำตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

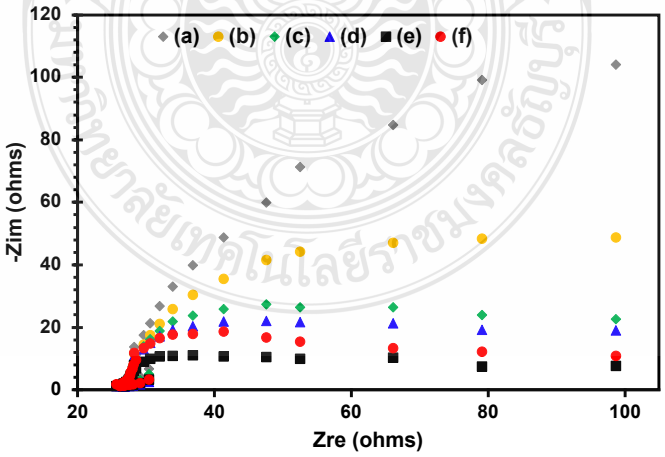
ตารางที่ 4.1 ค่าความหนืด (Viscosity value) สารละลาย $BiVO_4$ ภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลาตั้งแต่ 0 - 150 นาที

เวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ (นาที)	**ค่าความหนืด (μPa•s) ของสารละลาย $BiVO_4$**
0	1,410
30	1,410
60	1,400
90	1,430
120	1,470
150	1,450

4.1.1.1.2 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาค่าความต้านทานและค่าความจุทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เพื่อยืนยันสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ โดยศึกษาที่เวลา 0, 30, 60, 90, 120 และ150 นาที ก่อนนำสารละลาย $BiVO_4$ มาตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมภายใต้สภาวะการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา 120 นาที มีรัศมีครึ่งวงกลมที่เล็กที่สุดของการพล็อต Nyquist บ่งบอกถึงความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนน้อยสุด ส่งเสริมให้มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมากที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 4.2 ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ได้จากภาพที่ 4.1 นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้สภาวะที่ดีที่สุดยังมีค่าการเก็บประจุ (Constant phase element ; CPE) มากที่สุดคือ 2.112×10^{-5} F ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งจะสามารถบ่งบอกถึงความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากความหยาบ (roughness) หรือการมีรูพรุน (porosity) มาก บ่งชี้ถึงพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและสามารถสะสมประจุได้มากขึ้น

จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลาเหมาะสม คือ 120 นาที ก่อนนำมาตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ทำให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้ดีที่สุด



ภาพที่ 4.2 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่ (a) 0 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที (d) 90 นาที (e) 120 นาที และ(f) 150 นาที

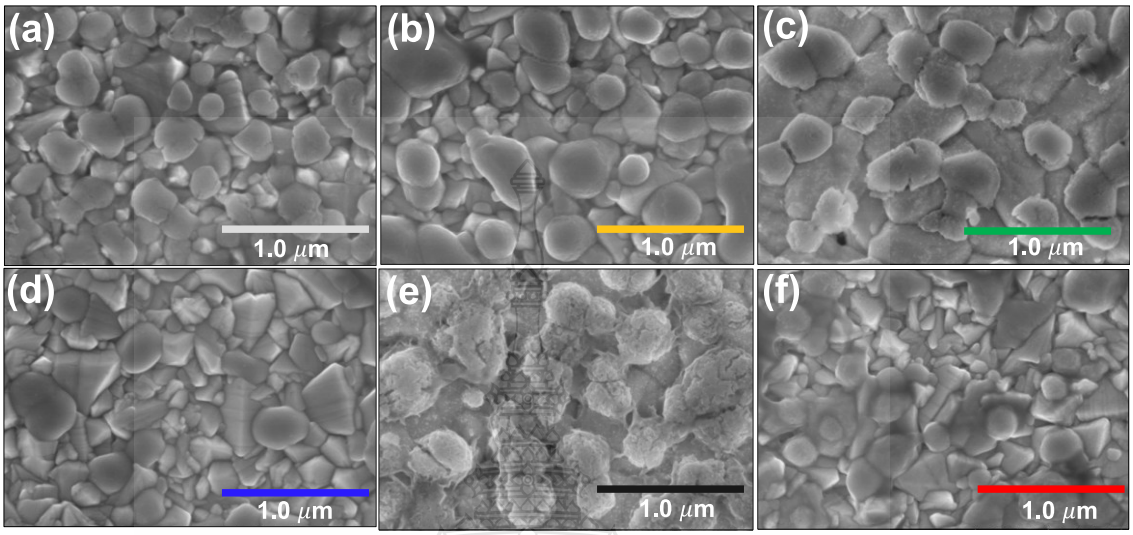
ตารางที่ 4.2 ค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าและค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ ภายใต้การศึกษาผลของเวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลาตั้งแต่ 0-150 นาที

เวลาในการอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ (นาที)	**สมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$**	
	ค่าความต้านทาน; R_{ct} (โอห์ม)	**ค่าการเก็บประจุบนขั้วไฟฟ้า; CPE (F)**
0	304.90	1.572×10^{-5}
30	108.20	1.749×10^{-5}
60	60.74	1.737×10^{-5}
90	54.93	1.741×10^{-5}
120	28.28	2.112×10^{-5}
150	42.55	1.536×10^{-5}

4.1.1.1.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) ดังแสดงในภาพที่ 4.3 ได้ทำการศึกษาเวลาในการอัลตราโซนิคของสารละลาย $BiVO_4$ ก่อนตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 พบว่าสารละลาย $BiVO_4$ ภายใต้สภาวะการอัลตราโซนิคที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามีลักษณะรูปร่างทรงกลมจับกลุ่มกันเป็นก้อน และมีผิวเรียบ ส่วนในสภาวะที่ 90 และ 150 นาที ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามีลักษณะรูปร่างทรงเหลี่ยม ซึ่งมีรูปร่างคล้ายกับผิวหน้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO (ดูภาพที่ 4.8 ประกอบ) และมีอนุภาคทรงกลมเกาะอยู่ผิวหน้าเล็กน้อย และภายใต้สภาวะการอัลตราโซนิคที่ 120 นาที ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามีความขรุขระ และมีความเป็นรูพรุนสูง มีลักษณะรูปร่างเป็นอนุภาคทรงกลมเชื่อมติดกัน จากผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมได้จากสารละลาย $BiVO_4$ ที่ผ่านการอัลตราโซนิคที่เวลาต่าง ๆ สามารถอธิบายความเชื่อมโยงกับผลการทดลองที่ผ่านมา ซึ่งจะเห็นได้ว่าลักษณะของฟิล์มบาง $BiVO_4$ ที่อัลตราโซนิค 120 นาที ก่อนตรึงบนขั้วไฟฟ้า

FTO/WO_3 ทำให้ได้ขั้วไฟฟ้า $FTO/WO_3/BiVO_4$ ที่มีลักษณะการจัดเรียงอนุภาคที่หนาแน่นเต็มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และผิวหน้ามีความเป็นรูพรุนสูง ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสารละลายได้มาก ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้มีสมบัติที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ

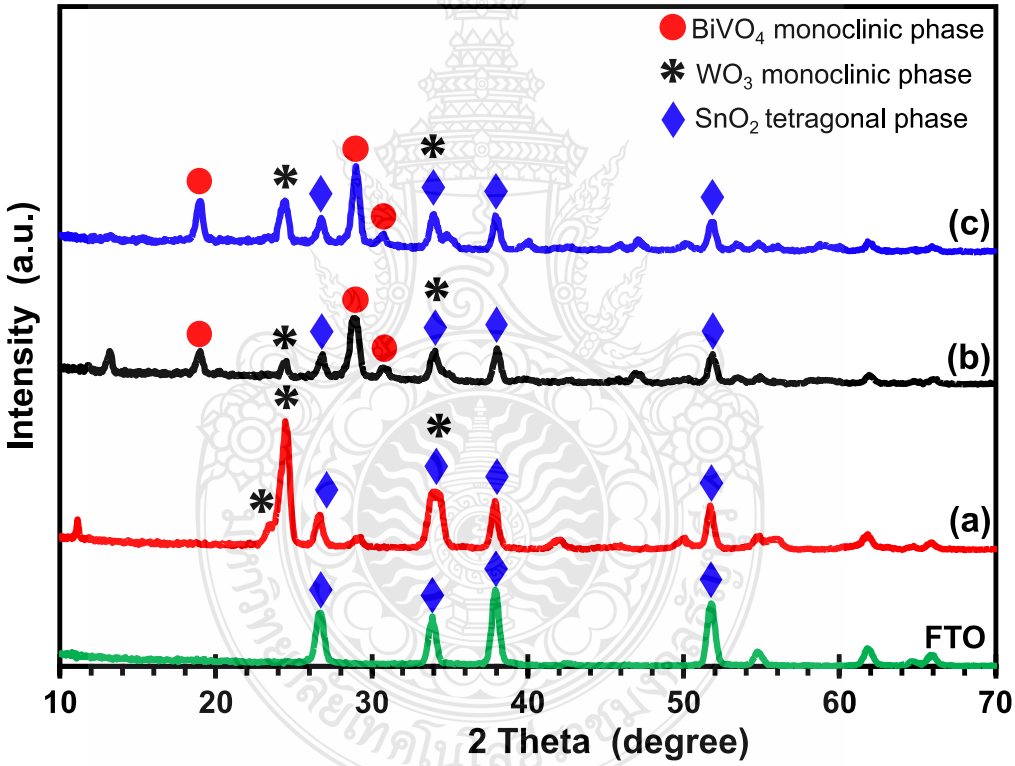


ภาพที่ 4.3 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า $FTO/WO_3/BiVO_4$ จากการศึกษาผลการอัลตราโซนิคของสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา (a) 0 นาที (b) 30 นาที (c) 60 นาที (d) 90 นาที (e) 120 นาที และ(f) 150 นาที

4.1.1.1.4 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4.4 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO_3 และ $FTO/WO_3/BiVO_4$ ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) จากผลการศึกษาพบว่ามีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของวัสดุรองรับ FTO ซึ่งมี SnO_2 เป็นองค์ประกอบ ที่ 2 Theta เท่ากับ 26.92°, 34.1°, 38.8°, และ 52.0° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกของ tetragonal SnO_2[31, 69] และสามารถยืนยันการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ WO_3 ที่ตรึงลงบนวัสดุรองรับ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic WO_3 พบพีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 23.1°, 23.6°, 24.4°, และ 34.1° ซึ่งตรงกับ (002) (020) (200) และ 202 ตามลำดับ[70-72] และสามารถยืนยันการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของ $BiVO_4$ ที่ตรึงลงบนวัสดุรองรับ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic $BiVO_4$ พบพีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 18.8°, 28.9°, และ 30.6° ซึ่งตรงกับ (011) (012) และ (040) ตามลำดับ[70, 73, 74] จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ ทั้งในสภาวะที่ไม่ผ่านการอัลตราโซนิค และอัลตราโซนิคที่เวลา 120 นาที พบว่าทั้งสองสภาวะมีความเป็นผลึกแบบ monoclinic ที่ตำแหน่งเดียวกันทั้งคู่ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก แต่อย่างไรก็ตาม

การอัลตราโซนิคสารละลาย $BiVO_4$ ที่เวลา 120 นาที ก่อนนำมาตรึงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 แสดงให้เห็นถึงความชัดเจนของลักษณะพีค XRD ที่มากกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $BiVO_4$ ที่ไม่ผ่านการอัลตราโซนิค ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อสารละลาย $BiVO_4$ ผ่านการอัลตราโซนิค จะทำให้สารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น ซึ่งจะสามารถเกาะติดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีส่งผลทำให้ความเป็นโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้น และทำให้ส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ช่วยลดผลของการเกิด recombination effect จากการศึกษาดังกล่าวยังสามารถยืนยันการมีอยู่ของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ บนขั้วไฟฟ้าจริง และขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมจากสารละลาย $BiVO_4$ ที่อัลตราโซนิค 120 นาที ก่อนนำมาตรึงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 มีสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกมากกว่าสภาวะที่ไม่ผ่านการอัลตราโซนิค และมีโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมที่ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่อไป

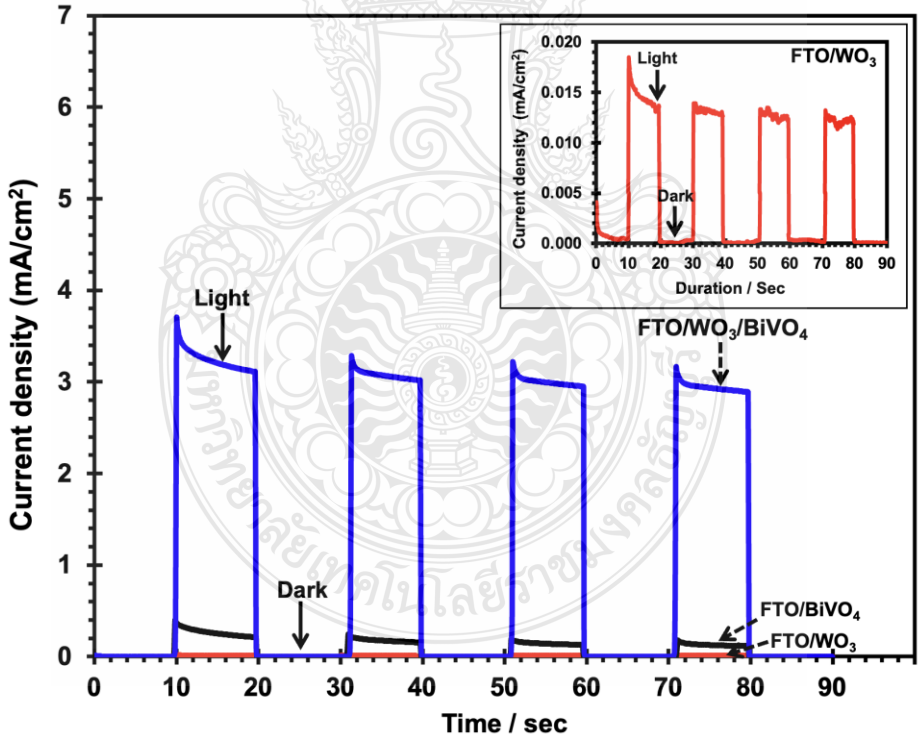


ภาพที่ 4.4 XRD patterns ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/WO_3, (b) FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้สภาวะไม่อัลตราโซนิค และ(c) อัลตราโซนิคที่เวลา 120 นาที ของสารละลาย $BiVO_4$

4.1.1.2 ผลการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

4.1.1.2.1 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า

ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมา จากการเตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) แสดงค่าความหนาแน่นของกระแส (current density) สูงถึง 3 mA/cm^2 จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V เทียบกับ Ag/AgCl ในสารอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 ภายใต้การให้แสงช่วงตามองเห็น ซึ่งมีค่าความหนาแน่นของกระแส (current density) สูงกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/$BiVO_4$ ประมาณ 6 เท่า และขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ประมาณ 200 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ผลลัพธ์นี้สามารถยืนยันได้ว่าการผสมสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ บนฟิล์มบาง WO_3 โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติสามารถเพิ่มสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตาไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพสูงกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 4.5 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

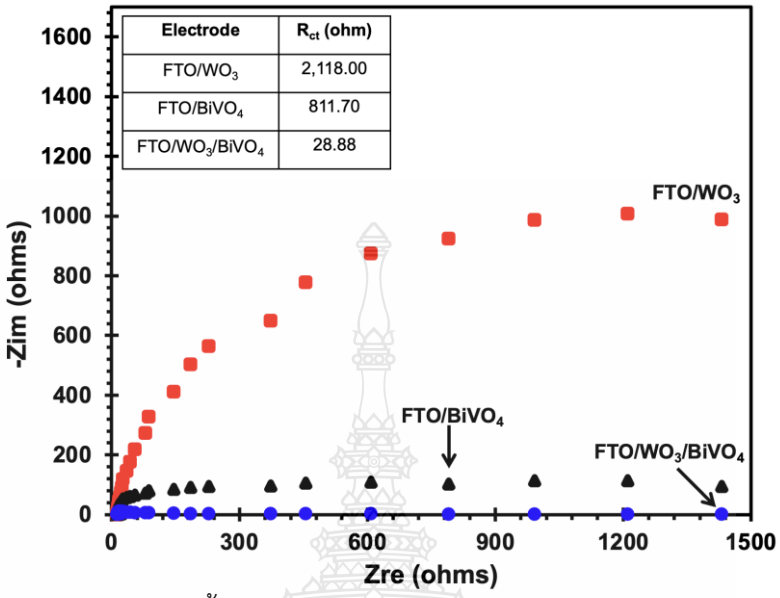
ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของค่ากระแสไฟฟ้า (Current density) ของขั้วไฟฟ้า $WO_3/BiVO_4$ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

Semiconductor thin film	Thin film preparation method	Electrolyte solution / Light source	Current density	References
WO_3 : $BiVO_4$	Automatic dipping machine	0.5 M Na_2SO_4 / 18-Watt light-emitting diode (LED)	3,000 μA/cm^{-2} at 1.00 V vs Ag/Ag/Cl	This work
WO_3 : $BiVO_4$	Dip coating	0.1 M Na_2SO_4 / 20-Watt visible light irradiation	250 μA/cm^{-2} at 1.00 V vs Ag/Ag/Cl	[69]
WO_3 : $BiVO_4$	Electrodeposition	0.5 M Na_2SO_4 / 60-Watt light-emitting diode (LED)	500 μA/cm^{-2} at 1.58 V vs RHE	[38]
WO_3 : $BiVO_4$	Spin coating	0.5 M Na_2SO_4 / 500-Watt xenon lamp	120 μA/cm^{-2} at 1.00 V vs Ag/Ag/Cl	[75]
WO_3 : $BiVO_4$	Hydrothermal method: Spin coating	0.2 M Na_2SO_4 300-Watt xenon lamp	1,000 μA/cm^{-2} at 1.23 V vs RHE	[76]
WO_3 : $BiVO_4$	Spin coating: Dip coating	0.1 M Na_2SO_4 / 150 Watt Xenon arc lamp	640 μA/cm^{-2} at 1.23 V vs RHE	[41]

4.1.1.2.2 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาค่าความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$, และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น เพื่อยืนยันสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.6 จากผลการศึกษาพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมีรัศมีครึ่งวงกลมที่เล็กกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 และ FTO/$BiVO_4$ ในขณะเดียวกัน แสดงถึงค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) ต่ำสุดที่ 28.88 (โอห์ม) ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าไปยังอิเล็กโทรไลต์ได้เร็วขึ้น ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น

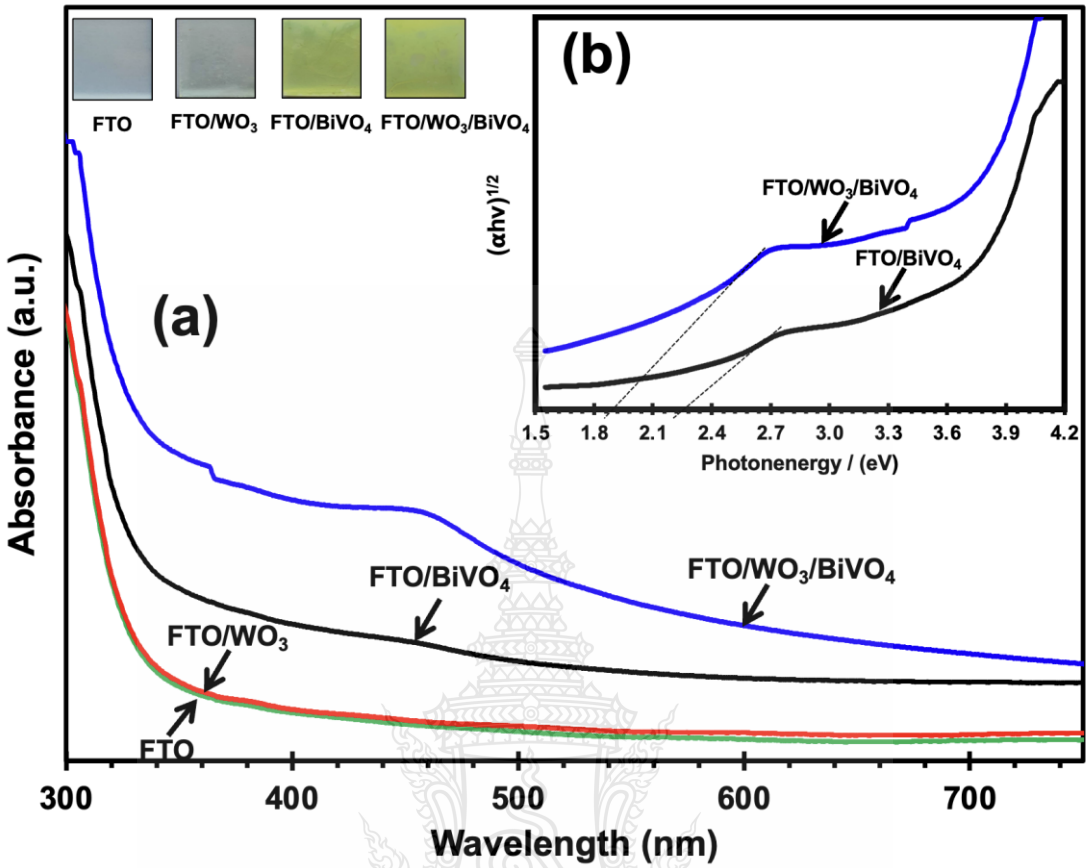
มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้ดีที่สุด จากผลลัพธ์ดังกล่าวสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำในภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.6 Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

4.1.1.2.3 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า

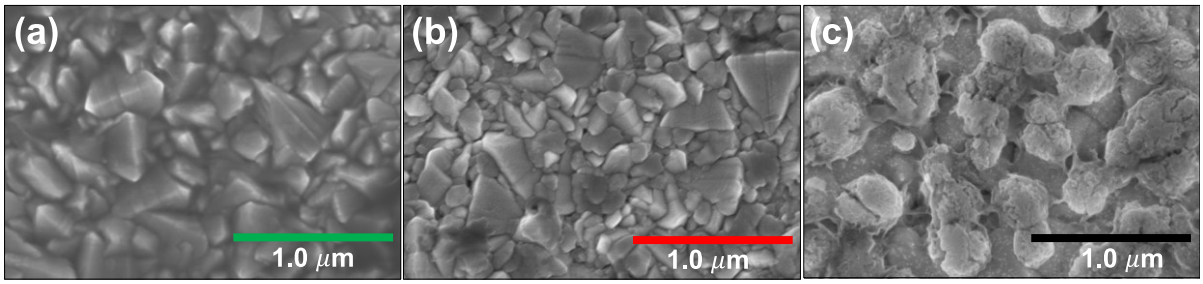
จากผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และFTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น พบว่าขั้วไฟฟ้ามีความสามารถในการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นดังแสดงในภาพที่ 4.7(a) และจากภาพที่ 4.7(b) แสดงให้เห็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าแถบพลังงานของขั้วไฟฟ้า พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น มีค่าแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) เท่ากับ 1.9 eV ซึ่งเป็นค่าช่องว่างระหว่างพลังงานที่แคบกว่า FTO/$BiVO_4$ และ FTO/WO_3 ตามลำดับ เนื่องจากการเกิด heterojunction ระหว่าง WO_3 และ $BiVO_4$ ที่ช่วยลดพลังงาน Band gap รวมถึงการถ่ายโอนประจุที่ดีขึ้น จึงส่งผลให้สามารถดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ดี และนอกจากนี้ยังส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำได้ดี เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ และ$BiVO_4$ ช่วยเพิ่มการกระตุ้น e^- และ h^+และยังช่วยลดการเกิด Recombination effect ได้ดี รวมถึงเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนประจุในระบบเคมีไฟฟ้า ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้เร็วและสมบูรณ์



ภาพที่ 4.7 (a) Absorbance spectra (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนแสงกับค่าแถบพลังงานของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3, FTO/$BiVO_4$ และFTO/WO_3/$BiVO_4$

4.1.1.2.4 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO_3 และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูง (Field Emission Scanning electron microscope; FE-SEM) พบว่าลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 มีลักษณะรูปร่างเป็นรูปทรงเหลี่ยมดังแสดงในภาพที่ 4.8(b) ซึ่งมีลักษณะแตกต่างจากขั้วไฟฟ้า FTO เพียงเล็กน้อยดังแสดงในภาพที่ 4.8(a) นั้นสามารถบ่งบอกได้ว่าอนุภาคของสารกึ่งตัวนำ WO_3 เข้ามาเกาะติดบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ค่อนข้างน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผล EDX ในตารางที่ 4.4 ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น พบว่ามีลักษณะพื้นผิวเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่เชื่อมติดกัน และมีลักษณะเป็นรูพรุนสูงมาก ดังแสดงในภาพที่ 4.8(c) ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสารละลายได้มาก จึงส่งผลให้มีสมบัติที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ



ภาพที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO_3 และ (c) FTO/WO_3/$BiVO_4$

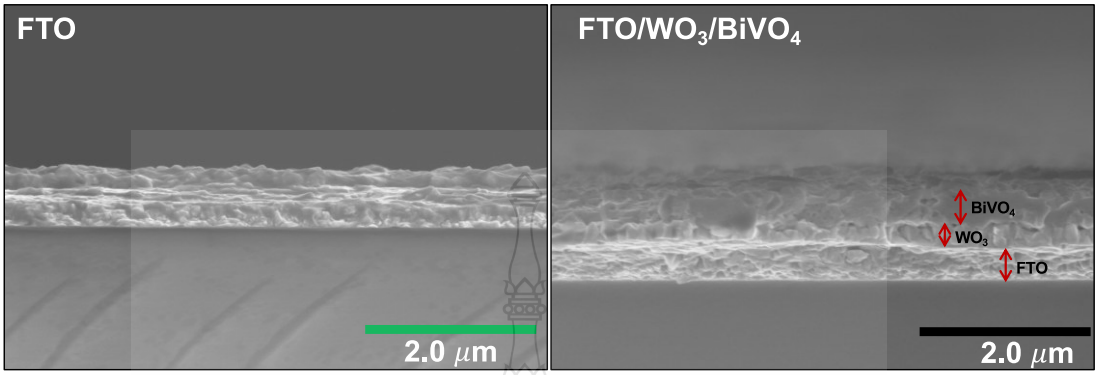
ตารางที่ 4.4 ผลวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX บนขั้วไฟฟ้า FTO, FTO/WO_3 และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น

Element	% Atomic		
	FTO	FTO/WO_3	FTO/WO_3/$BiVO_4$
Si	3.47	3.19	1.91
Sn	29.86	29.47	26.71
W	-	0.51	1.20
V	-	-	1.39
Bi	-	-	1.79
O	66.76	66.84	67.00

4.1.1.2.5 ผลการศึกษาความหนา (Thickness) ของขั้วไฟฟ้า

จากการศึกษาความหนาของฟิล์มบาง WO_3 และ $BiVO_4$ แบบ Cross-sectional บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูง (Field Emission Scanning electron microscope; FE-SEM) พบว่า ฟิล์มบาง WO_3 ที่ตรึงไว้ด้านในมีชั้นฟิล์มบางกว่า $BiVO_4$ ที่ตรึงไว้ชั้นนอก ซึ่งมีความหนา 200 และ 600 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 จากผลลัพธ์ดังกล่าวสอดคล้องกับปริมาณของอนุภาคที่สะสมบนขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 4.8(b,c) ถึงแม้ว่าจากมุมมองด้านบนของภาพ FE-SEM จะเห็นอนุภาคของ WO_3 เพียงเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากอนุภาคของ $BiVO_4$ มีการกระจายตัวที่สูงบนชั้นของ WO_3 อย่างไรก็ตาม ผมลัพธ์จากมุมมองภาพตัดขวาง (Cross-sectional) สามารถใช้ยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นมาเป็นการเตรียมแบบ

heterojunction หรือ layer-by-layer ของฟิล์มบาง WO_3 และ $BiVO_4$ และสามารถยืนยันได้ว่ามีสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ อยู่บนขั้วไฟฟ้าจริง ดังแสดงผล EDX ในตารางที่ 4.4



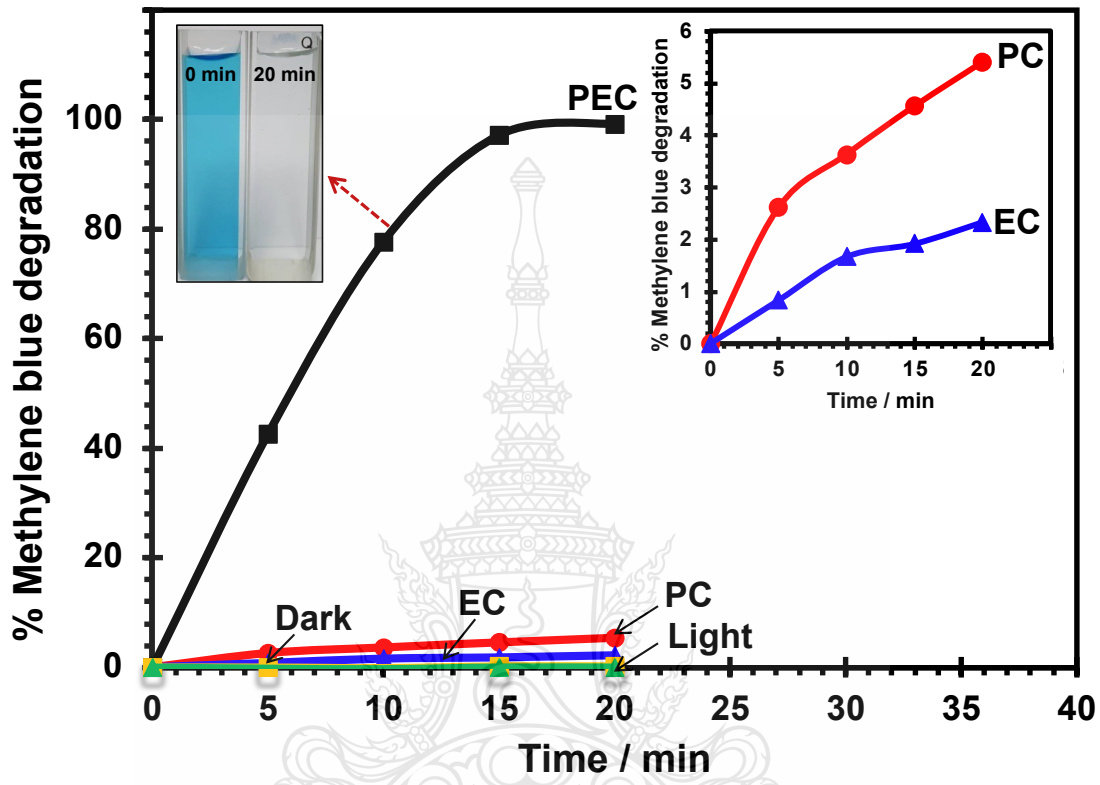
ภาพที่ 4.9 ภาพ FE-SEM แบบ cross-section ของขั้วไฟฟ้า FTO และFTO/WO_3/$BiVO_4$

4.1.1.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

4.1.1.3.1 ผลการศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

ในการศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ได้ศึกษากลไกการกำจัดย้อมเมทิลีน บลู ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664 nm ทั้งหมด 5 กลไก ได้แก่ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และ สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark) จากผลการทดลองพบว่า กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วย PEC มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมที่ดีที่สุด เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสง ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด รองลงมาคือ PC เป็นกระบวนการให้แสงในการกระตุ้น e^- จากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ของสารกึ่งตัวนำ แต่เนื่องจากไม่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำ จึงทำให้ e^- กลับลงมาที่แถบวาเลนท์ เรียกว่า Recombination effect รองลงมาคือ EC เป็นกระบวนการให้ศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการเหนี่ยวนำ e^- และพึงพาแรงดันไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวทำให้กระตุ้นปฏิกิริยาและพื้นที่ปฏิกิริยาจำกัด จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพต่ำ ในขณะที่ PC ใช้พลังงานแสงร่วมกับสารกึ่งตัวนำเพื่อสร้างคู่ประจุอิเล็กตรอน-โฮล ลดพลังงานกระตุ้นและเพิ่มพื้นที่ปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพที่สูงกว่า EC และสุดท้าย Dark, light เป็นกระบวนการที่นำสารละลายไปเก็บไว้ในที่มืด และที่มีแสงธรรมชาติ ตามลำดับ ซึ่งไม่สามารถแสดงประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ ดังแสดงในภาพที่ 4.10

ดังนั้นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู จำเป็นต้องเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสง จึงจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้ดีที่สุด ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

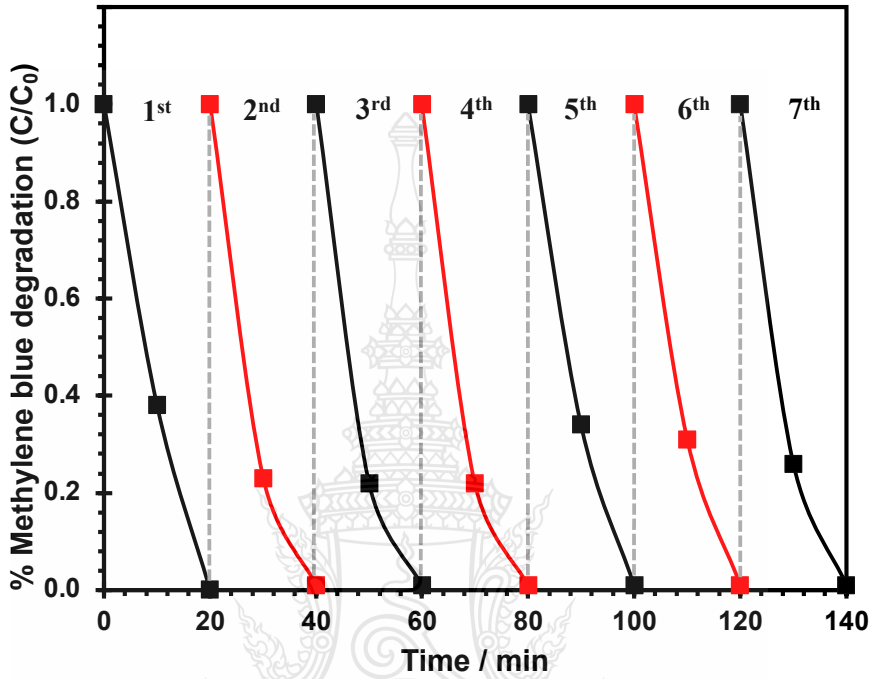


ภาพที่ 4.10 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) ในระยะเวลา 20 นาที ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และสภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark)

4.1.1.3.2 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า

จากการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ โดยใช้สีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ ในการศึกษาใช้ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงช่วงที่ตามองเห็น และเพื่อทดสอบความคงทนของขั้วไฟฟ้า ได้ทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมทั้งหมด 7 ครั้ง ครั้งละ 20 นาที จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถกำจัด

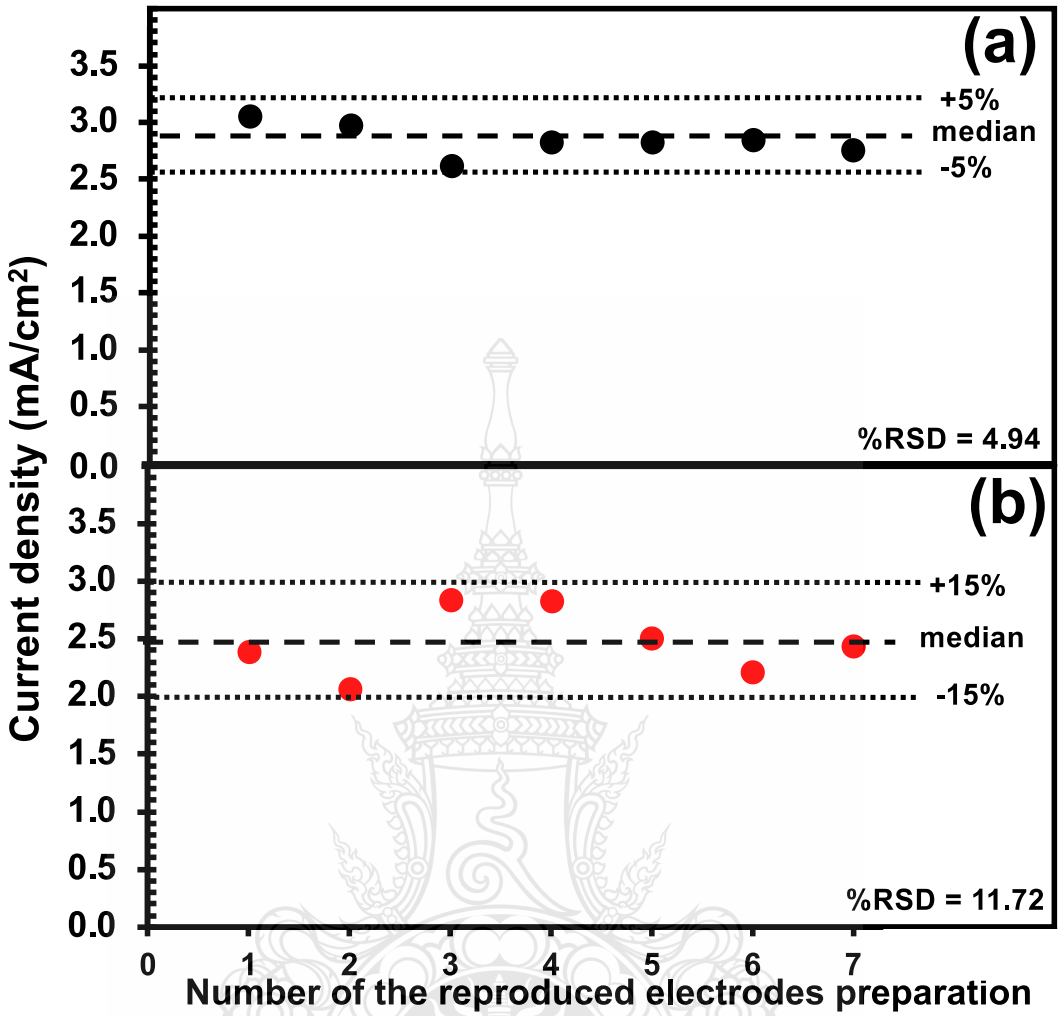
สารอินทรีย์สีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสามารถกำจัดได้ 99% ทั้ง 7 ครั้ง ดังแสดงในภาพที่ 4.11 ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพและความคงทนสูง เหมาะสำหรับนำไปขยายสเกลเพื่อไปประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียต่อไป



ภาพที่ 4.11 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น สำหรับกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) ภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

4.1.1.3.3 ผลการศึกษาการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า (Reproducibility)

ได้ทดสอบความสามารถในการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น โดยเตรียมขั้วไฟฟ้าทั้งหมด 7 ขั้ว ภายใต้สภาวะเดียวกัน ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยเครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) แสดงค่าความหนาแน่นกระแส (Current density) ที่สูง และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ต่ำกว่า 5 % ดังแสดงในภาพที่ 4.12(a) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการทำซ้ำที่ดี และเมื่อเปรียบเทียบกับการเคลือบแบบจุ่มด้วยมือ (manual dip coating) พบว่ามีค่าความหนาแน่นกระแส (Current density) ที่ต่ำกว่า และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) มากกว่า ดังแสดงในภาพที่ 4.12(b) ดังนั้นการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ มีความสามารถในการทำซ้ำได้ดีกว่าการเคลือบแบบจุ่มด้วยมืออย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก และสามารถขยายสเกลได้



ภาพที่ 4.12 ผลการเตรียมซ้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิค (a) การจุ่มเคลือบโดยเครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) (b) การจุ่มเคลือบแบบใช้มือ (manual dip coating)

4.1.2 ผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิค Liquid phase deposition (LPD)

4.1.2.1 ผลการเตรียมสารตั้งต้น WO_3

ได้ศึกษาอุณหภูมิการเตรียมสารตั้งต้น WO_3 ภายใต้การให้ความร้อนที่ 40 และ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นได้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของสารละลาย รวมถึงลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า ดังนี้

4.1.2.1.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของสารละลาย

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเตรียมสารตั้งต้น WO_3 พบว่า สารตั้งต้นมีความสามารถในการละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 40 เป็น 80 องศาเซลเซียส ซึ่งบ่งชี้ถึงผลกระทบของอุณหภูมิต่อการละลายที่สูงขึ้นของสารตั้งต้นกรดทังสติก (Tungstic acid; H_2WO_4) ในตัวทำละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid; HF) ดังแสดงในภาพที่ 4.13(a-b) การให้ความร้อนสารละลายสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดสารละลายสีเหลืองใส ซึ่งได้จาก $[WF_8]^{2-}$ และเปลี่ยนไปเป็นสารละลายเชิงซ้อน $[W(OH)_8]^{2-}$ ที่ไม่มีสี หลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้น กรดทังสติก (H_2WO_4) จะทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เพื่อสร้างสารเชิงซ้อนทังสเตนเฮกซะฟลูออไรด์ (H_2WF_8) ที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วขึ้น ทำให้การก่อตัวของสารเชิงซ้อนนั้นง่ายขึ้น ดังแสดงในสมการ (4.1) สารเชิงซ้อนทังสเตนเฮกซะฟลูออไรด์ $[WF_8]^{2-}$ ทำปฏิกิริยากับ H_2O เพื่อสร้างสารเชิงซ้อนกับลิแกนด์ไฮดรอกไซด์ และส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการ (4.2) สารเชิงซ้อนทำปฏิกิริยากับ H_2O เพิ่มเติม ส่งผลให้เกิดสารเชิงซ้อน $[W(OH)_8]^{2-}$ และส่งผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการ (4.3)

$$H_2WO_4 + 8HF \longrightarrow H_2WF_8 + 4H_2O \quad (4.1)$$

$$[WF_8]^{2-} + nH_2O \longrightarrow [WF_{8-n}(OH)_n]^{2-} + nHF \quad (4.2)$$

$$[WF_{8-n}(OH)_n]^{2-} + nH_2O + (8-n)H_2O \leftrightarrow [W(OH)_8]^{2-} + (8-n)HF \quad (4.3)$$



ภาพที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของสารตั้งต้น WO_3 ภายใต้การให้ความร้อนที่ (a) 40 และ (b) 80 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาพบว่ากระจกนำไฟฟ้า FTO เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินหลังจากกระบวนการ LPD โดยใช้สารละลายสารตั้งต้นที่มีส่วนผสมของ W^{6+} และ H_3BO_3 สีน้ำเงินบนกระจก

FTO เป็นผลจากการลดสถานะออกซิเดชันของทังสเตนจาก W^{6+} เป็น W^{5+} โดย H_3BO_3 บนพื้นผิว FTO[77-80] กระบวนการปฏิกิริยา LPD สามารถอธิบายได้ดังสมการ 4.4 และ 4.5

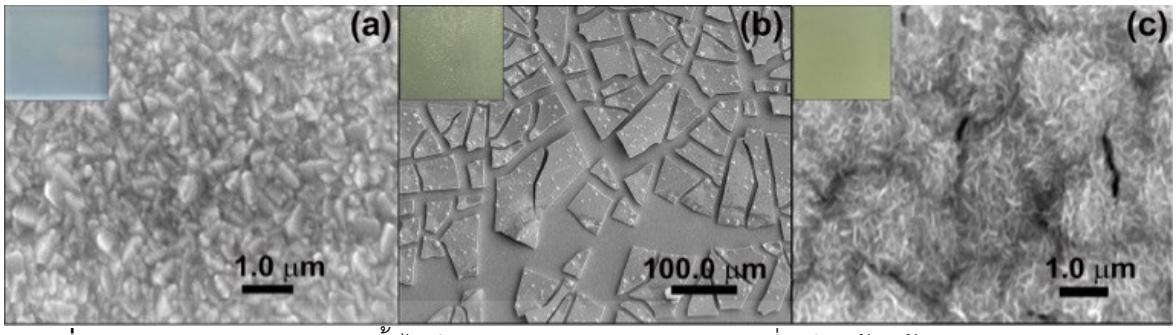
$$H_3BO_3 + 4HF \leftrightarrow BF^{4-} + H_3O^+ + 2H_2O \quad (4.4)$$

$$[W]OH)_8]^{2-} + 2H^+ \longrightarrow WO_3 + 5H_2O \quad (4.5)$$

หลังจากการเกิดปฏิกิริยา ฟิล์มบาง WO_3 มีสีเหลือง เนื่องจากกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สีของฟิล์มบางจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงิน (W^{5+}) เป็นสีเหลือง (W^{6+}) ระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง หลังจากนั้นได้เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในการเตรียมสารละลายสารตั้งต้นที่ 40 และ 80 องศาเซลเซียส โดยได้มีการศึกษาลักษณะของฟิล์มบาง WO_3 ที่ได้จากกระบวนการ LPD ในทั้งสองสภาวะ ดังแสดงในหัวข้อ 4.1.2.1.2

