

การใช้ผงสังกะสีสำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์/กราฟิติก  
คาร์บอนไนไตรด์เพื่อการสลายสี้อม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

UTILIZATION OF ZINC-DUST FOR PREPARATION OF ZINC OXIDE/GRAPHITIC CARBON  
NITRIDE PHOTOCATALYST COMPOSITES FOR DYE DEGRADATION



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การใช้ฝุ่นผงสังกะสีสำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนโตรดเพื่อการสลายสีย้อม
โดย	น.ส.วรรณวลี พรหมสุวรรณ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.วุฒิชัย เจริญวิทยะสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็น ส่วนหนึ่งของ การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(อาจารย์ ดร.วุฒิชัย เจริญวิทยะสกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະชีมา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.พรประภา พิทักษ์จักรพิภพ)

วรรณวลี พรมสุวรรณ : การใช้ฝุ่นผงสังกะสีสำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์เพื่อการสลายสีย้อม. (

UTILIZATION OF ZINC-DUST FOR PREPARATION OF ZINC OXIDE/GRAPHITIC CARBON NITRIDE PHOTOCATALYST COMPOSITES FOR DYE DEGRADATION) อ.

ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร.วุฒิชัย เจริญทิพยะสกุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร.พรนภา สุจริตวารกุล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์ (ZnO) โดยใช้ของเสียฝุ่นผงสังกะสีที่ได้จากกระบวนการชุบโลหะแบบจุ่มร้อนเป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดกรดที่ใช้ในการละลายฝุ่นผงสังกะสีและความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอนซิงก์ออกไซด์ ที่มีผลต่อเฟส สัณฐานวิทยา พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้การฉายแสงยูวี อนุภาคซิงก์ออกไซด์รูปทรงแบบแท่งที่เตรียมจากการละลายด้วยกรดไนตริกและตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 M (ZnO(N-6M)) และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมสูงที่สุด (89.7%) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมของซิงก์ออกไซด์ทางการค้า (92.7%) งานวิจัยนี้ยังศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบกับกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) ทั้งนี้วัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมทางกายภาพ การกระจายผสมในตัวกลาง และการเผาแคลไซน์ร่วมระหว่าง ZnO และ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  แสดงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นต่ำกว่าประสิทธิภาพของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  เพียงอย่างเดียวอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (1Z/ $g\text{CN}_\text{Solv.150}$ ) แสดงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีที่สุด สูงถึง 97.9% ซึ่งมีค่าสูงกว่าประสิทธิภาพการใช้  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  เพียงอย่างเดียวอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากวัสดุเชิงประกอบมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า ( $68.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) และเกิดการสร้างโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันใน 1Z/ $g\text{CN}_\text{Solv.150}$  ส่งผลให้มีอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลต่ำกว่า

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 6372049723 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORD:

Wanwalee Promsuwan : UTILIZATION OF ZINC-DUST FOR PREPARATION OF ZINC OXIDE/GRAPHITIC CARBON NITRIDE PHOTOCATALYST COMPOSITES FOR DYE DEGRADATION. Advisor: WUTTICHAJ REAINTHIPPAYASAKUL, Ph.D. Co-advisor: Assoc. Prof. PORNAPA SUJARIDWORAKUN, Ph.D.

The goal of this research is to develop zinc oxide (ZnO) photocatalysts using zinc-dust wastes from the hot-dip galvanizing process as starting materials via a hydrothermal method. Effects of acid types for zinc-dust dissolving process and concentration of NaOH for ZnO precipitation on their phase, morphology, specific surface area ( $S_{BET}$ ), and photocatalytic activities through the degradation of rhodamine B dye (RhB.) under UV irradiation were investigated. The ZnO rod-shaped particles prepared by dissolving zinc-dust with nitric acid, then precipitating with 6 M NaOH (ZnO(N-6M)), and hydrothermal at 170 °C for 8 h exhibited the highest dye degradation efficiency (89.7%). This is comparable to that of commercial ZnO (92.7%). This research also studies the enhancement of photocatalytic performance under visible light irradiation of the synthesized ZnO through preparing composites with graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). The ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites prepared by physical grinding, dispersion mixing, and co-calcination showed remarkably lower photocatalytic activities for the degradation of RhB. under visible light irradiation, compared to those of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Contrarily, the ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites synthesized via the solvothermal method at 150 °C for 4 h (1Z/gCN\_Solv.150) exhibited the best photocatalytic activity (97.9%). This is due to higher  $S_{BET}$  (68.4 m<sup>2</sup>/g) and the heterostructure formation in 1Z/gCN\_Solv.150, leading to lower recombination rate of e<sup>-</sup> and h<sup>+</sup>.

Field of Study: Ceramic Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2022

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากความอนุเคราะห์ ความช่วยเหลือ และคำชี้แนะต่าง ๆ จากอาจารย์ ดร.วุฒิชัย เจริญวิทยะสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ตลอดระยะเวลาการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ได้แก่ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์, รองศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์แก้ว คະซิม่า, และ ดร.พรประภา พิทักษ์จักรพิภพ

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำเครื่องมือวิจัยศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คุณสมบุญ เจริญภูมิภารกิจ เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง XRF, คุณแก้ว ขจรไชยกุล เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง UV-VIS-NIR, คุณจงจิตร ลมสูงเนิน เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลการเตรียมตัวอย่าง TEM, คุณบุญเหลือ เงามดาวรัชย์ เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง TEM (1400), คุณณรงค์ศักดิ์ ราชูการ เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง XRD, คุณวิรัช ทรัพย์นครพรม เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง SEM, คุณปลัดศุภ เหมพันธุ์พิรุฬห์ เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง BET, และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือ Fluorescence spectrophotometer

ขอขอบคุณนางสาวฉันทิณี บัวเพชร และนางสาวชนมณีภา ตั้งวงศ์พุมิ รุ่นพี่ในสาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิกสำหรับความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือและการทำวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ขอขอบคุณสำนักงานปลัดกระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม สำหรับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ในการสนับสนุนทุนวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับทุนอุดหนุนการศึกษา ระดับปริญญาโทบัณฑิต “ทุนวิทยบัณฑิต” สนับสนุนจนจบการศึกษา

วรรณวลี พรหมสุวรรณ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	คค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	งง
กิตติกรรมประกาศ.....	จจ
สารบัญ.....	ฉฉ
สารบัญตาราง.....	ญญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎฎ
บทที่ 1 บทนำ .....	11
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	11
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	22
1.3 ขอบเขตของการวิจัย .....	33
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	33
บทที่ 2 ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	44
2.1 อุตสาหกรรมการชุบเหล็ก .....	44
2.1.1 การชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน (Hot dip galvanizing).....	44
2.2 ซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide; ZnO).....	77
2.3 วิธีการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์.....	88
2.4 กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	1010
2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process).....	1212
2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง .....	1414
2.6 การเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบในรูปโครงสร้างเฮเทอโรจังก์ชัน (Heterojunction structure).....	1515

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	1818
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3131
3.1 สารเคมี.....	3131
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	3232
3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	3333
3.3.1 การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) จากฝุ่นผงสังกะสี.....	3333
3.3.2 การสังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	3535
3.3.3 การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> composite).....	3535
3.3.3.1 วิธีผสมเชิงกล (Mechanical mixing).....	3535
3.3.3.2 วิธีการกระจายผสมในตัวกลาง (Dispersion mixing in media) .....	3535
3.3.3.3 วิธีการเผาแคลไซน์ร่วม (Co-calcination).....	3535
3.3.3.4 วิธีโซลโวเทอร์มัล (Solvothermal) .....	3535
3.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	3737
3.4.1 การศึกษาธาตุองค์ประกอบ .....	3737
3.4.2 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก.....	3737
3.4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ .....	3737
3.4.4 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน.....	3838
3.4.5 การศึกษาพันธะเคมีและหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล .....	3838
3.4.6 การศึกษาการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล .....	3838
3.4.7 การศึกษาช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap) .....	3939
3.5 การทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	4040
3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานและการเตรียม calibration curve .....	4040
3.5.2 การสลายสีย้อมอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	4040



บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	4242
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของฝุ่นผงสังกะสี .....	4242
4.1.1 การศึกษาธาตุองค์ประกอบ .....	4242
4.1.2 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก.....	4242
4.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ .....	4343
4.1.4 การทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงยูวี.....	4444
4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี.....	4646
4.2.1 การวิเคราะห์ปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี.....	4646
4.2.2 การศึกษาธาตุองค์ประกอบ .....	4747
4.2.3 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก.....	4848
4.2.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ .....	4949
4.2.5 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน .....	5151
4.2.6 การทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงยูวี.....	5252
4.3 การสังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์.....	5555
4.3.1 การวิเคราะห์ปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์.....	5555
4.3.2 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก.....	5555
4.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ .....	5656
4.3.4 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน .....	5757
4.3.5 การวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล .....	5858
4.3.6 ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น.....	5959

4.4 ผลการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์โดยการผสมด้วยวิธีทางกายภาพ .....	6060
4.4.1 ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสี้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น.....	6060
4.5 ผลการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์โดยการผสมด้วยวิธีทางความร้อน .....	6262
4.5.1 การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก.....	6262
4.5.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ขนาดของอนุภาคและองค์ประกอบทางเคมี .....	6464
4.5.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน.....	6868
4.5.4 ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสี้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น.....	7070
4.5.5 การวิเคราะห์การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล.....	7373
4.5.6 การวิเคราะห์ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน.....	7474
4.5.7 กลไกการเกิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN_Solv.150 ภายใต้แสงที่ตามองเห็น .....	7676
4.5.8 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ซ้ำภายใต้แสงที่ตามองเห็น.....	7777
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	8080
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	8080
5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี .....	8080
5.1.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	8181
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	8181
บรรณานุกรม.....	8383
ประวัติผู้เขียน .....	8888

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของซิงก์ออกไซด์ [16] .....	77
ตารางที่ 2.2 สรุปวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , เงื่อนไขการทดสอบสลายสีย้อม และโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชัน .....	2727
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และใช้ในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี .....	3131
ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และใช้ในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี .....	3232
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของธาตุในฝุ่นผงสังกะสีจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF .....	4242
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากฝุ่นผงสังกะสีจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF .....	4747
ตารางที่ 4.3 เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ความยาวเฉลี่ย และอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ในสารตัวอย่างที่เตรียมได้ .....	5050
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ .....	5252
ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของ gCN550 .....	5858
ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของ gCN550, gCN_Solv.150 และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN_Solv. ที่เตรียมในอุณหภูมิต่าง ๆ .....	6969
ตารางที่ 4.7 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV) และความยาวคลื่น (nm) ของ ZnO, gCN550, และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN_Solv.150 .....	7676
ตารางที่ 4.8 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 1Z/gCN_Solv.150 ที่ใช้ในการทดสอบแต่ละรอบ, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (Removal Efficiency (RE%)) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมต่อหน่วยน้ำหนัก ของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN_Solv.150 เมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง .....	7979