4.1.2.1.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

ภาพที่ 4.14 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมได้จากกระบวนการ LPD ในทั้ง 2 สภาวะ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ภาพที่ 4.14(b) แสดงพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยสารละลายตั้งต้นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวของกระจกนำไฟฟ้า FTO ดังแสดงในภาพที่ 4.14(a) พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 มีการสะสมของฟิล์มบาง WO_3 บนกระจก FTO ทั้ง 2 สภาวะ อย่างไรก็ตาม พบว่าสารละลายตั้งต้นที่เตรียมที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการสะสมที่ไม่สม่ำเสมอ (มีรอยแตกร้าว) และมีการยึดเกาะที่ลดลงซึ่งสามารถลอกออกได้ง่าย การยึดเกาะที่ไม่แข็งแรงของฟิล์มบางเกิดจากปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ของ H_2WO_3 และ HF ในสมการ (4.1) ซึ่งการ ไฮดรอกซิเลชัน (hydroxylation) อย่างสมบูรณ์ของคอมเพล็กซ์ทังสเตนเฮกซะฟลูออไรด์ (H_2WF_8) จะนำไปสู่การแปลงที่ไม่สมบูรณ์เป็นสารละลายคอมเพล็กซ์ $[W(OH)_8]^{2-}$ ดังอธิบายไว้ในสมการ (4.2) และ (4.3) ในทางตรงกันข้าม ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมขึ้นจากสารละลายตั้งต้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง WO_3 มีสีเหลืองสม่ำเสมอ และเรียบ ดังแสดงในภาพที่ 4.14(c) จากภาพ SEM พบว่า พื้นผิวของขั้วไฟฟ้ามีรูพรุนและขรุขระมาก ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสารละลายได้มาก จึงส่งผลให้มีสมบัติที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ รวมถึงการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดี เหมาะสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

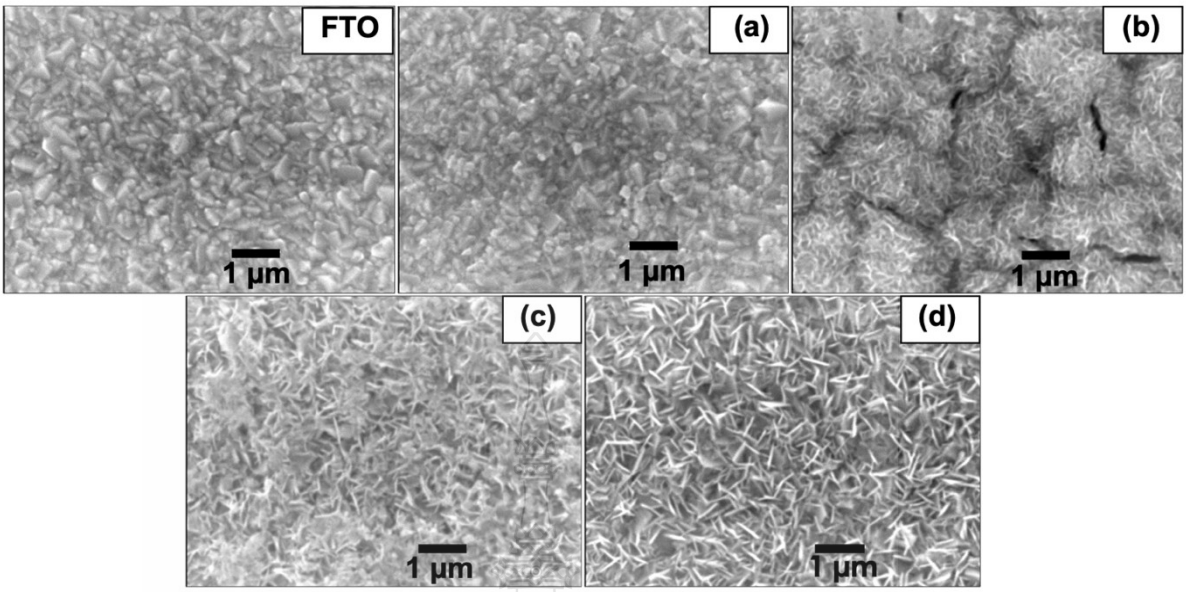


ภาพที่ 4.14 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า (a) FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ภายใต้การเตรียมสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ (b) 40 และ (c) 80 องศาเซลเซียส

4.1.2.2 ผลการศึกษาผลของ H_3BO_3 ในกระบวนการ LPD สำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3

4.1.2.2.1 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

ภาพที่ 4.15 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL ภาพที่ 4.15(a) แสดงพื้นผิวขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ 0.1 mol/mL จากผลการทดลอง พบว่าความเข้มข้นของ H_3BO_3 มีค่าต่ำเกินไปในกระบวนการ LPD ทำให้เกิดนิวเคลียสต่ำ ส่งผลให้ WO_3 เกาะติดบนพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้น้อย ซึ่งสอดคล้องกับผล EDX ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ที่มีค่า %Atomic ของ W ที่ต่ำที่สุด ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในสารละลายตั้งต้นถือว่าส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง WO_3 เป็นอย่างมาก ดังแสดงในภาพที่ 4.15(b-d) โดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้สภาวะความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ 0.2 mol/mL อนุภาคนาโนของ WO_3 จะเกาะตัวกันอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า แสดงให้เห็นถึงความขรุขระและรูพรุนของพื้นผิวที่สูง ดังแสดงในภาพที่ 4.15(b) ซึ่งสอดคล้องกับผล EDX ที่มีค่า %Atomic ของ W มากที่สุด (ตารางที่ 4.5) นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_3BO_3 เป็น 0.3 และ 0.4 mol/mL ทำให้ประสิทธิภาพการยึดเกาะของสารลดลงเนื่องจากโบรอนจำนวนมากอาจครอบคลุมบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาทำให้ปริมาณของ WO_3 และการยึดเกาะลดต่ำลง ดังแสดงในภาพที่ 4.15(c-d) จากผลข้างต้นสามารถบ่งชี้ได้ว่าความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่เหมาะสมในกระบวนการ LPD สำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 คือที่ 0.2 mol/mL เนื่องจากมีการยึดเกาะที่แข็งแรง มีความขรุขระของพื้นผิวสูง ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดสมบัติโฟโตอิเล็กโตคะตะไลติกที่ดีขึ้น



ภาพที่ 4.15 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

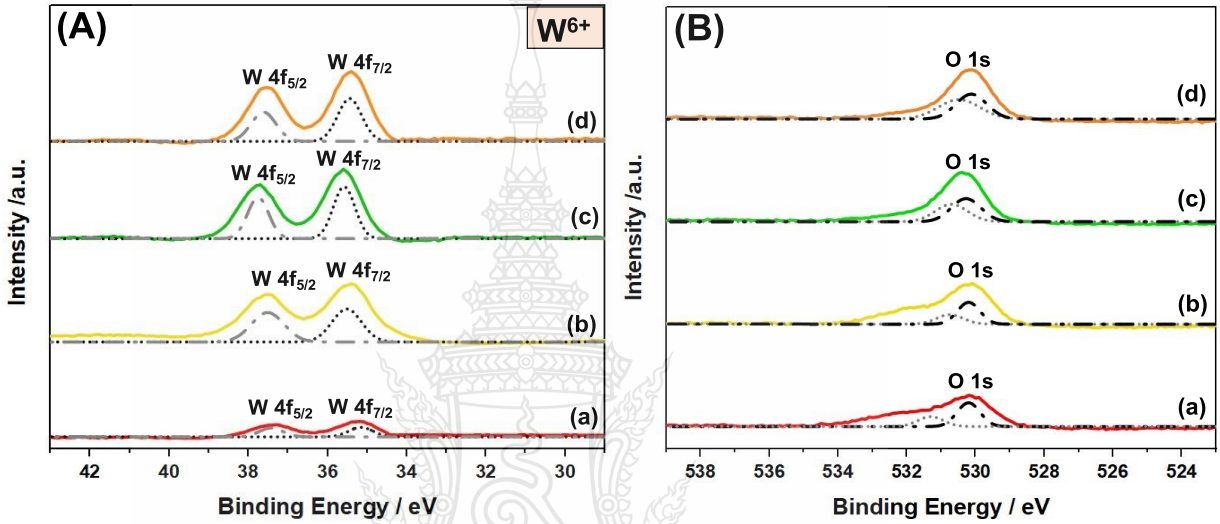
ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX บนขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

Element	% Atomic				
	FTO	FTO/WO_3/$BiVO_4$			
		(a)	(b)	(c)	(d)
Si	0.64	0.72	0.00	0.00	0.00
Sn	73.98	74.06	14.24	45.91	50.87
W	-	0.32	68.15	34.49	28.80
O	25.38	24.90	17.61	19.60	20.34

4.1.2.2.2 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของธาตุที่พื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) สามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของ W และ O บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 จากภาพที่4.16(A)

พบว่าเกิดพีคของ W $4f_{5/2}$ และ W $4f_{7/2}$ ซึ่งตรงกับพีคของ WO_3 ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น W^{6+} [69, 81, 82] พีคที่เกิดขึ้นไม่ได้แตกต่างกันในทุกสภาวะความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ใช้ในกระบวนการ LPD และนอกจากนี้เกิดพีคของ O 1s ดังแสดงในภาพที่4.16(B) ซึ่งตรงกับพีคออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างผลึก สามารถยืนยันได้ว่าออกซิเจนที่พบเป็นออกซิเจนใน WO_3[83] ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่าความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ใช้ในกระบวนการ LPD ไม่ได้ส่งผลต่อเลขออกซิเดชัน แต่ส่งผลต่อปริมาณ WO_3 ที่สะสมบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

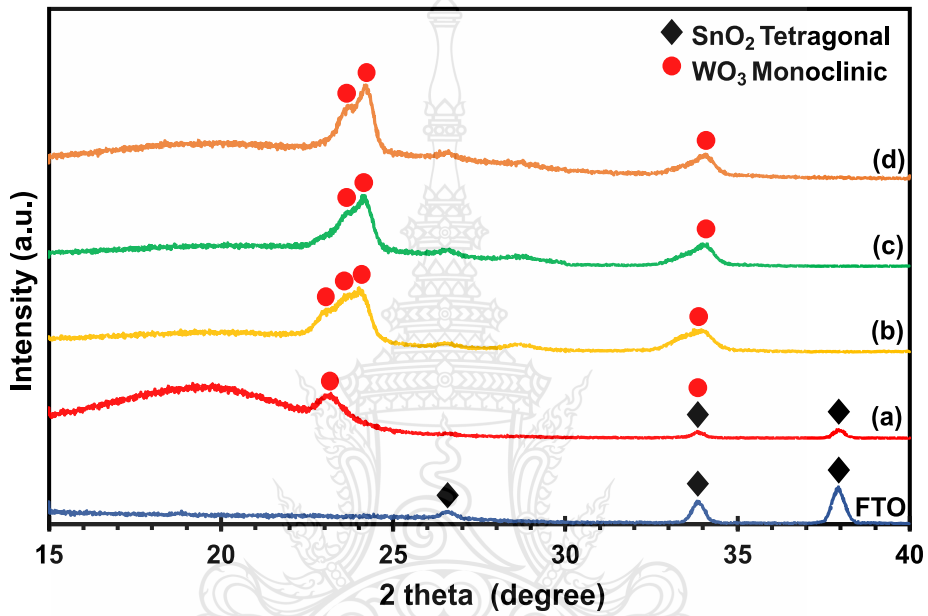


ภาพที่ 4.16 XPS spectra ของ (A) W4f (B) O1s บนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

4.1.2.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO และFTO/WO_3 ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL พบว่ากระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มี SnO_2 เป็นองค์ประกอบ มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 2 theta เท่ากับ 26.9°, 34.1° และ38.8° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกของ Tetragonal SnO_2 [84] และขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่แตกต่างกัน พบว่าส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ WO_3 บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 4.17 (a-d) โดยปกติลักษณะโครงสร้างผลึกของ WO_3 แบบ Monoclinic พบที่ 2 Theta เท่ากับ 23.1°, 23.6°, 24.4°และ34.1° [70-72] ในขณะที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ 0.1 mol/mL พบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 2 theta เท่ากับ 24.1° และ34.1° เท่านั้น เนื่องจากโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นน้อยภายใต้สภาวะที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ต่ำเกินไป และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_3BO_3 จาก 0.2 ถึง 0.4 mol/mL พบว่าเกิดพีคที่คมชัดมากขึ้น

ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึก Monoclinic ของ WO_3 จากผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ในกระบวนการ LPD ดังแสดงไว้ในสมการที่ (4.4) และ (4.5) ซึ่งหากใช้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่อัตราส่วนไม่เหมาะสมจะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับในสมการ (4.4) และ (4.5) ส่งผลให้มีโครงสร้างผลึกที่ต่ำหรือมีการสะสมของ Monoclinic WO_3 ในปริมาณน้อย ดังนั้นความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่เหมาะสมจะช่วยในการเจริญเติบโตของโครงสร้างผลึก ส่งผลให้เกิดผลึกของ WO_3 บนพื้นผิวกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้ดีขึ้น

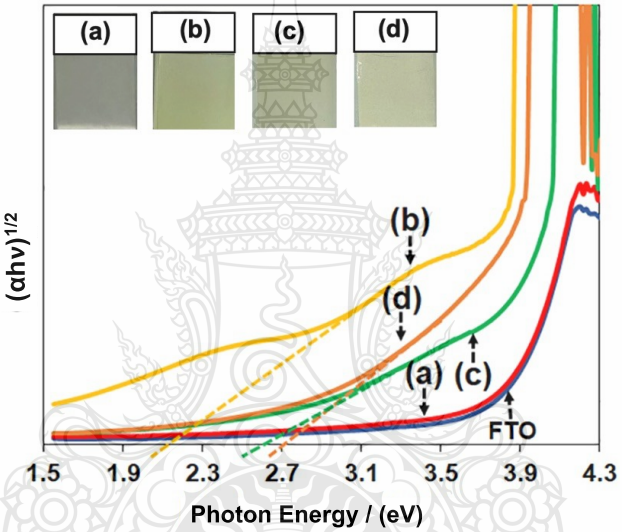


ภาพที่ 4.17 XRD patterns ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

4.1.2.2.4 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

จากผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO และFTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL ดังแสดงในภาพที่ 4.18 พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่ใช้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ 0.2 mol/mL มีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นที่สูงสุด สอดคล้องปริมาณ WO_3 ที่มากสุดบนขั้วไฟฟ้าและสัมพันธ์กับสีเหลืองที่เข้มที่สุดของขั้วไฟฟ้า ซึ่งตรงกับสีของสารกึ่งตัวนำ WO_3[35, 37, 85] ดังแสดงในภาพแทรกที่ 4.18 เมื่อความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในกระบวนการ LPD เพิ่มขึ้นเป็น 0.3 และ 0.4 mol/mL ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 จะดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ลดลงและมีสีเหลืองอ่อนลง เนื่องจากความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่มากเกินไปจะเกิดการอิ่มตัวของ active sites จากโบรอน (boron) ทำให้

เกิดการยึดเกาะที่ไม่ดี ในทางตรงกันข้าม ภายใต้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ต่ำสุด (0.1 mol/mL) ฟิล์มบางของ WO_3 จะไม่มีสีและไม่เกิดการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น เนื่องจากในสภาวะดังกล่าวมี H_3BO_3 น้อยเกินไป จึงไม่เพียงพอต่อการก่อตัวของฟิล์มบาง WO_3 ผ่านกระบวนการ LPD และจากการคำนวณค่าแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 พบว่าอยู่ในช่วง 2.1-2.8 eV และสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า WO_3 แสดงค่า E_g ที่แคบที่สุดที่ 2.1 eV เนื่องจากความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่เหมาะสม จะสามารถสร้างนิวเคลียสและการยึดเกาะที่ดีบนขั้วไฟฟ้าได้ ซึ่งสอดคล้องกับผล EDX ที่มีค่า %Atomic ของ W มากที่สุด ทำให้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่สภาวะดังกล่าวมีสีเหลืองเข้มที่สุด และมีสมบัติในการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้สูงสุด ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดสมบัติโฟโตอิเล็กโตคะตะไลติกที่ดีขึ้น

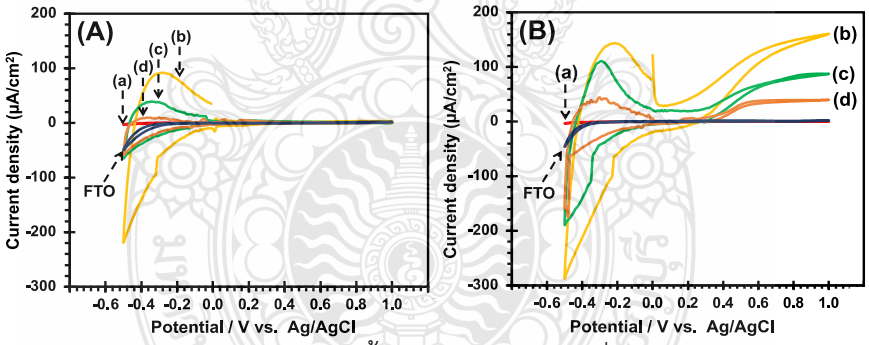


ภาพที่ 4.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนแสงกับค่าพลังงานแถบของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

4.1.2.2.5 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD โดยใช้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL ภาพที่ 4.19 แสดงค่ากระแสของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง –0.5 ถึง 1.0 V ภายใต้สภาวะไม่ให้แสง และสภาวะเร่งด้วยแสง ค่ากระแสที่เกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -0.5 สามารถบ่งบอกปริมาณของ WO_3 ที่สะสมบนขั้วไฟฟ้า

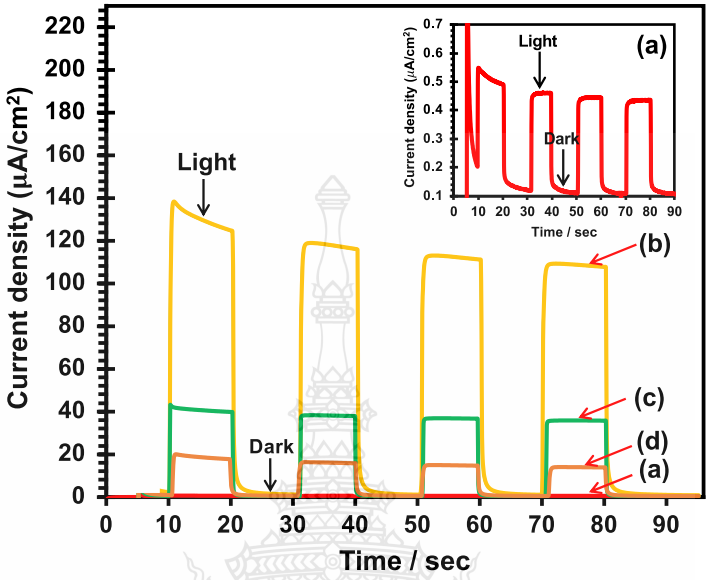
FTO ได้ ทั้งในสภาวะที่ไม่มีแสงและสภาวะเร่งด้วยแสง ภายใต้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่แตกต่างกันในระหว่างกระบวนการ LPD ค่ากระแสในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวที่เกิดขึ้นสามารถยืนยันการก่อตัวของฟิล์มบาง WO_3 เชิงปริมาณได้และสนับสนุนผลการวิเคราะห์ EDX[86] ภาพที่ 4.19(B) แสดงผลการยืนยันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 เท่ากับ 0.2 mol/mL แสดงสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสูงสุดสำหรับการออกซิเดชันน้ำ ซึ่งศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นสำหรับการเกิดออกซิเดชันของน้ำคือที่ 0.1 V ในขณะที่สภาวะอื่น ๆ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่มากกว่า ซึ่งจากผลลัพธ์ดังกล่าวสามารถบงชี้ได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้รับการส่งเสริมความเป็น electrocatalytic คือสามารถลดค่าพลังงานศักย์ไฟฟ้าสำหรับกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง โดยเมื่อสารกึ่งตัวนำ WO_3 ถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้อิเล็กตรอน (e^-) เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (VB) ไปยังแถบการนำไฟฟ้า (CB) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ชั้น CB จะถูกเหนี่ยวนำเข้าหาขั้วไฟฟ้าด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้า ในขณะเดียวกัน โฮล (h^+) จะเกิดขึ้นที่ชั้น VB ซึ่งจะมีคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง ในขณะที่ภายใต้สภาวะไม่ให้แสง ตามที่แสดงในภาพที่ 19(A) ไม่พบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ



ภาพที่ 4.19 Cyclic voltammograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL ภายใต้การไม่ให้แสง (A) และเร่งด้วยแสง (B) ที่ scan rate 50 mV•s^{-1} และสารอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4

ภาพที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่าสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตาไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 สำหรับการออกซิเดชันของน้ำนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในกระบวนการ LPD จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่เหมาะสม สามารถช่วยให้ฟิล์มบาง WO_3 ยึดเกาะกับพื้นผิวได้อย่างแข็งแรง ซึ่งจะช่วยเพิ่มสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตาไลติกที่ดี ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 0.2 mol/mL แสดงสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสูงสุดสำหรับ

การออกซิเดชันน้ำ ซึ่งสอดคล้องกับผล EDX ที่มีค่า %Atomic ของ W มากที่สุด (ดูตารางที่ 4.5 ประกอบ)



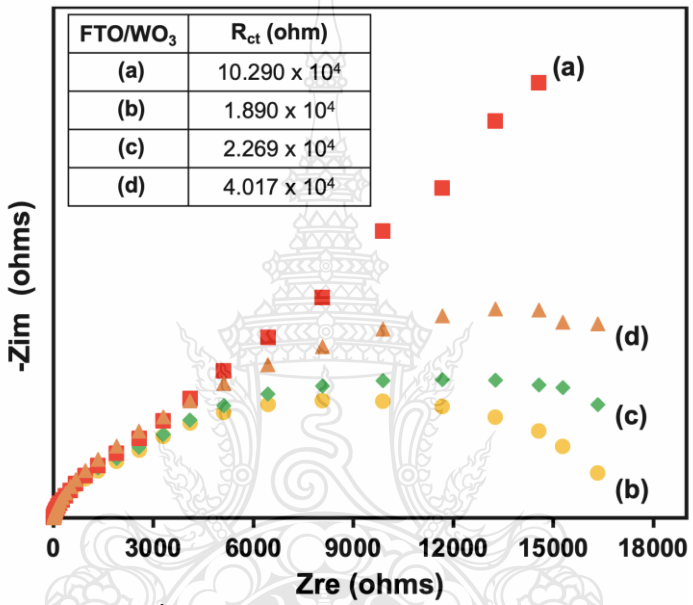
ภาพที่ 4.20 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

4.1.2.2.6 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า

จากผลการศึกษาค่าความต้านทานและความจุทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD โดยใช้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL เพื่อยืนยันสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ภาพที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ 0.2 mol/mL มีรัศมีครึ่งวงกลมที่เล็กที่สุดของการพล็อต Nyquist ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) ที่ต่ำที่สุด ส่งเสริมให้มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมากที่สุด ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ได้จากภาพที่ 4.20

จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในสารละลายตั้งต้นมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD กรดบอริกเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยทำให้โครงสร้างผลึกเด่นชัดขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการยึดเกาะ รูปร่าง และการ

จัดเรียงตัวของฟิล์มบาง จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของ H_3BO_3 0.2 mol/mL ทำให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 มีลักษณะฟิล์มบางที่สม่ำเสมอ มีความเป็นผลึกสูง มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมากที่สุด และมีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นที่สูงสุด เนื่องจากมีความสามารถในการยึดเกาะกับพื้นผิว FTO ได้ดี ในทางกลับกัน ฟิล์มบางที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่สูงหรือต่ำกว่าจะมีประสิทธิภาพน้อยลง เนื่องจากนิวเคลียสไม่เพียงพอหรือมีความอิ่มตัวที่มากเกินไป



ภาพที่ 4.21 Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

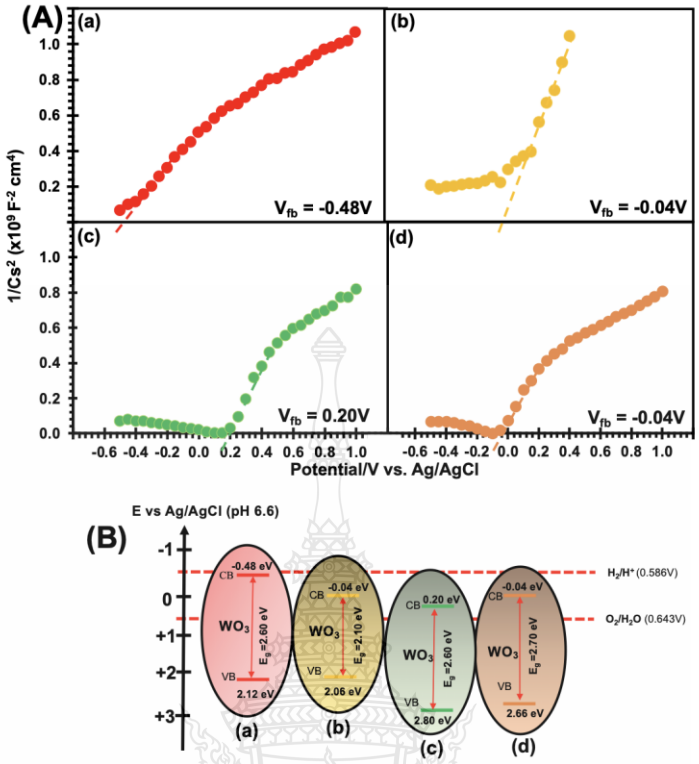
4.1.2.2.7 ผลการศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

Mott–Schottky (MS) plots ถูกใช้เพื่อยืนยันตำแหน่งของแถบการนำ CB (Φ_{CB}) หรือ flat band potentials (Φ_{fb}) ของฟิล์มบาง WO_3 ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง จากภาพที่ 4.22(A) สามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ทั้งหมด เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type เนื่องจากเส้นกราฟมีความลาดชันเชิงบวก (positive slope) [87, 88] และเมื่อลากเส้นตัดแนวแกน X พบว่าค่า Φ_{fb} ของแต่ละขั้วไฟฟ้าเท่ากับ −0.48, −0.040, 0.20 และ −0.040 V เทียบกับ Ag/AgCl เมื่อใช้ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ(d) 0.4 mol/mL ตามลำดับจากผลข้างต้น สามารถยืนยันตำแหน่งของแถบวาเลนซ์ (Φ_{VB}) ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 แต่ละสภาวะได้โดยใช้สมการ $\Phi_{VB} = \Phi_{CB} + Eg$ จากการคำนวณสามารถยืนยัน Φ_{VB} ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ได้เท่ากับ

2.12, 2.06, 2.80 และ2.66 V ภายใต้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันของ H_3BO_3 ที่ 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4 mol/mL ตามลำดับ

ภาพที่ 4.22(B) แสดงแผนภาพ Energy band ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของขั้วไฟฟ้า WO_3 จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H_3BO_3 โดยจะเห็นได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกภายใต้การให้แสงช่วงตามองเห็น คือขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ H_3BO_3 0.2 mol/mL เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ที่แคบที่สุด ส่งผลให้สามารถตอบสนองต่อแสงช่วงตามองเห็นได้มากที่สุด และทำให้ได้ค่า photocurrent สูงสุด นอกจากนี้ยังพบว่าขั้วไฟฟ้า WO_3 ในทุกสภาวะมีค่า VB ที่เป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำ (H_2O) ให้กลายเป็นออกซิเจน (O_2) ได้

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมจากความเข้มข้นของ H_3BO_3 0.2 mol/mL มีค่า photocurrent สูงสุด (ดูภาพที่ 4.20 ประกอบ) ซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ดีและทำให้เกิด h^+ จำนวนมากบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิเดชันของน้ำ จากผลข้างต้นจะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในสารละลายสารตั้งต้นมีอิทธิพลอย่างมากต่อลักษณะเฉพาะและสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 หน้าที่ของ H_3BO_3 ในสารละลายสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมฟิล์ม WO_3 ในกระบวนการ LPD คือ ควบคุมปริมาณของ HF ที่เหลืออยู่หลังเกิดปฏิกิริยา ซึ่งส่งเสริมการก่อตัวของสารประกอบ W-fluoride ที่ผสานรวมอย่างสมบูรณ์ กระบวนการเตรียมสารประกอบนี้ส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อการยึดเกาะที่มีประสิทธิภาพของฟิล์มบาง WO_3 กับกระจกนำไฟฟ้า FTO การเพิ่มความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในกระบวนการ LPD ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะที่ดีสำหรับฟิล์ม WO_3 ซึ่งผลเหล่านี้สอดคล้องการโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติในการดูดกลืนแสง ผลลัพธ์ของการศึกษาครั้งนี้ทำให้ได้ขั้วไฟฟ้า WO_3 ที่มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก นอกจากนี้ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพสูงกว่าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 4.22 (A) Mott-Schottky plots และ ค่า Φ_{fb} ของขั้วไฟฟ้า ที่ frequency 10,000 Hz (B) แผนภาพ Energy band ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค LPD ที่ความเข้มข้นของ H_3BO_3 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3 และ (d) 0.4 mol/mL

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของค่ากระแสไฟฟ้า (current density) ของขั้วไฟฟ้า WO_3 ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

Photoanode	Fabrication process	Electrolyte / Light source	Current density at 1.00 V vs. Ag/AgCl	Ref.
FTO/WO_3	Liquid Phase Deposition (LPD)	0.5M Na_2SO_4 / 14.4-Watt light-emitting diode (LED)	~120 μAcm^{-2} at	This work
FTO/WO_3/Fe_2O_3	Sputtering	0.5M Na_2SO_4 / Visible light irradiation	~50 μAcm^{-2}	[89]

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของค่ากระแสไฟฟ้า (Current density) ของขั้วไฟฟ้า WO_3 ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน (ต่อ)

Photoanode	Fabrication process	Electrolyte / Light source	Current density at 1.00 V vs. Ag/AgCl	Ref.
ITO/WO_3	Fixed-potential deposition (FPD)	0.1M Na_2SO_4 / 60-Watt tungsten lamp	~80 μAcm^{-2}	[37]
ITO/WO_3	Electrodeposition	0.1M Na_2SO_4 / Visible light illuminated	~90 μAcm^{-2}	[35]

4.1.3 ผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating)

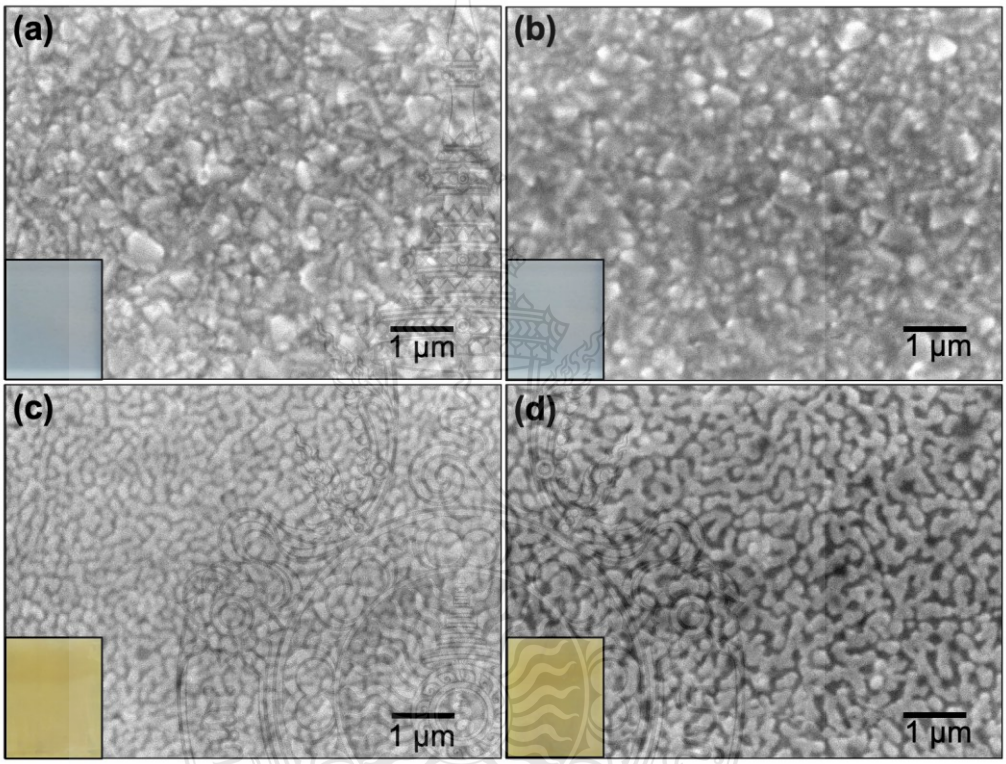
ได้ศึกษาผลการเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) จากนั้นได้ศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า รวมถึงประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจากขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ดังนี้

4.1.3.1 ผลการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ

4.1.3.1.1 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

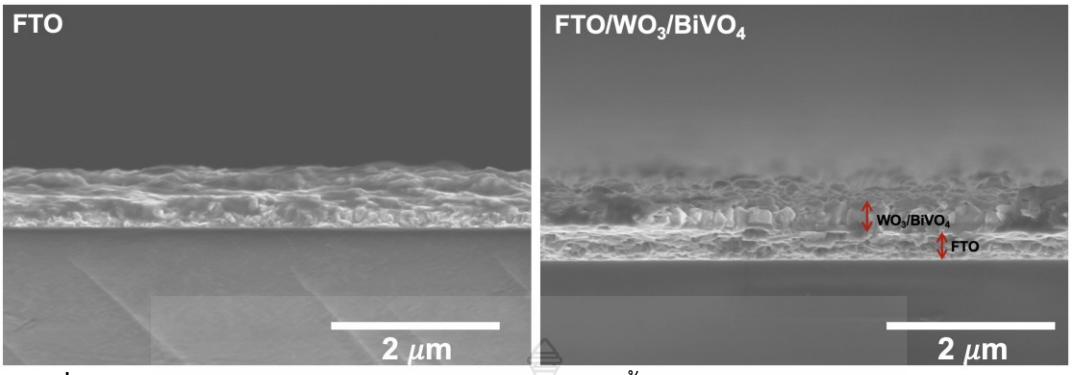
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้การศึกษาผลของกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) และวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ (Scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในที่ภาพ 4.23 จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อทำการเลเซอร์ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO จะเห็นว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงเพียงเล็กน้อยเนื่องจากระยะห่างระหว่างหัวยิงเลเซอร์ - FTO มีระยะห่าง 30 cm ซึ่งเป็นระยะที่เหมาะสมที่ไม่ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปมาก และสามารถไปกระตุ้นให้เกิดความขรุขระบนผิวหน้าของกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้ ดังแสดงในภาพที่ 4.23(a-b) และหลังจากนั้นเมื่อนำขั้วไฟฟ้า FTO ที่ผ่านการเลเซอร์

มาตรึงสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ พบว่า ผิวหน้ามีความขรุขระ และมีความเป็นรูพรุนสูง มีลักษณะรูปร่างคล้ายหนอนเชื่อมติดกัน ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสารละลายได้มาก ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้มีสมบัติที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ไม่ผ่านการเลเซอร์มีความเป็นรูพรุนน้อยกว่า ดังแสดงในภาพที่ 4.23 (c-d) และส่วนแทรกของภาพแสดงรูปถ่ายของขั้วไฟฟ้าแต่ละตัวเพื่อแสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ แสดงสีเหลืองที่ชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับสีเหลืองของ WO_3 และ $BiVO_4$ ซึ่งยืนยันการมีอยู่ของสารกึ่งตัวนำทั้งสอง



ภาพที่ 4.23 ลักษณะสัณฐานของขั้วไฟฟ้า FTO ที่ไม่เลเซอร์; untreated (a) และเลเซอร์; with laser-treatment (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ไม่เลเซอร์; untreated (c) และเลเซอร์; with laser-treatment (d)

ภาพที่ 4.24 แสดงภาพ FE-SEM แบบ cross-sectional ของกระจกนำไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ความหนาของชั้น FTO ประมาณ 350 นาโนเมตร ในขณะที่ชั้น WO_3 และ $BiVO_4$ รวมกันประมาณ 400 นาโนเมตรหลังจากการเผา ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของการก่อตัวแบบ Heterojunctions



ภาพที่ 4.24 FE-SEM แบบ cross-sectional view ของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/ WO_3/ $BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment)

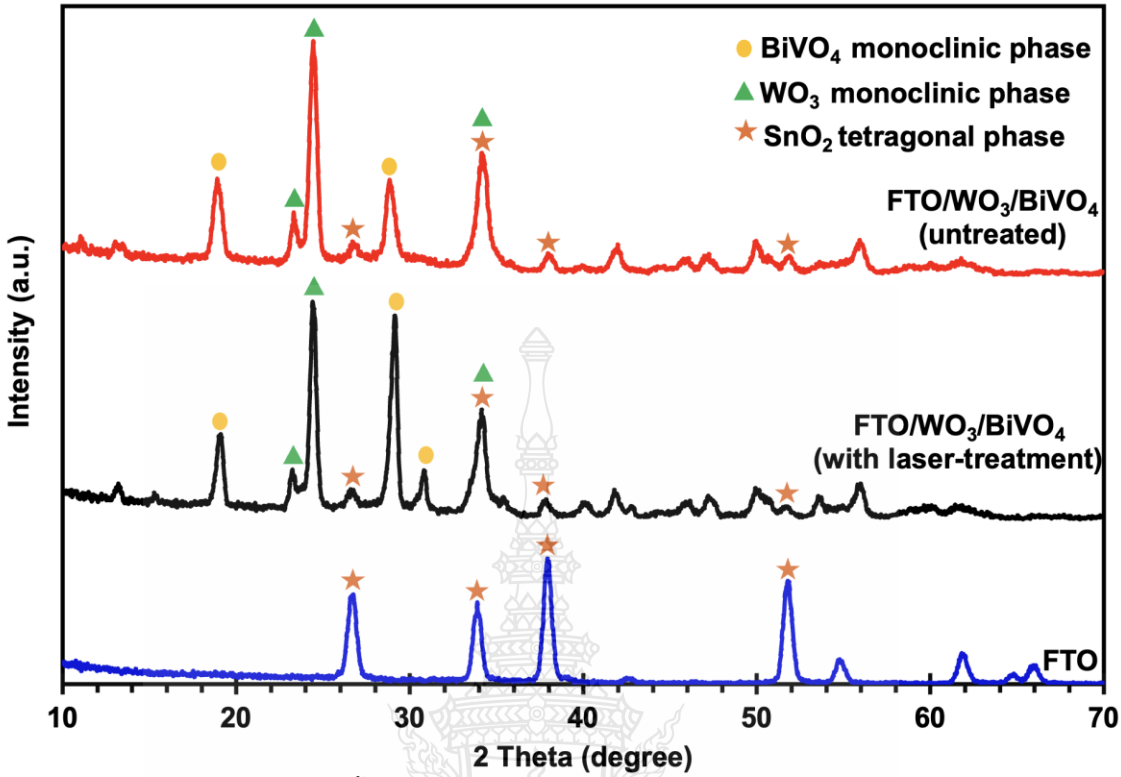
ตารางที่ 4.7 แสดงผลวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX บนขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ผ่านกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระบวนการเลเซอร์ทำให้พื้นผิว FTO มีปริมาณ Si สูงกว่า (2.84%) เมื่อเทียบกับพื้นผิวที่ไม่ผ่านการเลเซอร์ (1.76%) ซึ่งบ่งชี้ถึงความหยาบของผิวที่สูงขึ้น ในทางกลับกัน ปริมาณ Sn ใน FTO ที่ผ่านการเลเซอร์ (30.50%) ต่ำกว่าใน FTO ที่ไม่ผ่านการเลเซอร์ (31.58%) ซึ่งอาจบ่งบอกถึงการกระจายอะตอมซ้ำ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ผ่านการเลเซอร์มีปริมาณ Bi สูงกว่า 1.33% ในขณะที่ตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเลเซอร์มี 0.99% ซึ่งบ่งชี้ถึงการยึดเกาะที่ดีขึ้นของ $BiVO_4$ เนื่องจากความหยาบผิวที่เพิ่มขึ้น ปริมาณทังสเตนลดลงเล็กน้อยบนขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการเลเซอร์ (1.99%) เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่ผ่านการเลเซอร์ (2.50%) ซึ่งบ่งชี้ถึงการรวมวัสดุบนพื้นผิวใหม่ที่ประสบความสำเร็จ นอกจากนี้ ปริมาณ V ลดลงเล็กน้อยในขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการเลเซอร์ (0.97%) เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่ผ่านการเลเซอร์ (1.09%) ปริมาณออกซิเจนมีความสม่ำเสมอในทุกตัวอย่าง (~67%) นี่แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเลเซอร์ไม่ได้ส่งผลต่อสถานะออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งบอกเป็นนัยว่าการเลเซอร์ช่วยเพิ่มความสม่ำเสมอของการยึดติดของชั้น WO_3 และ $BiVO_4$ และส่งผลต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX บนขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ผ่านกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated)

Elements	% Atomic			
	FTO		FTO/WO_3/$BiVO_4$	
	untreated	with laser-treatment	untreated	with laser-treatment
Si	1.76	2.84	1.32	1.30
Sn	31.58	30.50	26.57	27.14
W	-	-	2.50	1.99
Bi	-	-	0.99	1.33
V	-	-	1.09	0.97
O	66.67	66.67	67.53	67.27

4.1.3.1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4.25 แสดงผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) จากผลการศึกษาพบว่ามีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของวัสดุรองรับ FTO ซึ่งมี SnO_2 เป็นองค์ประกอบ ที่ 2 Theta เท่ากับ 26.92°, 34.1°, 38.8°, และ 52.0° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกของ tetragonal SnO_2[31, 69] และสามารถยืนยันการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ WO_3 ที่ตรึงลงบนวัสดุรองรับ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic WO_3 พบพีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 23.6°, 24.4°, และ 34.1° ซึ่งตรงกับ (020) (200) และ (202) ตามลำดับ[70-72] และสามารถยืนยันการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของ $BiVO_4$ ที่ตรึงลงบนวัสดุรองรับ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic $BiVO_4$ พบพีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 18.8°, 28.9°, และ 30.6° ซึ่งตรงกับ (011) (012) และ (040) ตามลำดับ[70, 73, 74] จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกของสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ ทั้งในสภาวะที่ผ่านกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) แต่อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างที่ผ่านการเลเซอร์มียอดพีค $BiVO_4$ ที่คมชัดและเด่นชัดกว่า ส่งผลทำให้ความเป็นโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์และสม่ำเสมอมากขึ้น และทำให้ส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ช่วยลดผลของการเกิด recombination effect ทำให้มีสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ดี

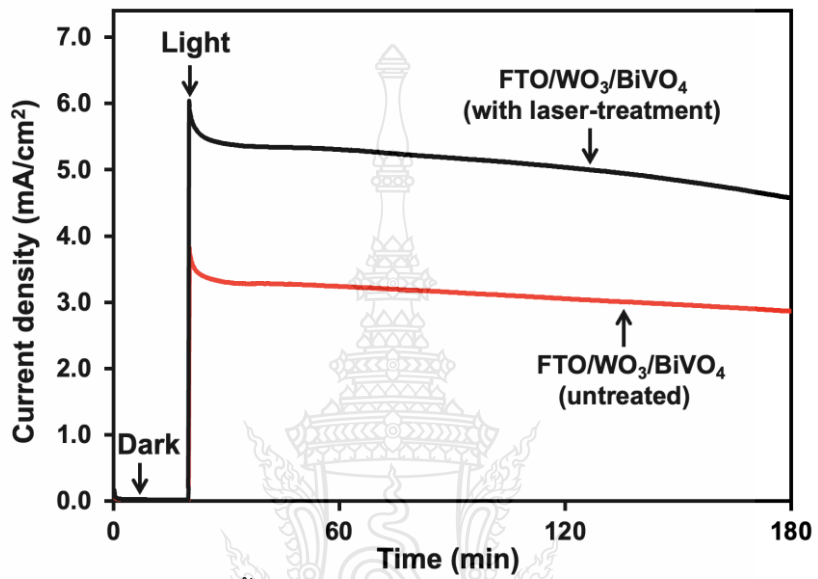


ภาพที่ 4.25 XRD pattern ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 และ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ผ่านกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated)

4.1.3.1.3 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ จากการเตรียมด้วยกระบวนการเลเซอร์ร่วมกับเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) โดยได้เปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ โดยติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำของขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะแสงช่วงที่ตามองเห็นในสารละลาย 0.1 M Na_2SO_4 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode ; CE) และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ให้ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V จากผลการทดลอง พบว่ากระบวนการเลเซอร์กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ นั้นมีคุณสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ดีกว่าไม่เลเซอร์ ซึ่งขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่

ผ่านการเลเซอร์ นั้นสามารถเกิดค่ากระแสได้สูงถึง 5.5 mA/cm^2 ดังแสดงในภาพที่ 4.26 นั้นเป็นเพราะการเลเซอร์ในสภาวะที่เหมาะสมทำให้พื้นผิวของกระจกนำไฟฟ้า FTO เกิดความหยาบหรือขรุขระในระดับไมโครและนาโนเมตร ซึ่งจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส ช่วยให้สารละลายสามารถแทรกซึมเข้าไปในรอยเล็ก ๆ ได้ดีขึ้น ส่งผลให้การยึดเกาะดีและแข็งแรงขึ้น

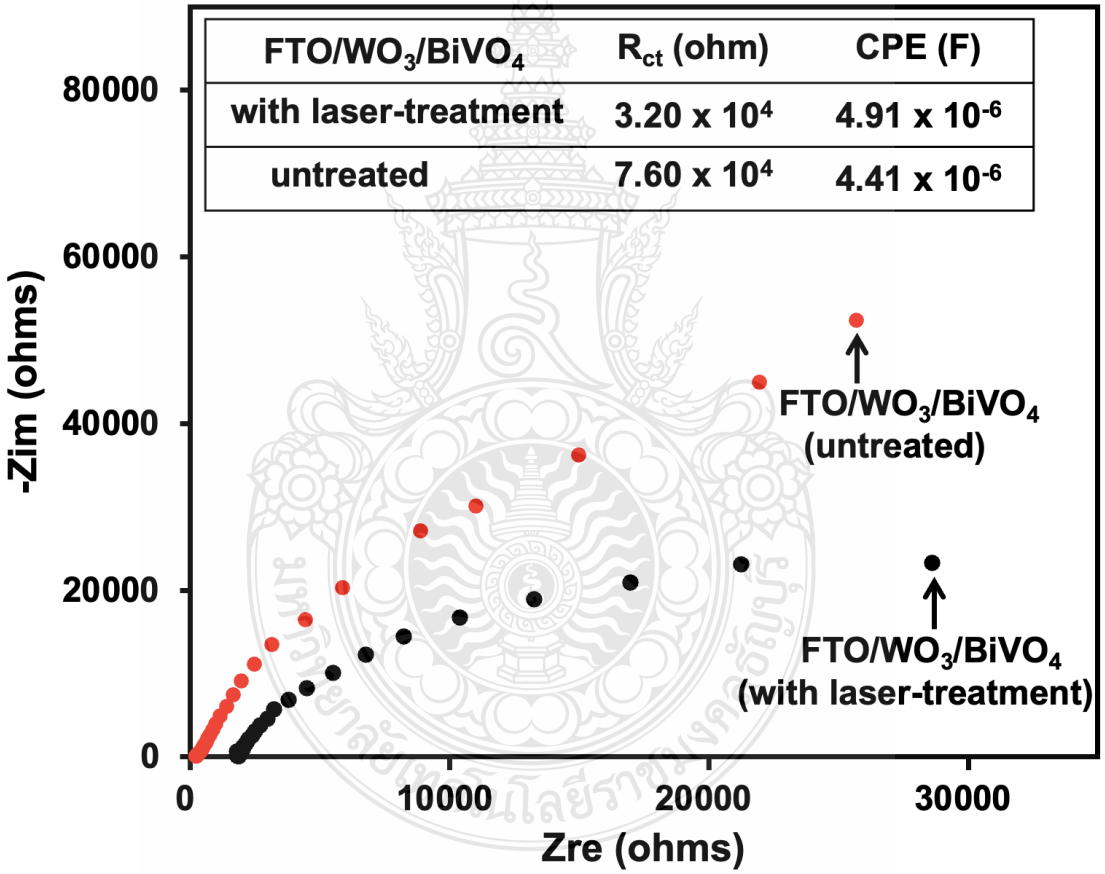


ภาพที่ 4.26 Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

4.1.3.1.4 ผลการศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

จากผลการศึกษาค่าความต้านทานและค่าความจุทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เพื่อยืนยันสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ภายใต้การศึกษาผลของกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ จากผลการทดลอง พบว่ากระบวนการเลเซอร์กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ นั้น มีรัศมีครึ่งวงกลมที่เล็กที่สุดของการพล็อต Nyquist บ่งบอกถึงความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนน้อยสุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) ที่ต่ำที่สุด ส่งเสริมให้มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา

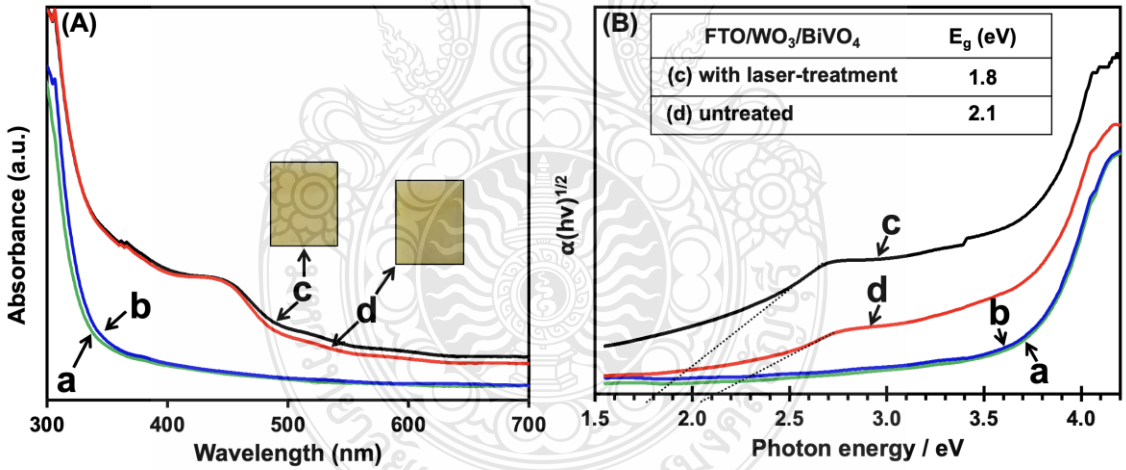
ออกซิเดชันของน้ำมากที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 4.27 ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ได้จากภาพที่ 4.26 นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้สภาวะการเลเซอร์ยังมีค่าการเก็บประจุ (Constant phase element ; CPE) มากกว่าขั้วฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ไม่เลเซอร์ โดยมีค่า CPE = 4.91 x 10^{-6} F ดังแสดงในตารางแทรกรูปที่ 4.27 ซึ่งจะสามารถบ่งบอกถึงความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากความหยาบ (roughness) หรือการมีรูพรุน (porosity) มาก บ่งชี้ถึงพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและสามารถสะสมประจุได้มากขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผล SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.23 จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเลเซอร์ FTO ก่อนนำไปตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำได้ดีที่สุด



ภาพที่ 4.27 กราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

4.1.3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ จากการเตรียมด้วยเทคนิคเลเซอร์ร่วมกับเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) โดยได้เปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ พบว่าขั้วไฟฟ้ามีความสามารถในการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น ดังแสดงในภาพที่ 4.28 (A) และจากภาพที่ 4.28 (B) แสดงให้เห็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าแถบพลังงานของขั้วไฟฟ้า พบว่ากระบวนการเลเซอร์กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ นั้นมีค่าแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) เท่ากับ 1.8 eV ซึ่งเป็นค่าช่องว่างระหว่างพลังงานที่แคบกว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ไม่เลเซอร์ เนื่องจากการเลเซอร์ทำให้พื้นผิวของกระจกนำไฟฟ้า FTO เกิดความหยาบหรือขรุขระ ส่งผลให้สารละลายเข้าไปเกาะบนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มาก ที่สำคัญสารกึ่งตัวนำที่เคลือบอยู่บนกระจกนำไฟฟ้า FTO มีความสม่ำเสมอช่วยลดจุดที่เกิดการสะท้อนแสงหรือช่องว่างอากาศระหว่างชั้นฟิล์มเคลือบและขั้วไฟฟ้า ซึ่งเพิ่มการดูดกลืนแสงในทุกพื้นที่บนขั้วไฟฟ้า จึงส่งผลให้สามารถดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ดี

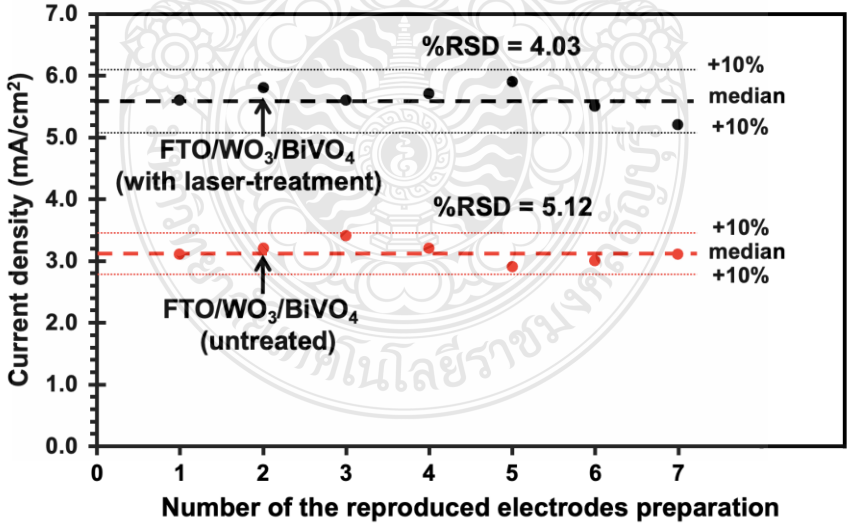


ภาพที่ 4.28 (A) Absorbance spectra (B) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนกับค่าแถบพลังงานของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

4.1.3.2 ผลการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

4.1.3.2.1 ผลการศึกษาการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า (reproducibility)

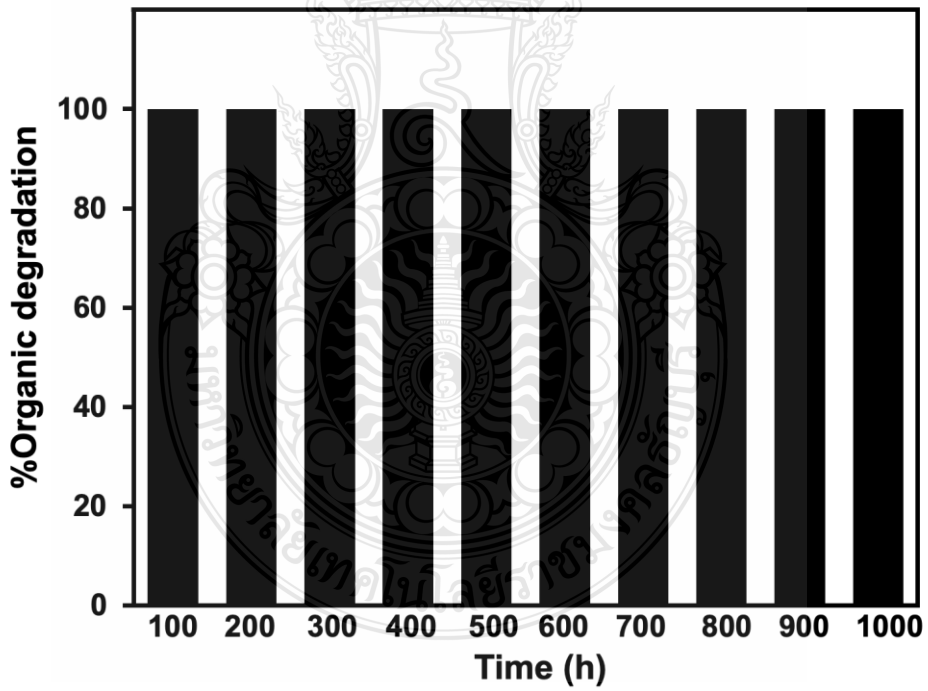
ได้ทดสอบความสามารถในการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ภายใต้การศึกษาผลของกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ โดยเตรียมขั้วไฟฟ้าทั้งหมด 7 ขั้ว ภายใต้สภาวะเดียวกัน จากการทดลองพบว่า กระบวนการเลเซอร์กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ แสดงค่าความหนาแน่นกระแส (current density) ที่สูง และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ต่ำกว่า 5 % ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการทำซ้ำที่ดี และเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการที่ไม่เลเซอร์กระจกนำไฟฟ้า FTO พบว่ามีค่าความหนาแน่นกระแส (current density) ที่ต่ำกว่า และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) มากกว่า ดังแสดงในภาพที่ 4.29 เนื่องจากพื้นผิวของ FTO ที่ผ่านการเลเซอร์จะมีลักษณะโครงสร้างที่ควบคุมได้ เช่น ร่องหรือจุดที่มีขนาดและรูปทรงเหมือนกันทั่วทั้งพื้นผิว ซึ่งจะลดความแปรปรวนที่อาจเกิดขึ้นระหว่างการเตรียมขั้วไฟฟ้า ทำให้พื้นผิวมีความสม่ำเสมอ ช่วยให้สารละลายเคลือบเกาะติดได้ในรูปแบบเดียวกันทุกครั้ง ส่งผลให้คุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าในแต่ละขั้วมีความใกล้เคียงกัน ดังนั้นการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยการเลเซอร์ FTO ก่อนนำไปตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ มีความสามารถในการทำซ้ำได้ดีกว่าการไม่เลเซอร์อย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 4.29 ผลการเตรียมซ้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยเปรียบเทียบกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) และไม่เลเซอร์ (untreated) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ

4.1.3.2.2 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า (Durability)

จากการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ โดยใช้สีย้อมส้มแดง (Orange red color) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ ในการศึกษาใช้ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ภายใต้การศึกษาผลของกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ และใช้ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงช่วงที่ตามองเห็น และเพื่อทดสอบความคงทนของขั้วไฟฟ้า ได้ทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมเป็นระยะเวลาทั้งหมด 1,000 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นสามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสามารถกำจัดได้ 100% ทั้ง 1,000 ชั่วโมง เท่ากัน ดังแสดงในภาพที่ 4.30 ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น มีประสิทธิภาพสูง รวดเร็ว และความคงทนสูง เหมาะสำหรับนำไปขยายสเกลเพื่อไปประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียต่อไป



ภาพที่ 4.30 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นด้วยกระบวนการเลเซอร์ (with laser-treatment) กระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนนำไปจุ่มเคลือบในสารละลาย WO_3 และ $BiVO_4$ ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ โดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ สำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม (Orange red color)ภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

จากผลการศึกษาในส่วนที่ 1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ทั้ง 3 เทคนิค ได้แก่ (1) เทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) (2) เทคนิค Liquid phase deposition (LPD) และ (3) เทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) พบว่าเทคนิค LPD เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงและมีการยึดเกาะที่ดีกว่าเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ สำหรับฟิล์ม WO_3 แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคดังกล่าวยากต่อการขยายเกล และไม่สามารถนำสารที่เกิดปฏิกิริยาแล้วกลับมาใช้ซ้ำได้ และถึงแม้ว่าเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติจะมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า สำหรับชั้นฟิล์มบาง WO_3 แต่เมื่อทำการตรึง $BiVO_4$ ลงบนขั้วไฟฟ้า WO_3 จะมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำได้ดี แต่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความคงทนของขั้วไฟฟ้า และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน การยึดเกาะ รวมถึงความคงทนของขั้วไฟฟ้าได้มีการใช้เทคนิค เลเซอร์ร่วมเทคนิคจุ่มเคลือบอัตโนมัติ เป็นการเลเซอร์เพิ่มพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนนำมาตรึงด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบเพื่อเพิ่มการยึดเกาะของสารบนขั้วไฟฟ้า และเพิ่มสมบัติโฟโตอิเล็กโตคะตะไลติกที่ดี เทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิค LPD และเทคนิคจุ่มเคลือบอัตโนมัติ แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดของเครื่องมือ ซึ่งยังไม่สามารถตรึงขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่มากได้ ดังนั้นจึงเลือกเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติเพื่อขยายสเกลสำหรับประยุกต์ใช้กับระบบผลิตน้ำสะอาด เนื่องจากเทคนิคนี้ได้มีการพัฒนาทั้งขั้นตอนการเตรียมสารละลายตั้งต้นให้มีความสามารถในการยึดเกาะได้ดีกับขั้วไฟฟ้า รวมถึงการศึกษาอัตราเร็วในการจุ่มลง และดึงขึ้น ซึ่งได้ประสิทธิภาพที่ดีมาก ที่สำคัญยังเป็นเทคนิคที่ง่าย ต้นทุนต่ำ สามารถขยายสเกลได้ ควบคุมความหนาของแผ่นฟิล์มได้ และสามารถทำซ้ำได้ดี ข้อมูลเปรียบเทียบจุดเด่นและข้อจำกัดการเตรียมขั้วไฟฟ้าของแต่ละเทคนิคแสดงไว้ในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบข้อดีและข้อจำกัดการเตรียมขั้วไฟฟ้าของแต่ละเทคนิค

เทคนิคเตรียมขั้วไฟฟ้า	จุดเด่น	ข้อจำกัด
(1) จุ่มเคลือบอัตโนมัติ (Automatic dip coating technique)	- มีประสิทธิภาพสูง - ต้นทุนต่ำ - สามารถขยายสเกลได้ - ควบคุมความหนาขอแผ่นฟิล์มได้ - สามารถทำซ้ำได้	ขั้วไฟฟ้าไม่ทนต่อแสงที่ความเข้มสูง

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบข้อดีและข้อจำกัดการเตรียมขั้วไฟฟ้าของแต่ละเทคนิค (ต่อ)

เทคนิคเตรียมขั้วไฟฟ้า	จุดเด่น	ข้อจำกัด
(2) Liquid Phase Deposition (LPD)	- มีประสิทธิภาพสูง - ยึดเกาะได้ดี	- ยากต่อการขยายสเกล - ไม่สามารถนำสารที่เกิดปฏิกิริยาแล้วกลับมาใช้ซ้ำได้
(3) เลเซอร์ (Laser) ร่วมเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating technique)	- มีประสิทธิภาพสูง - มีความคงทนสูง	มีข้อจำกัดของเครื่องมือ ซึ่งยังไม่สามารถตรึงขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่มากได้

4.2 ผลการศึกษาการพัฒนาและออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน (ส่วนที่ 2)

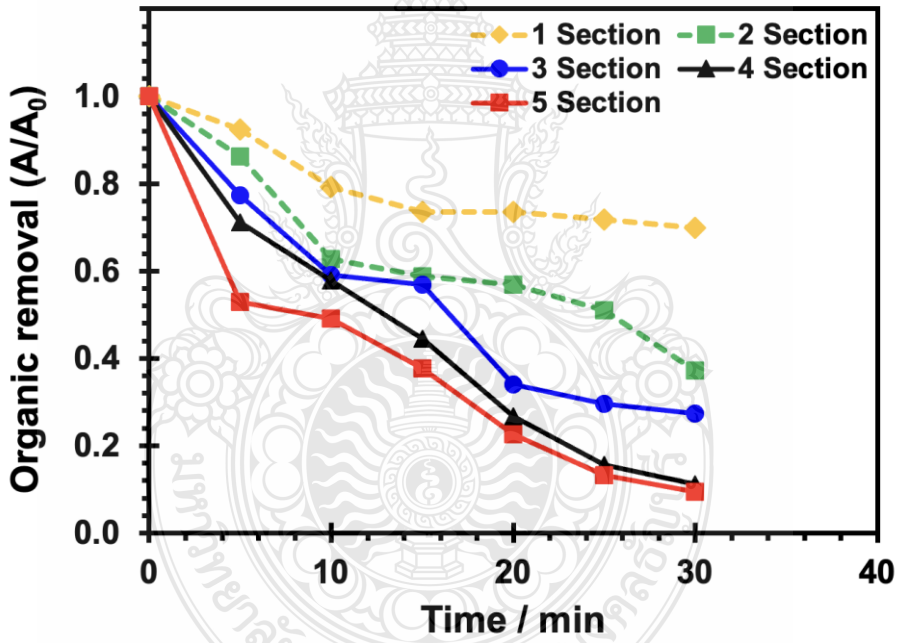
ผลการออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก สำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ไนไตร์ท และผลิตออกซิเจนไปพร้อม ๆ กัน โดยการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาและเลือกสภาวะที่ดีที่สุดจากส่วนที่ 1 คือ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) เพื่อศึกษาและออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะไลติกสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ โดยจะศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ ได้แก่ ผลของจำนวน section ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า ผลของค่า pH และอัตราการไหลของน้ำ และติดตามประสิทธิภาพของเซลล์ต้นแบบด้วยการวิเคราะห์ปริมาณไนไตร์ท และ เชื้อจุลินทรีย์ (*E. coli*) ต่อหน่วยเวลา นอกจากนี้ได้ศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ โดยติดตามอนุมูลที่เกิดขึ้นเพื่อพิสูจน์กลไกการกำจัดว่าผ่านตัวกลางสารตัวใด ได้แก่ อนุมูลไฮดรอกซิล (°OH) และ %IPCE รวมถึงนำขั้วไฟฟ้าและเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้งาน โดยมีรายละเอียด ดังนี้

4.2.1 ผลการศึกษาการใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นจากเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติกับต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

4.2.1.1 ผลการกำจัดสารอินทรีย์

4.2.1.1.1 ผลการศึกษาจำนวน section

ผลการศึกษาจำนวน section ของต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode; AE) และขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode; CE) จากการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจะเพิ่มขึ้นตามจำนวน section ที่มากขึ้น โดยที่จำนวน 5 section มีประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุด ซึ่งสามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ถึง 90% ภายในระยะเวลา 30 นาที เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวมีพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนดต่อปริมาตรน้ำสูงที่สุดคือที่ 0.10 cm^2/mL รองลงมาคือที่ 4, 3, 2 และ 1 section โดยมีพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าต่อปริมาตรน้ำที่ 0.08, 0.06, 0.04 และ 0.02 cm^2/mL ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.31(A) แต่อย่างไรก็ตามถ้าหากเพิ่มจำนวนมากกว่า 5 section จะทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน รวมถึงค่าใช้จ่ายที่มากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกจำนวน 5 section เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

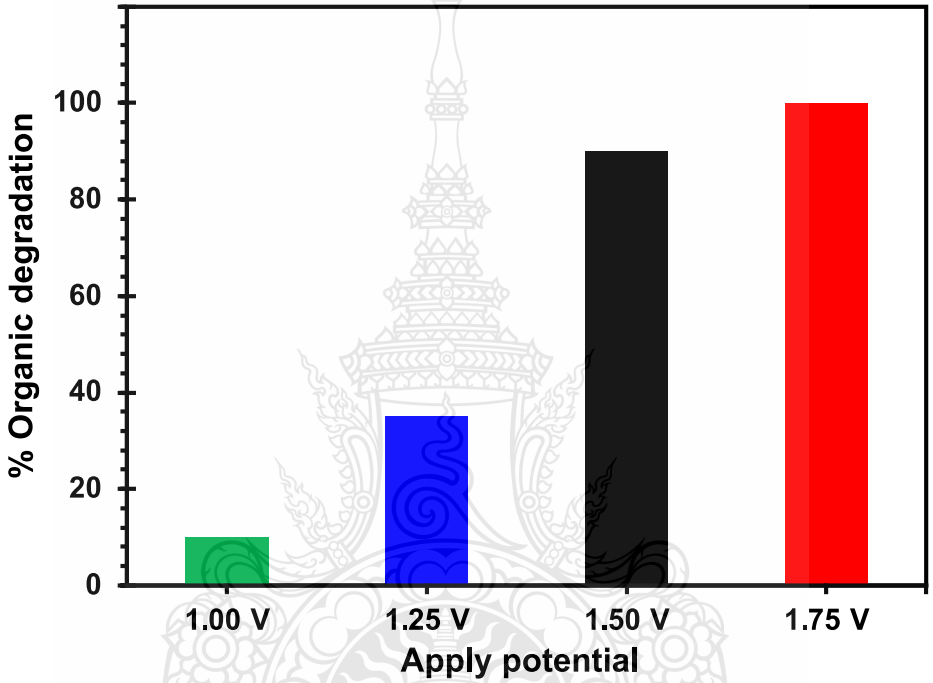


ภาพที่ 4.31 การลดลงสัมพัทธ์สารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้ระบบ PEC ให้ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V ภายใต้การศึกษาผลของจำนวน section ที่ 1, 2, 3, 4 และ 5

4.2.1.1.2 ผลการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้า

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ได้ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.00, 1.25, 1.50 และ 1.75 V จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากขึ้นประสิทธิภาพการกำจัดจะสูงขึ้น เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าจะไปเร่งการไหลของอิเล็กตรอน (e^-) จากขั้วไฟฟ้า

แอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ดีขึ้น ทำให้เกิดโฮล (h^+) จำนวนมากที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าที่มากเกินไป จะไปส่งผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานลดลง ดังนั้นเพื่อลดการใช้พลังงานและช่วยยืดระยะเวลาของขั้วไฟฟ้าให้นานขึ้น จึงเลือกค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.75 V เนื่องจากมีประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ในระยะเวลา 30 นาที ในขณะที่ 1.00, 1.25 และ1.50 V กำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 10, 35 และ90% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.32

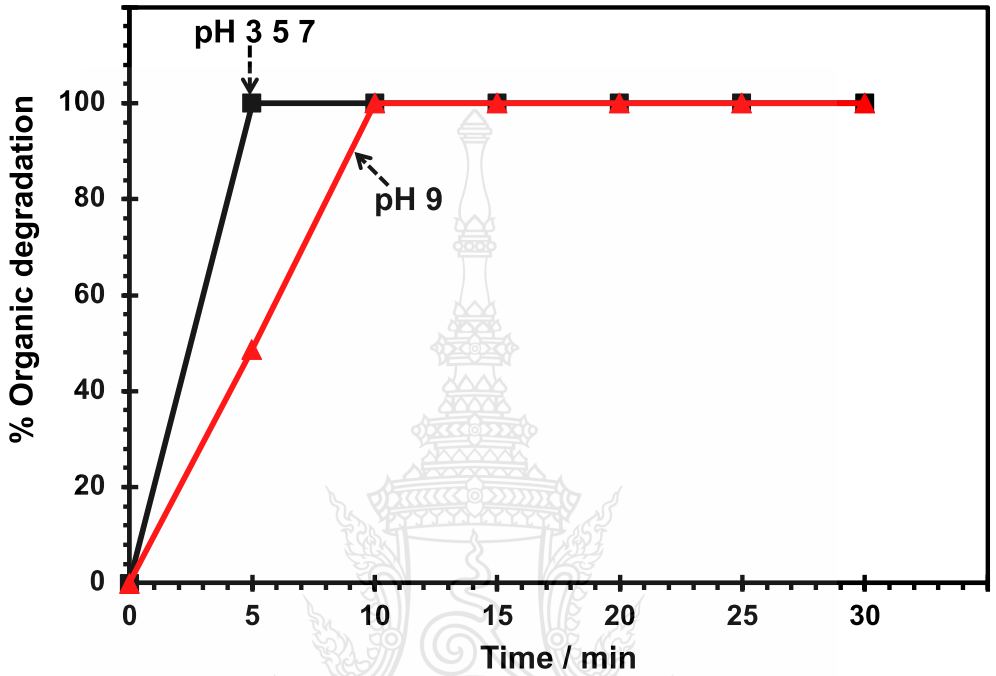


ภาพที่ 4.32 เปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้ระบบ PEC จำนวน 5 section ภายใต้การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่ 1.00, 1.25, 1.50 และ 1.75 V

4.2.1.1.3 ผลการศึกษาผลของค่า pH

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็เป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยได้ศึกษาผลของค่า pH 3, 5, 7 และ 9 โดย pH 3 และ 5 ปรับค่า pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และ pH 7 เป็นค่า pH เริ่มต้น ส่วนpH 9 ปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ภายใต้การใช้ระบบ PEC จำนวน 5 section และให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.75 V ผลการศึกษาพบว่า pH 3,5 และ 7 มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม โดยสามารถกำจัดได้ 100% ภายใน 5 นาที เท่ากัน และ pH 9 สามารถกำจัดได้ 100% ภายใน 10 นาที ดังแสดงในภาพที่ 4.33 จากผลการศึกษาสามารถยืนยันผลของสารละลายอิเล็ก

โตรไลต์มีความสำคัญต่อกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตาม เพื่อป้องกันไม่ให้ระบบทำลายสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม จึงเลือกค่า pH 7 (ค่าเริ่มต้น) เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม



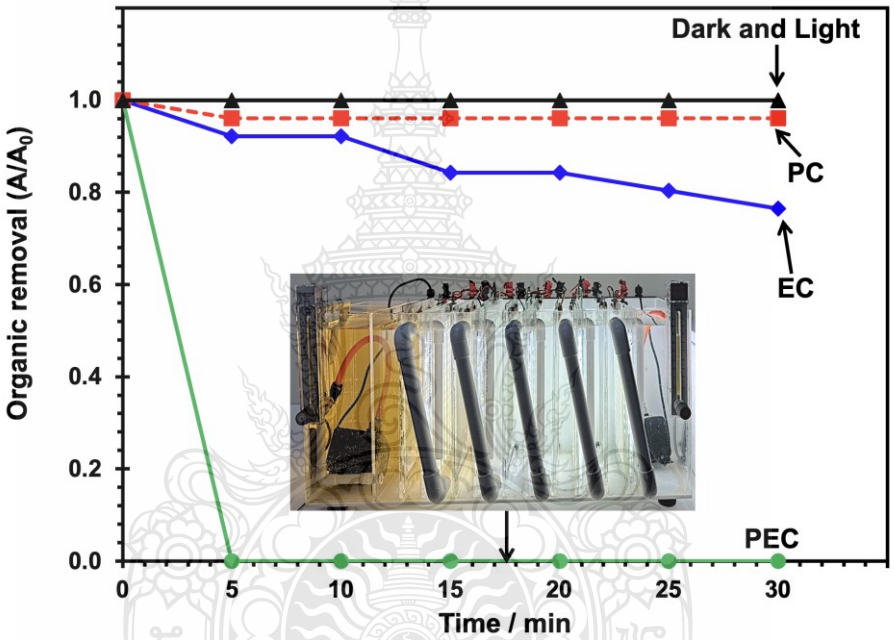
ภาพที่ 4.33 เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color ในสารละลายที่สภาวะที่เป็นกรด (pH = 3 และ 5), กลาง (pH=7) และ เบส (pH=9) โดยใช้ระบบ PEC จำนวน 5 section และให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 1.75 V ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น

4.2.1.2 ผลการศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

ในการศึกษากลไกการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ และระบบ PEC ที่พัฒนาขึ้น โดยได้ทำการศึกษากลไกการกำจัดสีย้อม Orange red color ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 483 nm ทั้งหมด 5 กลไก ได้แก่ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และ สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark) จากผลการทดลองพบว่า กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วย PEC มีประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมที่ดีที่สุด เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด ซึ่งสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าสารละลายสีส้มเปลี่ยนเป็นสีใส ดังแสดงในรูปแทรก 4.34 รองลงมาคือ EC เป็นกระบวนการให้ศักย์ไฟฟ้าใน

กระบวนการเหนี่ยวนำ e^- จากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด รองลงมาคือ PC เป็นกระบวนการให้แสงในการกระตุ้น e^- จากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ของสารกึ่งตัวนำ แต่เนื่องจากไม่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำ จึงทำให้ e^- กลับลงมาที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่า Recombination effect และสุดท้าย Dark, light เป็นกระบวนการที่นำสารละลายไปเก็บไว้ในที่มืด และที่มีแสงธรรมชาติ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.34

ดังนั้นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสีย้อม Orange red color จำเป็นต้องเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสง จึงจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมได้ดีที่สุด ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

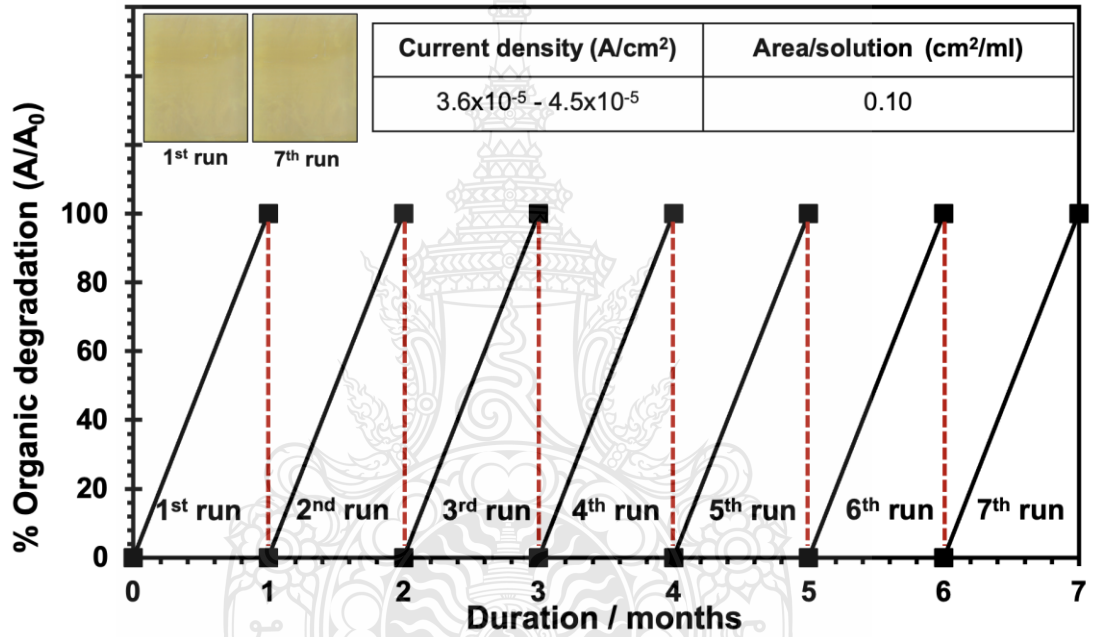


ภาพที่ 4.34 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color ในระยะเวลา 30 นาที ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วย แสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และสภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark)

4.2.1.3 ศึกษาความคงทน (Durability) ของขั้วไฟฟ้า

ภาพที่ 4.35 แสดงผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) จากการศึกษาการใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม พบว่าใน

การศึกษา และติดตามประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์เป็นเวลา 7 เดือน โดยทำการทดลองวันละ 8 ชั่วโมง ภายใต้การทดลองเดียวกัน ผลลัพธ์แสดงให้เห็นถึงความเสถียรและความคงทนที่ดีของขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะให้แสงและศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ทั้ง 7 เดือนที่ทำการศึกษา และขั้วไฟฟ้าไม่เกิดการหลุดลอกเมื่อผ่านการทดลองไปทั้งหมด 7 เดือน ดังแสดงให้เห็นในภาพแทรกที่ 4. 35 และค่าความหนาแน่นของกระแส (Current density) ยังอยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้คือที่ $3.6x10^{-5}$ - $4.5x10^{-5}$ A/cm^2 ซึ่งเป็นช่วงที่ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมดีที่สุด ดังนั้นขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นเหมาะสมเป็นอย่างมากในการนำไปพัฒนาต่อยอดเพื่อใช้ในระบบอุตสาหกรรมต่อไป

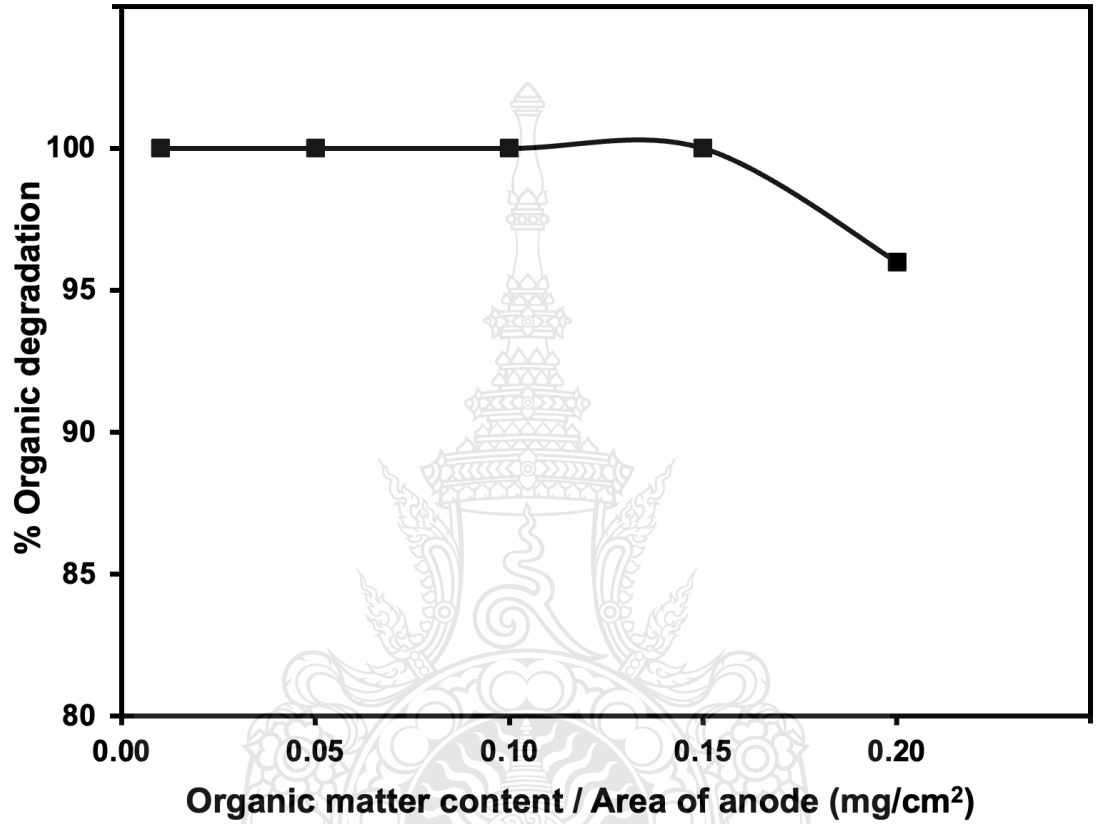


ภาพที่ 4.35 ผลการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ภายใต้กลไกโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color

4.2.1.4 ศึกษาผลของปริมาณสารอินทรีย์ต่อพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าแอโนดในเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

ภาพที่ 4.36 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารอินทรีย์ต่อพื้นที่ของขั้วแอโนด (mg/cm²) กับประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ (% Organic degradation) โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ซึ่งพัฒนาขึ้นสำหรับกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (photoelectrocatalytic) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color ในสารละลาย พบว่าเมื่อปริมาณสารอินทรีย์อยู่ในช่วง 0.01 - 0.15 mg/cm² สามารถกำจัดได้ 100% แสดงถึงความสามารถของ

ระบบในการจัดการกับปริมาณสารอินทรีย์ได้ดีในช่วงนี้ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นเกินกว่า 0.15 mg/cm² ประสิทธิภาพการกำจัดเริ่มลดลงอย่างชัดเจน บ่งบอกถึงขีดจำกัดของพื้นที่ผิวแอโนด ถ้าหากต้องการกำจัดสารอินทรีย์ได้ 100% ที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.15 mg/cm² ต้องเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เพื่อให้สามารถรองรับปริมาณสารอินทรีย์ที่ความเข้มข้นสูง



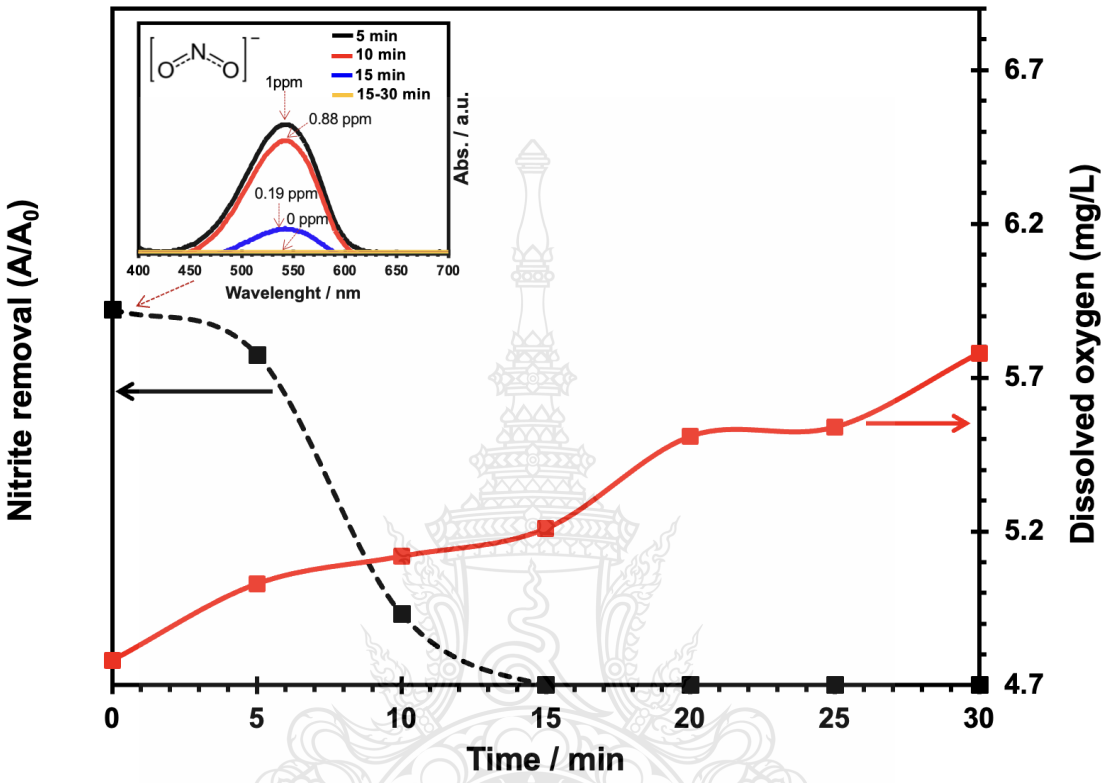
ภาพที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารอินทรีย์ต่อพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าแอโนดกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้น ภายใต้กลไกโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