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 ลักษณะชั้นผิวเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน [10] .....	55
ภาพที่ 2.2 ขั้นตอนการการชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน [12] .....	66
ภาพที่ 2.3 ผุ่นผงสังกะสีจากกระบวนการชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน .....	66
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์ (ก) เฮกซะโกนอนลเวิร์ตไซต์ (ข) คิวบิกซิงก์เบลนด์ และ (ค) คิวบิกรีออกซอลต์ [15] .....	88
ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a) Triazine , และ (b) Tri-s-triazine [18].....	1111
ภาพที่ 2.6 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ที่ใช้สารตั้งต้นแตกต่างกัน [19] .....	1212
ภาพที่ 2.7 ภาพประกอบทางอุณหพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (a) Uphill reactions และ (b) downhill reactions; เมื่อ R คือ สารตั้งต้น และ P คือ ผลิตภัณฑ์ [21].....	1313
ภาพที่ 2.8 กระบวนการกระตุ้นอิเล็กตรอนจาก VB ไปยัง CB ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง [23]...	1414
ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง [24] .....	1515
ภาพที่ 2.10 (a) ผลของแรงโน้มถ่วงต่อกบที่กระโดด (b) การกระตุ้นอิเล็กตรอน-โฮล และการรวมตัวกันอีกครั้งบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสเดียว [25] .....	1616
ภาพที่ 2.11 โครงสร้างเฮเทอโรแบบ (a) p-n heterojunctions [25], (b) surface heterojunctions [25], (c) S-scheme heterojunctions [25], (d) Schottky junctions [26] , (e) Z-scheme [26], (f) step-scheme [26], (g) type I [26], และ (h) type II [26].....	1717
ภาพที่ 2.12 การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์จากกากของเสียผุ่นผงสังกะสี (ก) ศึกษาการปรับค่าพีเอช, (ข) ศึกษาการเติมสารช่วยกระจายตัว HPC .....	1919
ภาพที่ 2.13 ภาพถ่าย SEM ของ ZnO (nanorod) [27] .....	1919
ภาพที่ 2.14 การสังเคราะห์ $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ ด้วยวิธีเผาแคลไซน์ .....	2020
ภาพที่ 2.15 การสังเคราะห์ $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ ด้วยวิธีรีฟลักซ์ .....	2020
ภาพที่ 2.16 (ก) ภาพถ่าย FESEM และ (ข) ภาพถ่าย TEM ของวัสดุเชิงประกอบ $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ [9] .....	2121

ภาพที่ 2.17 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีบดผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล .....	2121
ภาพที่ 2.18 (ก) ภาพถ่าย SEM และ (ข) HRTEM ของวัสดุเชิงประกอบ $g-C_3N_4/ZnO$ [28] .....	2222
ภาพที่ 2.19 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีบดผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล .....	2222
ภาพที่ 2.20 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุเชิงประกอบ $g-C_3N_4/ZnO$ [29] .....	2323
ภาพที่ 2.21 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีโซลโวลูเทอร์มัล .....	2323
ภาพที่ 2.22 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเชิงประกอบ $g-C_3N_4/ZnO$ [30] .....	2424
ภาพที่ 2.23 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีโมนอเลเยอร์ดีสเพิร์ส .....	2424
ภาพที่ 2.24 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีบดผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอลและเผาแคลไซน์ .....	2525
ภาพที่ 2.25 เปรียบเทียบการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ของ (a) $g-C_3N_4$ , (b) 50wt% $g-C_3N_4/ZnO$ , และ (c) 70 wt% $g-C_3N_4/ZnO$ [32].....	2525
ภาพที่ 2.26 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีบำบัดทางความร้อน.....	2626
ภาพที่ 2.27 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเชิงประกอบ 10wt% $g-C_3N_4/ZnO$ [33].....	2626
ภาพที่ 2.28 การสังเคราะห์ $g-C_3N_4/ZnO$ ด้วยวิธีการเคลือบทางความร้อน .....	2626
ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์อนุภาคซิงก์ออกไซด์ .....	3434
ภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $ZnO/g-C_3N_4$ ) .....	3636
ภาพที่ 4.1 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของสารตั้งต้นฝุ่นผงสังกะสี .....	4343
ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฝุ่นผงสังกะสี (ก) กำลังขยาย 10,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	4444
ภาพที่ 4.3 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ของฝุ่นผงสังกะสี .....	4545
ภาพที่ 4.4 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 240 นาที ของฝุ่นผงสังกะสี .....	4545
ภาพที่ 4.5 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากฝุ่นผงสังกะสีด้วยภาวะต่าง ๆ .....	4848

ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของ (ก) ZnO(S-12M), (ข) ZnO(N-12M), (ค) ZnO(N-6M), (ง) ZnO(N-3M) และ (จ) องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของ ZnO(N-6M).....5050

ภาพที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ BET แสดงการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ .....5151

ภาพที่ 4.8 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ 5353

ภาพที่ 4.9 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 240 นาที ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ .....5353

ภาพที่ 4.10 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 3.1 M และ 4.5 M และตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....5454

ภาพที่ 4.11 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเผายูเรียที่ 550 และ 600 องศาเซลเซียส .....5656

ภาพที่ 4.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่าของ gCN550 .....5757

ภาพที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ BET แสดงการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของ gCN550 .....5757

ภาพที่ 4.14 FTIR spectrum ของ gCN550 .....5858

ภาพที่ 4.15 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น ในช่วงเวลา 60 นาที ของ gCN550 .....5959

ภาพที่ 4.16 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ gCN550 .....6060

ภาพที่ 4.17 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในช่วงเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN-Grd. , 1Z/gCN-Disp. , และ gCN550 .....6161

ภาพที่ 4.18 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการ ย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN-Grd. และ 1Z/gCN-Disp. ....	6262
ภาพที่ 4.19 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของ 1Z/gCN_Solv.120, 1Z/gCN_Solv.150, และ 1Z/gCN_Solv.180.....	6363
ภาพที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (ก) gCN_Solv.150 ที่ กำลังขยาย 20,000 เท่า, (ข) 1Z/gCN_Solv.120 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า, (ค) 1Z/gCN_Solv.120 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, (ง) 1Z/gCN_Solv.150 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า, (จ) 1Z/gCN_Solv.150 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, (ฉ) 1Z/gCN_Solv.180 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า, (ช) 1Z/gCN_Solv.180 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และ (ซ) องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วย เทคนิค EDS ของ 1Z/gCN_Solv.150 .....	6565
ภาพที่ 4.21 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) ZnO ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า, (ข) ZnO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า,, (ค) gCN550 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า, (ง) gCN550 ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า, (จ) 1Z/gCN_Solv.150 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า, และ (ช) 1Z/gCN_Solv.150 กำลังขยาย 100,000 เท่า.....	6767
ภาพที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ BET แสดงการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของ gCN550, gCN_Solv.150, 1Z/gCN_Solv.120, 1Z/gCN_Solv.150, และ 1Z/gCN_Solv.180 .....	6969
ภาพที่ 4.23 อัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสง ที่ตามองเห็นในช่วงเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN_Calc.400, 1Z/gCN_Calc.550, 1Z/gCN_Solv.120, 1Z/gCN_Solv.150, 1Z/gCN_Solv.180, และ gCN550 .....	7070
ภาพที่ 4.24 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการ ย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN_Calc.400, 1Z/gCN_Calc.550, 1Z/gCN_Solv.120, 1Z/gCN_Solv.150, และ 1Z/gCN_Solv.180 .....	7171
ภาพที่ 4.25 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสง ที่ตามองเห็นในช่วงเวลา 60 นาที ของ 0.5Z/gCN_Solv.150, 1Z/gCN_Solv.150, และ 1.5Z/gCN_Solv.15.....	7272

ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการ  
 ย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ  
 0.5Z/gCN\_Solv.150, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1.5Z/gCN\_Solv.150..... 7272

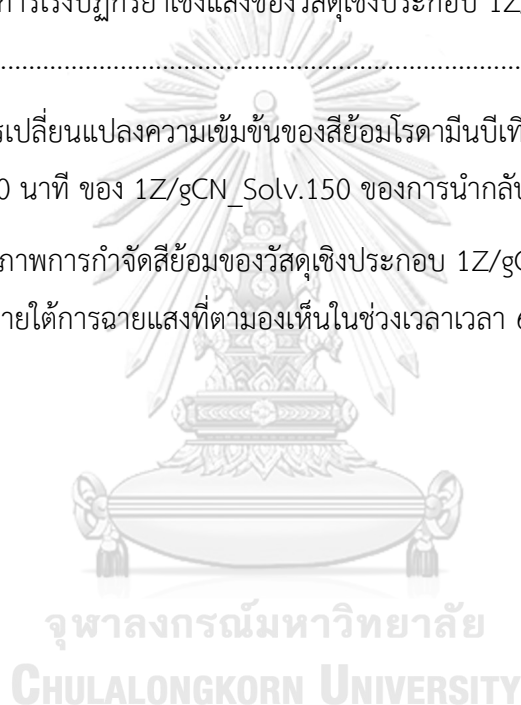
ภาพที่ 4.27 สเปกตรัมการปลดปล่อยแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ gCN550, 1Z/gCN-Grd., 1Z/gCN-  
 Disp., 1Z/gCN\_Calc.400, 1Z/gCN\_Calc.550, และ 1Z/gCN\_Solv.150 ..... 7373

ภาพที่ 4.28 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV-VIS-NIR และ (ข) ความสัมพันธ์ของ  $T_{auc}$  กับ  
 พลังงานของ ZnO, gCN550, และ 1Z/gCN\_Solv.150..... 7575

ภาพที่ 4.29 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ภายใต้การ  
 ฉายแสงที่ตามองเห็น ..... 7777

ภาพที่ 4.30 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสง  
 ที่ตามองเห็นในช่วง 60 นาที ของ 1Z/gCN\_Solv.150 ของการนำกลับมาใช้ซ้ำ 4 ครั้ง..... 7878

ภาพที่ 4.31 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ของการนำ  
 กลับมาใช้ซ้ำ 4 ครั้ง ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในช่วงเวลาเวลา 60 นาที..... 7878





## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ฝุ่นผงสังกะสีเป็นกากของเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมการชุบเหล็กด้วยสังกะสีแบบจุ่มร้อนซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการปรับสภาพผิวเหล็กกล้าเพื่อเพิ่มความต้านทานต่อการกัดกร่อนและเพื่อยืดอายุการใช้งานของวัสดุ โดยในขั้นตอนสุดท้ายของวิธีการนี้จะมีการกำจัดเอาสังกะสีส่วนเกินออกในลักษณะของฝุ่นผงที่มีโลหะสังกะสีเป็นองค์ประกอบหลัก ส่งผลให้เกิดกากของเสียฝุ่นผงสังกะสีปริมาณสูงประมาณ 80 ตันต่อปี [1] ดังนั้นการนำของเสียจากอุตสาหกรรมนี้มาใช้ใหม่จึงมีความสำคัญในการลดปริมาณของเสีย รวมถึงเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ฝุ่นผงสังกะสี เช่น การนำฝุ่นผงสังกะสีมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ ซึ่งสามารถนำไปใช้งานที่หลากหลาย ได้แก่ ทำหน้าที่เป็นเม็ดสีขาว การเคลือบเซรามิก สารหล่อลื่น แบตเตอรี่แห้ง สารหน่วงไฟ เครื่องสำอาง และที่สำคัญเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดปัญหามลพิษได้ [2] โดยการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์มีรายงานการเตรียมหลากหลายวิธี เช่น วิธีการตกตะกอน ไมโครเวฟ โซล-เจล สเปรย์ไพโรไลซิส เป็นต้น [3, 4] ซึ่งกระบวนการเหล่านี้มีการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อน ใช้อุณหภูมิสูง รวมถึงใช้การสารตั้งต้นที่มีราคาสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษากระบวนการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ใช้อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำโดยไม่ต้องเผาที่อุณหภูมิสูง สารที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูง ขนาดของอนุภาคมีความเป็นเนื้อเดียวกัน และนอกจากนี้สารที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งการใช้ฝุ่นผงสังกะสีเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ถือว่าการลดต้นทุนของการใช้สารตั้งต้นทางการค้าและเป็นการใช้ทรัพยากรที่มีอยู่ให้เกิดประโยชน์

ซิงก์ออกไซด์เป็นที่นิยมในการนำมาใช้งานในด้านการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตแคทลิสต์ที่ดี มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสูง รวมถึงความไม่เป็นพิษและมีราคาไม่แพง อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงยังถูกจำกัด เนื่องจากอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโฮล ( $h^+$ ) เกิดการรวมตัวกันจากการกระตุ้นด้วยแสงอย่างรวดเร็ว [5] และมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้าง (3.2 eV) สามารถดูดกลืนได้แค่แสงยูวีที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 390 นาโนเมตร ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 5 ของพลังงานแสงอาทิตย์ทั้งหมดเท่านั้น [6]

จากข้อจำกัดของซิงก์ออกไซด์ข้างต้น ในงานวิจัยนี้จะศึกษาและแก้ไขเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในข้อจำกัดดังกล่าวโดยการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสีให้มีความบริสุทธิ์และมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงใกล้เคียงหรือเทียบเท่าซิงก์ออกไซด์ทางการค้า แล้ว

นำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบกับกราฟิติการ์บอนไนไตรด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ได้รับ ความสนใจอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบ (2.7 eV) เหมาะสมสำหรับการใช้งานภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงที่ตามองเห็นที่มีองค์ประกอบถึงร้อยละ 46 ในพลังงาน แสงอาทิตย์ กราฟิติการ์บอนไนไตรด์เป็นวัสดุที่ปราศจากโลหะ มีโครงสร้างคล้ายแกรไฟต์ ซึ่งมีหน่วยย่อยของ tri-s-triazine ที่เชื่อมต่อกันผ่านหมู่เอมีนแบบตติยภูมิ ซึ่งเป็นเฟสที่เสถียรที่สุดในบรรดา รูปแบบเฟสของกราฟิติการ์บอนไนไตรด์ทั้งหมด (g-h-heptazine, g-o-triazine, g-h-triazine, pseudo-cubic  $C_3N_4$ , cubic  $C_3N_4$ ,  $\beta$ - $C_3N_4$ , และ  $\alpha$ - $C_3N_4$ ) นอกจากนี้กราฟิติการ์บอนไนไตรด์ยังมีสมบัติทางเคมีและเชิงกลที่ดี ทนต่อความร้อนสูง เฉื่อยต่อสารเคมี ไม่เป็นพิษ และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดี รวมถึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ใช้สำหรับผลิตไฮโดรเจนและสังเคราะห์สารอินทรีย์ โดยทั่วไป สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายโดยการควบแน่นด้วยความร้อนของสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของ ไนโตรเจน เช่น เมลามีน ไดไซยานาไมด์ ไซยานาไมด์ ไทโอยูเรีย ยูเรีย และเมลามีน เป็นต้น ที่อุณหภูมิ ช่วง 450-650 องศาเซลเซียส โดยกราฟิติการ์บอนไนไตรด์มักจะถูกใช้ร่วมกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ในโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชัน [7, 8] เช่น  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , และ  $WO_3$  เป็นต้น [9] เพื่อเพิ่ม ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบให้ดียิ่งขึ้น

งานวิจัยนี้จึงเลือกกราฟิติการ์บอนไนไตรด์มาสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงใน รูปแบบวัสดุเชิงประกอบร่วมกับซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากฝุ่นผงสังกะสี เพื่อส่งเสริมการใช้งาน ภายใต้แสงที่ตามองเห็น ซึ่งเป็นพลังงานแสงส่วนใหญ่ในแสงอาทิตย์ และลดอัตราการรวมตัวกันของ อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้น โดยจะศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ ออกไซด์/กราฟิติการ์บอนไนไตรด์ ( $ZnO/g-C_3N_4$ ) จากนั้นศึกษาลักษณะเฉพาะและประสิทธิภาพ การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

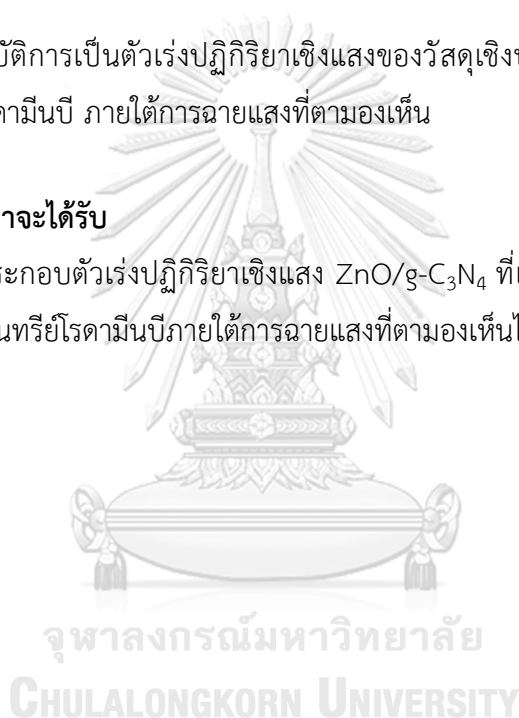
- 1) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี
- 2) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์/ กราฟิติการ์บอนไนไตรด์
- 3) ศึกษาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติการ์บอนไนไตรด์ในการสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1) สังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ในสถานะที่ละลายด้วยกรดแตกต่างกัน และตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ
- 2) ศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ในภาวะต่าง ๆ ในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี ภายใต้การฉายแสงยูวี
- 3) สังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนโตรดที่เตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ ที่อัตราส่วนระหว่างซิงก์ออกไซด์และกราฟิติกคาร์บอนไนโตรดที่แตกต่างกัน
- 4) ศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเชิงประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง  $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  ที่เตรียมจากฝุ่นผงสังกะสีสำหรับการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ



## บทที่ 2

### ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

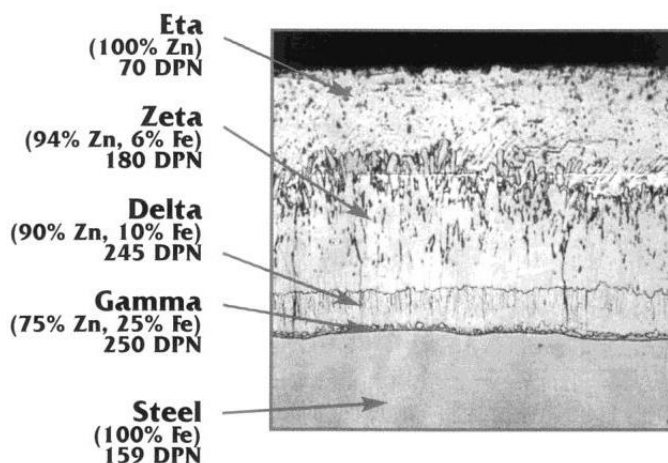
#### 2.1 อุตสาหกรรมการชุบเหล็ก

อุตสาหกรรมการชุบเหล็กเป็นอุตสาหกรรมตกแต่งผิวหน้าช่วยป้องกันไม่ให้เกิดสนิมหรือป้องกันการถูกกัดกร่อนจากสภาพแวดล้อมเนื่องจากสนิมเป็นออกไซด์ของเหล็กที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของออกซิเจนกับเนื้อเหล็ก ซึ่งการกัดกร่อนจะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนเนื้อเหล็กค่อย ๆ หมดไป ดังนั้นวิธีป้องกันเหล็กไม่ให้เกิดสนิมคือการเคลือบสารปิดทับผิวเหล็กไว้ เช่น การทาสีหรือการเคลือบด้วยพลาสติกและเรซิน การทำด้วยโลหะหรือวัสดุต่าง ๆ ที่จะนำมาเคลือบผิวเหล็กเพื่อไม่ให้สัมผัสกับอากาศโดยตรง โดยทั่วไปที่นิยมทำคือการชุบเคลือบผิวเหล็กด้วยสังกะสี ผิวสังกะสีที่ได้จากการชุบสังกะสีจะป้องกันผิวหน้าของเหล็กหรือเหล็กกล้าได้มีประสิทธิภาพมากกว่าการทาสีหรือการเคลือบผิวด้วยพลาสติก รวมถึงการชุบเคลือบสังกะสีมีหลายวิธี เช่น การชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน (hot dip galvanizing), การชุบเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้า (electro galvanizing), การเคลือบด้วยวิธีทางกล (mechanical coatings), การพ่นเคลือบด้วยเปลวความร้อน (zinc spraying), การทำด้วยสีฝุ่นสังกะสี (zinc-rich paint), การชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อนด้วยกระบวนการต่อเนื่อง (continuous hot dip galvanizing), การเคลือบด้วยเทคนิคเซอร์ราโดซ์ซิง (sherardizing) [10-13] ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ฝุ่นผงสังกะสีที่ได้จากกระบวนการชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อนเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์

##### 2.1.1 การชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน (Hot dip galvanizing)

การชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อนหรือการทำกัลวาไนซ์ เป็นกระบวนการที่เหล็กหรือเหล็กกล้าถูกทำให้มีความทนทานต่อการกัดกร่อน การขีดข่วน และยืดอายุการใช้งานในระยะยาว โดยการจุ่มชิ้นงานที่เป็นเหล็กลงไปในบ่อโลหะหลอมเหลว ซึ่งเป็นสังกะสีที่มีอุณหภูมิสูงถึง 465 องศาเซลเซียส จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างเหล็กและสังกะสีหลอมเหลว เกิดเป็นผิวเคลือบของโลหะผสมกับพื้นโลหะเดิมทำให้มีความทนทานทางกายภาพมากกว่าการทาสี และชิ้นงานที่ไม่เคลือบ โดยลักษณะผิวเคลือบสังกะสีจะแบ่งออกเป็นชั้น ๆ ซึ่งในแต่ละชั้นจะมีส่วนผสมของสังกะสีและเหล็กแตกต่างกัน [10] ดังนี้

ชั้นเอนต้า	ประกอบด้วยสังกะสีร้อยละ 100
ชั้นซิด้า	ประกอบด้วยสังกะสีร้อยละ 94 เหล็กร้อยละ 6
ชั้นเดลต้า	ประกอบด้วยสังกะสีร้อยละ 90 เหล็กร้อยละ 10
ชั้นแกมม่า	ประกอบด้วยสังกะสีร้อยละ 75 เหล็กร้อยละ 25



ภาพที่ 2.1 ลักษณะชั้นผิวเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน [10]

กระบวนการชุบเหล็กด้วยสังกะสีแบบจุ่มร้อนส่วนใหญ่แล้วชิ้นงานที่นำมาชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนจะต้องผ่านการทำความสะอาดกำจัดคราบสนิม คราบน้ำมัน และคราบไขมัน โดยวิธี การพ่นทราย การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และการใช้กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น เมื่อชิ้นงานสะอาดแล้วจะทำการจุ่มน้ำยาประสานหรือน้ำฟลักซ์เพื่อช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างเหล็กและสังกะสี และโดยทั่วไปความหนาของชั้นเคลือบจะอยู่ที่ 110-120 ไมครอน ซึ่งขั้นตอนการชุบเหล็กด้วยสังกะสีแบบจุ่มร้อนจะมี 3 ขั้นตอนหลัก คือ การเตรียมผิว การชุบเคลือบสังกะสี และการตรวจสอบ [12] โดยแสดงรายละเอียดดังนี้

1. การกำจัดสิ่งสกปรก (Caustic cleaning) โดยใช้สารละลายอัลคาไลน์กำจัดสารปนเปื้อนอินทรีย์ เช่นคราบน้ำมัน ตะกรัน จาระบี และสิ่งสกปรก
2. การล้างด้วยน้ำ (Rinsing) กำจัดสภาพต่างออกจากชิ้นงาน
3. การกัดด้วยกรด (Pickling) เพื่อกำจัดคราบสนิมและกระตุ้นผิวชิ้นงานโดยใช้สารละลายกรดเจือจางซัลฟิวริก (5-15 %V/V) หรือกรดไฮโดรคลอริก

4. การแช่น้ำยาประสาน (Fluxing) เป็นขั้นตอนการเตรียมผิวครั้งสุดท้าย โดยจะกำจัดออกไซด์ และป้องกันไม่ให้ออกไซด์ก่อตัวขึ้นบนพื้นผิวของโลหะอีก ก่อนนำไปชุบเคลือบด้วยสังกะสี
5. การชุบเคลือบสังกะสี (Galvanizing) ในขั้นตอนนี้ชิ้นงานจะถูกจุ่มลงในอ่างที่ประกอบด้วยสังกะสีหลอมเหลวบริสุทธิ์ 98 % อุณหภูมิอยู่ในช่วง 435-465 องศาเซลเซียส จากนั้นสังกะสีจะทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของชิ้นงานเกิดเป็นโลหะผสมหรือเป็นชั้นเคลือบสังกะสี
6. การตรวจสอบ (Inspection) มีการกำจัดสังกะสีส่วนเกินออกมีลักษณะเป็นฝุ่นผงดังแสดงในรูปที่ 2.3 และลดอุณหภูมิของชิ้นงาน รวมถึงทดสอบทางกายภาพ กำหนดความหนา ความสม่ำเสมอ และการยึดเกาะ โดยขั้นตอนการชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อนจะแสดงดังภาพที่ 2.2



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ภาพที่ 2.2 ขั้นตอนการการชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน [12]