4.2.2 ผลการประยุกต์ระบบ PEC กับการกำจัดไนไตรท์ เชื้อจุลินทรีย์ และผลิตออกซิเจนไปพร้อมๆกัน

4.2.2.1 ผลการกำจัดไนไตร์ท (NO_2^-) และผลิตออกซิเจน (O_2)

เมื่อนำสภาวะที่เหมาะสมของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกมาทดสอบการกำจัดไนไตร์ท (NO^-_2) พบว่า สามารถกำจัดไนไตร์ทที่ความเข้มข้น 1 ppm ได้ 100% ภายในระยะเวลา 15 นาที แต่อย่างไรก็ตามข้อกำหนดไนไตร์ทในตู้เลี้ยงปลาต้องไม่เกิน 0.3 ppm นั้นแสดงให้เห็นว่าที่เวลา

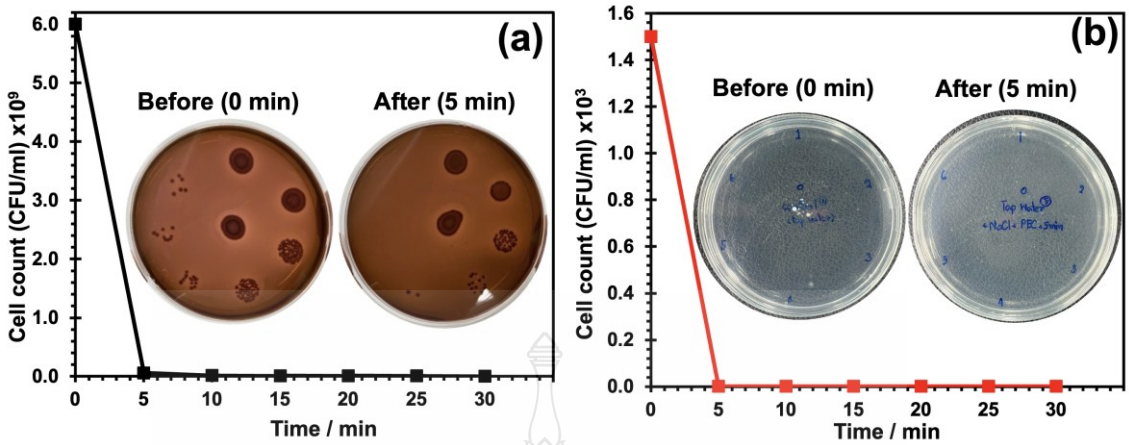
10 นาที ก็สามารถกำจัดไนไตร์ทให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานได้แล้ว นอกจากนี้ระหว่างการกำจัดไนไตร์ทก็ยังสามารถเพิ่มปริมาณออกซิเจน (O_2) ในระบบได้ในเวลาเดียวกัน ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำได้ จาก 4.78 เป็น 5.78 mg/L ดังแสดงในภาพที่ 4.37



ภาพที่ 4.37 การกำจัดไนไตร์ทและผลิตออกซิเจนในเวลาเดียวกันภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

4.2.2.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดเชื้อจุลินทรีย์

การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก แบ่งออกเป็น 2 การทดลองคือ (1) การกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ *E.coli* และ (2) การกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ Total coliform จากผลการทดลองพบว่า เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกมีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งสามารถกำจัด *E.coli* และ Total coliform ได้ถึง 99.99% ภายในระยะเวลา 5 นาที เท่ากัน ดังแสดงในภาพที่ 4.38 (a-b) จากผลการทดลองสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าและเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่พัฒนาขึ้นมามีประสิทธิภาพสูงและรวดเร็วในการกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ ไนไตร์ท และสามารถเพิ่มปริมาณออกซิเจนได้ในเวลาเดียวกัน



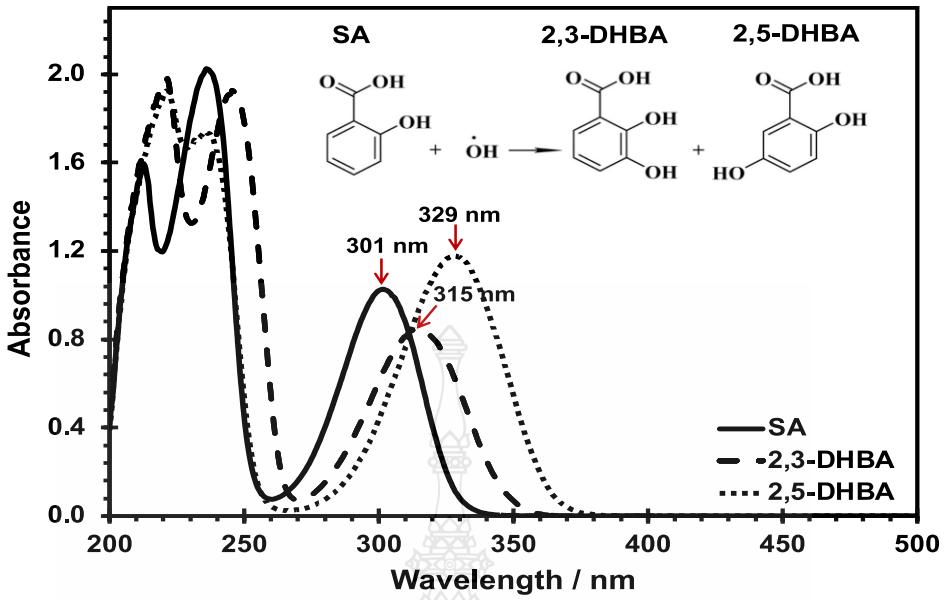
ภาพที่ 4.38 ประสิทธิภาพการกำจัด (a) *E.coli* (B) Total coliform ภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

4.2.3 ผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

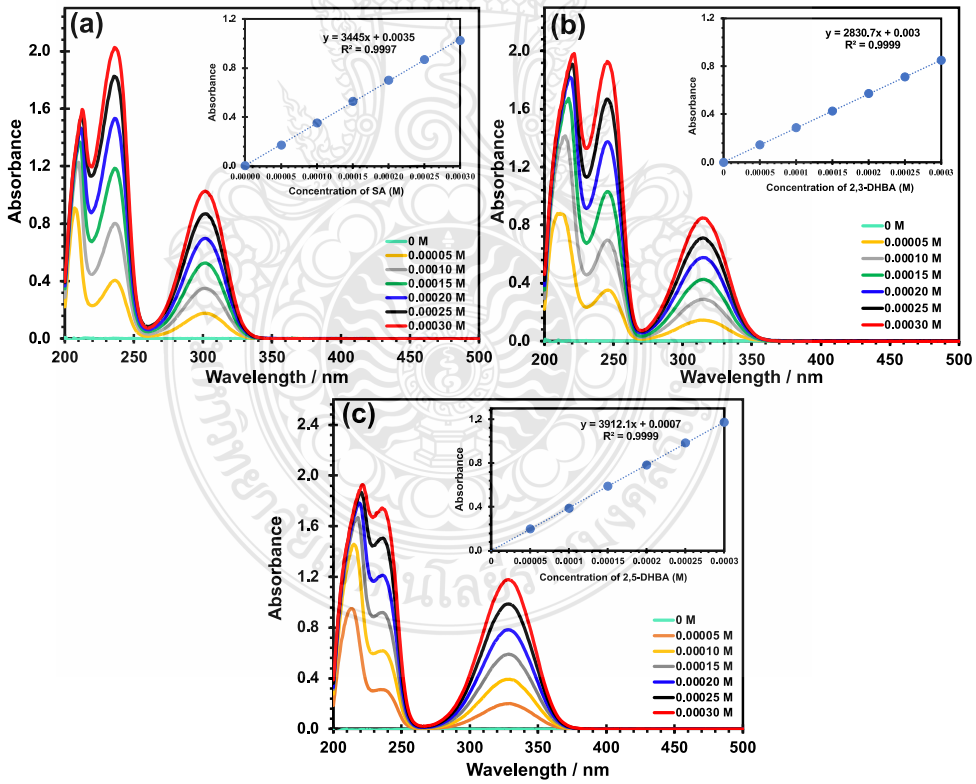
4.2.3.1 ผลการศึกษาการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals; °OH)

4.2.3.1.1 การศึกษาการติดตามปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals; °OH)

จากการศึกษาการหาปริมาณ hydroxyl radicals (°OH) ด้วยวิธีทางอ้อมคือ การใช้สารละลาย salicylic acid (SA) เกิดปฏิกิริยากับ hydroxyl radicals แล้วเกิดผลิตภัณฑ์ใหม่ขึ้น คือ 2,3-dihydroxybenzoic acid (2,3-DHBA) และ 2,5-dihydroxybenzoic Acid (2,5-DHBA) โดยพีคของ salicylic acid เกิดที่ตำแหน่ง 301 nm ส่วน 2,3-DHBA เกิดที่ตำแหน่ง 315 nm และ 2,5-DHBA เกิดที่ตำแหน่ง 329 nm ดังแสดงในภาพที่ 4.39 ซึ่งจะได้ปริมาณ hydroxyl radicals ที่เกิดขึ้น ก็ต่อเมื่อ salicylic acid ลดลงและเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ในแต่ละช่วงเวลา โดยเราได้ทำกราฟมาตรฐานเริ่มต้นของ salicylic acid เพื่อสามารถคำนวณความเข้มข้นของ salicylic acid ที่ลดลงหลังจากการเกิดปฏิกิริยา อยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น 0 - 0.00030 M ดังแสดงในภาพที่ 4.40(a) และได้กราฟความเป็นเส้นตรง คือ y=3445x + 0.0035 และ R^2 = 0.9997 และนอกจากนี้เราได้ทำกราฟมาตรฐานเริ่มต้นของ 2,3-DHBA และ 2,5-DHBA เพื่อคำนวณความเข้มข้นและตำแหน่งของสารดังกล่าวที่เกิดขึ้น โดยใช้ความเข้มข้นเดียวกับ Salicylic acid ได้กราฟความเป็นเส้นตรง คือ y=2830.7x + 0.003 และ R^2 = 0.9999 ดังแสดงในภาพที่ 4.40(b) และได้กราฟความเป็นเส้นตรง คือ y=3912.1x + 0.0007 และ R^2 = 0.9999 ดังแสดงในภาพที่ 4.40(c) ตามลำดับ



ภาพที่ 4.39 Absorbance spectra ของสารละลาย ของ SA, 2,3-DHBA และ 2,5-DHBA

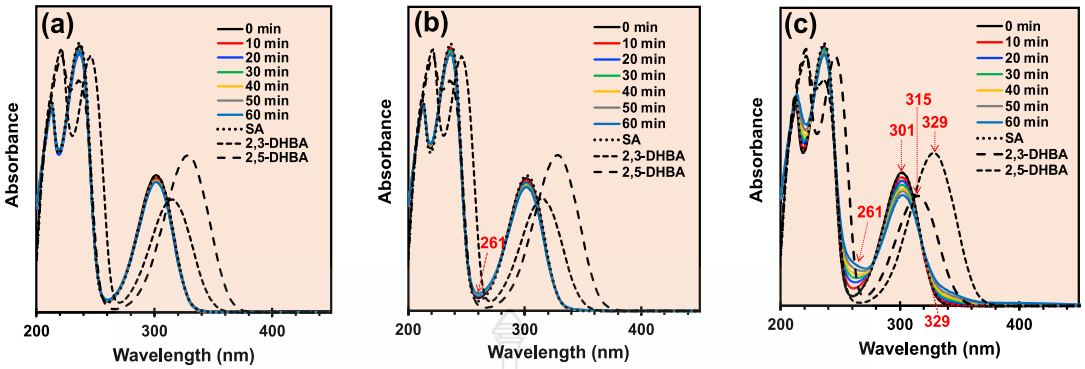


ภาพที่ 4.40 กราฟมาตรฐานของ Salicylic acid; SA (a) 2,3-Dihidroxybenzoic acid; 2,3-DHBA (b) และ 2,5-Dihidroxybenzoic acid; 2,3-DHBA (c)

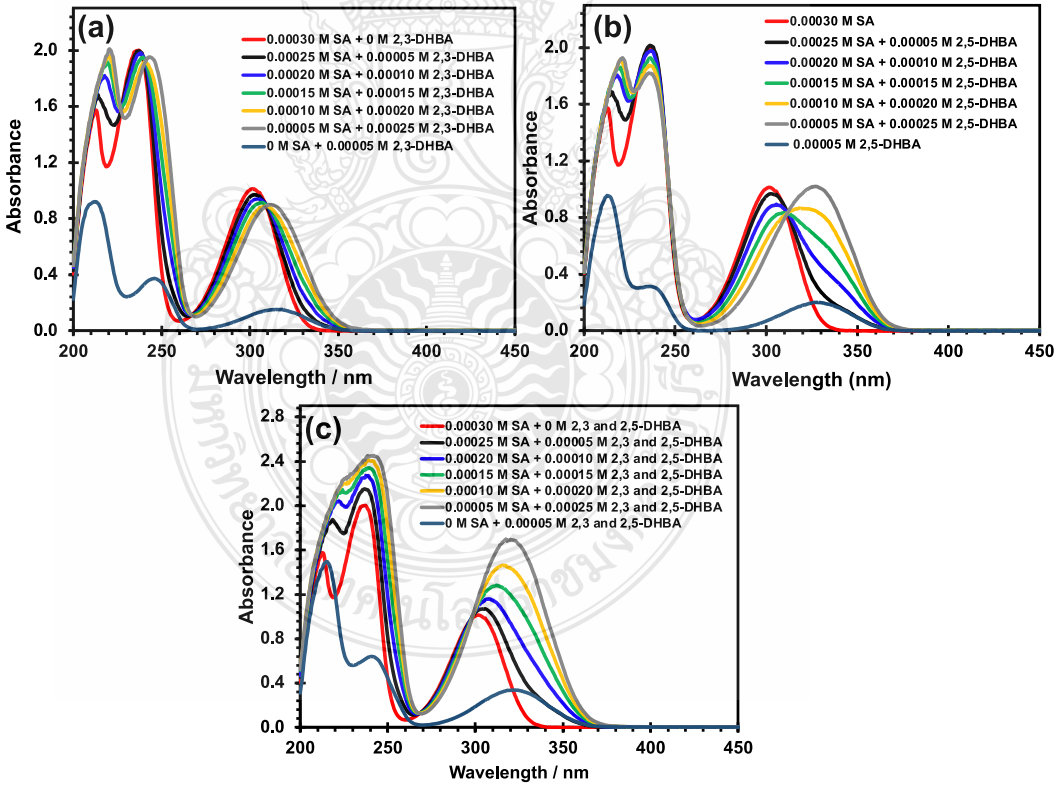
4.2.3.1.2 ผลการศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals; °OH)

เราได้ยืนยันการก่อตัวของอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals; °OH) จากการออกซิไดซ์น้ำบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า $WO_3/BiVO_4$ โดยการใช้สารละลาย SA เกิดปฏิกิริยากับ °OH แล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่คือ 2,3-DHBA และ2,5-DHBA) โดยได้ศึกษาภายใต้กลไกเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC) และเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC) ดังแสดงในภาพที่ 4.40 โดยในการทดลองใช้ความเข้มข้นของ SA ที่ 0.0003 M ในสารละลายกรดซัลฟิวริก และ0.5 M NaCl ให้ศักย์ไฟฟ้าในระบบ 1.5 V โดยใช้ FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นจากการเตรียมด้วยเครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และแผ่นสแตนเลสสตีลเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ใช้ระยะเวลาในการทดลอง 1 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า ภายใต้กระบวนการ PC และ EC เกิดการลดลงของ SA เพียงเล็กน้อยที่ตำแหน่งพีค 301 nm แต่ไม่พบพีคของ 2,3-DHBA และ 2,5-DHBA ที่เกิดขึ้นใหม่ ดังแสดงในภาพที่ 4.41(a) และ 4.41(b) ตามลำดับ ในทางตรงกันข้ามภายใต้กระบวนการ PEC พบการลดลงของ SA ที่ตำแหน่ง 301 nm อย่างชัดเจนในทุก ๆ 10 นาทีของการตรวจวัด ซึ่งจากการทดลองข้างต้นเมื่อเปรียบเทียบที่ตำแหน่งเฉพาะของความยาวคลื่นนั้น ๆ พบว่า ที่ตำแหน่ง 301 nm ของ salicylic acid กระบวนการ PEC เห็นการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงอย่างชัดเจนเมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง จาก 1.027 เหลือ 0.853 ดังแสดงในภาพที่ 4.41(c) อย่างไรก็ตามยังไม่เห็นพีคที่ชัดเจนของการเกิดผลิตภัณฑ์ใหม่ แต่สังเกตเห็นช่วงตำแหน่งพีคที่เริ่มมีการการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 329 นาโนเมตร ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นตำแหน่งพีคของ 2,5-DHBA ดังนั้นการก่อตัวของผลิตภัณฑ์ใหม่จึงได้รับการยืนยันโดยทดลองการผสมสารละลายระหว่าง (SA +2,3-DHBA), (SA +2,5-DHBA) และ (SA + 2,3-DHBA + 2,5-DHBA) ที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน โดยใช้กระบวนการ PEC ดังที่แสดงในภาพที่ 4.41 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ SA ลดลง และในทางตรงกันข้ามให้ความเข้มข้นของ 2,3-DHBA และ 2,5-DHBA สูงขึ้น จะส่งให้พีคมีแนวโน้มในการดูดกลืนแสงมากขึ้น ซึ่งดูดกลืนในช่วง 301-340 nm ครอบคลุมการเกิดพีคของ 2,3-DHBA และ 2,5-DHBA ที่ตำแหน่ง 315 และ 329 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังที่แสดงในภาพที่ 4.42(a-c) นั้นแสดงให้เห็นว่าพีคในตำแหน่ง 329 นาโนเมตร ในภาพที่ 4.42(c) สามารถยืนยันได้ว่าเป็นพีคของ 2,5-DHBA

ดังนั้น จากผลการติดตามการเกิด hydroxyl radicals ด้วยวิธีการติดตามการลดลงของ Salicylic acid และการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์ใหม่ ให้ผลอย่างชัดเจนว่ากลไก PEC ที่ให้ทั้งศักย์ไฟฟ้าและแสงแก่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ สามารถเกิด hydroxyl radicals ได้เป็นอย่างดี ซึ่งการเกิด hydroxyl radicals มาก ส่งผลโดยตรงต่อการนำไปประยุกต์ใช้กับการกำจัดน้ำเสียต่อไป



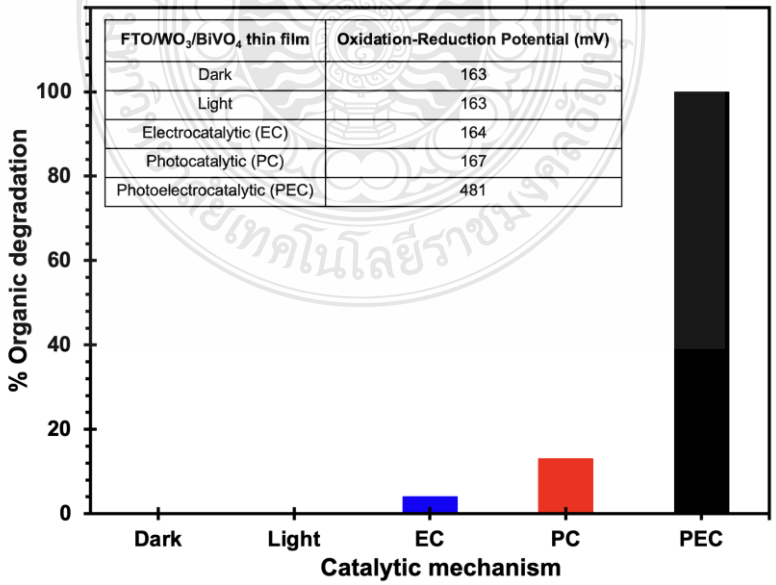
ภาพที่ 4.41 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (°OH) ด้วยวิธีทางอ้อม โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นจากเทคนิคการจุ่มเคลือบอัตโนมัติ (a) ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), (b) เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC) และ(c) เร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC)



ภาพที่ 4.42 การดูดกลืนแสงของสารละลายผสมที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ระหว่างสารละลาย SA ผสมกับ 2,3-DHBA (a) สารละลาย SA ผสมกับ 2,3-DHBA (b) และสารละลาย SA ผสมกับ 2,5-DHBA (c) โดยทำการศึกษาภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

4.2.3.2 ผลการศึกษาความสัมพันธ์ของกลไกกำจัดสารอินทรีย์และ ค่า Oxidation reduction potential (ORP)

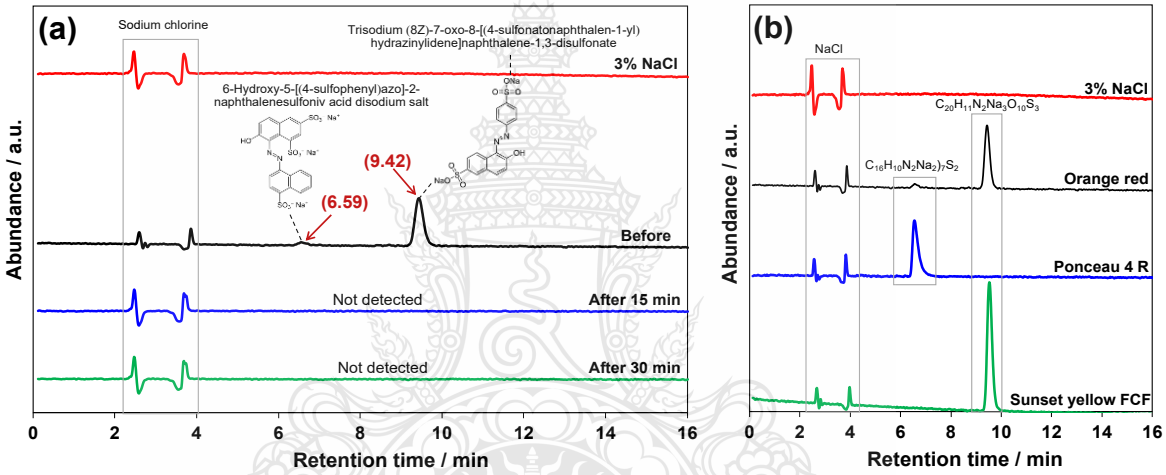
จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมโดยใช้ขั้วไฟฟ้า $WO_3/BiVO_4$ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalytic; PEC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalytic; PC), ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalytic; EC), สภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การเร่งด้วยแสง (Light) และสภาวะที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าภายใต้การไม่ให้แสง (Dark) พบว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วย PEC มีประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมที่ดีที่สุด เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 4.43 ซึ่งผลลัพธ์ดังกล่าวสอดคล้องกับค่า ORP ที่มากที่สุด ดังแสดงในภาพแทรกที่ 4.43 รองลงมาคือ EC เป็นกระบวนการให้ศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการเหนี่ยวนำ e^- จากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด รองลงมาคือ PC เป็นกระบวนการให้แสงในการกระตุ้น e^- จากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) ของสารกึ่งตัวนำ แต่เนื่องจากไม่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำ จึงทำให้ e^- กลับลงมาที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่า Recombination effect และสุดท้าย Dark, light เป็นกระบวนการที่นำสารละลายไปเก็บไว้ในที่มืด และที่มีแสงธรรมชาติ ตามลำดับ ซึ่งผลลัพธ์ดังกล่าวจะสอดคล้องกับค่า ORP คือ ยิ่งค่าเลข ORP สูง จะมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้รวดเร็ว ดังนั้นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมจำเป็นต้องเป็นกระบวนการที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสง จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากที่สุด ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก



ภาพที่ 4.43 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์และค่า ORP

4.2.3.3 ผลการศึกษาวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค HPLC

จากผลการวิเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยเทคนิค HPLC และใช้ Photodiode Array เป็น Detector (PDA-996) โดยใช้เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกพบว่า สามารถกำจัดสีผสมย้อม Orange red color ที่มีส่วนประผสมของ Ponceau 4R และ Sunset yellow FCF ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผลลัพธ์ชี้ให้เห็นว่าสารอินทรีย์ถูกกำจัดออกได้ทั้งหมดภายในระยะเวลา 15 นาที ซึ่งสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าหลังจากกระบวนการกำจัด 15 และ 30 นาที ไม่พบพีคของสารอินทรีย์ดังกล่าวเกิดขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.44(a) และนอกจากเราได้ทำการวิเคราะห์หาตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นของผสมอาหาร Orange red color ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าสารดังกล่าวมีส่วนผสมของ Ponceau 4R และ Sunset yellow FCF และพบที่ตำแหน่งพีค 6.59 และ 9.42 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.44(b)

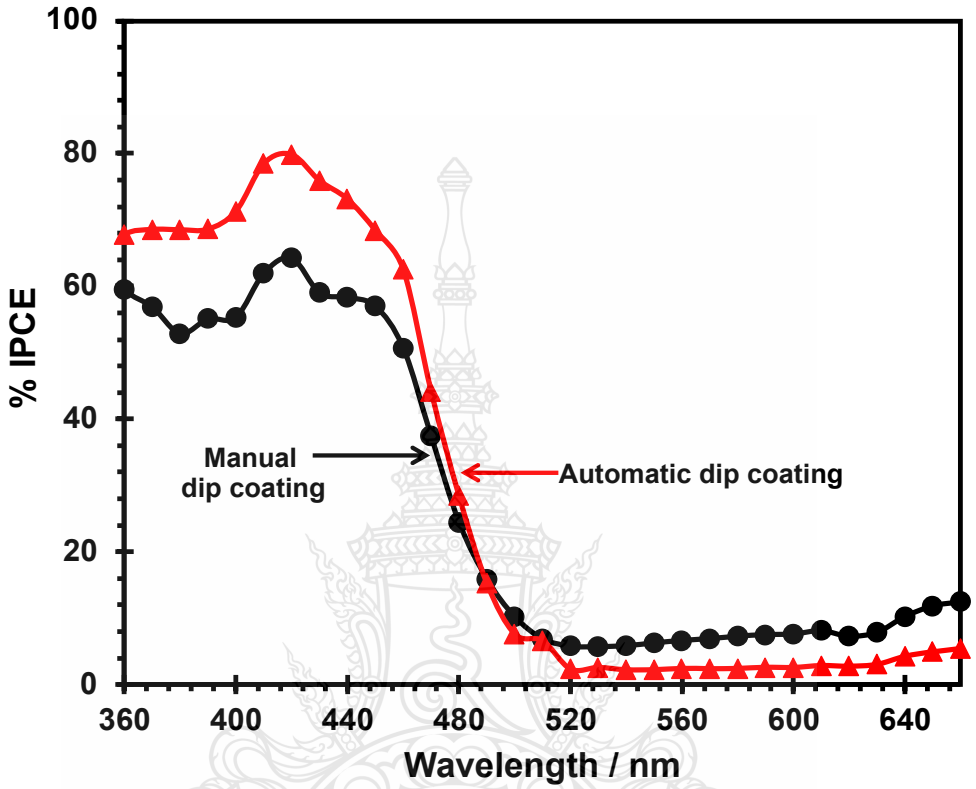


ภาพที่ 4.44 (a) ผลทดสอบเปรียบเทียบ HPLC Profile (b) ผลการวิเคราะห์สารอินทรีย์สีย้อม Orange red color ด้วยเทคนิค HPLC

4.2.3.4 ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานกระแสไฟฟ้า (Incident Photon to Current Conversion Efficiency; IPCE)

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานกระแสไฟฟ้า (Incident Photon to Current Conversion Efficiency; IPCE) ได้ศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้า 2 เทคนิค คือ เทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) และเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบใช้มือ (Manual dip coating) ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.45 จะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ มีค่า %IPCE ที่มากกว่าการจุ่มเคลือบแบบใช้มือ เนื่องจากการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ มีความสามารถในการควบคุมกระบวนการเคลือบฟิล์มได้อย่างแม่นยำ รวมถึงมีอัตราเร็วในการดึงขึ้นที่เหมาะสมและสม่ำเสมอช่วยให้

เกิดความสมดุลที่เหมาะสมในการยึดเกาะระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อคุณสมบัติของวัสดุและประสิทธิภาพทางแสงในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก



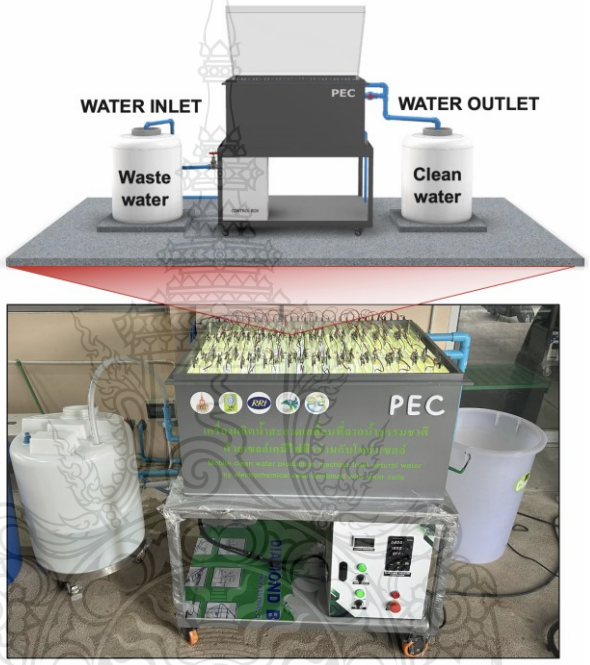
ภาพที่ 4.45 เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการเปลี่ยนโฟตอนที่ตกกระทบเป็นกระแสไฟฟ้า (%IPCE) โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นที่เตรียมด้วย เทคนิคการจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating) และเทคนิคการจุ่มเคลือบแบบใช้มือ (Manual dip coating)

4.3 ผลการศึกษาการพัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์ อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ (ส่วนที่ 3)

4.3.1 ผลการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง

ภาพที่ 4.46 ผลการออกแบบต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง สำหรับบำบัดน้ำเสีย โดยการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาและเลือกจากส่วนที่ 1 คือ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยใช้เครื่องจุ่มเคลือบแบบอัตโนมัติ (Automatic dip coating machine) และใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่พัฒนามาจาก

ส่วนที่ 2 จากนั้นทำการขยายขนาดสเกลสำหรับการใช้งานจริง โดยได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ ได้แก่ ผลของค่าศักย์ไฟฟ้า ความเข้มของแสง อัตราการไหลของน้ำ และความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ รวมถึงติดตามประสิทธิภาพของเซลล์ต้นแบบด้วยการวิเคราะห์ปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ ได้แก่ *E.coli และ* Total coliforms ต่อหน่วยเวลา นอกจากนี้ยังทำการศึกษา ศึกษาปริมาณสารอินทรีย์รวมทั้งหมดด้วยการวิเคราะห์ค่า ซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) โดยมีรายละเอียด ดังนี้

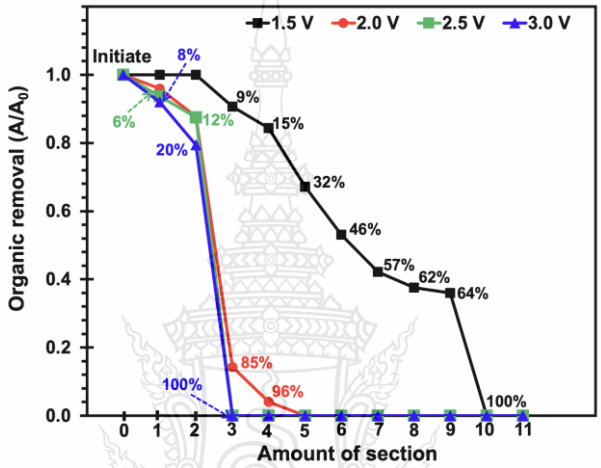


ภาพที่ 4.46 ต้นแบบเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง

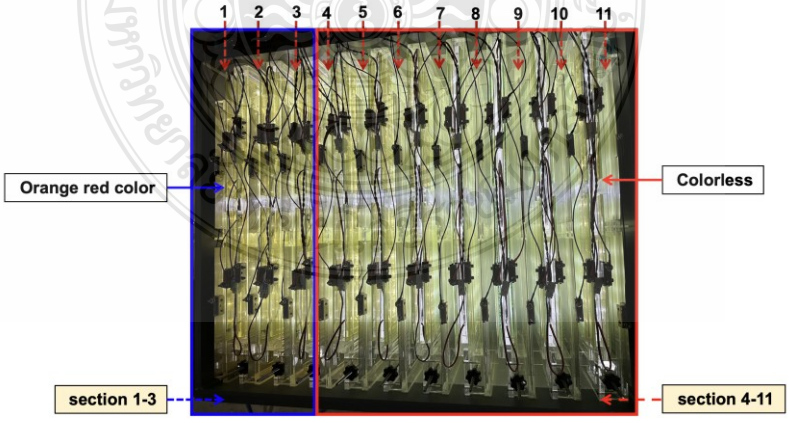
4.3.1.1 ผลการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้า

ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode; AE) และขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode; CE) โดยได้ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 V จากผลการทดลองในภาพที่ 4.47 จะเห็นได้ว่าทุกช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าจะสามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% โดยที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 1.5 V และ 2.0 V สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 100% ที่ section 10 และ 5 ตามลำดับ ส่วนที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 2.5 V และ 3.0 V สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 100% ที่ section 3 เท่ากัน แต่อย่างไรก็ตามที่ section 2 อัตราการกำจัดที่ศักย์ไฟฟ้า 3.0 V มีประสิทธิภาพสูงกว่าที่ 2.5 V นั้นเพราะเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมากขึ้นประสิทธิภาพการกำจัดจะเกิดได้เร็วขึ้น

เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าจะไปเร่งการไหลของอิเล็กตรอน (e^-) จากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ดีขึ้น ทำให้เกิดโฮล (h^+) จำนวนมากที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เร็วขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าที่มากเกินไป จะไปส่งผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานลดลง ดังนั้นเพื่อลดการใช้พลังงานและช่วยยืดระยะเวลาของขั้วไฟฟ้าให้นานขึ้น จึงเลือกค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 2.5 V เนื่องจากมีประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ได้เทียบเท่ากับ 3.0 V ซึ่งจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนหลังจากผ่าน section 3 ว่าสีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสารละลายใสดังแสดงในภาพที่ 4.48



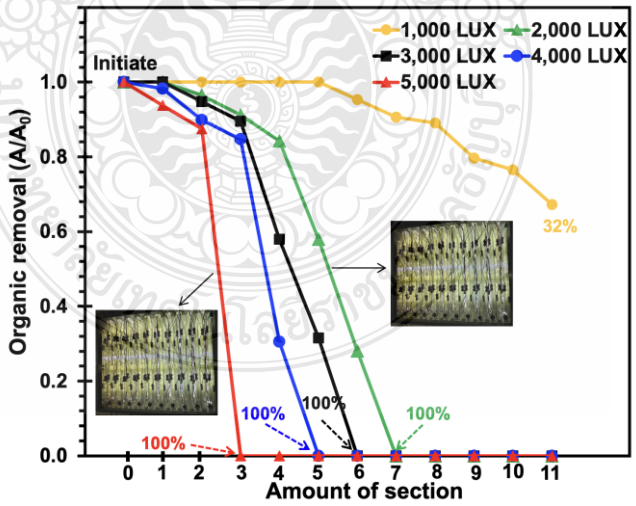
ภาพที่ 4.47 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง ภายใต้การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าช่วง 1.50, 2.00, 2.50 และ 3.00 V



ภาพที่ 4.48 ผลการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color หลังผ่านแต่ละ section ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริงภายใต้การให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 2.50 V

4.3.1.2 ผลการศึกษาความเข้มของแสง

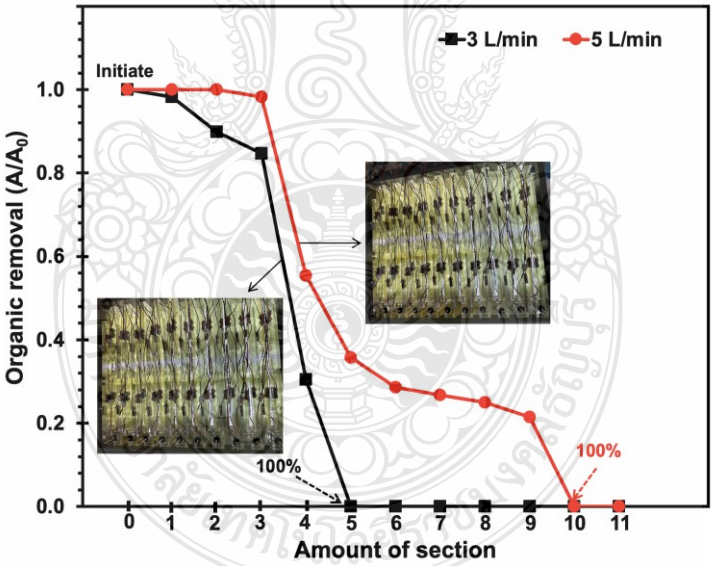
จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ค่าความเข้มของแสงก็เป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยได้ศึกษาค่าความเข้มของแสงที่ 1,000, 2,000, 3,000, 4,000, และ5,000 LUX จากผลการทดลองในภาพที่ 4.49 จะเห็นได้ว่ายิ่งเพิ่มความเข้มของแสงมากขึ้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี เนื่องจากแสงจะทำหน้าที่ไปกระตุ้นสารกึ่งตัวนำที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งแสงที่มีพลังงานมากพอจึงจะสามารถกระตุ้นการแยกกันของอิเล็กตรอน (e^-) กับ ช่องว่าง (hole; h^+) ที่ชั้นการนำ (Conduction band, CB) และชั้นวาเลนซ์ (Valence band, VB) ได้ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าที่ความเข้มของแสง 1,000 LUX สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้พียง 32% ในขณะที่ความเข้มแสงตั้งแต่ 2,000 LUX ขึ้นไปสามารถกำจัดได้ 100% เนื่องจากที่ความเข้มแสงที่สูงจะมีพลังงานมากพอในการกระตุ้นการแยกกันของ e^- กับ h^+ แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มแสงที่มากเกินไปจะไปส่งผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานลดลง ดังนั้นเพื่อลดการใช้พลังงานและช่วยยืดระยะเวลาของขั้วไฟฟ้าให้นานขึ้น จึงเลือกค่าความเข้มของแสงที่ 4,000 LUX เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวสามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ที่ section 5 โดยในสภาวะนี้ใช้อัตราการไหลของสารละลายที่ 3 L/min หรือ 180 L/h เป้าหมายของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก คือ ต้องมีความสามารถในการผลิตน้ำได้ 300 L/h เพราะฉะนั้นจึงเลือกค่าความเข้มที่เหมาะสมคือ 4,000 LUX ภายใต้สมมุติฐาน 3 L/min กำจัดสารอินทรีย์ได้ 100% ที่ section 5 เพราะฉะนั้นถ้าต้องการผลิตน้ำ 300 L/h จะต้องใช้อัตราการไหล 5 L/min ภายใต้ความเข้มแสง 4,000 LUX เพื่อให้สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 100% ที่ section สุดท้าย



ภาพที่ 4.49 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริง ภายใต้การศึกษาความเข้มของแสงที่ 1,000, 2,000, 3,000, 4,000, และ5,000 LUX

4.3.1.3 ผลการศึกษาอัตราการไหลของสารละลาย

เพื่อให้บรรลุเป้าหมายในการผลิตน้ำสะอาด อัตราการไหลของสารละลายก็เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการบำบัดน้ำเสียเนื่องจาก ถ้าหากใช้อัตราการไหลที่ต่ำเกินไปจะส่งผลทำให้ผลิตน้ำสะอาดได้น้อย แต่ถ้าหากใช้อัตราการไหลที่สูงเกินไปจะส่งผลทำให้สารละลายจะไหลผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเร็วจึงมีระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาบริเวณผิวหน้าขั้วน้อย ดังนั้นเพื่อให้บรรลุเป้าหมายในการผลิตน้ำสะอาด คือ 300 L/h จึงได้ศึกษาอัตราการไหลที่ 3 และ 5 L/min เนื่องจากมีการประเมินเบื้องต้นในหัวข้อที่ 4.3.1.2 แล้วว่า อัตราการการไหลที่ 3 L/min สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ที่ section 5 เพราะฉะนั้นถ้าต้องการผลิตน้ำ 300 L/h จะต้องใช้อัตราการไหล 5 L/min เพื่อให้สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 100% ที่ section สุดท้าย จากผลการทดลองในภาพที่ 4.50 จะเห็นได้เมื่อเพิ่มอัตราการไหลจาก 3 เป็น 5 L/min สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ที่ section 10 ซึ่งเป็นไปตามคาดการณ์ที่ตั้งไว้ ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำสะอาดสำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า 2.5 V,ความเข้มของแสง 4,000 LUX และอัตราการไหลของสารละลาย 5 L/min



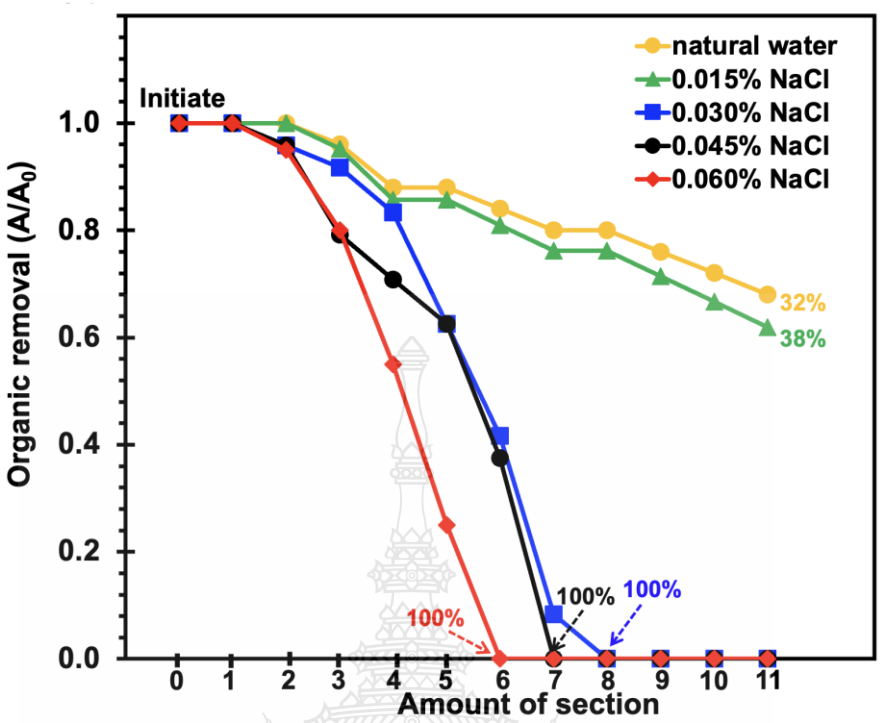
ภาพที่ 4.50 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลขนาดใช้งานจริง ภายใต้การเปรียบเทียบอัตราการไหลของสารละลายที่ 3 และ 5 L/min

4.3.1.4 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ในการนำเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกไปประยุกต์ใช้จริง ความเข้มข้นของสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ถือเป็นปัจจัยที่สำคัญมาก เนื่องจากต้องใช้ประเมินคุณภาพน้ำให้สอดคล้องกับแหล่งน้ำในธรรมชาติ ตารางที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์คุณภาพน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ (natural water) และน้ำเสียที่ผสมอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ที่ความเข้มข้น 0.015, 0.030, 0.045 และ0.060% จากการทดลองพบว่า น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ (natural water) และน้ำเสียที่เติมอิเล็กโทรไลต์ 0.015% สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้เพียง 32 และ 38% ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อเติมความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลงในน้ำเสียตั้งแต่ความเข้มข้น 0.030% ขึ้นไป สามารถกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% ดังแสดงผลการทดลองในภาพที่ 4.51 เนื่องจากความเข้มข้นในช่วงดังกล่าวมีค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) สูง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมของอิเล็กโตรไลต์สำหรับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก คือ 0.030% เนื่องจากสภาวะดังกล่าวเป็นสภาวะที่มีความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่ำที่สุดที่มีความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.030% จะมีประสิทธิภาพที่สูงในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำ แต่ค่า Total Dissolved Solids (TDS) ที่แสดงในตารางที่ 4.9 เกินเกณฑ์คุณภาพน้ำประปาดื่มได้ ของกรมอนามัยปี 2563 ที่กำหนดให้ค่า TDS ต้องไม่เกิน 500 ppm ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้คิดค้นหาเทคนิคใหม่เพื่อนำมากำจัดไอออนในน้ำ เพื่อให้คุณภาพน้ำอยู่เกณฑ์มาตรฐาน โดยรายละเอียดจะอธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.3.2

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียจากแหล่งน้ำธรรมชาติ (natural water) และน้ำธรรมชาติที่ผสมอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ที่ความเข้มข้น 0.015, 0.030, 0.045 และ0.060%

Sample	Conductivity (μS/cm)	TDS (mg/L)	Salt (ppt)	pH
natural water	632	317	0.4	7.43
0.015% NaCl	883	442	0.5	7.59
0.030% NaCl	1190	595	0.7	7.59
0.045% NaCl	1448	724	0.9	7.27
0.060% NaCl	1743	871	1.0	7.57

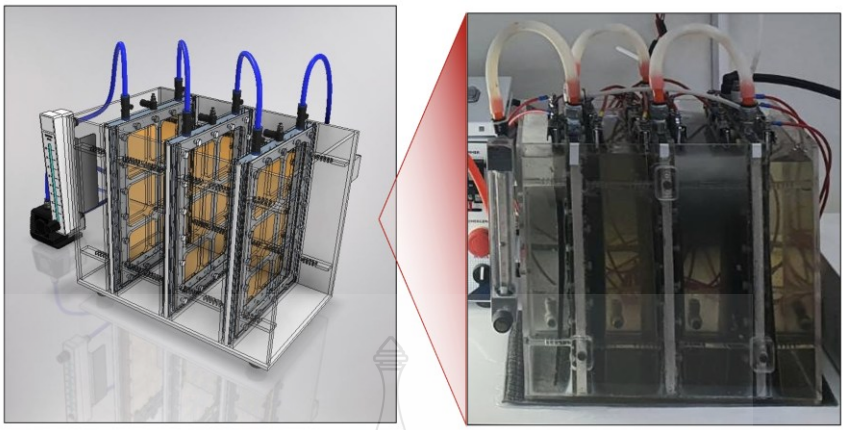


ภาพที่ 4.51 การกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม Orange red color โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกขนาดใช้งานจริงภายใต้การทดลองกับน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ(natural water) และน้ำธรรมชาติที่ผสมอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ที่ความเข้มข้น 0.015, 0.030, 0.045 และ 0.060%

4.3.2 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยอิเล็กโตรไดอะไลซีส

4.3.2.1 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดสเกลห้องปฏิบัติการ

ภาพที่ 4.52 ผลการออกแบบเซลล์ต้นแบบอิเล็กโตรไดอะไลซีส สำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ ขนาดสเกลห้องปฏิบัติการ ภายในเซลล์ประกอบด้วย เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange membrane; CEM) เยื่อแบบแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion exchange membrane; AEM) ขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้เป็นแผ่นกราไฟต์ (Graphite) และขั้วไฟฟ้าแคโทดใช้เป็นสแตนเลสสตีล (Stainless steel) โดยได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนเปื้อนในน้ำ ได้แก่ ผลการศึกษาชนิดของแผ่นกราไฟต์ ค่าศักย์ไฟฟ้า และจำนวน stack โดยมีรายละเอียด ดังนี้



ภาพที่ 4.52 ต้นแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดสเกลห้องปฏิบัติการ

4.3.2.1.1 ผลการศึกษาชนิดของแผ่นกราไฟต์ (Graphite)

จากผลการศึกษาชนิดของแผ่นกราไฟต์ (Graphite) พบว่า กราไฟต์แบบอ่อน (Weaked Graphite) ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสมีประสิทธิภาพในการแยกไอออนออกจากน้ำได้ดีกว่าการใช้กราไฟต์แบบแข็ง (Hardened Graphite) ทั้งนี้ จากผลการทดลองในตารางที่ 4.11 จะเห็นได้ว่ากราไฟต์แบบแข็ง และแบบอ่อนมีประสิทธิภาพในการแยกไอออนออกจากน้ำได้ดีทั้งคู่ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการลดค่า TDS และค่า conductivity ได้เท่ากันที่ 93 และ 95% ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีประสิทธิภาพที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงเลือกกราไฟต์แบบแข็งในการศึกษาพารามิเตอร์ต่อไป เนื่องจากกราไฟต์แบบแข็งมีความทนทาน และมีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่ากราไฟต์แบบอ่อน

ตารางที่ 4.10 ผลการศึกษาเปรียบเทียบชนิดของแผ่นกราไฟต์ (Graphite) ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดระหว่างแผ่นกราไฟต์แบบแข็ง (Hardened Graphite) และแบบอ่อน (Weaked Graphite)

Hardened Graphite		
Tap water	**TDS (mg/L)**	**Conductivity (µS/cm)**
Inlet	303	606
Outlet	22	45
% Degradation	**93**	**93**
Weaked Graphite		
Inlet	307	614
Outlet	16	33
% Degradation	**95**	**95**

4.3.2.1.2 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้า

ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราไฟต์แบบแข็ง (Hardened Graphite) เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode; AE) และขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode; CE) โดยได้ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 40, 45, และ 50 V จากผลการทดลองในตารางที่ 4.12 จะเห็นได้ว่าเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 45 V จะสามารถลดค่า TDS และค่า conductivity ได้เท่ากันที่ 78% และเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าเป็น 50 V จะเห็นได้ว่าสามารถลดค่า TDS และค่า conductivity ได้ถึง 97% เนื่องจากการให้ศักย์ไฟฟ้าที่มากขึ้นจะสามารถดึงไอออนออกจากน้ำผ่านเมเมเบรนได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามถ้าหากเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากเกินไปจะทำให้จะทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าเกิดความเสียหาย โดยเฉพาะขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ใช้เป็นกราไฟต์ ทำให้ประสิทธิภาพลดต่ำลงเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 55 V ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสคือที่ 50 V

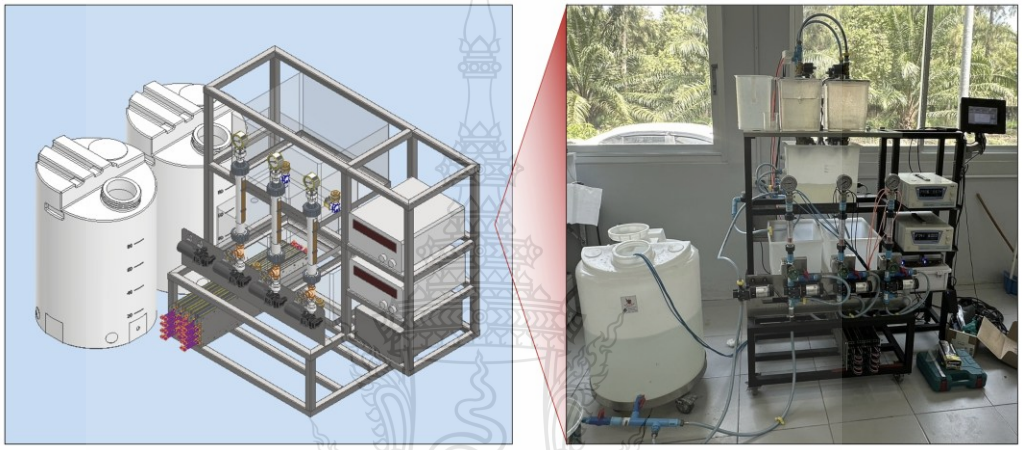
ตารางที่ 4.11 ผลการศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 45, 50, และ55 V ภายใต้การใช้แผ่นกราไฟต์แบบแข็ง (Hardened Graphite) เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด

Potential 45 V		
Tap water	**TDS (mg/L)**	**Conductivity (µS/cm)**
Inlet	303	606
Outlet	66	133
% Degradation	**78**	**78**
Potential 50 V		
Inlet	307	614
Outlet	9	18
% Degradation	**97**	**97**
Potential 55 V		
Inlet	303	606
Outlet	22	45
% Degradation	**93**	**93**

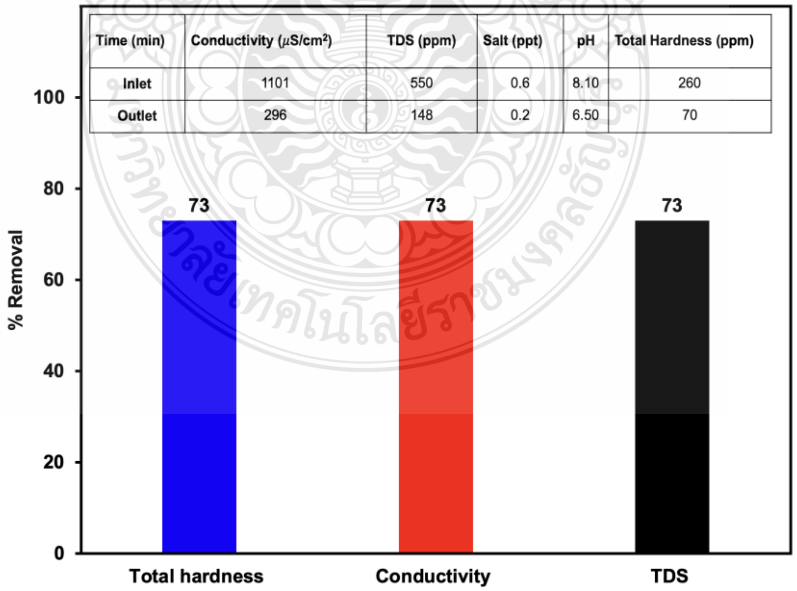
4.3.3 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดใช้งานจริง

ภาพที่ 4.53 ผลการออกแบบเซลล์ต้นแบบอิเล็กโตรไดอะไลซีส สำหรับกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำ ขนาดใช้งานจริง โดยพัฒนาขึ้นจากเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสขนาดห้องปฏิบัติการ ภายในเซลล์บำบัดของส่วนที่มีเมมเบรนและขั้วไฟฟ้าจะถูกแบ่งออกเป็น 2 stacks โดยแต่ละ stack จะมีอยู่ 2 sections และน้ำใช้เวลาวนอยู่ใน 2 stacks ได้ประมาณ 1 นาที ที่อัตราการไหล 2 L/min โดยฝั่งน้ำเสียทั้ง 2 ขั้วไฟฟ้า น้ำจะวนแยกกันในแต่ละ stack แต่จะมีจุดรวมน้ำขาออก เพื่อให้สารละลายลดความเป็นกรดและเบสที่สูง หลังจากนั้นจะแยกกันไหลกลับเข้าไปในระบบอีกครั้ง ที่อัตราการไหลเท่ากันกับฝั่ง

น้ำดี คือ 2 L/min หรือ 120 L/h จากผลการศึกษาพบว่าเซลล์ต้นแบบอิเล็กโตรไดอะไลซีสสามารถกำจัด conductivity, TDS และ total hardness ได้ 73% เท่ากัน ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.54 โดยสามารถลดค่า conductivity จาก 1101 $\mu S/cm^2$ เหลือ 296 $\mu S/cm^2$ ลดค่า TDS จาก 550 ppm เหลือ 148 ppm และลดค่า total hardness จาก 260 ppm เหลือ 70 ppm นอกจากนี้ยังสามารถลดค่า salt จาก 0.6 ppt เหลือ 0.2 ppt ดังแสดงในตารางแทรกในภาพ 4.54 ซึ่งผลการทดลองเป็นไปตามเกณฑ์คุณภาพน้ำประปาดื่มได้ ของกรมอนามัยปี 2563



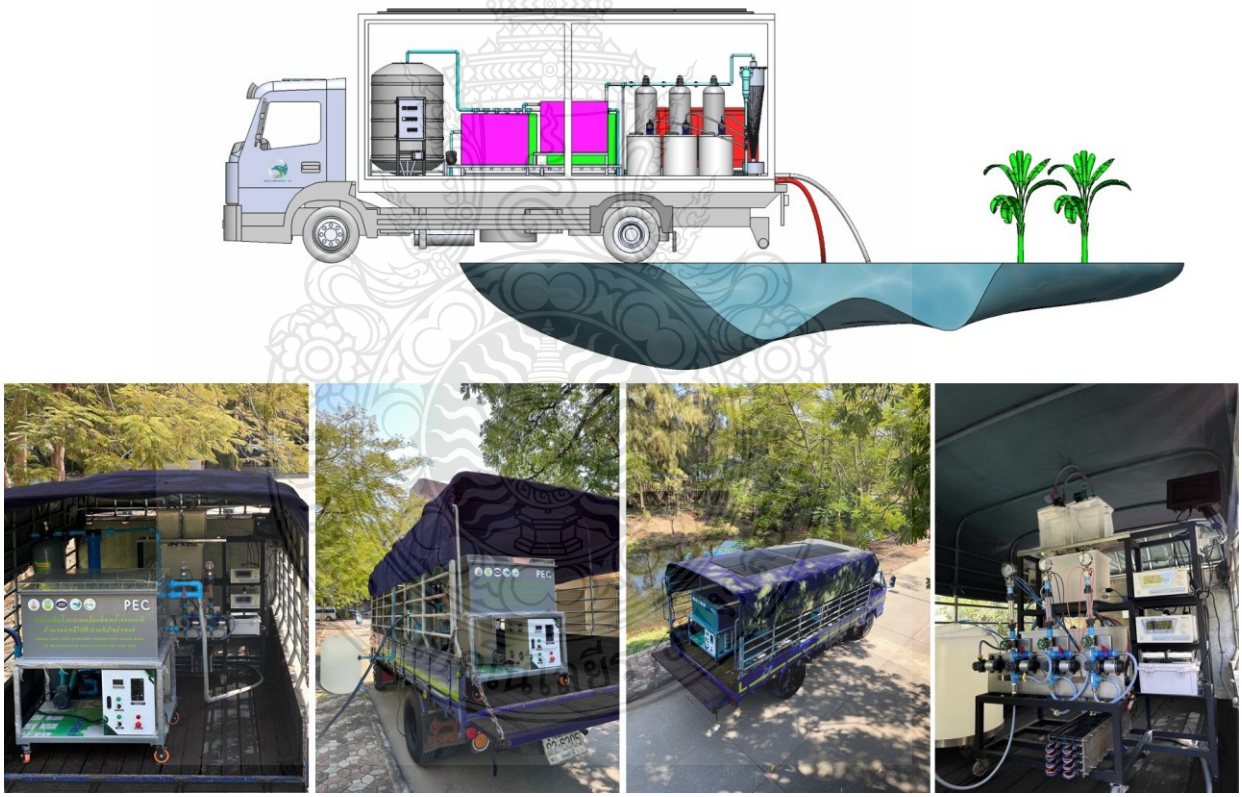
ภาพที่ 4.53 ต้นแบบเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส ขนาดใช้งานจริง



ภาพที่ 4.54 ผลการกำจัดไอออนปนเปื้อนในน้ำด้วยเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส

4.3.4 ผลการศึกษาการพัฒนาและออกแบบระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์ อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

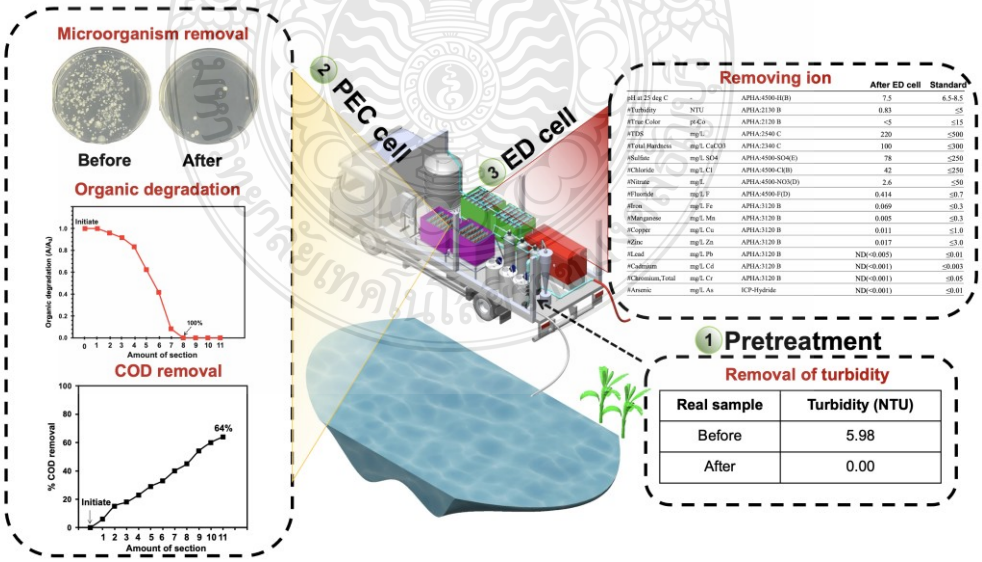
ภาพที่ 4.55 ผลการออกแบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ (Mobile clean water production) โดยออกแบบติดตั้งเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสไว้บนรถเพื่อความสะดวกในการเคลื่อนที่ไปผลิตน้ำสะอาดในพื้นที่เป้าหมาย และได้นำสภาวะที่ดีที่สุดของทั้งสองระบบมาทดสอบทำงานร่วมกัน เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ ความกระด้าง และความเค็มมากที่สุด และที่สำคัญคือการประยุกต์ใช้ระบบโซลาร์เซลล์สำหรับใช้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าสำหรับการควบคุมการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งระบบ นอกจากนี้ได้ศึกษาประสิทธิภาพของระบบในการผลิตน้ำสะอาดสำหรับการบริโภคและอุปโภคโดยการวิเคราะห์คุณภาพน้ำตามเกณฑ์คุณภาพน้ำประปาดื่มได้ ของกรมอนามัยปี 2563 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



ภาพที่ 4.55 ผลการออกแบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสร่วมระบบโซลาร์เซลล์สำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติ

4.3.4.1 ผลการวิเคราะห์น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติด้วยระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่

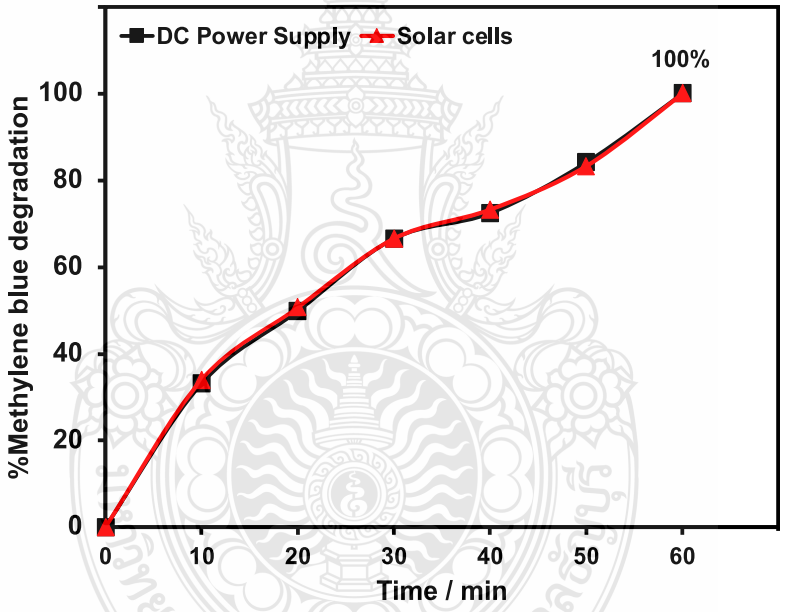
ภาพที่ 4.56 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส โดยแหล่งน้ำที่นำมาทดสอบจะมีทั้งสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ และไอออนปนเปื้อน ซึ่งจุดเด่นเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกคือเหมาะกับการกำจัดสารอินทรีย์ และเชื้อจุลินทรีย์ และจุดเด่นของเทคโนโลยีอิเล็กโตรไดอะไลซีส เหมาะสำหรับการกำจัดไอออนบวก และไอออนลบที่ปนเปื้อนในน้ำ หลักการทำงานของระบบนี้คือ น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติถูกสูบขึ้นมาผ่านระบบ Pretreatment เพื่อแยกตะกอนออกจากส่วนที่เป็นสารละลาย จากผลจากทดลองพบว่า ระบบดังกล่าว สามารถลดค่าความขุ่น (Turbidity) จาก 5.98 NTU ให้เหลือ 0 NTU ได้ ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์คุณภาพน้ำประปาดื่มได้ ของกรมอนามัยปี 2563 ที่กำหนดให้ค่าความขุ่นต้องน้อยกว่าหรือเท่ากับ 5 NTU จากนั้นเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายจะไหลไปที่เซลล์ PEC เพื่อกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ ซึ่งจากผลจากทดลองพบว่าระบบดั่งกล่าวสามารถกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ สารอินทรีย์ และCOD ได้ถึง 88%, 100% และ 64% ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามในน้ำธรรมชาตินอกจากจะมีสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์แล้ว ยังมีไอออนต่าง ๆ อีกมายมาย ซึ่งระบบ PEC ไม่สามารถกำจัดไอออนในน้ำได้ ดังนั้นจึงได้ทำการ Flow สารละลายจากเซลล์ PEC ไปยังเซลล์ ED เพื่อทำการกำจัดไอออนในน้ำ จากผลการทดลองพบว่าระบบดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงมากในการกำจัดไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำ โดยสามารถทำให้น้ำเสียจากแหล่งน้ำธรรมชาติกลายเป็นน้ำสะอาดสำหรับการบริโภคและอุปโภคได้ และที่สำคัญน้ำที่ผ่านทั้งสองระบบเป็นไปตามเกณฑ์คุณภาพน้ำประปาดื่มได้ ของกรมอนามัยปี 2563



ภาพที่ 4.56 ผลการวิเคราะห์น้ำจากน้ำแหล่งธรรมชาติด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกและเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีส

4.3.4.2 ผลการประยุกต์เซลล์ไฟฟ้าเคมีโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมระบบโซลาร์เซลล์

ผลของการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) ของเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode; AE) และขั้วไฟฟ้า Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode; CE) โดยได้ทำการเปรียบเทียบการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าและแสงผ่าน DC Power Supply และ Solar cells จากผลการทดลองในภาพที่ 4.57 จะเห็นได้ว่าการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 2.0 V และให้แสงแก่ขั้วไฟฟ้าแอโนดผ่านการควบคุมด้วย Solar cells ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้ 100% เท่ากับการควบคุมผ่าน DC Power Supply นั้นแสดงให้เห็นว่าการประยุกต์ใช้ Solar cells กับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกให้ประสิทธิภาพเทียบเท่ากับการใช้ DC Power Supply จึงเหมาะในการนำไปประยุกต์ใช้ร่วมกับระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่จากน้ำธรรมชาติสำหรับเคลื่อนที่ไปทำงานในพื้นที่ห่างไกล หรือพื้นที่ที่ขาดแคลนระบบไฟฟ้า



ภาพที่ 4.57 ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีน บลู (Methylene blue) โดยการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าและแสงผ่าน DC Power Supple และ Solar cells

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้บรรลุวัตถุประสงค์หลักคือการพัฒนาเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) จากแหล่งน้ำธรรมชาติ ด้วยการผสมผสานเซลล์ไฟฟ้าเคมี คือเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำ และเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสเพื่อกำจัดความกระด้างและความเค็มในน้ำ เพื่อให้ได้น้ำที่สะอาดปลอดภัยที่สามารถอุปโภคและบริโภค แจกจ่ายประชาชนที่ขาดแคลนน้ำในวิกฤตภัยแล้ง หรือ อุทกภัย ที่สำคัญคือได้ประยุกต์เซลล์ไฟฟ้าเคมี ร่วมกับโซลาร์เซลล์สำหรับผลิตพลังงานไฟฟ้าเพื่อใช้ในการควบคุมระบบทั้งหมดทดแทนการใช้พลังงานจากตัวอาคาร เพื่อความสะดวกในการเคลื่อนที่ไปผลิตน้ำในพื้นที่ห่างไกล และพื้นที่ที่ขาดแคลนระบบไฟฟ้า ซึ่งจะสามารถได้ประโยชน์ทั้งสองทางคือการผลิตน้ำสะอาดเพื่อการอุปโภคและบริโภค และการประหยัดพลังงานจากกระบวนการ โดยงานวิจัยแบ่งเป็นสามส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำ ซึ่งประสบผลสำเร็จในการศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ในสารละลายน้ำ โดยได้ศึกษาการเตรียมสารละลายตั้งต้น $BiVO_4$ ภายใต้การศึกษาเวลาในการอัลตราโซนิกที่ 0-150 นาที ก่อนนำมาตรึงบนขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยการใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ จากการศึกษาได้สภาวะที่เหมาะสมในการอัลตราโซนิก $BiVO_4$ คือที่เวลา 120 นาที โดยพิจารณาจากค่าความหนาแน่นของกระแส (Current density) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงช่วงตามองเห็น ซึ่งที่สภาวะดังกล่าวมีค่ากระแสเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำมากที่สุด ส่งผลให้มีอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนสูงที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานและลักษณะสัณฐานที่มีลักษณะเป็นรูพรุนสูง นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ และมีความสามารถเตรียมซ้ำและความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นเป็นอย่างดี ส่วนในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ด้วยเทคนิค Liquid Phase Deposition (LPD) ประสบผลสำเร็จในการศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกัน ภายใต้การศึกษาความเข้มข้นของ H_3BO_3 ในกระบวนการ LPD พบว่าความเข้มข้นของ H_3BO_3 ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 คือ 0.2 mol/mL ซึ่งที่สภาวะดังกล่าวมีคุณสมบัติที่ดีเยี่ยมทั้งคุณสมบัติทางกายภาพ สัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก องค์ประกอบทางเคมี คุณสมบัติเชิงแสง การส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของเทคนิคดังกล่าวคือ ยากต่อการขยายขนาดสเกลและสารตั้งต้นไม่สามารถใช้ซ้ำได้ นอกจากนี้ได้มีการศึกษาเทคนิคเลเซอร์ (Laser) ร่วมการจุ่มเคลือบ

อัตโนมัติ (Automatic dip coating) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน การยึดเกาะ รวมถึงความคงทนของขั้วไฟฟ้า เป็นกระบวนการเลเซอร์เพิ่มพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนนำมาตรึงด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบเพื่อเพิ่มการยึดเกาะของสารบนขั้วไฟฟ้า และเพิ่มสมบัติโฟโตรอิเล็กโตคะตะไลติกที่ดี เทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิค LPD และเทคนิคจุ่มเคลือบอัตโนมัติ แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดของเครื่องมือ ซึ่งยังไม่สามารถตรึงขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่มากได้ ดังนั้นในส่วนที่ 1 ของงานวิจัยจึงเลือกขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบโดยการใช้เครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติเพื่อประยุกต์ใช้กับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับบำบัดน้ำเสียต่อไป

ส่วนที่ 2 การพัฒนาและออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในระดับสเกลห้องปฏิบัติการขนาด 60 ลิตร สำหรับกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ ไนไตร์ทพร้อมทั้งผลิตออกซิเจนไปพร้อม ๆ กัน ด้วยการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่ได้พัฒนาขึ้นจากส่วนที่ 1 เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยได้ออกแบบเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมโดยใช้วัสดุเป็นอะคริลิคใสทุกด้าน ขนาดความกว้าง x ยาว x สูง เท่ากับ 27 x 75 x 32 เซนติเมตร ภายในเซลล์ออกแบบให้มีช่องรับน้ำเสียที่มีวัสดุสำหรับกรองของแข็งออกจากน้ำเสีย และออกแบบให้มีทั้งหมด 5 section ซึ่งในแต่ละ section ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ ที่พัฒนาขึ้นจากส่วนที่ 1 เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ขนาดความกว้าง x สูง เท่ากับ 23 x 32 และออกแบบให้มีช่องว่าง ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด และขั้วไฟฟ้าแคโทด เท่ากับ 2.5 เซนติเมตร เพื่อให้น้ำไหลผ่าน ภายใต้การให้ศักย์และแสงแก่ขั้วไฟฟ้าโดยใช้เป็นแผงหลอดไฟแบบไดโอดเปล่งแสงกำลัง 14.4 วัตต์ ขนาดความกว้าง x สูง เท่ากับ 25 x 30 เซนติเมตร ประกบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนดทั้งสองด้าน จากการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์พบว่า การใช้ระบบ PEC จำนวน 5 section, ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.75 V และค่า pH ของสารละลายเท่ากับ 7 มีประสิทธิภาพที่สูงและเหมาะสมในการกำจัดสารอินทรีย์ เชื้อจุลินทรีย์ ไนไตร์ทพร้อมทั้งผลิตออกซิเจนไปพร้อม ๆ กัน เหมาะสำหรับนำไปพัฒนาต่อยอดในระบบอุตสาหกรรมต่อไป

ส่วนที่ 3 การออกแบบระบบผลิตน้ำสะอาดเคลื่อนที่ (Mobile clean water production) ด้วยการพัฒนาเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกควบคู่กับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสสำหรับใช้งานจริง โดยมีขอบเขตการประยุกต์ใช้กับแหล่งน้ำสาธารณะ จากภาวะภัยแล้ง อุทกภัย และแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อนของสารต่างๆ ที่สำคัญคือได้พัฒนาการประยุกต์ใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีร่วมกับโซลาร์เซลล์ โดยได้ติดตั้งเซลล์ต้นแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกควบคู่กับเซลล์อิเล็กโตรไดอะไลซีสไว้บนรถหกล้อ และติดตั้งระบบโซลาร์เซลล์เพื่อเป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าของระบบทั้งหมด ซึ่งจากผลจากทดลองประสบความสำเร็จเป็นอย่างมากในการผลิตน้ำสะอาดจากแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อนของสารต่างๆ พบว่าระบบ

ดังกล่าวสามารถกำจัดเชื้อจุลินทรีย์ สารอินทรีย์ และCOD ได้ถึง 88%, 100% และ 64% ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามในน้ำธรรมชาตินอกจากจะมีสารอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์แล้ว ยังมีไอออนต่าง ๆ อีกมายมาย ซึ่งระบบ PEC ไม่สามารถกำจัดไอออนในน้ำได้ ดังนั้นจึงได้ทำการ Flow สารละลายจากเซลล์ PEC ไปยังเซลล์ ED เพื่อทำการกำจัดไอออนในน้ำ จากผลการทดลองพบว่าระบบดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงมากในการกำจัดไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำ โดยสามารถทำให้น้ำเสียจากแหล่งน้ำธรรมชาติกลายเป็นน้ำสะอาดสำหรับการบริโภคและอุปโภคได้ และที่สำคัญน้ำที่ผ่านทั้งสองระบบเป็นไปตามเกณฑ์คุณภาพน้ำประปาดื่มได้ ของกรมอนามัยปี 2563 เหมาะเป็นอย่างมากสำหรับนำไปช่วยเหลือประชาชนในพื้นที่ห่างไกล หรือพื้นที่ที่ขาดแคลนน้ำสำหรับอุปโภคและบริโภค โดยเฉพาะอย่างยิ่งในภาวะภัยแล้ง และอุทกภัย ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวนี้มีความร่วมมือระหว่างห้องปฏิบัติการทั้งภายใน และต่างประเทศ โดยทีมผู้วิจัยที่มีประสบการณ์และความเชี่ยวชาญในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับหัวข้อวิจัยดังกล่าวนี้ โดยการดำเนินงานวิจัยจะมีการแลกเปลี่ยนเรียนรู้กันระหว่างห้องปฏิบัติการ ทั้งการส่งนักศึกษาจากประเทศไทยไปต่างประเทศ และการรับนักศึกษาจากต่างประเทศมาที่ประเทศไทย เพื่อการพัฒนางานวิจัยร่วมกันและเกิดการแลกเปลี่ยนเรียนรู้ในเทคโนโลยีในการสร้างนวัตกรรมใหม่ตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ และที่สำคัญคือทีมผู้วิจัยมีเครือข่ายความร่วมมือกับบริษัทเอกชนที่มีทีมวิศวกรช่วยสนับสนุนการออกแบบระดับสเกลเพื่อการใช้งานจริง และโดยบริษัทผู้ร่วมสนับสนุนโครงการวิจัยนี้แสดงความจำนงจะนำเทคโนโลยีจากงานวิจัยดังกล่าวนี้ไปต่อยอดเพื่อผลิตจำหน่ายเชิงพาณิชย์ต่อไป แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของทีมนักวิจัยและความเป็นไปได้ของงานวิจัยนี้ในการพัฒนานวัตกรรมใหม่เพื่อการนำไปใช้งานได้จริง ภายใต้เครือข่ายความร่วมมือที่เข้มแข็ง

บรรณานุกรม

[1] G. Sujatha, S. Shanthakumar, F. Chiampo, UV Light-Irradiated Photocatalytic Degradation of Coffee Processing Wastewater Using TiO_2 as a Catalyst, Environments, 7 (2020).

[2] S. Mesones, E. Mena, M.-J. López-Muñoz, C. Adán, J. Marugán, Synergistic and antagonistic effects in the photoelectrocatalytic disinfection of water with TiO_2 supported on activated carbon as a bipolar electrode in a novel 3D photoelectrochemical reactor, Separation and Purification Technology, 247 (2020)117002.

[3] J. Zhang, B. Tang, G. Zhao, Selective photoelectrocatalytic removal of dimethyl phthalate on high-quality expressed molecular imprints decorated specific facet of single crystalline TiO_2 photoanode, Applied Catalysis B: Environmental, 279 (2020).

[4] J. Xu, H. Olvera-Vargas, B.J.H. Loh, O. Lefebvre, FTO-TiO_2 photoelectrocatalytic degradation of triphenyltin chloride coupled to photoelectro-Fenton: A mechanistic study, Applied Catalysis B: Environmental, 271 (2020).

[5] L. Wang, Y. Wei, R. Fang, J. Wang, X. Yu, J. Chen, H. Jing, Photoelectrocatalytic CO_2 reduction to ethanol via graphite-supported and functionalized TiO_2 nanowires photocathode, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 391 (2020).

[6] F. Mu, B. Dai, W. Zhao, L. Zhang, J. Xu, X. Guo, A review on metal-organic frameworks for photoelectrocatalytic applications, Chinese Chemical Letters, 31 (2020) 1773-1781.

[7] Y. Liu, X. Gan, B. Zhou, X. Bitao, J. Li, C. Dong, J. Bai, W. Cai, Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO_2 nanopore arrays electrode, Journal of hazardous materials, 171 (2009) 678-683.

[8] Y. Zhang, X. Xiong, Y. Han, X. Zhang, F. Shen, S. Deng, H. Xiao, X. Yang, G. Yang, H. Peng, Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO_2 film electrodes: an overview, Chemosphere, 88 (2012) 145154.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[9] I. Sires, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, Environ Sci Pollut Res Int, 21(2014) 8336-8367.

[10] N. Kiama, C. Ponchio, Photoelectrocatalytic performance improvement of $BiVO_4$ thin film fabrication via effecting of calcination temperature strategy, Surface and Coatings Technology, 383 (2020).

[11] J. Xue, J. Li, Q. Bi, C. Tang, L. Zhang, Z. Leng, Yb-substitution triggered $BiVO_4$-Bi_2O_3 heterojunction electrode for photoelectrocatalytic degradation of organics, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 593 (2020).

[12] B.O. Orimolade, B.N. Zwane, B.A. Koiki, L. Tshwenya, G.M. Peleyeju, N. Mabuba, M. Zhou, O.A. Arotiba, Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/$BiVO_4$/MnO_2 anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (2020).

[13] P. Thongthep, S. Moonmangmee, P. Chatchai, Solar/photoelectrocatalytic cell development for H_2 production and simultaneous organic dye degradation, Materials Science in Semiconductor Processing, 124 (2021) 105597.

[14] F. Supanantin, P. Chatchai, Improvement ITO/WO_3 photo anode electrode fabrication using electrodeposition technique for highly efficient photoelectrocatalytic insecticide degradation, Materials Science in Semiconductor Processing, 118 (2020) 105212.

[15] S. Limwichean, P. Eiamchai, C. Ponchio, N. Kasayapanand, M. Horprathum, Comparative investigations of DCMS/HiPIMS reactively sputtered WO_3 thin films for photo-electrochemical efficiency enhancements, Vacuum, 185 (2021).

บรรณานุกรม (ต่อ)

[16] N. Kangkun, N. Kiama, N. Saito, C. Ponchio, Optical properties and photoelectro catalytic activities improvement of WO_3 thin film fabricated by fixed-potential deposition method, Optik, 198 (2019).

[17] N. Kangkun, C. Ponchio, Photoelectrodeposition of $BiVO_4$ layer on FTO/WO_3 photoanodes for highly efficient photoelectrocatalytic chemical oxygen demand sensor applications, Applied Surface Science, 526 (2020).

[18] P. Chatchai, A. Nosaka, Y. Nosaka, Photoelectrocatalytic performance of WO_3/$BiVO_4$ toward the dye degradation, Electrochimica Acta, 94 (2013) 314–319.

[19] B.S. Kalanoor, H. Seo, S.S. Kalanur, Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO_3 /$BiVO_4$ heterojunction photoanode: A review, Materials Science for Energy Technologies, 1 (2018) 49-62.

[20] L. Xia, J. Bai, J. Li, Q. Zeng, X. Li, B. Zhou, A highly efficient $BiVO_4$/WO_3/W heterojunction photoanode for visible-light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell, Applied Catalysis B: Environmental, 183 (2016) 224-230.

[21] I.M. Held, B.J. Soden, Water Vapor Feedback and Global Warming, Annual Review of Energy and the Environment, 25 (2000) 441-475.

[22] J.C. Colmenares, R. Luque, Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds, Chem Soc Rev, 43 (2014) 765-778.

[23] W. Wu, J. Changzhong, V.A.L. Roy, Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts, Nanoscale, 7 (2015) 38-58.

[24] K.-H. Ye, Z. Chai, J. Gu, X. Yu, C. Zhao, Y. Zhang, W. Mai, 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.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[25] M. Pirhashemi, A. Habibi-Yangjeh, Ternary ZnO/AgBr/Ag_2CrO_4 nanocomposites with tandem n–n heterojunctions as novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity, Ceramics International, 41 (2015) 14383-14393.

[26] Y. Yang, W. Guo, Y. Guo, Y. Zhao, X. Yuan, Y. Guo, Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C(3)N(4) with enhanced visible-light photocatalytic activity, J Hazard Mater, 271 (2014) 150-159.

[27] X. Lv, F.L.Y. Lam, X. Hu, A Review on Bismuth Oxyhalide (BiOX, X=Cl, Br, I) Based Photocatalysts for Wastewater Remediation, Frontiers in Catalysis, 2 (2022).

[28] F. Niu, D. Chen, L. Qin, T. Gao, N. Zhang, S. Wang, Z. Chen, J. Wang, X. Sun, Y. Huang, Synthesis of Pt/BiFeO3 heterostructured photocatalysts for highly efficient visible-light photocatalytic performances, Solar Energy Materials and Solar Cells, 143 (2015) 386-396.

[29] Y. Peng, K. Wang, T. Liu, J. Xu, B. 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, Applied Catalysis B: Environmental, 203 (2016).

[30] P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A. Nosaka, Y. Nosaka, Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO 3/BiVO 4 electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation, Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA, 55 (2010) 592-596.

[31] N. Kiama, C. Ponchio, Photoelectrocatalytic performance improvement of $BiVO_4$ thin film fabrication via effecting of calcination temperature strategy, Surface and Coatings Technology, 383 (2020) 125257.

[32] J. Xue, J. Li, Q. Bi, C. Tang, L. Zhang, Z. Leng, Yb-substitution triggered $BiVO_4$-Bi_2O_3 heterojunction electrode for photoelectrocatalytic degradation of organics, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects, 593 (2020) 124640.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[33] B.O. Orimolade, B.N. Zwane, B.A. Koiki, L. Tshwenya, G.M. Peleyeju, N. Mabuba, M. Zhou, O.A. Arotiba, Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/$BiVO_4$/MnO_2 anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (2020) 103607.

[34] P. Thongthep, S. Moonmangmee, C. Ponchio, Solar/photoelectrocatalytic cell development for H2 production and simultaneous organic dye degradation, Materials Science in Semiconductor Processing, 124 (2021) 105597.

[35] F. Supanantin, C. Ponchio, Improvement ITO/WO3 photo anode electrode fabrication using electrodeposition technique for highly efficient photoelectrocatalytic insecticide degradation, Materials Science in Semiconductor Processing, 118 (2020) 105212.

[36] S. Limwichean, P. Eiamchai, C. Ponchio, N. Kasayapanand, M. Horprathum, Comparative investigations of DCMS/HiPIMS reactively sputtered WO_3 thin films for photo-electrochemical efficiency enhancements, Vacuum, (2020) 109978.

[37] N. Kangkun, N. Kiama, N. Saito, C. Ponchio, Optical properties and photoelectrocatalytic activities improvement of WO_3 thin film fabricated by fixed-potential deposition method, Optik, 198 (2019) 163235.

[38] N. Kangkun, C. Ponchio, Photoelectrodeposition of $BiVO_4$ layer on FTO/WO_3 photoanodes for highly efficient photoelectrocatalytic chemical oxygen demand sensor applications, Applied Surface Science, 526 (2020) 146686.

[39] N. Kiama, P. Chatchai, Photoelectrocatalytic reactor improvement towards oil-in-water emulsion degradation, Journal of Environmental Management, 279 (2020) 111568.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[40] W. Srevarit, S. Moonmangmee, P. Phapugrangkul, S. Kuboon, A. Klamchuen, N. Saito, C. Ponchio, Photoelectrocatalytic H2 evolution enhancement over CuO-decorated TiO_2 nanocatalysts and promoting E. coli degradation, Journal of Alloys and Compounds, 859 (2021).

[41] S.R. Sitaaraman, M.I. Shanmugapriyan, K. Varunkumar, A. Nirmala Grace, R. Sellappan, Synthesis of heterojunction tungsten oxide (WO_3) and Bismuth vanadate ($BiVO_4$) photoanodes by spin coating method for solar water splitting applications, Materials Today: Proceedings, 45 (2021) 3920-3926.

[42] <[29]Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO:WO_3:$BiVO_4$ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation.pdf>.

[43] L. Zhou, Y. Wu, L. Wang, Y. Yang, Y. Na, Excellent performance of water oxidation at low bias potential achieved by transparent WO_3/$BiVO_4$ photoanode integrated with molecular nickel porphyrin, Inorganic Chemistry Communications, 107 (2019).

[44] V.S. Kumbhar, H. Lee, J. Lee, K. Lee, Interfacial growth of the optimal $BiVO_4$ nanoparticles onto self-assembled WO3 nanoplates for efficient photoelectrochemical water splitting, J Colloid Interface Sci, 557 (2019) 478-487.

[45] D. Xu, L. Li, W. Fan, F. Wang, H. Bai, B. Mao, W. Shi, Preparation of WO_3 thin films by dip film-drawing for photoelectrochemical performance, Chinese Journal of Chemical Engineering, 27 (2019) 1207-1211.

[46] S. Mandati, R. Chandran, A. Mallik, M. Arif, M. Bhuiyan, H. Min, ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY Preparation of CuInSe 2 Thin Films by using Various Methods (A Short Review), Oriental Journal of Chemistry, 35 (2019) 1-13.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[47] T.J. Lagoski, S. Rogers, J.R.A. Coutu, D.P. Casasent, J.J. Dolne, L.A. Starman, T.J. Karr, V.L. Gamiz, Retroreflector for photonic Doppler velocimetry, Adaptive Coded Aperture Imaging, Non-Imaging, andUnconventional Imaging Sensor Systems, 2009.