ภาพที่ 2.3 ฝุ่นผงสังกะสีจากกระบวนการชุบเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน

## 2.2 ซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide; ZnO)

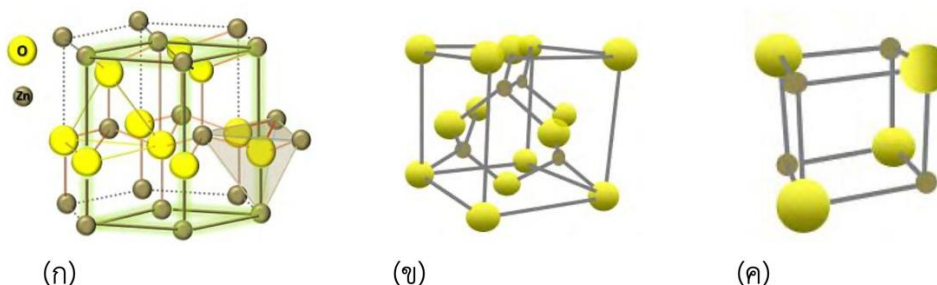
ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) หรือซิงก์ (II) ออกไซด์ เป็นโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ตไซต์ (Wurtzite) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่มีความเสถียรมากที่สุด อยู่ในลักษณะเป็นผงสีขาวที่เรียกว่า zinc white ถูกใช้งานมาเป็นเวลานานตั้งแต่ 2000 ปีก่อน โดยซิงก์ออกไซด์ได้ถูกนำมาใช้ครั้งแรกในทางการแพทย์ในส่วนผสมของขี้ผึ้งสำหรับการรักษาฝี ต่อมาถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิตทองเหลืองและพัฒนาไปเป็นโลชั่นทาผิวโดยการนำไปผสมกับเหล็กออกไซด์ ที่รู้จักกันในชื่อ “กาลาไมด์ (calamine lotion)” และในปี ค.ศ. 1600 ซิงก์ออกไซด์ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตโลหะสังกะสี และมีการใช้งานเพิ่มมากขึ้นจนถึงปี ค.ศ. 1781 ถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งกระบวนการวัลคาไนซ์ยาง หลังจากนั้นซิงก์ออกไซด์จึงกลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้มากที่สุดจนถึงปัจจุบัน [14, 15]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของซิงก์ออกไซด์ [16]

สมบัติของซิงก์ออกไซด์	ค่าของสมบัติของซิงก์ออกไซด์
สูตรโมเลกุล	ZnO
น้ำหนักโมเลกุล	81.38 กรัม/โมล
ความหนาแน่น	5.61 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1,975 °C
จุดเดือด	1,800 °C
การละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ (ละลายในกรดอ่อน)
ช่องว่างแถบพลังงาน	3.2 eV
การดูดกลืนแสง	ความยาวคลื่นต่ำกว่า 360 นาโนเมตร (ในช่วงแสงยูวี)

ซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึก 3 แบบ คือ เฮกซะโกนอลเวิร์ตไซต์ (hexagonal wurtzite), คิวบิกซิงก์เบลนด์ (cubic zinc-blende), และคิวบิกร็อกซอลต์ (cubic rock-salt) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โดยโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ตไซต์เป็นโครงสร้างที่มักจะพบในอุณหภูมิและความดันปกติ เนื่องจากมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ส่วนโครงสร้างแบบคิวบิกซิงก์เบลนด์เป็นโครงสร้างกึ่ง

เสถียร จะมีความเสถียรเมื่อโตนับซับซ้อนที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกเท่านั้น ในขณะที่โครงสร้างแบบซิงก์ร็อกซอลต์เป็นโครงสร้างกึ่งเสถียรที่ความดันสูงกว่า 10 GPa [15]



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์ (ก) เฮกซะโกนอลเวอไรต์ไซด์ (ข) คิวบิกซิงก์เบลนด์ และ (ค) คิวบิกร็อกซอลต์ [15]

ซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง 3.2 eV มีความเสถียรทางเคมี มีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ดี รวมถึงไม่เป็นพิษและมีราคาไม่แพง ถูกนำไปใช้เป็นตัวทำงานในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) เช่น การตรวจจับแก๊ส, เซลล์แสงอาทิตย์, เซ็นเซอร์ทางเคมี, และ เลเซอร์ยูวี เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์ต่าง ๆ นี้จะเกิดขึ้นได้ต้องมีการศึกษาการเตรียมซิงก์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างระดับนาโน ปัจจุบันนิยมเตรียมได้หลายรูปแบบ เช่น แท่งนาโน (nanorod), เส้นลวดนาโน (nanowire), และท่อนาโน (nanotube) เป็นต้น การสังเคราะห์ที่มีการควบคุมของโครงสร้างนาโน ขนาดและรูปร่างมีความสำคัญ เนื่องจากสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของวัสดุนาโน [16, 17]

## 2.3 วิธีการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์

วิธีการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์มีด้วยกันหลายวิธี [16] ได้แก่

วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) เป็นวิธีการที่ถูกนำมาใช้สังเคราะห์ผงเซรามิกกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีความละเอียดสม่ำเสมอของเนื้อสาร และสามารถควบคุมสัณฐานวิทยา (morphology) ได้เป็นอย่างดี แต่วิธีการตกตะกอนมีข้อเสียคือจะต้องแยกตะกอนออกจากสารละลาย และทำให้แห้งด้วยความร้อนโดยการเผาแคลไซน์ ซึ่งจะช่วยให้ตะกอนหรือผงเซรามิกเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerate) ดังนั้นจึงต้องบดด้วยแรงเชิงกลหรืออาศัยคลื่นอัลตราโซนิคทำให้อนุภาคเล็กลงและมีความสม่ำเสมอ โดยสารตั้งต้น



ที่นิยมใช้ในการเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีการตกตะกอนจะอยู่ในรูปของเกลือ และจะมีการเติมสารช่วยตกตะกอน เช่น กรดซิตริก กรดออกซาลิก แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น

วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction) เป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่ายโดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งมาบดจนเป็นเนื้อเดียวกัน อาจมีการใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิกับเวลาที่ต้องการ ซึ่งข้อเสียคือสารที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ มีความหยาบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอาจมีสารประกอบรูปอื่น ๆ เจือปนจากสารตั้งต้นหรืออุปกรณ์ที่ใช้ในการบด โดยการเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่สารที่สังเคราะห์ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันขนาดใหญ่ ทำให้ต้องบดลดขนาดอยู่เสมอ อาจทำให้เกิดการปนเปื้อนมากขึ้น รวมถึงไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้

วิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal method) เป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมการสังเคราะห์ผงเซรามิก เนื่องจากอนุภาคที่ได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดของอนุภาค (10-12 nm) มีการกระจายขนาดของอนุภาคน้อย ซึ่งส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถทำได้ง่ายในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปานกลางประมาณ 20 MPa โดยไม่ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ และมีอุณหภูมิในการเผาพริกต่ำเมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์อื่น ๆ และขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่า แต่การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะต้องมีการควบคุม pH อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากันในหม้อนิ่งอัดไอ

วิธีการทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying method) จะอาศัยเครื่องทำละออง (Atomizer) ช่วยทำให้สารละลายแตกกระจายเป็นละอองหยดเล็ก ๆ พร้อมฉีดผ่านเข้าไปในห้องอบที่ร้อนจัด เพื่อทำให้ของเหลวหยดละอองระเหยตัวออกไปอย่างรวดเร็ว จากนั้นทำการกักเก็บอนุภาคที่ได้ ซึ่งจะมีลักษณะเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ปัจจัยที่ส่งผลต่ออนุภาคผงเซรามิกที่สังเคราะห์ได้คือรูปแบบของตัวทำละออง เช่น เครื่องทำละอองแบบจานหมุน เครื่องทำละอองแบบลมอัด และเครื่องทำละอองแบบอัลตราโซนิก เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของลมร้อนกับลักษณะการเคลื่อนที่ของละออง ซึ่งการปล่อยลมร้อนจะเป็นตัวกำหนดความเร็วในการระเหยของสารละลายและความชื้นตกค้างในอนุภาค โดยจะส่งผลต่อรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ วิธีการนี้ส่วนใหญ่จะใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะช่วยพดพาอนุภาคผงให้เคลื่อนที่ และมีข้อดีในด้านความปลอดภัย ต้นทุนต่ำ ใช้งานสะดวก นอกจากนี้เกลือของโลหะยังสามารถละลายน้ำได้ดี

วิธีระเหยแห้ง (Evaporation method) จะอาศัยการระเหยสารที่เป็นตัวทำละลาย หรือสารที่ไม่ต้องการออกไป ให้เหลือแต่ตะกอนสารที่ต้องการเท่านั้น วิธีการนี้ทำได้โดยการนำสารละลายของโลหะต่าง ๆ ที่ต้องการมาผสมกัน เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่พอเหมาะช่วงหนึ่ง จะสามารถกำจัดตัวทำละลายหรือสารที่ไม่ต้องการออกได้ วิธีการสังเคราะห์ผงเซรามิกนี้จะให้ผลดีกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

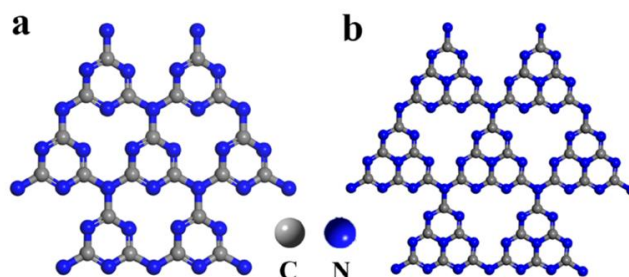
วิธีโซล-เจล (Sol-gel method) ทำได้โดยใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายซึ่งผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดีและสามารถทำปฏิกิริยาได้ในระดับโมเลกุล โมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาวจะสามารถเกิดขึ้นได้ หรือสามารถเกิดอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวในของเหลวที่เรียกว่า โซล (sol) จากนั้นเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะมีความหนืดมากขึ้น จึงกลายเป็นสารละลายกึ่งแข็งกึ่งเหลวที่เรียกว่า เจล (gel) และนำไปทำให้แห้งด้วยการอบแล้วบดให้เป็นผงละเอียดก่อนนำไปเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยข้อดีของวิธีนี้คือได้ผงที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงมาก เนื่องจากมีการรวมตัวกันของทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกันของสารตั้งต้นที่ใช้ จึงทำให้เจลมีพื้นผิวมาก ทำให้การตกผลึกและการซินเตอร์ทำที่อุณหภูมิไม่สูงมาก แต่มีข้อเสียคือ สารตั้งต้นที่ใช้มักมีราคาสูง มีวิธีการที่ค่อนข้างยุ่งยาก

เฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส (Frame spray pyrolysis, FSP) เป็นวิธีสังเคราะห์อนุภาคในระดับนาโน โดยการเผาไหม้หยดของเหลวขนาดเล็ก ซึ่งประกอบด้วยสารตั้งต้นและเชื้อเพลิงเหลว (fuel-dropped) ที่ถูกพ่นออกมาด้วยแก๊สดีสเปอร์ชัน (dispersion gas) ที่เป็นแก๊สออกซิเจน เมื่อหยดของเหลวถูกพ่นและเผาไหม้จะสลายตัวกลายเป็นโมโนเมอร์จะชนและจับตัวกัน (coagulate) เป็นอนุภาคทรงกลม จากนั้นอนุภาคทรงกลมนี้จะถูกนำไปผ่านกระบวนการเผาผนึกให้อนุภาคเชื่อมติดกัน (coalescence) ข้อดีเปรียบของวิธีนี้คือความสามารถในการละลายสารตั้งต้นเข้าไปในเชื้อเพลิง ความง่ายของการนำสารตั้งต้นเข้าไปในโซนของการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนภายในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิสูงโดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ขนาด ของอนุภาค

## 2.4 กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ )

กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ ) เป็นวัสดุกึ่งตัวนำพอลิเมอร์ปราศจากโลหะ มีโครงสร้างคล้ายกราฟิต์ ไม่เป็นพิษ มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีโครงสร้างทางเคมีที่เสถียร มีความเสถียรทางความร้อน และมีช่องว่างแถบพลังงานปานกลาง 2.7 eV สามารถตอบสนองภายใต้การกระตุ้นของแสงที่ตามองเห็นได้ ซึ่งเป็นพลังงานแสงส่วนใหญ่ในพลังงานแสงอาทิตย์ กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์มีหน่วยย่อย