[48] A.M. Halvorsen, Hydrophobic Coatings for Anti-Icing Applications, 2014.

[49] I.A. Neacşu, A.I. Nicoară, O.R. Vasile, B.Ş. Vasile, Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering, in: A.M. Grumezescu (Ed.) Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering, William Andrew Publishing2016, pp. 271-295.

[50] W. Nareejun, C. Ponchio, M. Mizuhata, H. Minamimoto, Optimizations of Liquid Phase Deposition Processes for Enhanced Photoelectrocatalytic Activities of Tungsten Oxide Thin Films, ACS Omega, 9 (2024) 38788-38797.

[51] W. Nareejun, C. Ponchio, Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO_3/$BiVO_4$ photoanode electrode, Solar Energy Materials and Solar Cells, 212 (2020).

[52] A.S. Martins, A. Lachgar, M.V. Boldrin Zanoni, Sandwich Nylon/stainless-steel/WO_3 membrane for the photoelectrocatalytic removal of Reactive Red 120 dye applied in a flow reactor, Separation and Purification Technology, 237 (2020).

[53] Y. Xu, J. Jia, D. Zhong, Y. Wang, Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO_2/Ti anode, Chemical Engineering Journal, 150 (2009) 302-307.

[54] G. Bessegato, L. Almeida, S. Ferreira, M. Zanoni, Experimental design as a tool for parameter optimization of photoelectrocatalytic degradation of a textile dye, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7 (2019) 103264.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[55] X. Meng, Z. Zhang, X. Li, Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 24 (2015) 83-101.

[56] M.I. Jaramillo-Gutiérrez, E.P. Rivero, M.R. Cruz-Díaz, M.E. Niño-Gómez, J.A. Pedraza-Avella, Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO_2-based photoanodes, Catalysis Today, 266 (2016) 17-26.

[57] C. Pablos, J. Marugán, C. Adán, M. Osuna, R. van Grieken, Performance of TiO_2 photoanodes toward oxidation of methanol and E. coli inactivation in water in a scaled-up photoelectrocatalytic reactor, Electrochimica Acta, 258 (2017).

[58] K. Eswar, S. Singh, G. Madras, Photoconductive network structured copper oxide for simultaneous photoelectrocatalytic degradation of antibiotic (tetracycline) and bacteria (E.coli), Chemical Engineering Journal, 332 (2017) 757-774.

[59] B.O. Orimolade, O.A. Arotiba, Bismuth vanadate in photoelectrocatalytic water treatment systems for the degradation of organics: A review on recent trends, Journal of Electroanalytical Chemistry, 878 (2020).

[60] F.Fang, Y.Zhang, J.Bai, J.Li, X.Mei, C.Zhou, M. Zhou, B. Zhou, Efficient urine removal, simultaneous elimination of emerging contaminants, and control of toxic chlorate in a photoelectrocatalytic-chlorine system, Environ Pollut, 267 (2020) 115605.

[61] O.A. Arotiba, B.O. Orimolade, B.A. Koiki, Visible light–driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications, Current Opinion in Electrochemistry, 22 (2020) 25-34.

[62] S. Skipton, B. Dvorak, S. Niemeyer, G08-1491 Drinking Water Treatment: Water Softening (Ion Exchange), (2008).

บรรณานุกรม (ต่อ)

[63] K.G. Nayar, J. Fernandes, R.K. McGovern, B.S. Al-Anzi, J.H. Lienhard, Cost and energy needs of RO-ED-crystallizer systems for zero brine discharge seawater desalination,Desalination, 457 (2019) 115-132.

[64] J. Leijon, C. Boström, Freshwater production from the motion of ocean waves – A review, Desalination, 435 (2018) 161-171.

[65] N. Mir, Y. Bicer, Integration of electrodialysis with renewable energy sources for sustainable freshwater production: A review, J Environ Manage, 289 (2021) 112496.

[66] S. Al-Amshawee, M.Y.B.M. Yunus, A.A.M. Azoddein, D.G. Hassell, I.H. Dakhil, H.A. Hasan, Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review, Chemical Engineering Journal, 380 (2020).

[67] T. Scarazzato, K.S. Barros, T. Benvenuti, M.A.S. Rodrigues, D.C.R. Espinosa, A.M.B. Bernardes, F.D.R. Amado, V. Pérez-Herranz, Achievements in electrodialysis processes for wastewater and water treatment, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes2020, pp.127-160.

[68] R.S. Lankone, A.R. Deline, M. Barclay, D.H. Fairbrother, UV–Vis quantification of hydroxyl radical concentration and dose using principal component analysis, Talanta, 218 (2020) 121148.

[69] W. Nareejun, C. Ponchio, Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO_3/$BiVO_4$ photoanode electrode, Solar Energy Materials and Solar Cells, 212 (2020) 110556.

[70] V.S. Kumbhar, H. Lee, J. Lee, K. Lee, Interfacial growth of the optimal $BiVO_4$ nanoparticles onto self-assembled WO_3 nanoplates for efficient photoelectrochemical water splitting, Journal of Colloid and Interface Science, 557 (2019) 478-487.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[71] C. Castillo, G. Cabello, B. Chornik, Y. Huentupil, G.E. Buono-Core, Characterization of photochemically grown Pd loaded WO_3 thin films and its evaluation as ammonia gas sensor, Journal of Alloys and Compounds, 825 (2020) 154166.

[72] J. Choi, T. Song, J. Kwon, S. Lee, H. Han, N. Roy, C. Terashima, A. Fujishima, U. Paik, S. Pitchaimuthu, WO3 nanofibrous backbone scaffolds for enhanced optical absorbance and charge transport in metal oxide (Fe_2O_3, $BiVO_4$) semiconductor photoanodes towards solar fuel generation, Applied Surface Science, 447 (2018) 331-337.

[73] R. Venkatesan, S. Velumani, K. Ordon, M. Makowska-Janusik, G. Corbel, A. Kassiba, Nanostructured bismuth vanadate (BiVO4) thin films for efficient visible light photocatalysis, Materials Chemistry and Physics, 205 (2018) 325-333.

[74] B. Zhou, X. Zhao, H. Liu, J. Qu, C.P. Huang, Synthesis of visible-light sensitive M–$BiVO_4$ (M=Ag, Co, and Ni) for the photocatalytic degradation of organic pollutants,Separation and Purification Technology, 77 (2011) 275-282.

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

[76] L. Zhang, M. Yang, Z. Luo, J. Zhang, Y. Hou, Photodeposited CoOx as highly active phases to boost water oxidation on $BiVO_4$/WO_3 photoanode, International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019) 25652-25661.

[77] M. Zhang, C. Yang, W. Pu, Y. Tan, K. Yang, J. Zhang, Liquid phase deposition of WO_3/TiO_2 heterojunction films with high photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation, Electrochimica Acta, 148 (2014) 180-186.

[78] M. Mohammad-Hosseinpour, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, Fast-switching electrochromic response of $WO_3 \cdot {}_2H2O$ of plate-like particles synthesized by liquid phase deposition, Journal of Alloys and Compounds, 879 (2021) 160418.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[79] S. Deki, A.B. Béléké, Y. Kotani, M. Mizuhata, Synthesis of tungsten oxide thin film by liquid phase deposition, Materials Chemistry and Physics, 123 (2010) 614-619.

[80] S. Darmawi, S. Burkhardt, T. Leichtweiss, D. Weber, S. Wenzel, J. Janek, M. Elm, P. Klar, Correlation of electrochromic properties and oxidation states in nanocrystalline tungsten trioxide, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 15903.

[81] R. Ji, D. Zheng, C. Zhou, J. Cheng, J. Yu, L. Li, Low-Temperature Preparation of Tungsten Oxide Anode Buffer Layer via Ultrasonic Spray Pyrolysis Method for Large-Area Organic Solar Cells, Materials (Basel), 10 (2017).

[82] J.N. Yao, P. Chen, A. Fujishima, Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films,Journal of Electroanalytical Chemistry,406 (1996) 223226.

[83] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films, Thin Solid Films, 384 (2001) 298-306.

[84] H. Yu, T. Yang, Z. Wang, Z. Li, Q. Zhao, M. Zhang, p-N heterostructural sensor with SnO-SnO_2 for fast NO_2 sensing response properties at room temperature, Sensors and Actuators B: Chemical, 258 (2018) 517-526.

[85] Q. Bi, Y. Gao, Z. Wang, C. Dang, Z. Zhang, L. Wang, J. Xue, Preparation of a direct Z-scheme thin-film electrode based on CdS QD-sensitized BiOI/WO_3 and its photoelectrocatalytic performance, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 599 (2020) 124849.

[86] H. Xie, Y. Wang, H. Liu, H. Wang, Y. Li, X. Qi, T. Liang, J. Zeng, Electrochromic electrode with high optical contrast and long cyclic life using nest-like porous doped-Sm WO_3 films, Ceramics International, 49 (2023) 8223-8231.

บรรณานุกรม (ต่อ)

[87] G. Ba, Z. Liang, H. Li, N. Du, J. Liu, W. Hou, Simultaneous formation of mesopores and homojunctions in graphite carbon nitride with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution, Applied Catalysis B: Environmental, 253 (2019) 359-368.

[88] K. Yan, J. Liu, J. Qin, J. Zhang, A portable solar light-driven biophotoelectrocatalytic system for pollutant removal powered by photovoltaic cells, Journal of Hazardous Materials, 435 (2022) 128989.

[89] C. Wiriyachailerd, M. Horprathum, P. Eiamchai, C. Ponchio, Improved the chrage transfer for highly efficient photoelectrochemical water oxidation: the case of WO_3 and $BiVO_4$, Materials Today: Proceedings, 5 (2018) 13874-13878.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ

ได้เข้าร่วมการประกวดสิ่งประดิษฐ์และนวัตกรรม (4th RMUT Innovation Awards 2022) ในการประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลครั้งที่ 12 และการประชุมวิชาการระดับนานาชาติมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลครั้งที่ 11 ระหว่างวันที่ 18-20 พฤษภาคม 2565 ณ โรงแรมรอยัล คลิฟ แกรนด์ โฮเต็ล จังหวัดชลบุรี ได้รับรางวัลระดับดี และเหรียญทอง ประเภทนวัตกรรมสิ่งประดิษฐ์ ในงาน 4th RMUT Innovation Awards 2022 ในหัวข้อเรื่อง นวัตกรรมระบบบำบัดน้ำเสียโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมโซลาร์เซลล์สำหรับอุตสาหกรรมเลี้ยงสัตว์น้ำ (Innovative photoelectrocatalytic combined solar cell wastewater treatment system for the aquaculture industry)



ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยในรูปแบบ Oral presentation ในการประชุมวิชาการระดับชาติ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลครั้งที่ 12 และการประชุมวิชาการระดับนนานาชาติมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลครั้งที่ 11 ระหว่างวันที่ 18-20 พฤษภาคม 2565 ณ โรงแรม รอยัล คลิฟ แกรนด์ โฮเต็ล จังหวัดชลบุรี ในหัวข้อเรื่อง Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating $WO_3/BiVO_4$ photoanode electrode



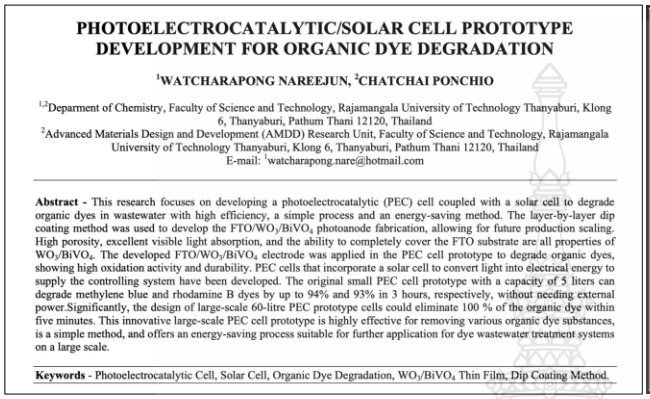
ได้เข้าร่วมประกวดผลงานนวัตกรรมสายอุดมศึกษา ประจำปี 2565 ระหว่างวันที่ 2-5 สิงหาคม 2565 ภายในงาน “มหกรรมงานวิจัยแห่งชาติ 2565 (Thailand Research Expo 2022)” ณ โรงแรมเซ็นทาราแกรนด์ และบางกอกคอนเวนชันเซ็นเตอร์ เซ็นทรัลเวิลด์ กรุงเทพมหานคร ในหัวข้อเรื่อง นวัตกรรมเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมกับโซลาร์เซลล์ สำหรับการบำบัดน้ำเสียและระบบผลิตน้ำสะอาด (Innovative photoelectrocatalytic cells combined with solar cells for wastewater treatment and clean water production systems) ได้รับรางวัลระดับดีมาก ประเภทการเขียนหัวข้อโครงการนวัตกรรม และได้รับรางวัลระดับดีมาก และเหรียญทอง ประเภทผลงานนวัตกรรมสายอุดมศึกษา



ในระหว่างการศึกษาได้เดินทางไปแลกเปลี่ยนเรียนรู้และพัฒนางานวิจัยกับอาจารย์ที่ปรึกษาต่างประเทศ ระหว่างวันที่ 14-23 ตุลาคม 2565 ที่ห้องปฏิบัติ Prof. Arunachala Nadar MADA KANNAN จาก Arizona State University ประเทศสหรัฐอเมริกา (ตอนใต้) โดยได้เรียนรู้เกี่ยวกับการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้วยเทคนิค Spray pyrolysis และฝึกปฏิบัติ ศึกษาเรียนรู้การผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์เคมีไฟฟ้าขั้นสูง และการนำไปประยุกต์ใช้กับภาคอุตสาหกรรม



ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานในรูปแบบ Oral presentation ในงาน International Conference on Natural Science of ICNSE – 2022 ที่จัดขึ้นระหว่างวันที่ 20-21 ตุลาคม 2565 ณ เมืองฟินิกซ์ ประเทศสหรัฐอเมริกา ในหัวข้อเรื่อง Photoelectrocatalytic/solar cell prototype development for organic dye degradation



PHOTOELECTROCATALYTIC/SOLAR CELL PROTOTYPE DEVELOPMENT FOR ORGANIC DYE DEGRADATION

[1]WATCHARAPONG NAREEJUN, [2]CHATCHAI PONCHIO

[1,2]Deparment of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathum Thani 12120, Thailand
[2]Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathum Thani 12120, Thailand
E-mail: [1]watcharapong.nare@hotmail.com

Abstract - This research focuses on developing a photoelectrocatalytic (PEC) cell coupled with a solar cell to degrade organic dyes in wastewater with high efficiency, a simple process and an energy-saving method. The layer-by-layer dip coating method was used to develop the FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode fabrication, allowing for future production scaling. High porosity, excellent visible light absorption, and the ability to completely cover the FTO substrate are all properties of WO_3/$BiVO_4$. The developed FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrode was applied in the PEC cell prototype to degrade organic dyes, showing high oxidation activity and durability. PEC cells that incorporate a solar cell to convert light into electrical energy to supply the controlling system have been developed. The original small PEC cell prototype with a capacity of 5 liters can degrade methylene blue and rhodamine B dyes by up to 94% and 93% in 3 hours, respectively, without needing external power.Significantly, the design of large-scale 60-litre PEC prototype cells could eliminate 100 % of the organic dye within five minutes. This innovative large-scale PEC cell prototype is highly effective for removing various organic dye substances, is a simple method, and offers an energy-saving process suitable for further application for dye wastewater treatment systems on a large scale.

Keywords - Photoelectrocatalytic Cell, Solar Cell, Organic Dye Degradation, WO_3/$BiVO_4$ Thin Film, Dip Coating Method.



International Conference on Natural Science and Environment
Phoenix, USA, 20th-21st October'2022

Certificate of Presentation

INTERNATIONAL INSTITUTE OF ENGINEERS AND RESEARCHERS

This is to certify that

Watcharapong Nareejun

has presented a paper entitled "Photoelectrocatalytic/Solar Cell Prototype Development for Organic Dye Degradation" at the International Conference on Natural Science and Environment (ICNSE) held in Phoenix, United States on 20th-21st October, 2022.

Paper ID
II-NSEPHOEN-201022-19764

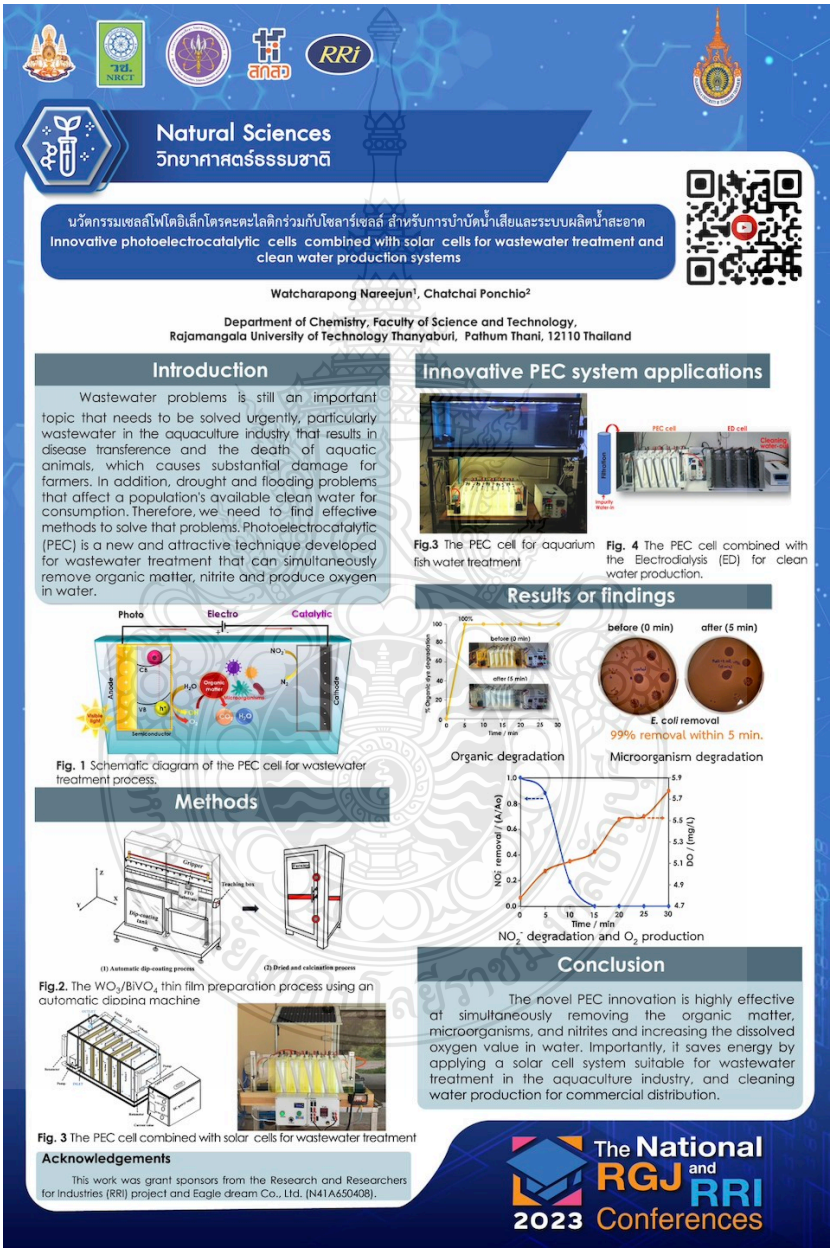
The IIER

Chairman
International Institute of Engineers and Researchers

ในระหว่างการศึกษาได้เดินทางไปแลกเปลี่ยนเรียนรู้และพัฒนางานวิจัยกับอาจารย์ที่ปรึกษาต่างประเทศ ช่วง เดือน กุมภาพันธ์ - ตุลาคม 2566 ที่ห้องปฏิบัติ Prof. Minoru Mizuhataภาควิชา Chemical Science and Engineering คณะ Engineering มหาวิทยาลัยโกเบ ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งเป็นห้องปฏิบัติการที่มีความพร้อมทั้งเครื่องมืออุปกรณ์สำหรับการพัฒนาด้านวัสดุศาสตร์ในการพัฒนาขั้วไฟฟ้า การศึกษาคุณลักษณะต่างๆ รวมถึงการศึกษากลไกต่างๆที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ที่สำคัญอาจารย์ Prof. Minoru Mizuhata มีความเชี่ยวชาญพิเศษ ด้าน Inorganic Materials และElectrochemical โดยได้แลกเปลี่ยนเรียนรู้ ทั้งด้านวิชาการ เทคโนโลยี และวัฒนธรรม ซึ่งสามารถพัฒนาทักษะความสามารถในการทำงานวิจัยจากกิจกรรมดังกล่าวได้เป็นอย่างดี



ได้เข้าร่วมการนำเสนอความก้าวของทุนวิจัย โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ในงานประชุมวิชาการระดับชาติ ภายใต้โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) และโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ประจำปี 2556 ณ โรงแรมเซ็นทาราแกรนด์ และบางกอกคอนเวนชั่นเซ็นเตอร์ เซ็นทรัลเวิลด์ กรุงเทพมหานคร ในวันที่ 9-10 สิงหาคม 2556 ในรูปแบบ Poster presentation



ในระหว่างการศึกษาได้เดินทางไปแลกเปลี่ยนเรียนรู้และพัฒนางานวิจัยกับอาจารย์ที่ปรึกษาต่างประเทศ ระหว่างวันที่ 19-27 มกราคม 2567 ที่ห้องปฏิบัติ Prof. Arunachala Nadar MADA KANNAN จาก Arizona State University ประเทศสหรัฐอเมริกา (ตอนใต้) โดยได้เรียนรู้เกี่ยวกับวิธีการในการยืนยันโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3/$BiVO_4$ โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า รวมถึงการยืนยันความหนาของชั้นฟิล์ม WO_3 และ $BiVO_4$ โดยใช้เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) เพื่อใช้ในการยืนยันคุณภาพของขั้วไฟฟ้าในการเตรียมแต่ละครั้ง และประเมินการขยายขนาดของขั้วไฟฟ้าเพื่อประยุกต์ใช้งานจริงในอนาคต



ในระหว่างการศึกษาได้เดินทางไปแลกเปลี่ยนเรียนรู้และพัฒนางานวิจัยกับอาจารย์ที่ปรึกษาต่างประเทศ ช่วง เดือน กุมภาพันธ์ - เมษายน 2567 ที่ห้องปฏิบัติ Asst. Prof. Dr. Rafael Omar Torres ที่ Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation ณ Technical University of Liberec ประเทศสาธารณรัฐเช็ก (Czech Republic) ซึ่งเป็นห้องปฏิบัติการที่มีความพร้อมทั้งเครื่องมืออุปกรณ์สำหรับการพัฒนาด้านวัสดุศาสตร์ในการพัฒนาการเตรียมพื้นผิวขั้วไฟฟ้า และการศึกษาคุณลักษณะต่างๆ ที่สำคัญอาจารย์ Asst. Prof. Dr. Rafael Omar Torres มีความเชี่ยวชาญพิเศษ ด้านการสังเคราะห์ TiO_2 NPs, Au NPs โดยใช้เทคนิคเลเซอร์ (Laser) สำหรับประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสีย และกำจัดน้ำมัน ประโยชน์ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนครั้งนี้คือ ได้เรียนรู้เทคโนโลยีใหม่เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับงานวิจัย และสามารถนำมาขยายเสเกลได้ในอนาคต

TUL TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC www.tul.cz

CONFIRMATION OF STUDY PERIOD

NAME OF SENDING INSTITUTION:	Rajamangala University of Technology Thanyaburi		Kingdom of Thailand
Faculty/Department of :	Chemistry		
ECTS departmental coordinator:	Watcharapong Nareejun		
Tel.:	**Fax.:**	**e-mail.:**	watcharapong.nare@hotmail.com

NAME OF STUDENT:	Nareejun	**First name:**	Watcharapong
Date and place of birth:	23.08.1993	the Kingdom of Thailand, Nakhon Ratchasima **(sex)**	M
Matriculation date.:	02.02.2024	**Matriculation number:**	P23001001
ESI:			

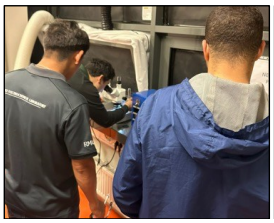
NAME OF RECEIVING INSTITUTION:	Technical University of Liberec		Czech Republic
Faculty/Department of :	Faculty of Science, Humanities and Education		
ECTS departmental coordinator:	Jandejsková Júlia		
Tel.: 48 535 2876	**Fax.:**	**e-mail.:**	julia.jandejskova@tul.cz

Mobility type: Semester(s)
Virtual mobility: No

This is to certify that the student has attended our institution
from 02.02.2024 to 30.04.2024
of the 2023/2024 academic year.

During the period the student has attended the following courses:

Course Unit code (1)	Title of the course unit	Duration of course unit (2)



ได้เข้าร่วมประกวดผลงานนวัตกรรม ประจำปี 2567 ระหว่างวันที่ 16-17 กรกฎาคม 2567 ภายในงานมหากรรมวิจัยและนวัตกรรม มทร.ธัญบุรี “เพื่อสร้างการเปลี่ยนแปลงอย่างยั่งยืน” ณ หอประชุมมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ในหัวข้อเรื่อง นวัตกรรมระบบบำบัดน้ำเสียโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกร่วมโซลาร์เซลล์สำหรับอุตสาหกรรมเลี้ยงสัตว์น้ำ (Innovative photoelectrocatalytic combined solar cell wastewater treatment system for the aquaculture industry) ได้รับรางวัลผลงานนวัตกรรมระดับดี



ได้เข้าร่วมประกวดผลงานนวัตกรรม ประจำปี 2568 ระหว่างวันที่ 2-6 กุมภาพันธ์ 2568 จากการประกวด I-NEW GEN AWARD 2025 ในงานนักประดิษฐ์ 2068 (Thailand Inventor's Day 2025) ซึ่งจัดโดยสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม ณ ศูนย์นิทรรศการและประชุมไบเทค บางนา ในหัวข้อเรื่อง นวัตกรรมเคมีไฟฟ้าขั้นสูงร่วมระบบนาโนบับเบิ้ลสำหรับธุรกิจขนส่งอาหารทะเล (Advanced electrochemical innovation combines with a nanobubble system for seafood transportation business) ได้รับรางวัลชนะเลิศอันดับ 1 และเหรียญทอง



ได้เข้าร่วมประกวดผลงานนวัตกรรม ประจำปี 2568 ระหว่างวันที่ 10-13 มิถุนายน 2568 ในงาน The 8th China (Shanghai) Innovational invention & Innovation Expo 2025 ณ Shanghai World Expo Exhibition & Convention Center นครเซียงไฮ้ สาธารณรัฐประชาชนจีน ในหัวข้อเรื่อง Advanced electrochemical innovation combined with a nanobubble system for seafood transportation business ได้รับรางวัล NRCT SPECIAL AWARD และเหรียญทอง



ได้ตีพิมพ์เผยแพร่งานวิจัยระดับนานานาชาติ (W. Nareejun, C. Ponchio, M. Mizuhata, H. Minamimoto, Optimizations of Liquid Phase Deposition Processes for Enhanced Photoelectrocatalytic Activities of Tungsten Oxide Thin Films, ACS Omega, (2024). (IF 3.7, Scopus : Q1 (76%))

ACS OMEGA

Open Access

This article is licensed under CC-BY-NC-ND 4.0

http://pubs.acs.org/journal/acsodf

Article

Optimizations of Liquid Phase Deposition Processes for Enhanced Photoelectrocatalytic Activities of Tungsten Oxide Thin Films

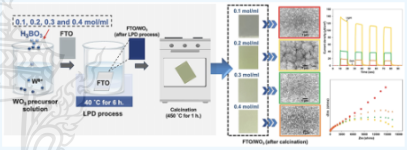
Watcharapong Nareejun, Chatchai Ponchio,* Minoru Mizuhata, and Hiro Minamimoto*

Cite This: ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: This study focuses on the preparation of tungsten oxide (WO_3) as the photoanode for water oxidations by the liquid phase deposition (LPD) technique and its optimizations to improve the photoelectrochemical performance. The alternative precursor large stock solution process was achieved to simplify the LPD process for WO_3 thin film preparation. The effect of boric acid in the precursor solutions on the physicochemical properties of the deposited WO_3 thin films was investigated. As a result, we found that the optimized concentration of boric acid realized the highest photoelectrochemical performance. Through the optimizations of reaction conditions and surface analyses, we concluded that the preparations of a semiconductor film via the LPD technique had the potential to obtain high-performance photoelectrocatalytic applications.



1. INTRODUCTION

The photoelectrocatalytic (PEC) technology has gained considerable interest in energy and environmental applications because of its notable efficiency, affordability, simplicity, and ecologically sustainable characteristics.[1−3] The development of PEC systems relies heavily on appropriate semiconductor materials, particularly metal oxide semiconductors. Researchers are investigating many metal oxide semiconductors, such as TiO_2,[4−6] $BiVO_4$,[7,8] Fe_2O_3,[9,10] Cr_2O_3,[11] $CuYO_2$,[12] Mn_2O_3,[13] or WO_3,[14,15] as photoanodes for water oxidation because of their exceptional performance and durability. Especially, WO_3 would be promising in converting visible-light energy due to its excellent efficiency and stability,[16] as well as its narrow band gap energy ranging between 2.4−2.8 eV.[17] In addition, the valence band (VB) of WO_3 has a more positive potential, which is favorable for promoting high-energy oxidation processes. WO_3 is often employed alone or in combination with other semiconductors like $BiVO_4$[18] or composites like Pt/WO_3−C.[19] The approach of depositing the WO_3 film onto the support material substantially impacts and enhances the photoelectrocatalytic oxidation reactions. Various methods of WO_3 thin film fabrication have been employed to improve the PEC efficiency. The spin coating, sputtering, electrodeposition, and liquid phase deposition (LPD) are among the deposition techniques utilized. The structural, morphological, and PEC characteristics of WO_3 films are affected differently by each process. Electrodeposition has the ability to produce films that demonstrate outstanding uniformity and adherence.[20] Conversely, sputtering allows for the creation of films that have exceptionally high levels of purity and exact control over their thickness.[21] The spin coating[22] and LPD[23,24] methods are widely favored for their cost-effectiveness and ease of usage in achieving crystallographic organization and film formation. Moreover, these two methods provide significant advantages. Therefore, it is essential to develop a method for fabricating the WO_3 film that ensures the operations' simplicity and cost-effectiveness and improves the adhesion between the thin film and the substrate.

The LPD is an attractive technique due to its inherent simplicity, the strong adhesion to the substrate, and lack of need for expensive equipment.[25,26] Until now, we have established various types of LPD processes based on the slow hydrolysis of the fluorine metal complex species, leading to high-quality metal oxide films.[27−29] Not only for our reports but also for other studies, it is known that the slow hydrolysis of W-fluoro complexes in the presence of boric acid and a fluoride scavenger can achieve WO_3 film preparations.[30,31] In the LPD reaction solutions, boric acid promotes uniform nucleation and growth of WO_3 crystals on the substrate surface while keeping the crystallinity of deposits. The significance of boric acid in controlling the quality and efficiency of WO_3 thin film fabricated by the LPD technique was highlighted in the previous report.[30] However, there are few reports of in-depth studies about the precursor solution preparation method and the effect of boric acid on the quality of WO_3 in the PEC

Received: May 19, 2024
Revised: August 14, 2024
Accepted: August 19, 2024
Published: September 4, 2024



ACS Publications

© 2024 The Authors. Published by American Chemical Society

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

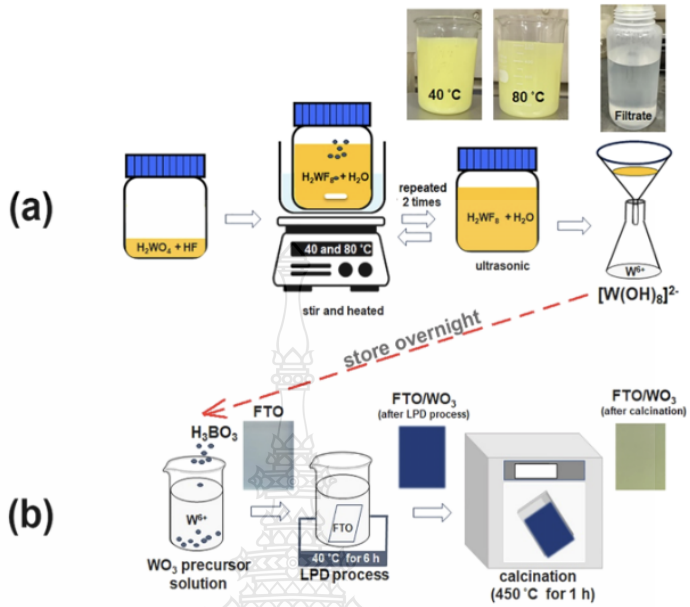


Figure 1. Schematic diagram of WO_3 thin film fabrication by the LPD process. (a) WO_3 precursor solution preparation step and (b) LPD deposition step and calcination process.

water-splitting process. These insights would greatly influence the performance of the PEC process.

From the above backgrounds, this research focuses on the preparation procedure of the precursor solution and the effect of boric acid on the performance of the WO_3 thin film as the photoanode in the PEC cell. As a result, we successfully found the optimized concentration of boric acid in the precursor solution to achieve efficient water oxidation reactions in the PEC process. The outstanding results of the study were that we obtained a well-homogenized precursor solution in a shorter time and were able to significantly increase the efficiency of immobilizing the WO_3 film to the substrate. The impact of boric acid on the distinctive features and PEC capabilities of a WO_3 photoanode can be comprehensively elucidated in the reaction. The findings would have a significant impact on the advancement of the LPD technique as the fabrication process of the highly efficient electrode for PEC applications.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Fabrication of a WO_3 Photoanode by the LPD Process. Figure 1a illustrates the preparation procedure of the parent solution of the W-fluorine species. 1.25 g of tungstic acid (H_2WO_4; SIGMA-Aldrich) powder was added to 15 mL of hydrofluoric acid (HF; SIGMA-Aldrich), and then, the volume was adjusted to 500 mL using distilled water. The homogeneous solution was then stirred and heated at 40 °C. As a comparison, we also heated the solution at 80 °C for 2 h and performed the ultrasonication process for 2 h. The filtrate was used as a precursor solution to obtain W^{6+} in the subsequent reactions, and then, the solution was stored overnight prior to use.

Boric acid (H_3BO_3) was added to the W^{6+} precursor solutions with concentrations of 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4 mol/mL, as shown in Figure 1b. A fluorine-doped tin oxide (FTO) (Bangkok Solar Co., Ltd., Thailand) electrode substrate with 2 × 3 cm^2 dimension was sonicated in a detergent for 10 min, 3 M NaOH for 30 min, ethanol and deionized water for 10 min, subsequently, and dried before the LPD reactions. The FTO substrate was immersed vertically in a 50 mL precursor solution and kept at 40 °C in a water bath for 6 h. After the deposition, the substrates were subsequently rinsed with distilled water and then calcined at 450 °C for 1 h.

2.2. Characterizations and Photoelectrochemical Measurements. X-ray diffraction (XRD; Rigaku, SmartLab) analyses were performed to examine the crystallinity of the fabricated FTO/WO_3 electrode. The morphologies and chemical compositions of the sample were investigated using scanning electron microscopy (SEM; JEOL, JSM −5410LV) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX; OXFORD, INCA-350). The oxidation states of deposits were evaluated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, JEOL JPS-9010MC). The optical characters were examined using a UV−vis spectrophotometer (JASCO, V-7200). The PEC cell for the investigation of water oxidations consisted of FTO/WO_3, platinum wire (Pt), and Ag/AgCl (sat. KCl) as the working, counter, and reference electrodes, respectively. The efficiency of the WO_3 photoanode for water oxidation was evaluated by applying 1.0 V (vs Ag/AgCl) while subjecting it to 14.4-W light-emitting diode irradiation in a 0.5 M Na_2SO_4 electrolyte solution. The electrochemical characteristics of the WO_3 photoanode were investigated using cyclic voltammetry (CV) with the potential range and scan rate of −0.5 to 1.0 V and 50 mV s^{-1}, respectively. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were utilized to examine the electrochemical resistance, capacitance, and band state of the

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

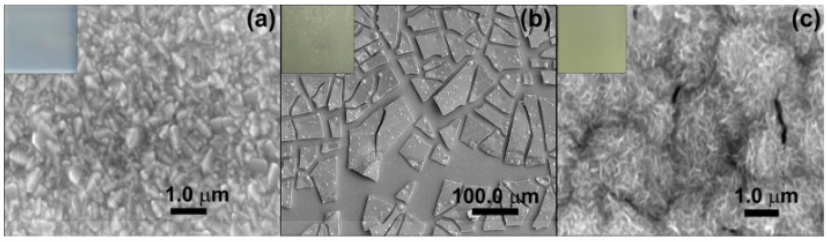


Figure 2. SEM images of (a) FTO and (b, c) FTO/WO_3 photoanodes fabricated by the LPD process. The precursor solutions were prepared at (b) 40 °C and (c) 80 °C, respectively.

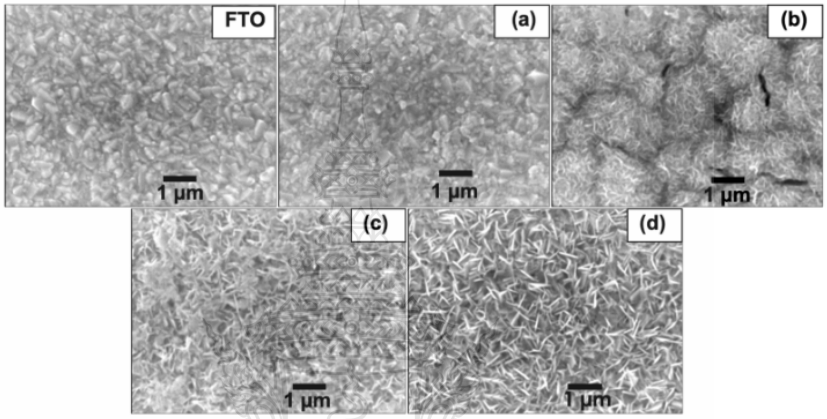


Figure 3. SEM images of the FTO and FTO/WO_3 photoanode prepared by the LPD method with concentrations of H_3BO_3 of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL.

fabricated WO_3 photoanode using a potentiostat (Princeton Applied Research, Inc., VersaSTAT3).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Preparation Process of the WO_3 Precursor Solution. As shown in Figure 1a, the precursor solution became more homogeneous as the temperature was raised from 40 to 80 °C, indicating the impact of temperature on promoting the higher solubility of the tungstic precursor in the HF acid solvents. It was discovered that heating the precursor solution at 80 °C results in a clear yellow solution that was derived from $[WF_8]^{2-}$ and turns into a colorless $[W(OH)_8]^{2-}$ complex solution after the reaction was completed. At higher temperatures, tungstic acid (H_2WO_4) reacts with hydrofluoric acid to form a tungsten hexafluoride complex (H_2WF_8) with a faster reaction rate, facilitating the formation of the complex, as in eq 1. The tungsten hexafluoride complex $[WF_8]^{2-}$ reacts with H_2O to form a modified complex with hydroxide ligands and influences the kinetics of the reaction, as in eq 2. The modified complex reacts with additional H_2O, resulting in the formation of the $[W(OH)_8]^{2-}$ complex and affects the equilibrium of the reaction (eq 3).

$$H_2WO_4 + 8HF \rightarrow H_2WF_8 + 4H_2O \quad (1)$$

$$[WF_8]^{2-} + nH_2O \rightarrow [WF_{8-n}(OH)_n]^{2-} + nHF \quad (2)$$

$$[WF_{8-n}(OH)_n]^{2-} + nH_2O + (8-n)H_2O \leftrightarrow [W(OH)_8]^{2-} + (8-n)HF \quad (3)$$

The surface of the FTO substrate turned blue after the LPD process using a precursor solution containing a mixture of W^{6+} and H_3BO_3. The blue color on FTO glass is a result of a reduction in the oxidation state of tungsten from W^{6+} to W^{5+} by the H_3BO_3 at the FTO surface.[24,30−32] The LPD reaction process can be described as the following equations.

$$H_3BO_3 + 4HF \leftrightarrow BF^{4-} + H_3O^+ + 2H_2O \quad (4)$$

$$[W(OH_8)]^{2-} + 2H^+ \rightarrow WO_3 + 5H_2O \quad (5)$$

After the reaction, the thin WO_3 film with a yellow color was obtained by a calcination process in air at 450 °C for 1 h. The material's color changes from blue (W^{5+}) to yellow (W^{6+}) during the high-temperature treatment. To compare the effects of the precursor solution preparation temperatures, the characteristics of the WO_3 thin film obtained from the LPD process in both conditions were investigated, as shown in Figure 2. Figure 2b displays the FTO/WO_3 surfaces prepared by the precursor solution at 40 °C. Compared to Figure 2a (bare FTO), the depositions of WO_3 were confirmed in both cases. However, it was found that the precursor solution kept at 40 °C led to inhomogeneous depositions (having cracks) and lower adhesions, which can be easily peeled off. The insufficient adhesion of the thin film would be due to the incomplete reaction of H_2WO_3 and HF (eq 1) at a lower

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

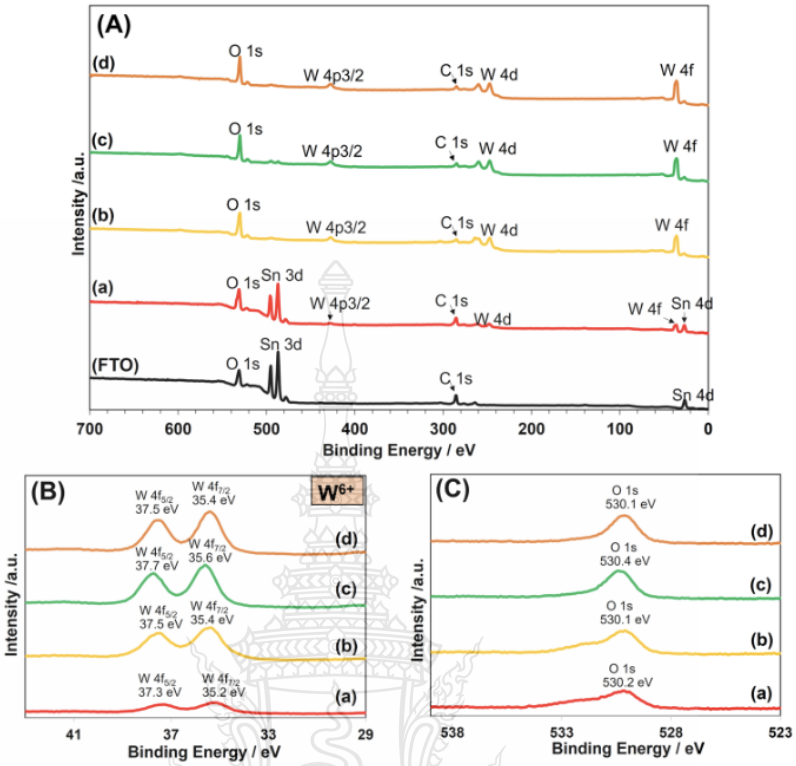


Figure 4. XPS spectra of (A) a wide scan of the WO_3 electrode compared with a narrow scan of (B) W_{4f} and (C) O 1s elements on the FTO/WO_3 electrode fabricated by the LPD method with concentrations of H_3BO_3 of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL.

temperature. From this, the complete hydroxylation of the tungsten hexafluoride complex (H_2WF_8) would lead to the incomplete conversion to $[W(OH)_8]^{2-}$ complex solution, as described in eqs 2 and 3. On the contrary, the FTO/WO_3 electrodes fabricated from the precursor solution prepared at 80 °C demonstrated a uniform, yellow, and smooth WO_3 film with the entire coverage of WO_3 (Figure 2c). The SEM image reveals a highly porous and rough surface. It can be expected that these morphologies would facilitate the photoanode activity due to the increased surface area, capacitance, and number of pathways for electron transfer. From this figure, since WO_3 covers the entire FTO glass surface, the electrode surface would be appropriate for photoelectrochemical measurements.