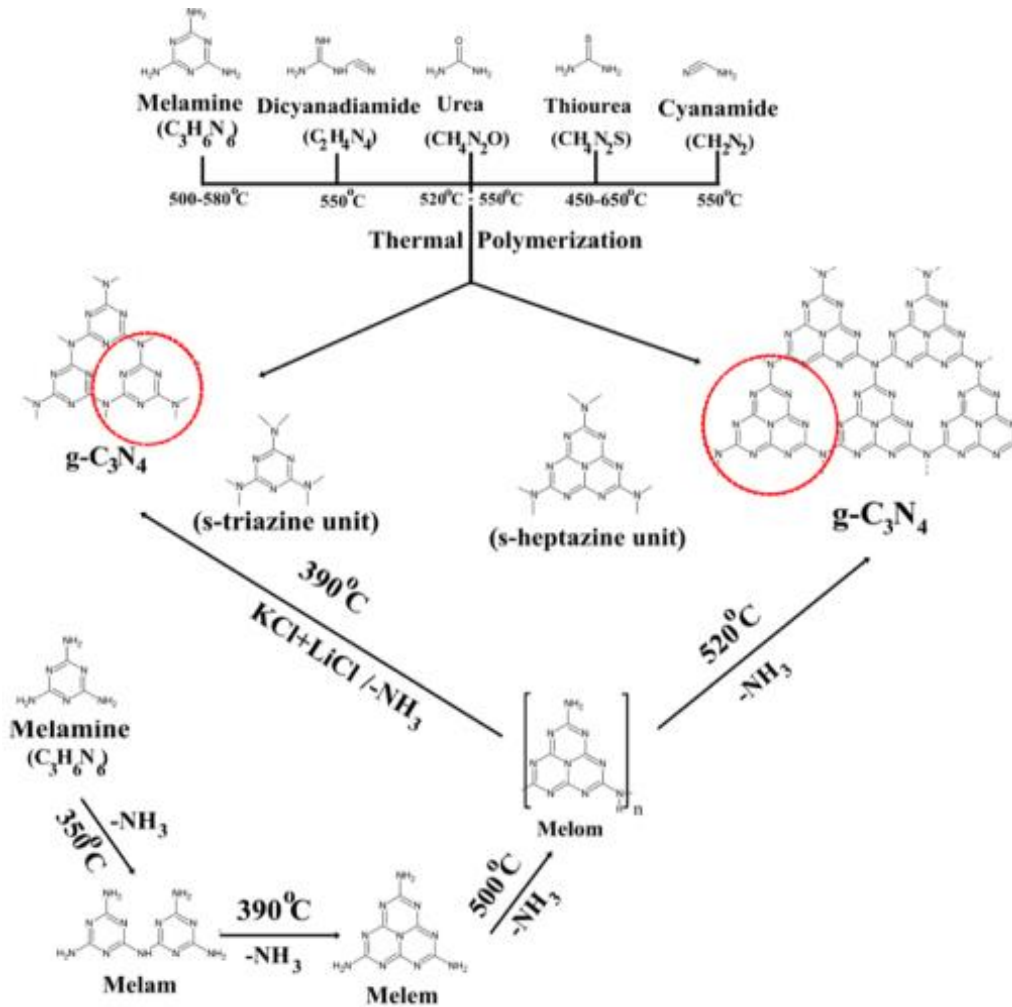
คือ triazine และ heptazine หรือเรียกอีกอย่างว่า tri-s-triazine ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งโครงสร้างแบบ tri-s-triazine มีความเสถียรและพบได้มากที่สุดในอุณหภูมิปกติ สามารถทนความร้อนได้โดยไม่สลายตัวที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และจะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศออกซิเจนให้ออกไซด์ของคาร์บอนและไนโตรเจนโดยไม่เหลือสารตกค้าง [18]



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (a) Triazine , และ (b) Tri-s-triazine [18]

กราฟิติการ์บอนไนไตรด์ยังมีความเสถียรทางเคมีที่ดี ไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป เช่น โทลูอิน ไดเอทิลอีเทอร์ เททระไฮโดรฟิวแรน ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ แอลกอฮอล์ และน้ำ นอกจากนี้ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพ สามารถใช้แยกน้ำให้บริสุทธิ์ได้ รวมถึงผลิตไฮโดรเจนสังเคราะห์สารอินทรีย์ เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง และย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ กราฟิติการ์บอนไนไตรด์สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายโดยการควบแน่นทางความร้อนของสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของไนโตรเจน เช่น เมลามีน ไซยานาไมด์ ไคไซยานาไมด์ ไทโอยูเรีย และยูเรีย เป็นต้น [7, 18] โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.6

ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของกราฟิติการ์บอนไนไตรด์ยังถูกจำกัดเนื่องจากอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโฮล ( $h^+$ ) เกิดการรวมตัวกันจากการกระตุ้นด้วยแสงอย่างรวดเร็ว จึงมีรายงานวิธีเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติกไนไตรด์ด้วยการเจือด้วยธาตุโลหะ/โลหะ เช่น C, N, P, S, Bi การทำวัสดุเชิงประกอบกับสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ในโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชัน เช่น  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ซึ่งแสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.11 และการทำพอลิเมอร์เซชันร่วม เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบวัสดุเชิงประกอบมีข้อดีหลายประการ เช่น สามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้น ลดการรวมตัวกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  การแยกและถ่ายโอน EHP อย่างมีประสิทธิภาพ มีความเสถียร และมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น [19]



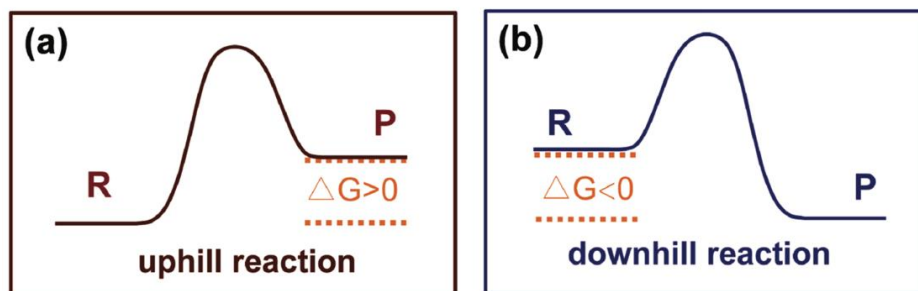
ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์  $g-C_3N_4$  ที่ใช้สารตั้งต้นแตกต่างกัน [19]

## 2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นความก้าวหน้าของเทคโนโลยีการบำบัดน้ำ เป็นกระบวนการที่มีความนิยมและมีประสิทธิภาพ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังใช้ต้นทุนต่ำ ในปัจจุบันมีการพัฒนาปรับค่าของแถบช่องว่างพลังงาน (bandgap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เพื่อให้สามารถใช้งานภายใต้แสงอาทิตย์ได้กว้างมากขึ้น รวมถึงการควบคุมสัณฐานวิทยา โดยตัวแปรหลักที่สำคัญของกระบวนการนี้ก็คือค่าช่องว่างแถบพลังงานที่กำหนดพลังงานโฟตอนที่จำเป็นในการเริ่มกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [20]

การเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นกระบวนการที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เมื่อพิจารณาภาพที่ 2.7(a) พลังงานกระตุ้นมีค่ามากและพลังงานของ P ต่ำกว่าพลังงานของ R เปรียบเสมือนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองโดยไม่มีตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเชิงแสงหรือเรียกว่าปฏิกิริยาขึ้นเขา ซึ่งจลนพลศาสตร์ถูกขัดขวางโดยพลังงานกระตุ้นที่สูง เช่น การเกิดออกซิเดชันของสารก่อมลพิษ เป็นต้น และภาพที่ 2.7(b) ก็เปรียบเสมือนปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมาช่วยลดพลังงานกระตุ้นรวมถึงเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา หรือเรียกว่าปฏิกิริยาลงเขา ซึ่งพลังงานของ P และ R จะเท่าเดิม [21]



ภาพที่ 2.7 ภาพประกอบทางอุณหพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (a) Uphill reactions และ (b) downhill reactions; เมื่อ R คือ สารตั้งต้น และ P คือ ผลิตภัณฑ์ [21]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือพลังงานโฟตอนที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงาน อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (VB) จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า (CB) และเกิดโฮลที่ VB อิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันต่อไป ดังภาพที่ 2.8 โดยพลังงานโฟตอนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 [22]

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{สมการที่ 2.1}$$

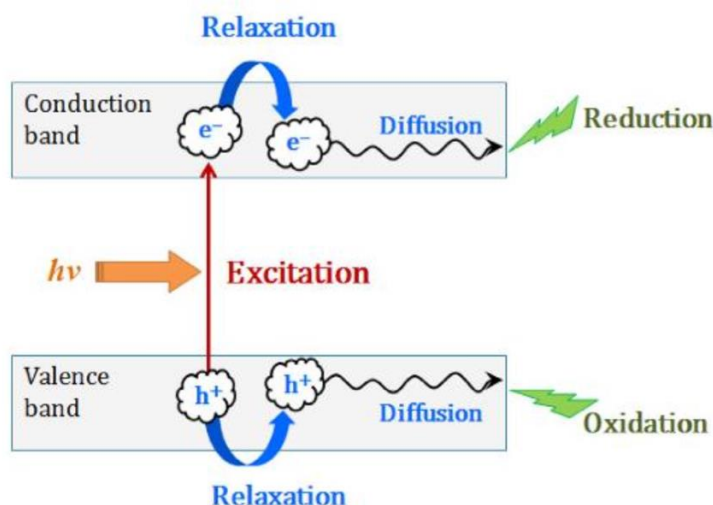
โดยที่  $E_g$  คือ ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV) ;  $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ eV}$

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ;  $6.625 \times 10^{-34}$  จูล·วินาที

$\nu$  คือ ความถี่ (วินาที)

$c$  คือ ความเร็วแสง ;  $3 \times 10^8$  เมตร/วินาที

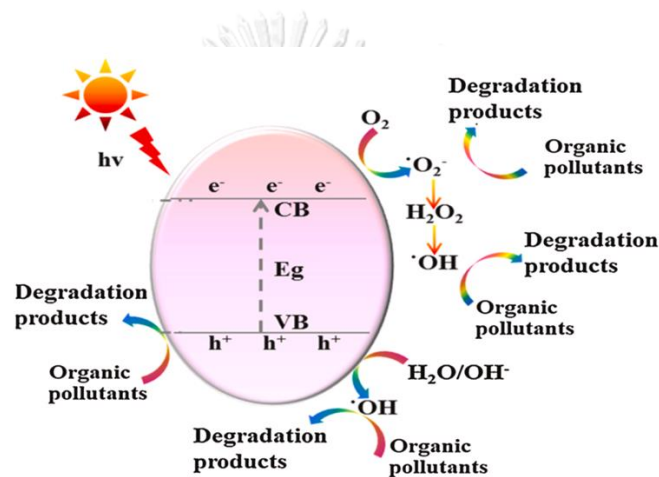
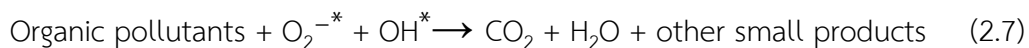
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง (เมตร)



ภาพที่ 2.8 กระบวนการกระตุ้นอิเล็กตรอนจาก VB ไปยัง CB ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง [23]

### 2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง

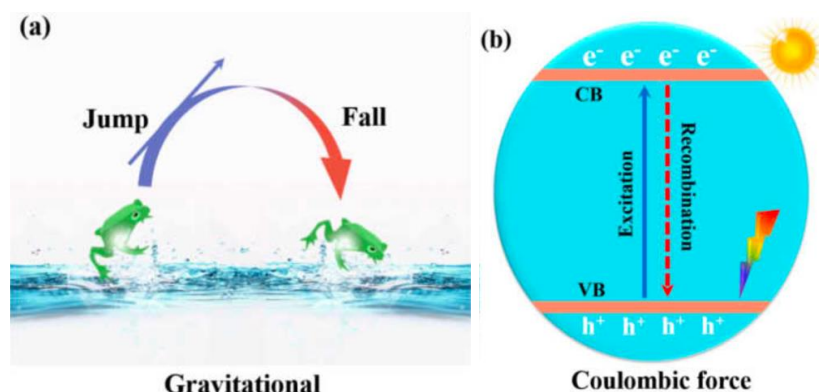
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเมื่อได้รับพลังงานโฟตอนที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงานทำให้อิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ในแถบวาเลนซ์ (VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้า (CB) เกิดโฮล ( $h^+$ ) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ ทั้ง  $e^-$  และ  $h^+$  จะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดย  $e^-$  จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เกิดเป็นเรดิคอลลอิสระ ได้แก่ ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ( $O_2^{\cdot-}$ ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) และไฮดรอกซิลเรดิคอล ( $OH^{\cdot}$ ) ในส่วนของ  $h^+$  จะทำปฏิกิริยากับน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ( $OH^{\cdot}$ ) ซึ่ง ( $O_2^{\cdot-}$ ) และ ( $OH^{\cdot}$ ) เป็นตัวออกซิแดนต์หลักในการย่อยสลายสารปนเปื้อนอินทรีย์ และจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) กับน้ำ ( $H_2O$ ) ซึ่งไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม โดยแสดงกระบวนการผลิตตัวเรดิคอลและการย่อยสลายดังสมการที่ (2.2)-(2.7) และแสดงดังรูปที่ 2.9 [24]



ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง [24]

## 2.6 การเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบในรูปโครงสร้างเฮเทอโรจังก์ชัน (Heterojunction structure)

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ต่ำ และการรวมตัวกันใหม่อย่างรวดเร็วของอิเล็กตรอนและโฮลเป็นปัญหาที่สำคัญสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งจำลองกระบวนการรวมตัวดังภาพที่ 2.10 กบกระโดดจากผิวหน้าแล้วตกลงภายในไม่กี่วินาทีเนื่องจากแรงโน้มถ่วง 2(a) เปรียบเทียบกับ 2(b) เมื่อแสงกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเฟสเดียว อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จาก VB ไปยัง CB ได้ เนื่องจากแรงคูลอมบ์คู่อิเล็กตรอนและโฮลจึงรวมตัวกันอีกครั้ง โดยค่าคงที่ของคูลอมบ์ ( $8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{C}^{-2}$ ) มีค่ามากกว่าค่าคงที่ของแรงโน้มถ่วง ( $6.67 \times 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$ ) อย่างมาก เวลารวมตัวกันคือนาโนวินาทีเท่านั้น ดังนั้นการป้องกันการรวมตัวกันอีกครั้งของคู่อิเล็กตรอนและโฮลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเฟสเดียวหรือทำให้เกิดการแยกตัวกันที่มีประสิทธิภาพจึงทำได้ยาก [25]

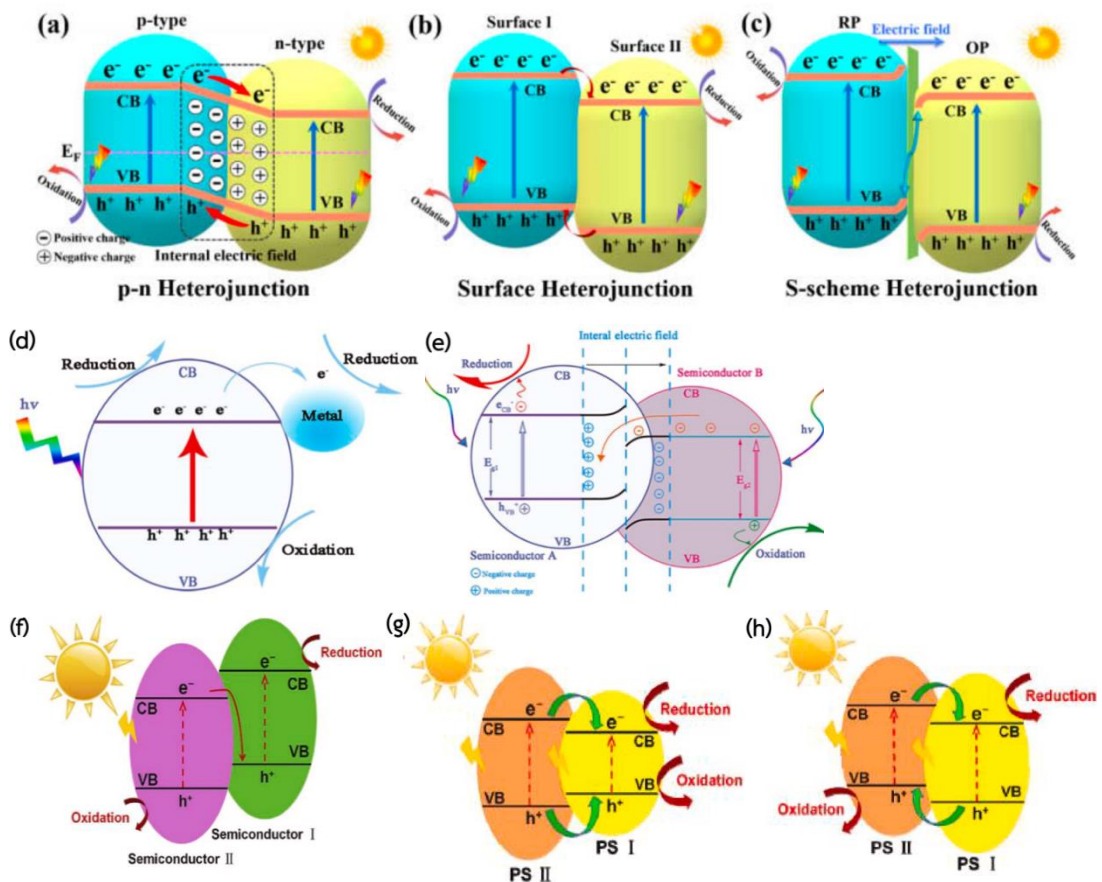


ภาพที่ 2.10 (a) ผลของแรงโน้มถ่วงต่อกบที่กระโดด (b) การกระตุ้นอิเล็กตรอน-โฮล และการรวมตัวกันอีกครั้งบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสเดียว [25]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเฟสเดียวแบบเฟสเดียวควรมี CB สูงกว่า VB หรือต่ำกว่าเพื่อแสดงความสามารถในการรีดอกซ์ที่แข็งแกร่ง ในทางตรงกันข้ามเพื่อประสิทธิภาพการรวบรวมพลังงานแสงอาทิตย์ที่สูงขึ้น จะต้องมีตำแหน่ง CB ต่ำ และ VB ที่ตื้น และหนึ่งในกลไกที่มีประสิทธิภาพในการแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอย่างมีประสิทธิภาพคือการออกแบบโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันที่เหมาะสมสามารถแก้ไขการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลภายใต้การกระตุ้นของแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากจะเพิ่ม photoactivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น และเพิ่มความเข้มแสงจากการทำงานร่วมกันของวัสดุเชิงประกอบ [25, 26]

ตามกลไกการแยกประจุของโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันที่มีสารกึ่งตัวนำแตกต่างกันสามารถจำแนกออกเป็น 4 ประเภทหลักดังต่อไปนี้ (1) p-n heterojunctions, (2) surface heterojunctions, (3) S-scheme heterojunctions, และ (4) Schottky junctions ดังแสดงในภาพที่ 2.11 (a-d) [25, 26] นอกจากนี้ยังมีแบบ Z-scheme, step-scheme, type I และ type II ที่แสดงในภาพที่ 2.11 (e-h) [26]





ภาพที่ 2.11 โครงสร้างเฮเทอโรแบบ (a) p-n heterojunctions [25], (b) surface heterojunctions [25], (c) S-scheme heterojunctions [25], (d) Schottky junctions [26] , (e) Z-scheme [26], (f) step-scheme [26], (g) type I [26], และ (h) type II [26]

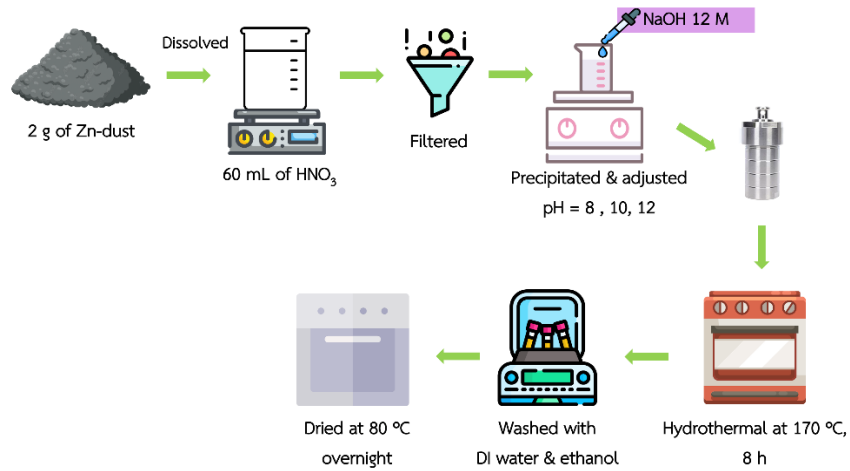
การทำงานของระบบ p-n heterojunctions มีสนามไฟฟ้าภายในที่สร้างได้โดยการต่อสารกึ่งตัวนำชนิด p และ n สนามไฟฟ้าภายในใน p-n heterojunction เป็นแรงผลักดันที่มีประสิทธิภาพเพื่อส่งเสริมการแยกอิเล็กตรอนและโฮล โดยก่อนการถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนบนสารกึ่งตัวนำชนิด n ไกล่กับส่วนต่อเฮเทอโรจังก์ชัน p-n สามารถแพร่เข้าไปในสารกึ่งตัวนำชนิด p ได้ ในทางตรงกันข้ามโฮลบนสารกึ่งตัวนำชนิด p ไกล่กับส่วนต่อเฮเทอโรจังก์ชัน p-n มีแนวโน้มที่จะกระจายเข้าสู่สารกึ่งตัวนำชนิด n ดังนั้นบริเวณประจุบวกและลบจึงเกิดขึ้นบนสารกึ่งตัวนำชนิด n และ p ตามลำดับ การแพร่กระจายของอิเล็กตรอนและโฮลนี้จะดำเนินไปจนกว่าระดับพลังงาน Fermi ของสารกึ่งตัวนำทั้งสองสมดุล พื้นที่ของประจุจะถูกสร้างขึ้นที่ส่วนต่อ p-n ของเฮเทอโรจังก์ชันนี้ ซึ่งเรียกว่าสนามไฟฟ้าภายใน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบ p-n heterojunction ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสม คู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ส่วนต่อ p-n จะถ่ายโอนอย่างรวดเร็วไปยัง CB ของสารกึ่งตัวนำชนิด n และ VB ของสารกึ่งตัวนำชนิด p ตามลำดับ ส่งผลให้การแยกของคู่อิเล็กตรอนและ

โพลีมีประสิทธิภาพเนื่องจากการทำงานของสนามไฟฟ้าภายใน และอีกหนึ่งตัวอย่างของระบบแบบ Type II เป็นโครงสร้างแบบเฮเทอโรทัวไปโดยจะมีช่องว่างของแถบพลังงานที่เหลื่อมกัน ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงสารกึ่งตัวนำทั้งสองจะอยู่ในสถานะ excited ทำให้เกิดการแยกของอิเล็กตรอนและโฮลออกจากกัน อิเล็กตรอนจะถ่ายโอนจากสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงาน CB สูงกว่าไปยังสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงาน CB ต่ำกว่า ในขณะที่โฮลถ่ายโอนจากสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงาน VB ต่ำกว่าไปยังสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงาน VB สูงกว่า เป็นผลให้การรวมตัวกันของรีอิเล็กตรอนและโฮลถูกระงับ ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนและโฮลสำหรับรีดอกซ์เพิ่มขึ้น สารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างมักจะทำหน้าที่เป็นพาหะสำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบ และสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบจะส่งเสริมการดูดกลืนแสงและการแยกประจุ [20, 25, 26]