3.2. Effect of H_3BO_3 in the LPD Process for FTO/WO_3 Photoanode Fabrication. *3.2.1. Chemical Composition, Morphology, and Crystallinity.* The present study also evaluated the effect of the H_3BO_3 concentration in the precursor solution on the fabrication of WO_3 films. Figure 3 displays the top-view SEM images of FTO and FTO/WO_3 photoanodes prepared by the LPD method with varying concentrations of H_3BO_3. Figure 3a shows the FTO/WO_3 electrode surface prepared with a lower concentration of H_3BO_3 (0.1 mol/mL). From this result, it was found that a lower concentration of H_3BO_3 in the LPD process leads to fewer nucleation sites, resulting in insufficient WO_3 deposition. The lowest % weight of W was also obtained from the EDX data (Table S1 in the Supporting Information). Notably, the H_3BO_3 concentration in the precursor solution significantly affected the morphology of the WO_3 thin film at the electrode surface, as shown in Figure 3b–d. Especially under 0.2 mol/mL H_3BO_3 concentration conditions, small WO_3 nanoparticles are deposited uniformly on the surface, exhibiting high surface roughness and porosity. The obtained results demonstrate the function of H_3BO_3 in the production of WO_3 films in the LPD method, encompassing the influence on the crystal structure, morphology, and adhesion efficacy of the film to the electrode surface. Especially, Figure 3b exhibits the highest coverage of the WO_3 film under the H_3BO_3 concentration of 0.2 mol/mL. Thus, this finding, consistent with the highest weight % of W in EDX data (Table S1), indicates that the most suitable condition to control WO_3 adhesion by the LPD process is determined as the H_3BO_3 concentration of 0.2 mol/mL. This implies that the LPD technique is most effective for establishing a strong bond between WO_3 and a 0.2 mol/mL concentration. The strong adherence is due to enhanced chemical adhesion by the formation of boron–oxygen bonds at the boundary between the WO_3 film and the electrode. H_3BO_3 concentrations of 0.3 and 0.4 mol/mL diminish the adhesion effectiveness and coverage. This is because the abundant boron ions may occupy the reactive sites, reducing the quantity of WO_3 deposited and decreasing the film's homogeneity and adhesion. Conversely, the formation and deposition of WO_3 are not effectively supported when the concentration of boron ions is minimal, specifically, at 0.1 mol/mL. Consequently, there is a lack of adhesion and insufficient coverage. Therefore,

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

the structure and bonding of the WO_3 thin films are significantly influenced by the concentration of H_3BO_3. A 0.2 mol/mL concentration is optimal for attaining strong adhesion, high surface roughness, and homogeneous deposition, which leads to improved photoelectrochemical performance.

Figure 4A illustrates the wide-scan XPS spectra of the FTO/WO_3 electrode. The nanoparticles are composed of tungsten (W), oxygen (O), and carbon (C), as indicated by these spectra. The presence of these elements suggests that WO_3 has been effectively deposited onto the FTO substrate. The narrow scan XPS spectra of the W_{4f} region are depicted in Figure 4B. The W^{6+} oxidation state of WO_3 corresponds with the binding energies of the $W_{4f5/2}$ and $W_{4f7/2}$ peaks. The oxidation state of tungsten is unaffected by the varying concentrations of boric acid, as evidenced by the reason that these peaks remain consistent across all concentrations of H_3BO_3 used in the LPD process.[33−35] We employed deconvolutions to assess the oxidation states in the XPS spectra thoroughly. In the WO_3 composition, the analyzed spectra of W_{4f} verify the presence of W^{6+}. XPS spectra of the O_{1s} region are illustrated in Figure 4C, which offer insights into the oxidation state of oxygen in the crystalline WO_3.[36] Further validating the crystalline structure of the deposited WO_3, the deconvoluted O_{1s} spectra exhibit peaks associated with lattice oxygen and hydroxyl groups. In the article, the deconvoluted spectra and the observed binding energies agree with the previously reported values for WO_3. The chemical composition and oxidation state in the WO_3 electrode are carefully evaluated by analyzing high-resolution XPS spectra and including a wide-scan XPS spectrum.

In addition to SEM and XPS analyses, we performed XRD measurements of each substrate as shown in Figure 5. The

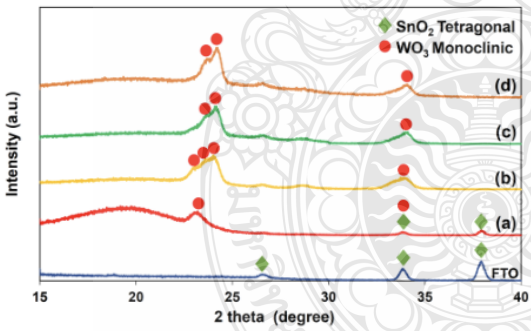


Figure 5. XRD patterns of FTO/WO_3 electrode fabrication using the LPD process at various H_3BO_3 concentrations of H_3BO_3 of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL.

tetragonal crystalline structure of SnO_2 derived from the FTO substrate was assigned to the peak at 2θ of 26.9, 34.1, and 38.8°.[37] From XRD patterns of the WO_3 film prepared with different H_3BO_3 concentrations, it was found that the variations in the concentration of H_3BO_3 affect the crystal structure of WO_3 at the surface of the electrodes (Figure 3a−d). Monoclinic WO_3 crystalline characteristics were observed as distinct XRD patterns at 23.1, 23.6, 24.4, and 34.1°,[38−40] while the boric acid concentration of 0.1 mol/mL exhibits distinct peaks at 2θ of 23.1 and 34.1°. The single broad peak at 23.1° would indicate the reduced crystallite's size and the crystallographic orientations under lower concentration conditions. When the concentration of H_3BO_3 increased from 0.2 to 0.4 mol/mL, clear XRD signals, corresponding to the high crystallinity of monoclinic WO_3, were obtained. This trend could be understood from eqs 4 and 5. The changes in H_3BO_3 amounts would lead to different amounts of proton source which accelerates eq 5. In other words, the inappropriate ratio of H_3BO_3 would induce the reverse reaction in eqs 4 and 5, providing low crystallinity or a small deposition of monoclinic WO_3. These findings suggest that an appropriate concentration of H_3BO_3 can enhance the growth of specific crystallographic phases or orientations, resulting in an enhanced crystalline quality of WO_3 on the FTO substrate.

3.2.2. Optical Properties Effect. The effect of H_3BO_3 concentration on the optical properties of the prepared films was evaluated, as shown in Figure 6. The highest visible light

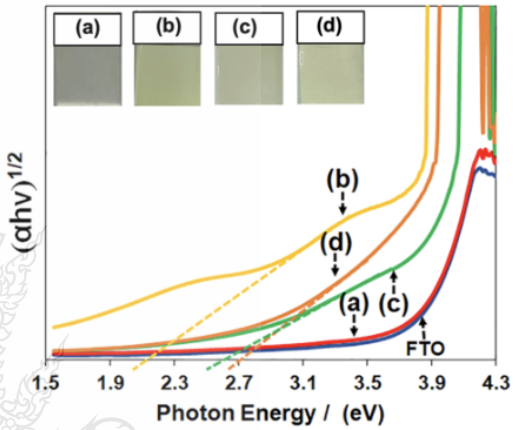


Figure 6. Absorption spectra of the FTO substrate and FTO/WO_3 photoanode fabricated by the LPD process with various concentrations of H_3BO_3 in precursor solution as (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL.

absorption properties of the FTO/WO_3 electrode were obtained when fabricated at an H_3BO_3 concentration of 0.2 mol/mL, as indicated by the highest WO_3 content and in good relation to the darkest yellow color of the WO_3 semiconductor,[41−43] as shown in the insets of Figure 6. When the concentration of H_3BO_3 in the LPD process was increased to 0.3 and 0.4 mol/mL, the prepared WO_3 electrode exhibited decreased visible light absorption and a light-yellow color. The high concentration of H_3BO_3 could cause a decrease in the amount of WO_3 on the electrode surface. This would be attributed to the saturation of active sites by the presence of boron ions, leading to inadequate adhesion and the changes in the electronic state. In the opposite direction, under the lowest H_3BO_3 concentration of 0.1 mol/mL, the WO_3 film is colorless and lacks visible light absorption properties, indicating a very low WO_3 level at the electrode surface. This effect occurs because the lowest concentration of H_3BO_3 is insufficient to promote the formation of the WO_3 film through the LPD process. The band gap energy (E_g) was determined using Tauc's eq (eq 6), which was calculated using the following equation

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

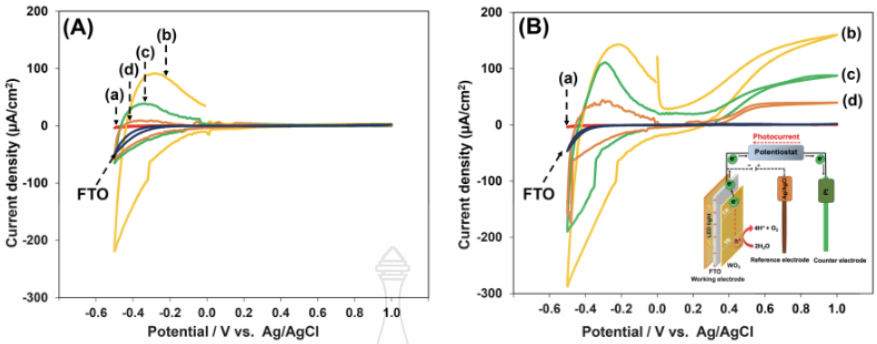


Figure 7. Cyclic voltammograms of the FTO/WO_3 electrode fabricated by the LPD method with varying H_3BO_3 concentrations of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL under (A) dark and (B) visible light irradiation conditions. The potential scan rate and supporting electrolyte were 50 mV s^{-1} and 0.5 M Na_2SO_4.

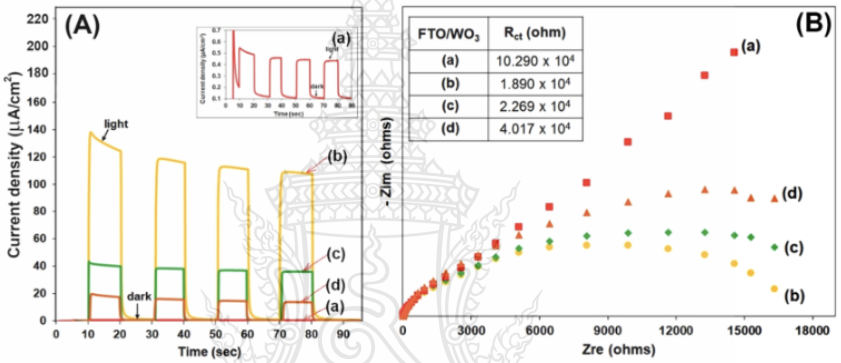


Figure 8. (A) Photocurrent from water oxidation and (B) Nyquist plots of the FTO/WO_3 photoanode fabricated by the LPD process with concentrations of H_3BO_3 of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL at the static potential of 1.0 V vs Ag/AgCl under visible light illuminations. The electrolyte was a 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution. The inset in (B) is the charge transfer rate (R_{ct}) values for each electrode.

where α, $h\nu$, A, and E_g are the absorption coefficient, photon energy, a constant, and the calculated bad gap energy, respectively. Figure 6 shows the spectra of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ against the photon energy. From this figure, it was found that the band gap energy for the prepared film ranged between 2.1 and 2.8 eV. Particularly, the optimal condition for WO_3 photoanode fabrication demonstrates the narrowest band gap energy at 2.1 eV due to an appropriate H_3BO_3 concentration that can facilitate nucleation and well-adhesion on the substrate. This corresponds with the highest weight percent of W in the EDX data of FTO/WO_3 electrodes, which causes the electrodes to display the darkest yellow color, resulting in the highest visible light absorption properties. The different band gap energies would be derived from the different oxygen contents or the defect sites, which provide the additional energy states. Thus, it was found that the concentration of H_3BO_3 affected not only the surface morphology and deposited amounts but also the electronic structure of WO_3 through the changes in the boron species amounts. To summarize, the concentration of H_3BO_3 has a significant impact on the properties of a WO_3 thin film, including how it starts, grows, shapes, crystallizes, has flaws, and looks. These variables collectively influence band gap energy changes. An optimal concentration of H_3BO_3 improves these characteristics, leading to the highest photoelectrochemical efficiency and band gap energy.

3.2.3. Photoelectrocatalytic Activities. For the investigations of photoelectrochemical properties of prepared WO_3 films, the CV measurements were conducted in an aqueous solution under various applied electrochemical potentials and visible light illuminations (λ_{ex} = 420−680 nm). Figure 7 shows the oxidation and reduction currents obtained with the potential range between −0.5 and 1.0 V under dark or light illumination conditions. The current values exhibited a linear relationship with the amount of WO_3 deposited on the FTO substrate in both light and dark conditions, related to the effect of H_3BO_3 concentration during the FTO/WO_3 electrode fabrication processes. The current values within this potential range can quantitatively confirm the formation of the WO_3 film under each condition and support the findings of the EDX analyses.[44] Due to the lack of any sacrificial agent in the aqueous solution, Figure 7B confirms the occurrence of the photoelectrocatalytic water oxidations at the FTO/WO_3 photoanode even under the neutral solution condition (as in the inset of Figure 7B). The FTO/WO_3 photoanode prepared from H_3BO_3 at a concentration of 0.2 mol/mL exhibits the highest photoelectrocatalytic activity for water oxidation.

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

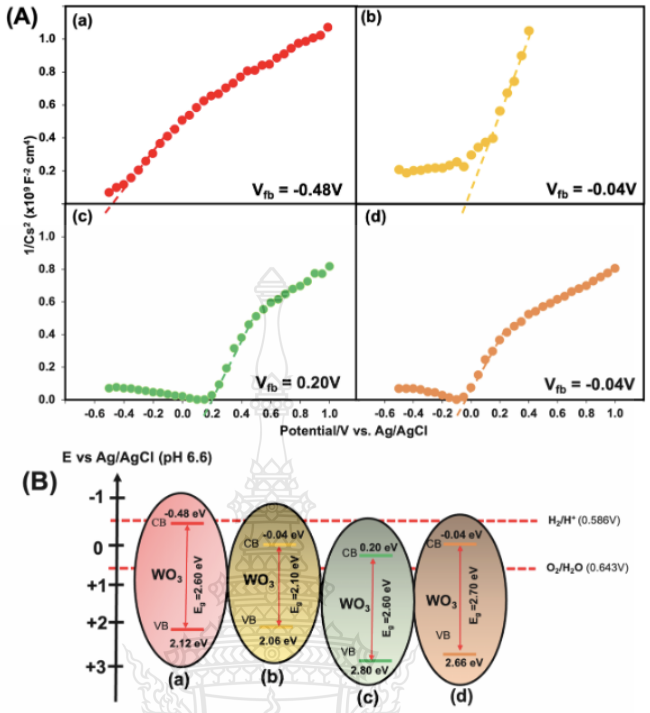


Figure 9. (A) Mott–Schottky plots and Φ_{fb} values for each electrode obtained at a frequency of 10,000 Hz. (B) Energy band diagrams of FTO/WO_3 fabricated by the LPD process with various H_3BO_3 concentrations of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, and (d) 0.4 mol/mL.

Under this condition, the onset potential for water oxidation begins at 0.1 V and is more negative than under other conditions, indicating that the electrocatalytic activity of the electrode was promoted. Under the light illuminations, the light-stimulating WO_3 semiconductor causes the separation of electron (e^-) and hole (h^+) excited from the VB to the conduction band (CB). The generated e^- at CB is transferred to the counter electrode, while the remaining h^+ at VB oxidizes the H_2O at the electrode surface to produce oxygen. While under dark conditions, as shown in Figure 7A, no evidence was found that the water oxidation peak was caused by the absence of light illuminations.

Figure 8A demonstrates that the photoelectrocatalytic activity of the FTO/WO_3 photoanode for water oxidation was dependent on the H_3BO_3 concentrations in the LPD process by using a conventional three-electrode system under on–off light illuminations. This result indicates that a suitable concentration of H_3BO_3 can facilitate the strong adhesion of the WO_3 thin film to the substrate, which improves the photoelectrocatalytic activity of the FTO/WO_3 electrodes. The repetitive light illuminations at the constant potential also showed this tendency, as shown in Figure 8A. Moreover, the EIS measurements were utilized to investigate the charge transfer resistance (R_{ct}) of the FTO/WO_3 photoanode fabricated by varying concentrations of H_3BO_3 in the LPD process. Figure 8B demonstrates that FTO/WO_3 fabricated at an H_3BO_3 concentration of 0.2 mol/mL has the smallest semicircle of the Nyquist plot, corresponding to the lowest value of charge transfer resistance (R_{ct}) compared to other conditions. The lowest R_{ct} value under the optimal conditions implies the highest electron transfer rate at the electrode surface, which is in good agreement with the highest photocurrent generations. The research demonstrates that the concentration of H_3BO_3 in the precursor solution has a substantial influence on the photoelectrocatalytic activity of the FTO/WO_3 photoanode produced via the LPD approach. Boric acid is a critical factor in forming and enlarging WO_3 crystals, which impacts the films' adhesion, shape, and arrangement via the LPD method. Our research reveals that a boric acid concentration of 0.2 mol/mL produces WO_3 coatings in a highly uniform and highly crystalline state. As a result of their robust adhesion to the FTO substrate, these coatings improve light absorption and charge separation. Conversely, films produced at concentrations that are either higher or lower are less effective, as a result of insufficient nucleation or excessive saturation. Following the reaction with boric acid, it is possible to modify the residual HF in order to generate a fully integrated W-fluoride complex. It is essential to achieve a well-defined crystalline structure and robust adhesion in order to enhance reactivity and optimize the surface area.

3.2.4. Electronic Structure of Deposited Films. Mott–Schottky (MS) curves were utilized to verify the positions of the CB energy (Φ_{CB}) or flat band potentials (Φ_{fb}) of the WO_3 thin film under the dark condition. Figure 9A demonstrates that all samples showed the n-type semiconductor properties as can be found from the positive slope.[45,46] The Φ_{fb} values for

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

Table 1. Comparison of Current Densities for WO_3 Photoanodes by Different Fabrication Methods

photoanode	fabrication process	electrolyte/light source	current density at 1.00 V vs Ag/AgCl	ref
FTO/WO_3	LPD	0.5 M Na_2SO_4/14.4-W light-emitting diode (LED)	~120 μAcm^{-2} at	this work
FTO/WO_3/Fe_2O_3	sputtering	0.5 M Na_2SO_4/visible light irradiation	~50 μAcm^{-2}	47
ITO/WO_3	FPD	0.1 M Na_2SO_4/60-W tungsten lamp	~80 μAcm^{-2}	41
ITO/WO_3	electrodeposition	0.1 M Na_2SO_4/visible light illuminated	~90 μAcm^{-2}	42

each electrode were found to be at −0.48, −0.040, 0.20, and −0.040 V vs Ag/AgCl, respectively, when the H_3BO_3 concentration was varied to 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4 mol/mL. From these values, the energy level of the valence band (Φ_{VB}) position of each FTO/WO_3 could be determined using the following equation as $\Phi_{fb} = \Phi_{CB} + E_g$. The Φ_{VB} values for FTO/WO_3 under different concentrations of H_3BO_3 of 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4 mol/mL are found to be 2.12, 2.06, 2.80, and 2.66 V (vs Ag/AgCl), respectively. Such a difference would also originate from the different oxygen contents, defect sites at the band gap, or fluorine contents. This is supported by the different slopes of MS plots, which reflect the doping density of the semiconductor.

Figure 9B depicts a schematic energy diagram of the electronic structure of fabricated WO_3 depending on the H_3BO_3 concentration. It verifies that the optimal electronic band structure for photoelectrocatalytic water oxidation under visible light irradiation is exhibited by the FTO/WO_3 photoanode prepared with a 0.2 mol/mL H_3BO_3 condition. It displays the narrowest band gap energy value, leading to the highest visible light absorption properties and highest photocurrent values. Furthermore, it was observed that the VB of WO_3 was more positive than the water oxidation potential in all situations, verifying its capacity to convert water oxidation into oxygen. The findings validate that WO_3 electrodes, prepared with a boric acid concentration of 0.2 mol/mL, exhibit maximum photocurrent. This is attributed to their exceptional light absorption capability and superior h^+ production, enhancing the water oxidation efficiency. It is evident from the aforementioned statement that the concentration of H_3BO_3 in the precursor solution substantially influences the characteristic and photoelectrocatalytic activity of the FTO/WO_3 photoanodes. The function of H_3BO_3 in the precursor solution for WO_3 film fabrication in the LPD process is to regulate the amount of HF that remains after the reaction, which promotes the formation of a fully integrated W-fluoride complex compound. This compound production process significantly affects the WO_3 thin film's effective adhesion to the FTO substrate. The effective optimization of H_3BO_3 concentration in the LPD method facilitates achieving excellent adhesion efficiency for the WO_3 film. This is supported by developing an well-defined crystalline structure, distinctive morphology with a substantial surface area for enhanced reactivity, and the capacity to exhibit desirable properties. The exceptional capacity of WO_3 to efficiently absorb visible light is attributed to its favorable electrical band structure. The outcome of this study yields a WO_3 photoanode with exceptional photoelectrocatalytic water oxidation characteristics. Moreover, it should be emphasized that the present improvements in current density are notable when we compare the photoconversion abilities with other fabrication processes, as can be found in Table 1.[47] From the above facts, it is possible to conclude that our current electrode preparation procedure would be a promising candidate for future advancements in energy and environmental management applications.

4. CONCLUSIONS

A highly homogeneous precursor solution with a large volume was successfully produced for the fabrication of a WO_3 photoanode using the LPD technique. It can reduce inconsistencies, save time, and facilitate the LPD process for fabricating WO_3 thin films. The utilization of boric acid in the LPD process has a notable impact on the development of WO_3 thin films, particularly in enhancing their adhesion to the electrode substrate. The optimal WO_3 thin film production condition is a 0.2 mol/mL concentration of H_3BO_3 in the precursor solution, which results in various desirable properties. These characteristics include a high current density, low charge transfer resistance, high surface roughness, and good crystallinity. Furthermore, it exhibits a great capacity for absorbing visible light due to its appropriate band energy, hence demonstrating exceptional photoelectrocatalytic characteristics for water oxidation. The findings of this study demonstrate that the WO_3 photoanode prepared by the present procedure has remarkable photoelectrocatalytic water oxidation properties, establishing it as a prospective contender for future developments in energy and environmental management applications.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.4c04738.

Energy-dispersive X-ray analyses of the synthesized films shown in Figure 3 (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Chatchai Ponchio − *Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathum Thani 12120, Thailand; Advanced Photochemical and Electrochemical Materials (APEM) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Khlong Hok, Pathum Thani 12110, Thailand*; Email: chatchai@rmutt.ac.th

Hiro Minamimoto − *Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan*; orcid.org/0000-0002-2360-577X; Email: minamimoto@godzilla.kobe-u.ac.jp

Authors

Watcharapong Nareejun − *Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathum Thani 12120, Thailand*

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

Minoru Mizuhata − *Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan;* orcid.org/0000-0002-4496-2215

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.4c04738

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Research and Researchers for Industries (RRI) project and Eagle dream Co., Ltd. (N41A650408). The JSPS KAKENHI (JP22K144960 and JP22K18315) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan, Nippon Sheet Glass Foundation, Kansai Research Foundation for technology promotion is also acknowledged.

■ REFERENCES

(1) Mesones, S.; Mena, E.; López-Muñoz, M. J.; Adán, C.; Marugán, J. Synergistic and antagonistic effects in the photoelectrocatalytic disinfection of water with TiO_2 supported on activated carbon as a bipolar electrode in a novel 3D photoelectrochemical reactor. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *247*, 117002.

(2) Zhang, J.; Tang, B.; Zhao, G. Selective photoelectrocatalytic removal of dimethyl phthalate on high-quality expressed molecular imprints decorated specific facet of single crystalline TiO_2 photoanode. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *279*, 119364.

(3) Mu, F.; Dai, B.; Zhao, W.; Zhang, L.; Xu, J.; Guo, X. A review on metal-organic frameworks for photoelectrocatalytic applications. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31* (7), 1773−1781.

(4) Shao, Z.; Zhang, Y.; Yang, X.; Zhong, M. Au-Mediated Charge Transfer Process of Ternary Cu_2O/Au/TiO2-NAs Nanoheterostructures for Improved Photoelectrochemical Performance. *ACS Omega* **2020**, *5* (13), 7503−7518.

(5) Srevarit, W.; Moonmangmee, S.; Phapugrangkul, P.; Kuboon, S.; Klamchuen, A.; Saito, N.; Ponchio, C. Photoelectrocatalytic H2 evolution enhancement over CuO-decorated TiO_2 nanocatalysts and promoting E. coli degradation. *J. Alloys Compd.* **2021**, *859*, 157818.

(6) Rojviroon, T.; Laobuthee, A.; Sirivithayapakorn, S. Photocatalytic Activity of Toluene under UV-LED Light with TiO_2 Thin Films. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012* (1), 1−8.

(7) Tayebi, M.; Lee, B.-K. Recent advances in $BiVO_4$ semiconductor materials for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2019**, *111*, 332−343.

(8) Zhou, S.; Yue, P.; Huang, J.; Wang, L.; She, H.; Wang, Q. High-performance photoelectrochemical water splitting of $BiVO_4$@Co-MIm prepared by a facile in-situ deposition method. *Chem. Eng. J.* **2019**, *371*, 885−892.

(9) Bemana, H.; Rashid-Nadimi, S. Incorporation of NiO electrocatalyst with α-Fe_2O_3 photocatalyst for enhanced and stable photoelectrochemical water splitting. *Surf. Interfaces* **2019**, *14*, 184−191.

(10) Farooq, U.; Chaudhary, P.; Ingole, P. P.; Kalam, A.; Ahmad, T. Development of Cuboidal $KNbO_3$@α-Fe_2O_3 Hybrid Nanostructures for Improved Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Applications. *ACS Omega* **2020**, *5* (32), 20491−20505.

(11) Mansoor, M. A.; Munawar, K.; Naeem, R.; Sarih, N. M.; Asghar, M. A.; Haider, A.; Zubir, M. N. M.; Zaharinie, T. Aerosol-assisted facile fabrication of bimetallic Cr_2O_3-Mn_2O_3 thin films for photoelectrochemical water splitting. *New J. Chem.* **2023**, *47* (17), 8347−8354.

(12) Ahmed, S.; Mansoor, M. A.; Basirun, W. J.; Sookhakian, M.; Huang, N. M.; Mun, L. K.; Söhnel, T.; Arifin, Z.; Mazhar, M. The synthesis and characterization of a hexanuclear copper-yttrium complex for deposition of semiconducting $CuYO_2$-0.5Cu_2O composite thin films. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1031−1037.

(13) Naeem, R.; Mansoor, M. A.; Munawar, K.; Adnan, A.; Zaharinie, T.; Mohd Zubir, M. N. Versatile Fabrication of Binary Composite SnO_2-Mn_2O_3 Thin Films by AACVD for Synergistic Photocatalytic Effect. *J. Electron. Mater.* **2021**, *50* (7), 3897−3906.

(14) Chatchai, P.; Murakami, Y.; Kishioka, S.-y.; Nosaka, A. Y.; Nosaka, Y. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO_3/$BiVO_4$ composite under visible light irradiation. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (3), 1147−1152.

(15) Peleyeju, G. M.; Umukoro, E. H.; Babalola, J. O.; Arotiba, O. A. Solar-Light-Responsive Titanium-Sheet-Based Carbon Nanoparticles/B-$BiVO_4$/WO_3 Photoanode for the Photoelectrocatalytic Degradation of Orange II Dye Water Pollutant. *ACS Omega* **2020**, *5* (10), 4743−4750.

(16) Tayebi, M.; Masoumi, Z.; Lee, B.-K. Ultrasonically prepared photocatalyst of W/WO_3 nanoplates with WS_2 nanosheets as 2D material for improving photoelectrochemical water splitting. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *70*, 105339.

(17) Seferlis, A. K.; Neophytides, S. G. On the kinetics of photoelectrocatalytic water splitting on nanocrystalline TiO_2 films. *Appl. Catal., B* **2013**, *132*−*133*, 543−552.

(18) Nomellini, C.; Polo, A.; Mesa, C. A.; Pastor, E.; Marra, G.; Grigioni, I.; Dozzi, M. V.; Giménez, S.; Selli, E. Improved Photoelectrochemical Performance of WO_3/$BiVO_4$ Heterojunction Photoanodes via WO_3 Nanostructuring. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (45), 52436−52447.

(19) Naeem, R.; Afzal, S.; Mansoor, M. A.; Munawar, K.; Sherino, B.; Ahmed, R. A composite approach to synthesize a high-performance Pt/WO_3-carbon catalyst for optical and electrocatalytic applications. *New J. Chem.* **2022**, *46* (28), 13454−13464.

(20) Kangkun, N.; Ponchio, C. Photoelectrodeposition of $BiVO_4$ layer on FTO/WO_3 photoanodes for highly efficient photo-electrocatalytic chemical oxygen demand sensor applications. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *526*, 146686.

(21) Limwichean, S.; Kasayapanand, N.; Ponchio, C.; Nakajima, H.; Patthanasettakul, V.; Eiamchai, P.; Meng, G.; Horprathum, M. Morphology-controlled fabrication of nanostructured WO_3 thin films by magnetron sputtering with glancing angle deposition for enhanced efficiency photo-electrochemical water splitting. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (24), 34455−34462.

(22) Chatchai, P.; Nosaka, A. Y.; Nosaka, Y. Photoelectrocatalytic performance of WO_3/$BiVO_4$ toward the dye degradation. *Electrochim. Acta* **2013**, *94*, 314−319.

(23) Deki, S.; Yu Yu Ko, H.; Fujita, T.; Akamatsu, K.; Mizuhata, M.; Kajinami, A. Synthesis and microstructure of metal oxide thin films containing metal nanoparticles by liquid phase deposition (LPD) method. *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16* (1), 325−328.

(24) Zhang, M.; Yang, C.; Pu, W.; Tan, Y.; Yang, K.; Zhang, J. Liquid phase deposition of WO_3/TiO_2 heterojunction films with high photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. *Electrochim. Acta* **2014**, *148*, 180−186.

(25) Yamanaka, S.; Hamaguchi, T.; Muta, H.; Kurosaki, K.; Uno, M. Fabrication of oxide nanohole arrays by a liquid phase deposition method. *J. Alloys Compd.* **2004**, *373* (1−2), 312−315.

(26) Saito, Y.; Sekiguchi, Y.; Mizuhata, M.; Deki, S. Continuous Deposition System of SnO_2 Thin Film by the Liquid Phase Deposition (LPD) Method. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 856−860.

(27) Mizuhata, M. Aqueous solution reaction during liquid-phase deposition and its application in electrochemical materials. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2022**, *130* (9), 752−761.

(28) Huang, J.-J.; Lin, C.-H.; Ho, Y.-R.; Chang, Y.-H. Aluminium oxide passivation films by liquid phase deposition for TiO_2 ultraviolet solid-liquid heterojunction photodetectors. *Surf. Coat. Technol.* **2020**, *391*, 125684.

(29) Lei, P.-H.; Ding, M.-J.; Lee, Y.-C.; Chung, M.-J. Textured zinc oxide prepared by liquid phase deposition (LPD) method and its application in improvement of extraction efficiency for 650nm

resonant-cavity light-emitting diode (RCLED). *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (21), 6152−6157.
(30) Mohammad-Hosseinpour, M.; Yourdkhani, A.; Poursalehi, R. Fast-switching electrochromic response of $WO_3{\cdot}2H_2O$ of plate-like particles synthesized by liquid phase deposition. *J. Alloys Compd.* **2021**, *879*, 160418.
(31) Deki, S.; Béléké, A. B.; Kotani, Y.; Mizuhata, M. Synthesis of tungsten oxide thin film by liquid phase deposition. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123* (2), 614−619.
(32) Darmawi, S.; Burkhardt, S.; Leichtweiss, T.; Weber, D.; Wenzel, S.; Janek, J.; Elm, M.; Klar, P. Correlation of electrochromic properties and oxidation states in nanocrystalline tungsten trioxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15903−15911.
(33) Nareejun, W.; Ponchio, C. Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO_3/$BiVO_4$ photoanode electrode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *212*, 110556.
(34) Ji, R.; Zheng, D.; Zhou, C.; Cheng, J.; Yu, J.; Li, L. Low-Temperature Preparation of Tungsten Oxide Anode Buffer Layer via Ultrasonic Spray Pyrolysis Method for Large-Area Organic Solar Cells. *Materials (Basel)* **2017**, *10* (7), 820.
(35) Yao, J. N.; Chen, P.; Fujishima, A. Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *406* (1−2), 223−226.
(36) Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P.; Siokou, A. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films. *Thin Solid Films* **2001**, *384* (2), 298−306.
(37) Yu, H.; Yang, T.; Wang, Z.; Li, Z.; Zhao, Q.; Zhang, M. p-N heterostructural sensor with SnO-SnO_2 for fast NO_2 sensing response properties at room temperature. *Sens. Actuators, B* **2018**, *258*, 517−526.
(38) Kumbhar, V. S.; Lee, H.; Lee, J.; Lee, K. Interfacial growth of the optimal $BiVO_4$ nanoparticles onto self-assembled WO_3 nanoplates for efficient photoelectrochemical water splitting. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *557*, 478−487.
(39) Castillo, C.; Cabello, G.; Chornik, B.; Huentupil, Y.; Buono-Core, G. E. Characterization of photochemically grown Pd loaded WO_3 thin films and its evaluation as ammonia gas sensor. *J. Alloys Compd.* **2020**, *825*, 154166.
(40) Choi, J.; Song, T.; Kwon, J.; Lee, S.; Han, H.; Roy, N.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Paik, U.; Pitchaimuthu, S. WO_3 nanofibrous backbone scaffolds for enhanced optical absorbance and charge transport in metal oxide (Fe_2O_3, $BiVO_4$) semiconductor photoanodes towards solar fuel generation. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *447*, 331−337.
(41) Kangkun, N.; Kiama, N.; Saito, N.; Ponchio, C. Optical properties and photoelectrocatalytic activities improvement of WO_3 thin film fabricated by fixed-potential deposition method. *Optik* **2019**, *198*, 163235.
(42) Supanantin, F.; Ponchio, C. Improvement ITO/WO_3 photo anode electrode fabrication using electrodeposition technique for highly efficient photoelectrocatalytic insecticide degradation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2020**, *118*, 105212.
(43) Bi, Q.; Gao, Y.; Wang, Z.; Dang, C.; Zhang, Z.; Wang, L.; Xue, J. Preparation of a direct Z-scheme thin-film electrode based on CdS QD-sensitized BiOI/WO_3 and its photoelectrocatalytic performance. *Colloids Surf., A* **2020**, *599*, 124849.
(44) Xie, H.; Wang, Y.; Liu, H.; Wang, H.; Li, Y.; Qi, X.; Liang, T.; Zeng, J. Electrochromic electrode with high optical contrast and long cyclic life using nest-like porous doped-Sm WO_3 films. *Ceram. Int.* **2023**, *49* (5), 8223−8231.
(45) Ba, G.; Liang, Z.; Li, H.; Du, N.; Liu, J.; Hou, W. Simultaneous formation of mesopores and homojunctions in graphite carbon nitride with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *253*, 359−368.
(46) Yan, K.; Liu, J.; Qin, J.; Zhang, J. A portable solar light-driven biophotoelectrocatalytic system for pollutant removal powered by photovoltaic cells. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *435*, 128989.
(47) Wiriyachailerd, C.; Horprathum, M.; Eiamchai, P.; Ponchio, C. Improved the charge transfer for highly efficient photoelectrochemical water oxidation: the case of WO_3 and $BiVO_4$. *Mater. Today: Proc.* **2018**, *5* (6), 13874−13878.

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04738
ACS Omega 2024, 9, 38788−38797

ได้ตีพิมพ์เผยแพร่งานวิจัยระดับชาติ (W. Nareejun, C. Ponchio, Laser-assisted FTO/WO_3 / $BiVO_4$ photoanode fabrication for enhanced photoelectrocatalytic performance and durability for organic dye degradation, Journal of Applied Research on Science and Technology (JARST), (2025)).

Received: January 28, 2024 | Revised: March 10, 2025 | Accepted: March 12, 2025

JOURNAL OF APPLIED RESEARCH ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
JARST
INSTITUTE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT
RAJAMANGALA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THANYABURI
ISSN ONLINE: 2773-9473
https://ph01.tci-thaijo.org/index.php/rmutt-journal

Laser-assisted FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode fabrication for enhanced photoelectrocatalytic performance and durability for organic dye degradation

Watcharapong Nareejun[1], Chatchai Ponchio[*1, 2]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12120, THAILAND

[2]Advanced Photochemical and Electrochemical Materials (APEM) Research Unit, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, THAILAND

[*]Corresponding author: chatchai@rmutt.ac.th

ABSTRACT

A significant challenge in the photoelectrocatalytic method for water oxidation and organic decomposition processes is the fabrication of scalable, durable, and efficient photoanodes. Several limitations, such as insufficient adhesion, uneven semiconductor coatings, and low durability, often lead to the unsatisfactory performance of the conventional FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode. This study improves the surface properties of fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates using a laser treatment process prior to the automated dip-coating of WO_3 and $BiVO_4$ semiconductor layers. The FTO substrate surface is textured and modified using laser induction as part of the fabrication process. Thereafter, WO_3 and $BiVO_4$ semiconductor layers are deposited in sequence. The laser treatment can promote surface homogeneity, semiconductor adhesion, and the active surface area of the fabricated FTO/WO_3/$BiVO_4$. The morphology, elemental composition, and electrochemical properties are analyzed using SEM, EDS, and EIS techniques. In that context, the laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode development significantly outperformed those without treatment. The FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode that was treated with a laser had a lower energy band gap of 1.8 eV, a higher capacitance of 4.91×10^{-6} F, and a higher photocurrent density of 5.5 mA/cm² compared to an electrode that was not treated with a laser at a bias potential of 1.0 V. The durability assessments demonstrated that the organic dye removal efficacy persisted after 1,000 hours. This study demonstrates that laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanodes can overcome conventional fabrication method limitations. This successfully provides a scalable and effective alternative for various applications, including wastewater treatment and renewable energy. It is recommended that subsequent studies should focus on the evaluation of the applicability of this laser-assisted method to various kinds of environmental applications and photoelectrodes.

Keywords: Photoelectrocatalytic process, WO_3/$BiVO_4$, Laser treatment, Organic dye degradation

INTRODUCTION

Increasing interest in efficient and sustainable alternative energy production and environmental management is contributing to extensive photoelectrocatalytic process research [1-3]. The FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode is now recognized as an attractive alternative for water oxidation and organic dye degradation owing to its advantageous optical and electrical characteristics [4-6]. Conventional methods for fabricating these electrodes frequently yield limited efficiency, unsatisfactory durability, and insufficient reproducibility, principally due to difficulties in achieving homogenous semiconductor coatings and effective charge transfer at the electrode interface [7]. In order to improve the structural and functional features of photoelectrodes, recent breakthroughs have brought to light the significance of modifying the substrate. It has been demonstrated that roughening treatments, such as the use of a laser, can enhance surface adhesion, increase the degree of active surface area, and facilitate the absorption of light [8-10]. Furthermore, the long-term durability and scalability of these methods for practical applications have not yet been appropriately assessed in the context of FTO/WO_3/$BiVO_4$ systems. This study addresses those weaknesses through implementing a laser-assisted method for modifying FTO substrates before semiconductor immobilization through an automated dip-coating procedure. The suggested technology integrates laser-induced surface roughness with efficient material deposition to create a homogeneous, porous structure that improves light absorption, charge transfer, and overall photoelectrocatalytic efficacy. The study assesses the durability and reproducibility of the laser-treated electrodes, offering insights into their appropriateness for large-scale wastewater treatment and energy applications. This investigation

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

provides an alternative process for enhancing the performance of FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanodes. The methodology integrates efficient application with material design, resulting in the progression of sustainable technology.

MATERIALS AND METHODS

3.1 Preparation of WO_3 and $BiVO_4$ precursor solutions

A 0.1 M WO_3 precursor solution was prepared by dissolving tungstic acid (99%, H_2WO_4, Aldrich Chemistry) in an ammonium hydroxide (30%, NH_4OH, Panreac) solution. The solution was refluxed at 60°C for one hour with constant agitation. To maintain a consistent solution volume, incrementally introduce NH_4OH while refluxing, continuously stirring the solution for one hour. The resultant solution, after one hour of stirring, will initially appear milky white and subsequently transition to a clear solution, without forming a suspension after settling for one night. A 0.05 M $BiVO_4$ solution was prepared by dissolving 0.1 M bismuth nitrate (≥98.0%, $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, Sigma-Aldrich) powder in acetic acid (99.8%, CH_3COOH, ACI Labscan) and stirring for 20 minutes. Concurrently, 0.1 M vanadyl acetyl acetonate (98.0%, $C_{10}H_{14}O_5V$, Sigma-Aldrich) powder was solubilized in an acetylacetone (99.5%, $CH_3COCH_2COCH_3$, Panreac) solution and agitated for 20 minutes. The two solutions were subsequently combined and agitated for 10 minutes, followed by ultrasonication for 120 minutes to achieve homogeneity, yielding a blue-green solution of 0.05 M $BiVO_4$.

3.2 Fabrication of FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode

Figure 1 illustrates the deposition process, emphasizing each step in the fabrication of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes. These electrodes have been developed for improved photoelectrocatalytic efficiency for water oxidation and the organic dyes degradation process.

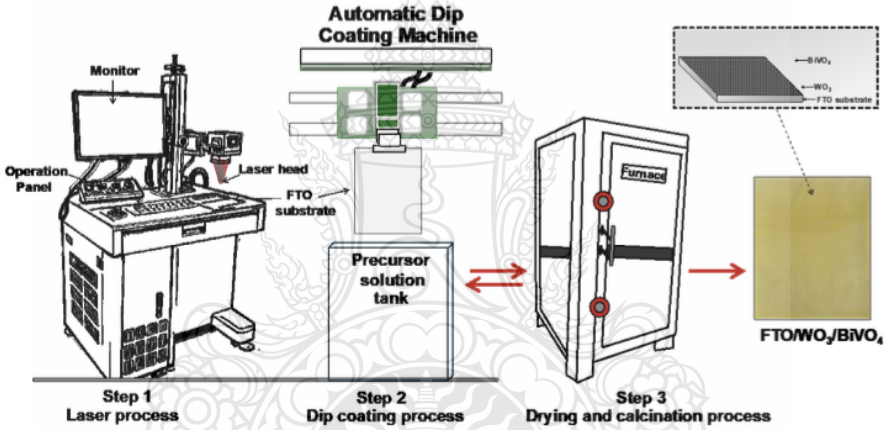


Figure 1 The FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode fabrication process using an automatic dip coating machine through the FTO substrate treatment using the laser process.

3.2.1 Substrate preparation and laser treatment

Fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass substrates (21 x 32 cm) were cleaned to remove all contamination and provide suitable surface preparation. The cleaning procedure included a sequential wash using detergent, ethanol, and distilled water, with each step employing 15 minutes. The cleaned and dried FTO substrate surfaces were modified using laser treatments to create a surface with a rough texture that was favorable for the adhesion of precursor solutions. A 30-watt fiber laser (RAYCUS-30) with a wavelength of 1,064 nm was employed at a distance of 30 cm above the FTO surface to attain the requisite roughness while maintaining the substrate's electrical characteristics.

3.2.2 WO_3 Thin Film Deposition

The laser-treated FTO substrates were immersed in a 0.1 M WO_3 precursor solution using an automated dip-coating technique. Consistent dipping and pulling speeds were set at 2.0 cm/s to ensure a uniform coating. The coated substrates were subjected to drying at 150°C for 5 minutes and subsequently calcined at 500°C for 30 minutes. This approach produced FTO/WO_3 electrodes with a distinct semiconductor thin layer.

3.2.3 $BiVO_4$ thin film deposition

The FTO/WO_3 electrodes were subsequently coated with a 0.05 M $BiVO_4$ precursor solution employing the same automated dip-coating method. The electrodes were dipped at a velocity of 2.0 cm/s for 15 seconds and subsequently pulled at a lowered speed of 1.5 cm/s to ensure a consistent layer. The electrodes were heated at 150°C for 5 minutes, followed by calcination at 550°C for 1 hour. This procedure provided FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes exhibiting improved structural and semiconductor characteristics.

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

3.3 FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode characterization and photoelectrocatalytic activity study

This study examined the impact of laser-treated and untreated FTO substrates on the photoelectrocatalytic performance of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes. We evaluated the impact of laser treatment on the developed FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode through its characteristics and photoelectrocatalytic properties. The elemental composition and morphology of the fabricated electrodes were investigated using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS; OXFORD, INCA-350) and scanning electron microscopy (SEM; JEOL, JSM-5410LV). The Shimadzu UV-2401PC spectrophotometer was employed to determine the spectrum of light that an electrode could absorb, with air serving as the baseline. The photoelectrocatalytic cell was provided with three electrodes: the working electrode was FTO/WO3/BiVO4, the counter electrode was platinum (Pt), and the reference electrode was Ag/AgCl (sat. KCl). For water oxidation experiments, the three electrodes were connected to a potentiostat (Princeton Applied Research, Inc., VersaSTAT3). The electrolyte solution was prepared using 0.1 M Na_2SO_4, which exhibited a conductivity of less than 5 µS/cm. A VersaSTAT3 potentiostat was employed to conduct electrochemical impedance spectroscopy (EIS) across a frequency spectrum of 100,000 to 0.1 Hz. The electrochemical cell is provided with a stainless steel cathode (21 x 32 cm), an FTO/WO_3/$BiVO_4$ anode (21 x 32 cm), and a controlled applied potential of 2.0 V. The research employed a 14.4-watt light-emitting diode (LED) as the visible light source for photoelectrocatalytic investigations at an intensity of 2,000 LUX. The cathode electrode was placed 4 cm from the anode electrode. In order to investigate the degradation of photoelectrocatalytic organic pigments, a 0.5 M NaCl solution was combined with 5 ppm of Orange Red. The reaction occurred in the presence of visible light from a 14.4-Watt LED source ($\lambda > 420$ nm) that was 26.47 mW/cm² bright and evenly dispersed the light. Over 1,000 hours of testing were conducted to determine the longevity of the dye, which was measured at 483 nm every 10 minutes for a maximum of an hour using a Shimadzu UV-2401PC spectrophotometer.

RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Morphology and elemental composition

Figure 2 illustrates the morphological examination of FTO and FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, both with and without laser treatment, as examined using SEM.

Laser-treated FTO substrates display significantly smaller particles owing to the optimum laser head distance of 30 cm, which enhances surface roughness without noticeably impacting electrical conductivity (Figure 2a-b). The rough, extremely porous surfaces of the laser-treated electrodes were characterized, increasing the active surface area of the coated WO_3 and $BiVO_4$ semiconductors on the FTO substrate, which is essential for oxidation reaction performance [11]. On the other hand, electrodes that have not been treated have fewer pores and a rougher surface, which makes them less catalytic (Figure 2c–d). The inset of the figure shows the photographs of each electrode to demonstrate the physical characteristics of the prepared electrodes. The FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes show a distinct yellow color, which is consistent with the yellow color of WO_3 and $BiVO_4$, which confirming the existence of the two semiconductors. Figure 3 illustrates cross-sectional SEM images of bare FTO and FTO/WO_3/$BiVO_4$. The FTO layer thickness was probably 350 nm, while the WO_3 and $BiVO_4$ layers consolidated into an overall layer of approximately 400 nm subsequent calcination. These results demonstrate the effects of heterojunction formation on the structure.

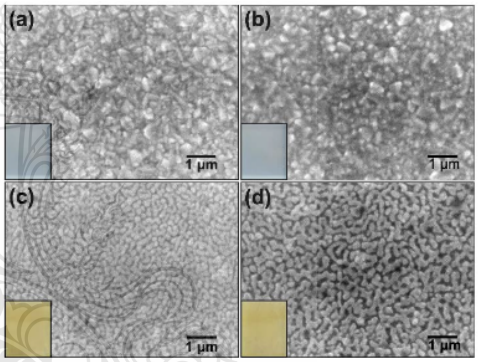


Figure 2 Morphology of FTO electrodes; (a) untreated, (b) with laser-treatment, and (c) FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes; untreated, (d) with laser-treatment; inset of image of each electrode.

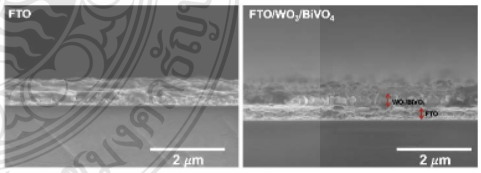


Figure 3 FE-SEM image at the cross-sectional view of the FTO and FTO/ WO_3/ $BiVO_4$ (with laser-treatment)

The structure of bare FTO is compact and smooth, whereas the FTO/WO_3/$BiVO_4$ hybrid is well-defined and has numerous layers, resulting in a denser and rougher surface appearance.

The absorption of light and the separation of charges are enhanced when WO_3 and $BiVO_4$ layers are effectively combined, thereby reducing the recombination

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

loss. The coarser, more porous structure facilitates the movement of charges and provides a greater surface area for catalytic processes. This directly results in improved photoelectrocatalytic (PEC) performance. Additionally, the product's durability and stability are guaranteed by the robust interfacial bonding between layers. The laser-assisted fabrication method enhances the heterojunction characteristic, as evidenced by the shape and magnitude of these features. This clarifies the observed increases in photocurrent density and the efficiency of organic dye degradation.

Table 1 Elemental composition analysis results using the EDX technique on FTO and FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes effect with laser-treatment and untreated on the FTO substrate.

Element	% Atomic			
	FTO		FTO/WO_3/$BiVO_4$	
	untreated	with laser- treatment	untreated	with laser- treatment
Si	1.76	2.84	1.32	1.30
Sn	31.58	30.50	26.57	27.14
W	-	-	2.50	1.99
Bi	-	-	0.99	1.33
V	-	-	1.09	0.97
O	66.67	66.67	67.53	67.27

Table 1 shows the % elemental composition of FTO and FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes with laser treatment and untreated electrodes. The laser treatment caused the FTO substrates to have higher Si content (2.84%) compared to untreated substrates (1.76%) indicating a higher surface roughness. On the other hand, the Sn content in laser- treated FTO (30.50%) was lower than that in untreated FTO (31.58%), which may suggest atomic redistribution. The laser treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes had a higher Bi content of 1.33%, while the untreated samples had 0.99%. This indicates an improved $BiVO_4$ adhesion due to increased surface roughness. The tungsten content was slightly decreased in laser treated electrodes (1.99%) compared to untreated electrodes (2.50%). This indicates successful material incorporation on the new surface. Moreover, V content was slightly reduced in laser treated electrodes (0.97%) when compared to untreated electrodes (1.09%). With respect to the other samples, the oxygen content was consistent across all samples (~67%). This suggests that laser treatment did not significantly affect the oxidation state of the electrodes. These results imply that the laser treatment improves the uniformity of the WO_3 and $BiVO_4$ layer adherence and consequently the performance of the photoelectrodes.

X-ray diffraction (XRD) analysis, illustrated in Figure 4, verifies the phase composition of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, encompassing both untreated and laser-treated variants. The diffraction peaks at 26.92°, 34.1°, 38.8°, and 52.0° are indicative of the tetragonal phase of SnO_2 in the FTO substrate. The WO_3 monoclinic phase is characterized by peaks at 23.6°, 24.44°, and 34.1°, whereas the $BiVO_4$ monoclinic phase is validated by diffraction peaks at 18.8°, 28.9°, and 30.6°. Laser-treated samples had sharper and more pronounced $BiVO_4$ peaks, signifying enhanced crystallinity and phase uniformity. This improvement is essential for eliminating defects and facilitating efficient charge transfer, hence decreasing recombination losses and optimizing photoelectrocatalytic efficacy.

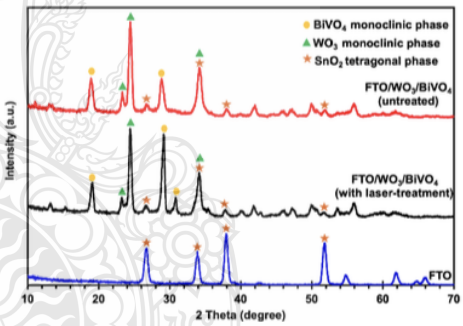


Figure 4 The X-ray diffraction patterns of FTO substrate and FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, consequently treated with laser processing and untreated.

4.2 Optical characteristics

Figure 5 shows the optical properties of the FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, with a focus on the effect of laser treatment on the FTO substrate. The laser-treated electrodes absorbed more visible light (Figure 5A). Because of the laser-induced surface roughness, the WO_3 and $BiVO_4$ layers adhere more strongly, resulting in a uniform coating [12]. Figure 5B shows the relationship between absorbance coefficient and energy band gap (E_g). The E_g of laser-treated electrodes was 1.8 eV less than that of untreated samples. The reduced energy gap improves visible light absorption in photoelectrocatalytic applications. The optimum light harvesting on the

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

electrode surface is accomplished through a uniform semiconductor coating on laser-treated substrates, which minimizes light reflection and eradicates interlayer gaps. The findings indicate that laser treatment enhances the optical properties of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, demonstrating their potential for improving photoelectrocatalytic efficiency.

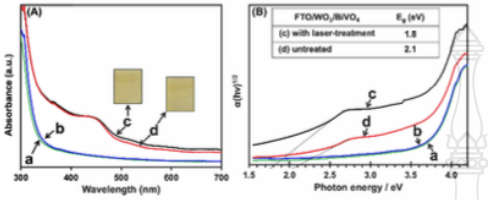


Figure 5 (A) Absorbance spectra (B) the correlation between the absorption coefficient and energy band with effects laser treatment; (a) FTO (with laser-treatment), (b) FTO (untreated), (c) FTO/WO_3/$BiVO_4$ (with laser-treatment), and (d) FTO/WO_3/$BiVO_4$ (untreated).

In addition, the laser-treated electrodes demonstrate increased visible light absorption (Figure 5A) attributed to light scattering from surface roughness and higher semiconductor adherence, leading to a more uniform coating that reduces reflection and interlayer gaps. The lowering of the band gap from 2.1 eV (untreated) to 1.8 eV (laser-treated) (Figure 4B) is ascribed to structural and electronic alterations caused by laser irradiation. Band gap tuning can be accomplished through doping or alloying; however, structural alterations and defect states can also reduce the band gap, thereby improving visible light absorption and photoelectrocatalytic performance. These findings confirm that laser treatment enhances semiconductor interfacial contact and charge transport, offering it as an attractive option for enhancing PEC performance.

4.3 Photoelectrocatalytic activity

Figure 6 shows the photoelectrocatalytic effectiveness of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes in a 0.1 M Na_2SO_4 solution at a potential of 1.0 V under visible light. Laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes showed enhanced photoelectrocatalytic performance, generating a current density of 5.5 mA/cm^2, in contrast to untreated electrodes, which provided 3.2 mA/cm^2. Laser-induced roughness on the FTO base made it easier for the WO_3 and $BiVO_4$ layers to bond together, increased the contact surface area, and let more solution through [13]. This modification made the oxidation reaction much more effective, demonstrating the advantageous effects of laser treatment before using the automatic dip-coating method to immobilize semiconductors.

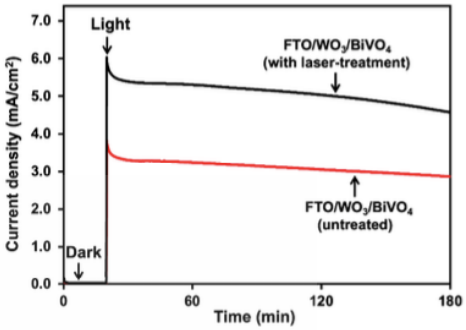


Figure 6 Amperograms display the comparative results of the oxidation reaction current values in the aqueous solution of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, highlighting the impact of laser treatment on the FTO substrate.

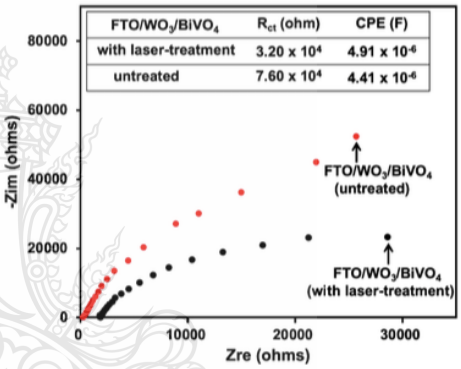


Figure 7 Nyquist plots of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes: comparison of with laser-treatment and untreated FTO substrates with inset of charge transfer resistance (R_{ct}) and constant phase element (CPE).

4.4 Electrochemical resistance and capacitance properties

Figure 7 demonstrates the electron transport characteristics between the electrode surface and the electrolyte, as a result of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) investigation of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes. The electron transfer efficiency in water oxidation reactions is improved by laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes, which have the smallest semicircle radius in the Nyquist plot. This represents a low charge transfer resistance (R_{ct}) and negligible electron transfer resistance. These results are consistent with the current density values depicted in Figure 6. Furthermore, the inset table illustrates that laser-treated electrodes have a higher constant phase element (CPE) value (4.91 x 10^{-6} F), which suggesting that the surface is more porous and rugged. This increases the surface area of the

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

electrode and its ability to maintain charge, as demonstrated in Figure 2 by SEM. The results show that laser treatment proceeds prior to the immobilization of WO_3 and $BiVO_4$, resulting in the development of thin coatings with improved electron transfer efficiency during water oxidation at the interfacial electrode/electrolyte.

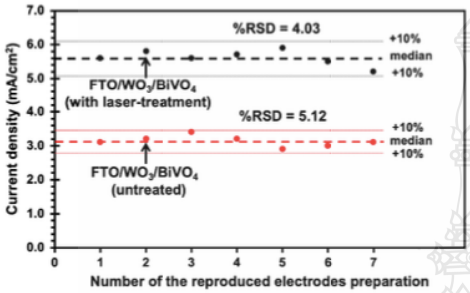


Figure 8 Comparison of photocurrent from water oxidation: reproducibility of FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes with laser- treatment and untreated.

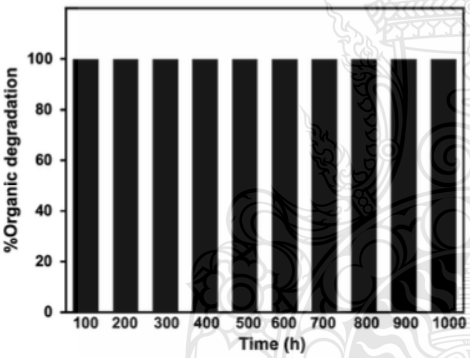


Figure 9 Durability of laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode for orange red dye removal via photoelectrocatalytic process.

4.5 The reproducibility performance

Figure 8 demonstrates the repeatability investigation of FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode fabrication, emphasizing the impact of laser treatment on the FTO substrate prior to automated dipping in WO_3 and $BiVO_4$ solutions. Seven electrodes were produced under comparable settings to test consistency. The investigation found that laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes had higher photocurrent density than untreated electrodes, with a %RSD of less than 5%, indicating high reproducibility. Laser-induced porosity and homogeneous areas reduce variability, improving electrode production uniformity. The uniform features of the electrodes are provided by the improved adhesion of the coating solution, resulting in a homogeneous surface structure [14]. The findings indicate that the uniformity of the electrode production process is significantly improved by the laser treatment of FTO substrates before semiconductor immobilization.

4.6 The durability performance

Figure 9 demonstrates the durability of the FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode, fabricated by laser treatment of the FTO substrate before semiconductor immobilization. The electrodes were utilized to decompose organic dye by applying the bias potential and subjecting them to visible light for 1,000 hours. The laser-treated electrodes maintained 100% removal efficiency throughout testing, demonstrating no performance loss. Laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ electrodes degrade organic dyes by photoelectrocatalytic reactions, resulting in a longer operational lifetime [15]. Figure 10 illustrates the schematic representation of the fabrication of the laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode, highlighting enhancements in surface roughness, charge storage capacity, and photoelectrocatalytic performance. Laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanodes enable scalable wastewater treatment and sustainable energy applications, according to this study. The findings support further research on laser-assisted fabrication of improved photoelectrocatalytic materials.

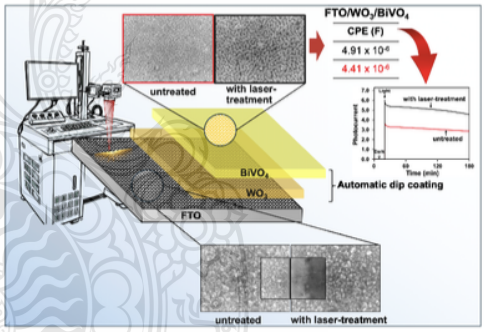


Figure 10 Schematic diagram of laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode fabrication.

This study describes an alternative way for increasing the efficiency and durability of FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanodes used in photoelectrocatalytic applications such as water oxidation and organic dye degradation. Several experimental assessments show that applying laser treatment to FTO substrates prior to semiconductor deposition improves electrode properties significantly. The laser-treated electrodes have a rough surface that enhances the adherence and homogeneity of WO_3 and $BiVO_4$ layers, improving their structural and functional properties. The fabrication process affects the performance of photoanode photoelectrocatalytic (PEC) technology. The laser-assisted FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode exceeded alternative techniques, attaining a photocurrent density of 5,500 μA/cm² at 1.00 V vs. Ag/AgCl, and 100% degradation

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

of methylene blue (MB) within 40 minutes (Table 2). Laser-induced surface structures promote charge separation, enhance light absorption, and maintain electrochemical stability. In contrast, the normal dip coating exhibited a decreased current density (250 μA/cm²) and needed 180 minutes to remove 94% of the MB, signifying ineffective charge redistribution. The spin coating technique exhibited slight photocurrents (1,500-2,243 μA/cm²) and degradation rates (61% for coumarin, 98% for MB) under all conditions. These improvements demonstrate that the characteristics of electrolytes and contaminants substantially affect the effectiveness of PEC. The hydrothermal approach (FTO/CdS/TiO_2) had the lowest current density (84.25 μA/cm²) and the moderate degradation of methylene blue (82% in 180 minutes), indicating insufficient charge transport. Laser-assisted FTO/WO_3/$BiVO_4$ fabrication improves conventional methods in photoelectrochemical efficiency, durability, and organic dye degradation.

Table 2 Comparison of current densities and organic degradation efficiency for photoanodes by different fabrication methods.

Materials	Fabrication method	Electrolyte solution / Light source	Current density	Pollutants / Electrolyte / Degradation efficiency	References
FTO/WO_3/$BiVO_4$	Laser treatment combined Automatic dipping machine	0.1M Na_2SO_4 / 14.4-Watt light-emitting diode (LED)	5,500 μA/cm^{-2} at 1.00 V vs Ag/AgCl	5 ppm MB / 0.5M NaCl / 100% for 40 min	This work
FTO/WO_3/$BiVO_4$	Dip coating	0.1M Na_2SO_4 / 20-watt visible light irradiation	250 μA/cm^{-2} at 1.00 V vs Ag/AgCl	5 ppm MB / 0.1M Na_2SO_4 / 94% for 180 min	[16]
FTO/WO_3/$BiVO_4$	Spin coating	0.5M NaCl / 320-watt light source	1,500 μA/cm^{-2} at 1.23 V vs RHE	coumarin / 0.5M NaCl / 61% for 90 min	[17]
FTO/WO_3/$BiVO_4$	Spin coating	0.1M Na_2SO_4 / 300-watt light source	2,243 μA/cm^{-2} at 1.28 V vs RHE	10 ppm MB / 0.1M Na_2SO_4 / 98% for 180 min	[18]
FTO/CdS/TiO_2	Hydrothermal	0.1M NaCl / 300-Watt Xe arc lamp irradiation	84.25 μA/cm^{-2} at 1.0 V vs Ag/AgCl	5 ppm MB / 0.1M NaCl / 82% for 180 min	[19]

CONCLUSIONS

This research demonstrates that laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanodes exhibit outstanding performance in degrading organic dyes compared to conventional production techniques. The laser method increased the roughness of the substrate, enhancing semiconductor adhesion and promoting structural uniformity. The developed FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanode exhibited a narrower energy band gap (1.8 eV), increased photocurrent density (5.5 mA/cm² at 1.0 V in 0.1 M Na_2SO_4), and reduced charge transfer resistance. Robustness studies demonstrated complete dye removal efficacy for 1,000 hours without performance loss, highlighting the durability and scalability of the modified electrodes for practical applications. These findings emphasize the promise of laser-treated FTO/WO_3/$BiVO_4$ photoanodes for wastewater treatment and renewable energy production applications. Future research may concentrate on refining laser settings for other materials and broadening applications to various photoelectrocatalytic processes.

ACKNOWLEDGEMENT

This research received funding from the Research and Researchers for Industries (RRI) project and Eagle Dream Co., Ltd. (N41A650408).

REFERENCES

1. Zeng Q, Lyu L, Gao Y, Chang S, Hu C. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic/photovoltaic system based on a WO_3/$BiVO_4$ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. Appl Catal B: Environ. 2018;238:309-17.
2. Liu J, Zhang S, Wang W, Zhang H. Photoelectrocatalytic principles for meaningfully studying photocatalyst properties and photocatalysis processes: From

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

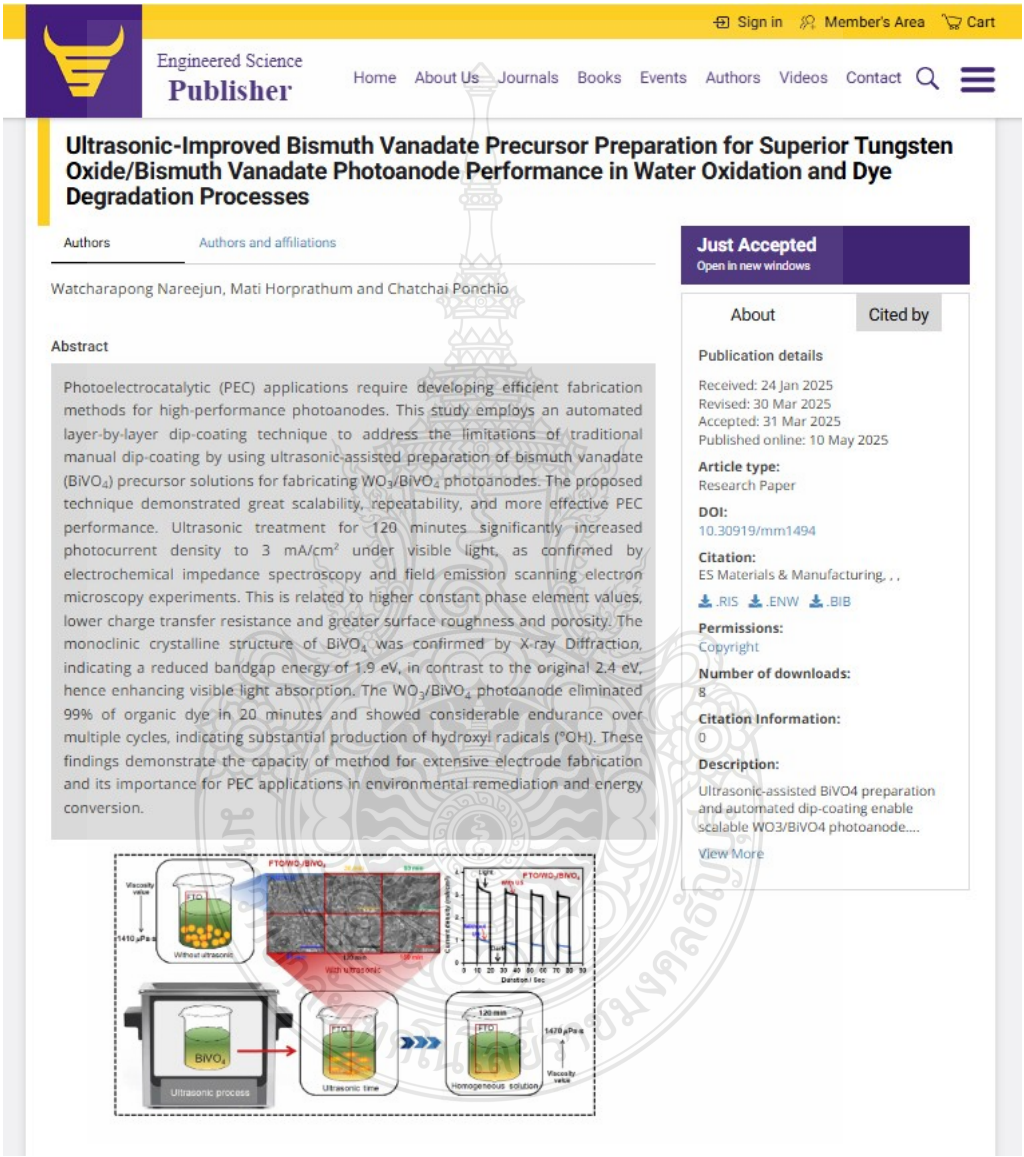
fundamental theory to environmental applications. J Energy Chem. 2023;86:84-117.

3. Potipat J, Somnuek C, Mekprayoon S. Water pollution influencing contamination of Vibrio bacteria in the coastal aquaculture area of Chanthaburi and Trat Provinces. J Appl Res Sci Tech [internet]. 2024;23(3):255295. Available from: https://doi.org/10.60101/jarst.2023.255295.
4. Kangkun N, Ponchio C. Photoelectrodeposition of $BiVO_4$ layer on FTO/WO_3 photoanodes for highly efficient photoelectrocatalytic chemical oxygen demand sensor applications. Appl Surf Sci. 2020;526:146686.
5. Wei P, Wen Y, Lin K, Li X. 2D/3D WO_3/$BiVO_4$ heterostructures for efficient photoelectrocatalytic water splitting. Int J Hydrog Energy. 2021;46(54): 27506-15.
6. Uttayanil T, Ponchio C. WO_3/Bi_2WO_6 photoanode enhancement for photoelectrocatalytic water oxidation; scan rate effect optimization in the cyclic voltammetry deposition method. J Appl Res Sci Tech [internet]. 2023;23(1):253891. Available from: https://doi.org/10.60101/jarst.2023.253891.
7. Nareejun W, Ponchio C. Novel photoelectrocatalytic/ solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO_3/$BiVO_4$ photoanode electrode. Sol Energy Mater Sol Cells. 2020;212: 110556.
8. Du X, Ning X. Heteroepitaxial growth of PMN-PT thin films on $SrTiO_3$ buffered III-V semiconductor GaAs by pulsed laser deposition. J Cryst Growth. 2025;653:128070.
9. Lamichhane S, Tomar M, Chowdhuri A, Sharma S. Role of laser energy variation on energy storage capacity of bilayer BFO/WO_3 thin film structure. Mater Sci Semicond Process. 2025;188:109218.
10. Hacini A, Ali AH, Harkat L, Nayan N, Adnan NN, Azali MM, et al. Effect of laser fluence on the ITO/ Mo-Ag/ITO multilayer thin film for a-Si(n)/c-Si(p)/ a-Si(p)/Al heterojunction solar cells. Sol Energy. 2024;284:113042.
11. Rodríguez-Rosales K, Cruz-Gómez J, Santos Cruz J, Guillén-Cervantes A, de Moure-Flores F, Villagrán-Muniz M. Plasma emission spectroscopy for studying Bi_2S_3 produced by pulsed laser deposition and effects of substrate temperature on structural, morphological, and optical properties of thin films. Mater Sci Eng B 2025;312:117867.
12. Majumder M, Batista-Pessoa W, Bottin N, Constantinescu C, Koudia M, Petroni E, et al. Optically inducing and probing the local crystallization of ultra-thin GeSbTe films by single-pulse laser irradiations. Surf Interfaces. 2025;56:105664.
13. Divya J, Shivaramu NJ, Swart HC. Structural and optical characteristics of α-Bi_2O_3/ $Bi_2O(3-x):HO^{3+}$ thin films deposited by pulsed laser deposition for improved green and near-infrared emissions and photocatalytic activity. Heliyon. 2024;10(1): e23200.
14. Mishra G, Tiwari A. Pulsed laser deposition of Nd-doped $BaSnO_3$ thin films on c-plane sapphire substrate for transparent sensors. Mater Sci Eng B. 2024;310:117768.
15. Velmurugan R, Aishwarya M, Balamurugan K, Nivedha K, Subramanian B. Influencing In situ tuned nanostructures of pulsed laser ablated Co_3O_4 & WO_3 thin film electrodes for binder free flexible operando hybrid supercapacitor devices. Electrochim Acta. 2022;419:140371.
16. Nareejun W, Ponchio C. Novel photoelectrocatalytic/ solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO_3/$BiVO_4$ photoanode electrode. Sol Energy Mater Sol Cells. 2020;212:110556.
17. Zeng Q, Lyu L, Gao Y, Chang S, Hu C. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic/ photovoltaic system based on a WO_3/$BiVO_4$ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. Appl Catal B: Environ. 2018;238:309-17.
18. Zeng Q, Lyu L, Gao Y, Chang S, Hu C. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic/ photovoltaic system based on a WO_3/$BiVO_4$ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. Appl Catal B: Environ. 2018;238: 309-17.
19. Wu Y-H, Wu T, Lin Y-W. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide-sensitized titanium dioxide film. Mater. Res. Bull. 2019;118:110500.

©2025 Institute of Research and Development, RMUTT, Thailand

DOI: 10.60101/jarst.2024.260565

ได้ตีพิมพ์เผยแพร่งานวิจัยระดับนานาชาติ (W. Nareejun, M. Horprathum, C. Ponchio, Ultrasonic-Improved Bismuth Vanadate Precursor Preparation for Superior Tungsten Oxide/Bismuth Vanadate Photoanode Performance in Water Oxidation and Dye Degradation Processes, ES Materials & Manufacturing (2025).



Sign in Member's Area Cart

Engineered Science Publisher

Home About Us Journals Books Events Authors Videos Contact

Ultrasonic-Improved Bismuth Vanadate Precursor Preparation for Superior Tungsten Oxide/Bismuth Vanadate Photoanode Performance in Water Oxidation and Dye Degradation Processes

Authors | Authors and affiliations

Watcharapong Nareejun, Mati Horprathum and Chatchai Ponchio

Abstract

Photoelectrocatalytic (PEC) applications require developing efficient fabrication methods for high-performance photoanodes. This study employs an automated layer-by-layer dip-coating technique to address the limitations of traditional manual dip-coating by using ultrasonic-assisted preparation of bismuth vanadate ($BiVO_4$) precursor solutions for fabricating $WO_3/BiVO_4$ photoanodes. The proposed technique demonstrated great scalability, repeatability, and more effective PEC performance. Ultrasonic treatment for 120 minutes significantly increased photocurrent density to 3 mA/cm² under visible light, as confirmed by electrochemical impedance spectroscopy and field emission scanning electron microscopy experiments. This is related to higher constant phase element values, lower charge transfer resistance and greater surface roughness and porosity. The monoclinic crystalline structure of $BiVO_4$ was confirmed by X-ray Diffraction, indicating a reduced bandgap energy of 1.9 eV, in contrast to the original 2.4 eV, hence enhancing visible light absorption. The $WO_3/BiVO_4$ photoanode eliminated 99% of organic dye in 20 minutes and showed considerable endurance over multiple cycles, indicating substantial production of hydroxyl radicals (•OH). These findings demonstrate the capacity of method for extensive electrode fabrication and its importance for PEC applications in environmental remediation and energy conversion.

Just Accepted
Open in new windows

About | Cited by

Publication details

Received: 24 Jan 2025
Revised: 30 Mar 2025
Accepted: 31 Mar 2025
Published online: 10 May 2025

Article type:
Research Paper

DOI:
10.30919/mm1494

Citation:
ES Materials & Manufacturing, , ,

.RIS .ENW .BIB

Permissions:
Copyright

Number of downloads:
8

Citation Information:
0

Description:
Ultrasonic-assisted BiVO4 preparation and automated dip-coating enable scalable WO3/BiVO4 photoanode....

View More

สิทธิบัตรการประดิษฐ์ : เลขคำขอ 2103002028

“กระบวนการเตรียมบิสมัทวานาเดทร่วมทังสเตนออกไซด์ด้วยเครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ”



แบบ สป/สผ/อสป/001-ก
หน้า 1 ของจำนวน 2 หน้า

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ 14 ก.ย. 2564 | เลขที่คำขอ 2103002028

วันยื่นคำขอ 19 ส.ค. 2564

สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ

ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์

วันประกาศโฆษณา | เลขที่ประกาศโฆษณา

วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร | เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่

คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☑ อนุสิทธิบัตร

ยื่นทางไปรษณีย์

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2535 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ กระบวนการเตรียมพิล์มบิสมัทวานาเดทร่วมทังสเตนออกไซด์ด้วยเครื่องจุ่มเคลือบอัตโนมัติ

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่
ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ☐ บุคคลธรรมดา ☐ นิติบุคคล ☑ หน่วยงานรัฐ ☐ บุคคลอื่น ☐ อื่นๆ
ชื่อ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ที่อยู่ 39 หมู่ 1 ถนนรังสิต-นครนายก
ตำบล/แขวง คลองหก อำเภอ/เขต ธัญบุรี จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12110 ประเทศ ไทย
อีเมล mayuree_j@rmutt.ac.th
3.1 สัญชาติ ไทย
3.2 โทรศัพท์ 0 2549 4493
3.3 โทรสาร 0 2549 4680
☐ เลขประจำตัวประชาชน ☐ เลขทะเบียนนิติบุคคล ☑ เลขประจำตัวผู้เสียภาษีอากร 0 9 9 4 0 0 0 1 5 3 1 8 0 ☑ เพิ่มเติม (ดังแนบ)
ในกรณีที่กรมฯ สื่อสารกับท่าน ท่านสะดวกใช้ทาง ☑ อีเมลผู้ขอ ☐ อีเมลตัวแทน

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
☑ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☐ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

ยกเว้นค่าธรรมเนียม

5. ตัวแทน (ถ้ามี)
ชื่อ
ที่อยู่
ตำบล/แขวง อำเภอ/เขต จังหวัด รหัสไปรษณีย์ ประเทศ
อีเมล
เลขประจำตัวประชาชน
5.1 ตัวแทนเลขที่
5.2 โทรศัพท์
5.3 โทรสาร
☐ เพิ่มเติม (ดังแนบ)

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ ☐ ชื่อและที่อยู่เดียวกันกับผู้ขอ
ชื่อ นายฉัตรชัย พลเยี่ยว
ที่อยู่ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เลขที่ 39 หมู่ 1 ถนนรังสิต-นครนายก
ตำบล/แขวง คลองหก อำเภอ/เขต ธัญบุรี จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12110 ประเทศ ไทย
อีเมล chatchai@rmutt.ac.th หรือ c_ponchio@hotmial.com
เลขประจำตัวประชาชน 3 6 2 0 6 0 0 3 9 4 2 5 4
☑ เพิ่มเติม (ดังแนบ)

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม
ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ
☐ คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ☐ ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ☐ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่อาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียดเพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

สำหรับเจ้าหน้าที่

จำแนกประเภทสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ กลุ่มวิศวกรรม
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (วิศวกรรม)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ไฟฟ้า)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ฟิสิกส์)

☐ กลุ่มเคมี
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เคมีเทคนิค)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ปิโตรเคมี)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เทคโนโลยีชีวภาพ)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เภสัชภัณฑ์)

สิทธิบัตรการออกแบบ
☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 1)
☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 2)
☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 3)

อนุสิทธิบัตร
☐ อนุสิทธิบัตร (วิศวกรรม)
☐ อนุสิทธิบัตร (เคมี)

สิทธิบัตรการประดิษฐ์ : เลขคำขอ 2201004726

“ชุดอุปกรณ์เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับบำบัดน้ำในตู้ปลาสวยงาม”

แบบ สป/สผ/อสป/001-ก
หน้า 1 ของจำนวน 2 หน้า

คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☑ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☐ อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2535 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่	
วันรับคำขอ 27/07/2565	เลขที่คำขอ **2201004726**
วันยื่นคำขอ	
สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
วันประกาศโฆษณา	เลขที่ประกาศโฆษณา
วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่	

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ ชุดอุปกรณ์เซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับบำบัดน้ำในตู้ปลาสวยงาม

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่
ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ☐ บุคคลธรรมดา ☐ นิติบุคคล ☑ หน่วยงานรัฐ ☐ มูลนิธิ ☐ อื่นๆ
ชื่อ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ที่อยู่ 39 หมู่ที่ 1 ถ.รังสิต-นครนายก
ตำบล/แขวง คลองหก อำเภอ/เขต คลองหลวง จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12120 ประเทศ ไทย
อีเมล mayuree_j@rmutt.ac.th
☐ เลขประจำตัวประชาชน ☐ เลขทะเบียนนิติบุคคล ☑ เลขประจำตัวผู้เสียภาษีอากร 0 9 9 4 0 0 0 1 5 3 1 8 0 ☐ เพิ่มเติม (ตังแนบ)
ในกรณีที่กรมฯ สื่อสารกับท่าน ท่านสะดวกใช้ทาง ☑ อีเมลผู้ขอ ☐ อีเมลตัวแทน

3.1 สัญชาติ ไทย
3.2 โทรศัพท์ 0831516740, 025494493
3.3 โทรสาร

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☑ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน (ถ้ามี)
ชื่อ
ที่อยู่
ตำบล/แขวง อำเภอ/เขต จังหวัด รหัสไปรษณีย์ ประเทศ
อีเมล
เลขประจำตัวประชาชน
☐ เพิ่มเติม (ตังแนบ)

5.1 ตัวแทนเลขที่
5.2 โทรศัพท์
5.3 โทรสาร

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ ☐ ชื่อและที่อยู่เดียวกันกับผู้ขอ
ชื่อ นายฉัตรชัย พลเชี่ยว
ที่อยู่ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เลขที่ 39 หมู่ที่ 1 ถ.รังสิต-นครนายก
ตำบล/แขวง คลองหก อำเภอ/เขต ธัญบุรี จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12110 ประเทศ ไทย
อีเมล chatchai@rmutt.ac.th
เลขประจำตัวประชาชน 3 6 2 0 6 0 0 3 9 4 2 5 4 ☑ เพิ่มเติม (ตังแนบ)

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม
ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ
☐ คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ☐ ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ☐ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่อาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียดเพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

สำหรับเจ้าหน้าที่

จำแนกประเภทสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ กลุ่มวิศวกรรม	☐ กลุ่มเคมี	สิทธิบัตรการออกแบบ	อนุสิทธิบัตร
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (วิศวกรรม)	สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เคมีเทคนิค)	☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 1)	☐ อนุสิทธิบัตร (วิศวกรรม)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ไฟฟ้า)	สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ปิโตรเคมี)	☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 2)	☐ อนุสิทธิบัตร (เคมี)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ฟิสิกส์)	สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เทคโนโลยีชีวภาพ)	☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 3)	
	สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เภสัชภัณฑ์)		

Signed by DIP-CA

อนุสิทธิบัตร

“ชุดอุปกรณ์ผลิตน้ำสะอาดด้วยเซลล์ไฟฟ้าขั้นสูง”

แบบ สป/สผ/อสป/001-ก
หน้า 1 ของจำนวน 2 หน้า

คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ การประดิษฐ์
☐ การออกแบบผลิตภัณฑ์
☑ อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2535 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่	
วันรับคำขอ 26/07/2565	เลขที่คำขอ
วันยื่นคำขอ	
สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
วันประกาศโฆษณา	เลขที่ประกาศโฆษณา
วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่	

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ ชุดอุปกรณ์ผลิตน้ำสะอาดด้วยเซลล์เคมีไฟฟ้าขั้นสูง

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่
ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ☐ บุคคลธรรมดา ☐ นิติบุคคล ☑ หน่วยงานรัฐ ☐ มูลนิธิ ☐ อื่นๆ
ชื่อ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ที่อยู่ 39 หมู่ที่ 1 ถ.รังสิต-นครนายก
ตำบล/แขวง คลองหก อำเภอ/เขต คลองหลวง จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12120 ประเทศ ไทย
อีเมล mayuree_j@rmutt.ac.th
☐ เลขประจำตัวประชาชน ☐ เลขทะเบียนนิติบุคคล ☑ เลขประจำตัวผู้เสียภาษีอากร 0 9 9 4 0 0 0 1 5 3 1 8 0 ☐ เพิ่มเติม (ดังแนบ)
ในกรณีที่กรมฯ สื่อสารกับท่าน ท่านสะดวกใช้ทาง ☑ อีเมลผู้ขอ ☐ อีเมลตัวแทน

3.1 สัญชาติ ไทย
3.2 โทรศัพท์ 0831516740, 025494493
3.3 โทรสาร

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
☐ ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ☑ ผู้รับโอน ☐ ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน (ถ้ามี)
ชื่อ
ที่อยู่
ตำบล/แขวง อำเภอ/เขต จังหวัด รหัสไปรษณีย์ ประเทศ
อีเมล
เลขประจำตัวประชาชน ☐ เพิ่มเติม (ดังแนบ)

5.1 ตัวแทนเลขที่
5.2 โทรศัพท์
5.3 โทรสาร

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ ☐ ชื่อและที่อยู่เดียวกันกับผู้ขอ
ชื่อ นายฉัตรชัย พลเชี่ยว
ที่อยู่ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เลขที่ 39 หมู่ที่ 1 ถ.รังสิต-นครนายก
ตำบล/แขวง คลองหก อำเภอ/เขต ธัญบุรี จังหวัด ปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12110 ประเทศ ไทย
อีเมล chatchai@rmutt.ac.th
เลขประจำตัวประชาชน 3 6 2 0 6 0 0 3 9 4 2 5 4 ☑ เพิ่มเติม (ดังแนบ)

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม
ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ
☐ คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ☐ ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ☐ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่อาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียดเพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

สำหรับเจ้าหน้าที่

จำแนกประเภทสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

☐ กลุ่มวิศวกรรม
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (วิศวกรรม)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ไฟฟ้า)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ฟิสิกส์)

☐ กลุ่มเคมี
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เคมีเทคนิค)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (ปิโตรเคมี)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เทคโนโลยีชีวภาพ)
สิทธิบัตรการประดิษฐ์ (เภสัชภัณฑ์)

สิทธิบัตรการออกแบบ
☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 1)
☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 2)
☐ สิทธิบัตรการออกแบบ (ออกแบบผลิตภัณฑ์ 3)

อนุสิทธิบัตร
☐ อนุสิทธิบัตร (วิศวกรรม)
☐ อนุสิทธิบัตร (เคมี)

Signed by DIP-CA

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-สกุล นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์

วัน เดือน ปีเกิด 23 สิงหาคม 2536

ที่อยู่ 3/79 หมู่ 5 ซอยบงกช 29 หมู่บ้านปทุมแลนด์ ต.คลองสอง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปริญญาโท คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมีประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เบอร์โทรศัพท์ 063 970 5556

อิเมล์ watcharapong.nare@hotmail.com

watcharapong_n@mail.rmutt.ac.th

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-สกุล นายวัชรพงษ์ นารีจันทร์

วัน เดือน ปีเกิด 23 สิงหาคม 2536

ที่อยู่ 3/79 หมู่ 5 ซอยบงกช 29 หมู่บ้านปทุมแลนด์ ต.คลองสอง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

การศึกษา ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปริญญาโท คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมีประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เบอร์โทรศัพท์ 063 970 5556

อิเมล์ watcharapong.nare@hotmail.com

watcharapong_n@mail.rmutt.ac.th