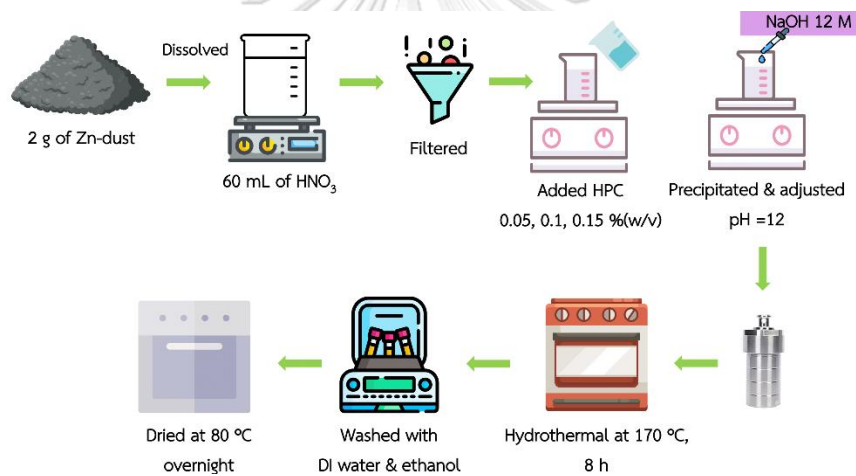
## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

P. Sujaridworakun และ K. Natrchalayuth [27] สังเคราะห์ ZnO จากกากของเสียฝุ่นผงสังกะสี โดยศึกษาการเติมสารช่วยกระจายตัวไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส (HPC) ที่ร้อยละ 0-0.15 โดยปริมาตร และศึกษาการปรับค่าพีเอช (8-12) ด้วย NaOH ความเข้มข้น 12 M ในสารละลายเกลือสังกะสี จากนั้นใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนตามด้วยเอทานอล นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2.12 (ก,ข) จากผลการทดลองพบว่า ZnO ที่มีการปรับค่าพีเอช 12 ให้ขนาดอนุภาคแบบแท่งขนาดเล็กดังแสดงในภาพที่ 2.13(ก) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดเท่ากับ  $17.92 \text{ m}^2/\text{g}$  และผลการทดลองการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูพบว่า ให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $17.37 \text{ นาที}^{-1}$  ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที รวมถึงการเติม HPC ปริมาณร้อยละ 0.10 โดยปริมาตร ให้ขนาดอนุภาคที่เล็ก ดังแสดงในรูปที่ 2.13(ข) และมีพื้นที่ผิวสูง แสดงประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีที่สุด

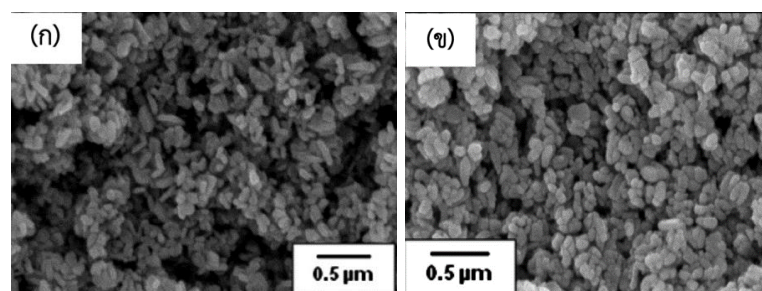
ก



ข

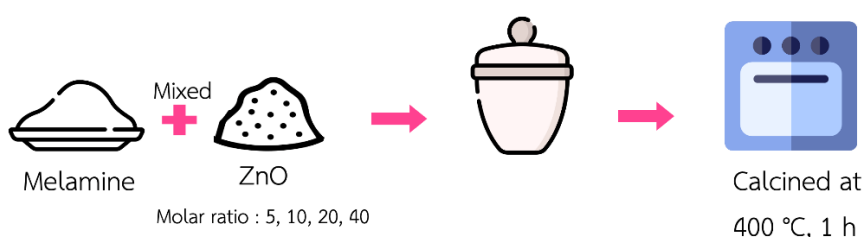


ภาพที่ 2.12 การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์จากกากของเสียฝุ่นผงสังกะสี (ก) ศึกษาการปรับค่าพีเอช, (ข) ศึกษาการเติมสารช่วยกระจายตัว HPC



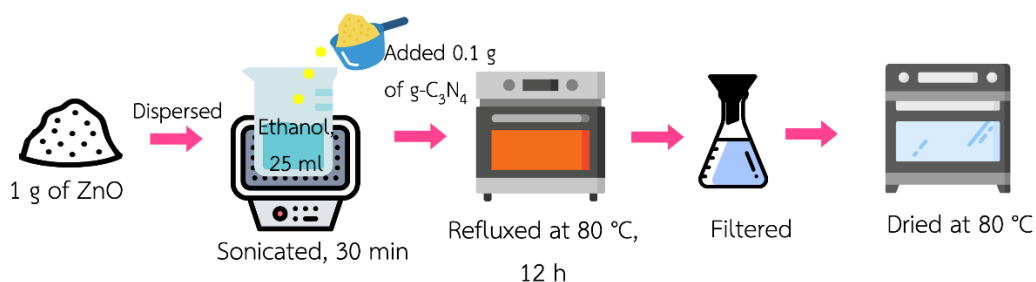
ภาพที่ 2.13 ภาพถ่าย SEM ของ ZnO (nanorod) [27]

M. Ismeal [6] สังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  โดยผสม  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  กับอัตราส่วนโมลที่แตกต่างกัน (5, 10, 20 และ 40) ของ ZnO จากนั้นเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 2.14 จากการทดลองย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 360 นาที พบว่าวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ที่ใช้อัตราส่วนโมลของ ZnO เท่ากับ 10 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมสูงถึง 88 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  หรือ ZnO เพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่ง

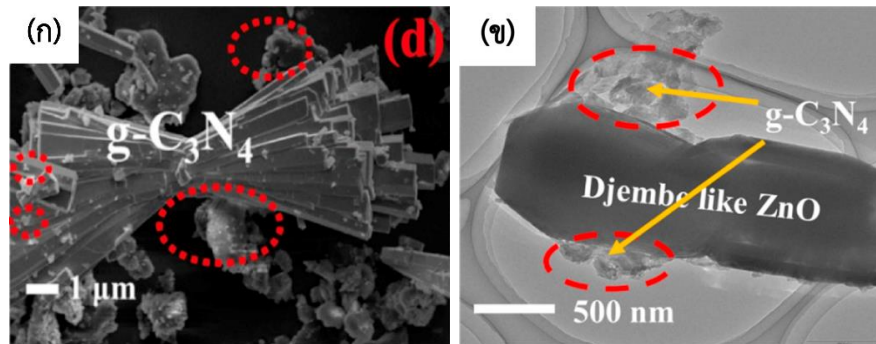


ภาพที่ 2.14 การสังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ด้วยวิธีเผาแคลไซน์

S. Prabhu และคณะ [9] สังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  โดยใช้ ZnO 1 กรัม กระจายตัวในเอทานอล 25 มิลลิลิตร ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติม  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ปริมาณ 0.1 กรัม ลงไป และรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง แล้วกรองเอาของผสมไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2.15 จากภาพถ่าย FESEM และ TEM แสดงสัณฐานวิทยาที่ยืนยันการสังเคราะห์ได้วัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  แสดงดังภาพที่ 2.16 และผลการทดลองการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูและโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 50 นาที พบว่าวัสดุเชิงประกอบระหว่าง  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  แสดงการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพมากกว่า  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  และ ZnO สูงถึง 95 และ 97 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

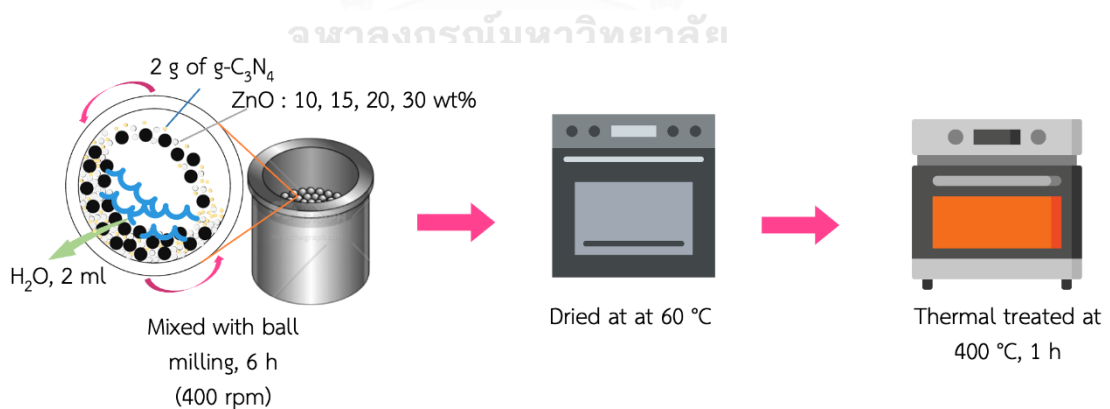


ภาพที่ 2.15 การสังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ด้วยวิธีรีฟลักซ์

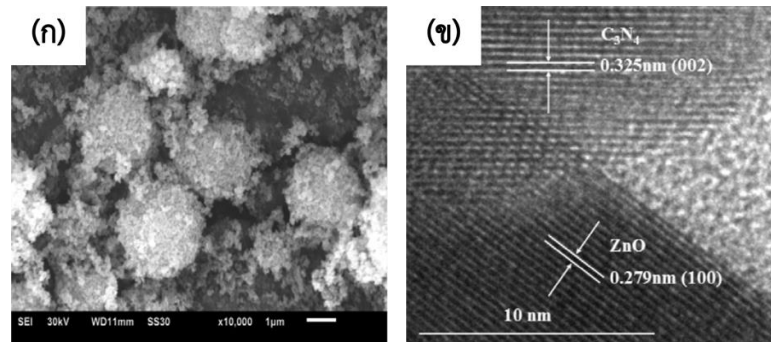


ภาพที่ 2.16 (ก) ภาพถ่าย FESEM และ (ข) ภาพถ่าย TEM ของวัสดุเชิงประกอบ  $g-C_3N_4/ZnO$  [9]

W. Liu และคณะ [28] สังเคราะห์  $g-C_3N_4/ZnO$  โดยผสม  $g-C_3N_4$  2 กรัม กับ ZnO ที่ร้อยละ 5, 10, 15, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill) ที่ความเร็วรอบ 400 รอบ/นาที (rpm) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 2.17 จากผลการทดลองวัสดุเชิงประกอบ  $g-C_3N_4/ZnO$  ที่ใช้ร้อยละโดยน้ำหนักของ ZnO เท่ากับ 15 แสดงการอยู่ร่วมกันของอนุภาคของ  $g-C_3N_4$  และ ZnO ในลักษณะอนุภาคนาโนทรงกลมขนาดเล็กจำนวนมากเกาะกลุ่มรวมกันดังแสดงในภาพที่ 2.18(ก) และ 2.18(ข) แสดงการเชื่อมกันของอนุภาคทั้งสองโดยที่อนุภาคของ ZnO เกาะตัวอยู่บนอนุภาค  $g-C_3N_4$  ซึ่งให้ผลประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 150 นาที สูงที่สุดถึง 97.6 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับ  $g-C_3N_4$  ที่ 68.1 เปอร์เซ็นต์ และ ZnO ที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้

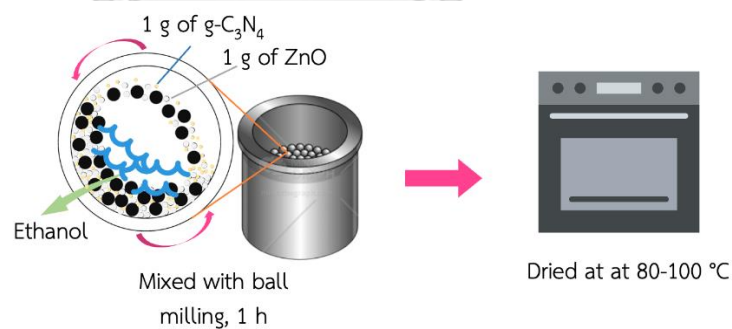


ภาพที่ 2.17 การสังเคราะห์  $g-C_3N_4/ZnO$  ด้วยวิธีผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล

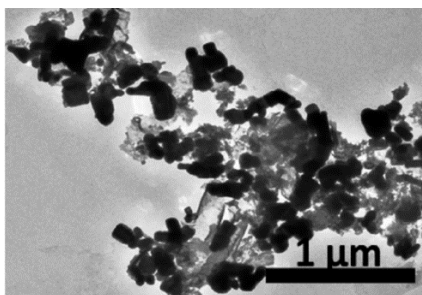


ภาพที่ 2.18 (ก) ภาพถ่าย SEM และ (ข) HRTEM ของวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  [28]

A. Mathialagan และคณะ [29] สังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  โดยผสม  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  กับ ZnO อย่างละ 1 กรัม ด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill) โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย และทำการบดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80-100 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2.19 สันฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  แสดงอนุภาคแบบแท่งของ ZnO ที่ฝังอยู่ในอนุภาคแบบแผ่นของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ดังแสดงในภาพที่ 2.20 และศึกษาบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้ในการย่อยสลายสีย้อมต่างกัน ได้แก่ มาลาโคท์กรีน, โรดามีนบี, คองโกเรด, และเรดอิงค์ ภายใต้การฉายแสงยูวีเห็นเป็นเวลา 45 นาที แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเท่ากับร้อยละ 97.24, 82.37, 70.05, และ 46.99 ตามลำดับ ซึ่งวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมมาลาโคท์กรีนดีที่สุด

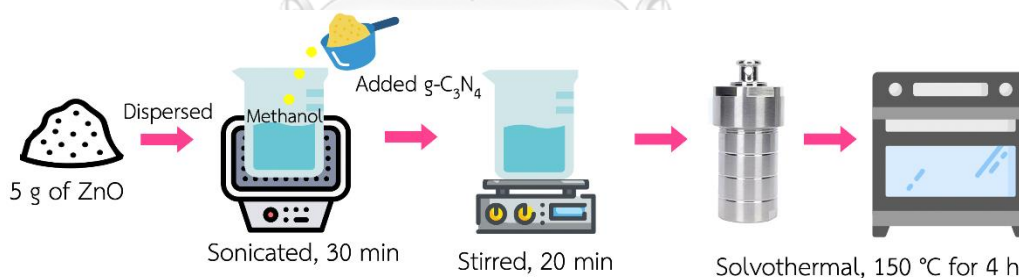


ภาพที่ 2.19 การสังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ด้วยวิธีบดผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล

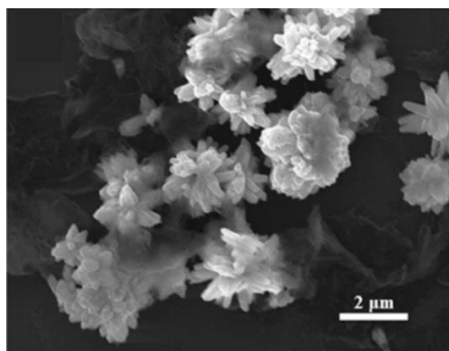


ภาพที่ 2.20 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  [29]

L. Liu และคณะ [30] สังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  โดยใช้ ZnO 0.05 กรัม กระจายตัวในเมทานอลด้วยคลื่นอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติม  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่ร้อยละ 15, 20, 30, และ 50 โดยน้ำหนัก และนำไปปั่นจนต่อเป็นเวลา 20 นาที แล้วทำการทดสอบละลายในหม้อนึ่งอัตโนมัติไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 2.21 สันฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  แสดงอนุภาคของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  เคลือบอยู่บนพื้นผิวของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบดอกไม้ โดยแสดงในภาพที่ 2.22 และจากผลการทดลองการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงที่ตามองเห็นและแสงยูวี พบว่าวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ที่ใช้ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดเท่ากับ 0.025 และ 0.40 นาที<sup>-1</sup> ตามลำดับ

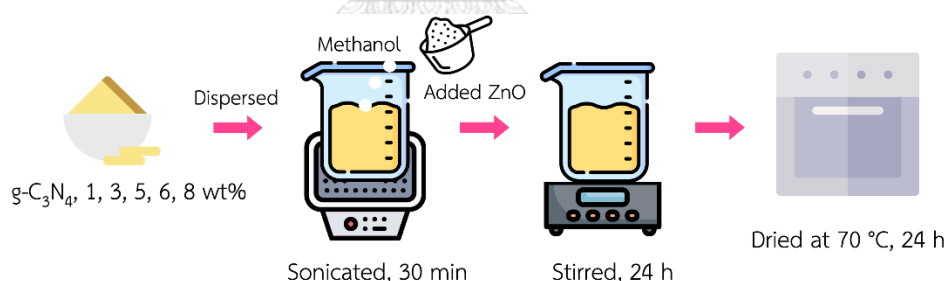


ภาพที่ 2.21 การสังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล



ภาพที่ 2.22 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  [30]

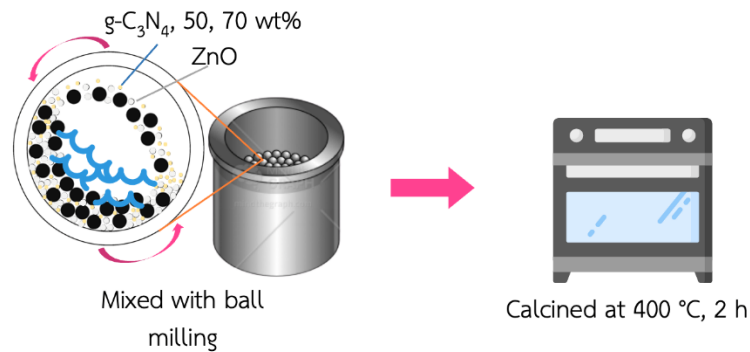
X. Li และคณะ [31] สังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ด้วยวิธีโมโนเลเยอร์ดิสเพิร์ส โดยใช้  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ร้อยละ 1, 3, 5, 6, และ 8 โดยน้ำหนัก กระจายตัวในเมทานอลด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติม ZnO ลงไปและนำไปปั่นกวนต่อ 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2.23 จากผลการทดลองพบว่าวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ที่ใช้  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ร้อยละ 6 โดยน้ำหนักให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 60 นาที สูงที่สุดเท่ากับ 96.4% และภายใต้แสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 150 นาที ให้ค่าคงที่อัตราสูงที่สุดเท่ากับ  $0.0091 \text{ นาที}^{-1}$  ซึ่งมากกว่า  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  และ ZnO



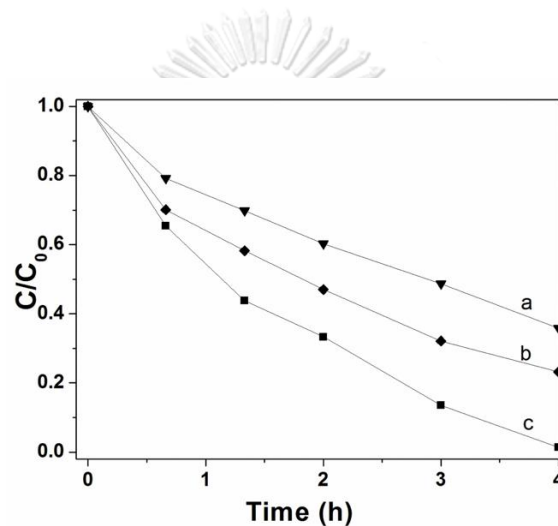
ภาพที่ 2.23 การสังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ด้วยวิธีโมโนเลเยอร์ดิสเพิร์ส

L. Wan และคณะ [32] สังเคราะห์  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  โดยผสม  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ร้อยละ 50, 70 โดยน้ำหนัก กับ ZnO ด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill) หลังจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 2.24 จากผลการทดลองย่อยสลายสีย้อมเมทิลลอรเรนจ์ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 240 นาที พบว่าวัสดุเชิงประกอบ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ที่ใช้  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ร้อยละ 70 ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายดีที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 2.25



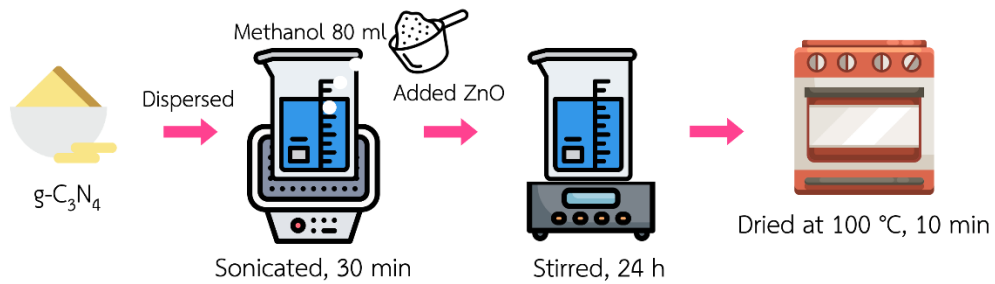


ภาพที่ 2.24 การสังเคราะห์  $g-C_3N_4/ZnO$  ด้วยวิธีบดผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอลและเผาแคลไซน์

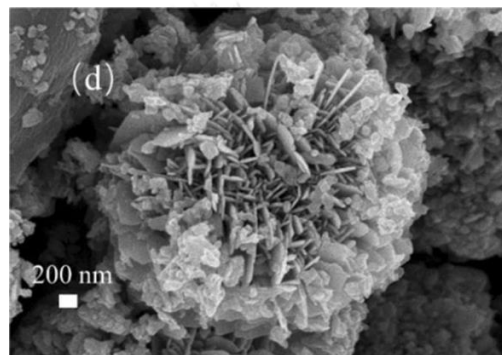


ภาพที่ 2.25 เปรียบเทียบการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ของ (a)  $g-C_3N_4$ , (b) 50wt% $g-C_3N_4/ZnO$ , และ (c) 70 wt%  $g-C_3N_4/ZnO$  [32]

B. Zhang และคณะ [33] สังเคราะห์  $g-C_3N_4/ZnO$  โดยใช้  $g-C_3N_4$  ร้อยละ 1, 3, 5, 10, 15, 20 โดยน้ำหนัก กระจายตัวในเมทานอล 80 มิลลิลิตร ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที และเติม ZnO ลงไปในสารละลายตามด้วยการปั่นกววนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปประเหยแห้ง และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 10 นาที แสดงดังภาพที่ 2.26 ลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบ 10 wt%  $g-C_3N_4/ZnO$  แสดงอนุภาคนาโนแบบแผ่นของ  $g-C_3N_4$  กระจายอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวแบบ pompon ของ ZnO ดังแสดงในภาพที่ 2.27 และแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 120 นาที ได้ดีที่สุดถึงร้อยละ 92 และดีกว่าการใช้  $g-C_3N_4$  และ ZnO เพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่ง

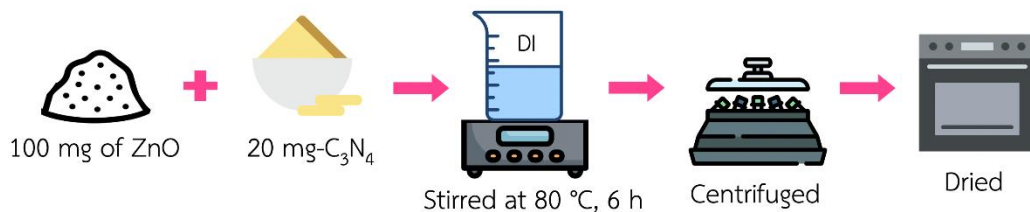


ภาพที่ 2.26 การสังเคราะห์  $g-C_3N_4/ZnO$  ด้วยวิธีบำบัดทางความร้อน



ภาพที่ 2.27 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุเชิงประกอบ 10wt%  $g-C_3N_4/ZnO$  [33]

Y. R. Girish และคณะ [34] สังเคราะห์  $ZnO/g-C_3N_4$  โดยใช้  $ZnO$  ผสมกับ  $g-C_3N_4$  ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:1, 1:1, และ 1:5 ในน้ำปราศจากไอออนด้วยการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายไปปั่นหมุนเหวี่ยงและอบให้แห้ง แสดงดังภาพที่ 2.28 จากผลการทดลองการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงอาทิตย์เป็นเวลา 120 นาที พบว่าวัสดุเชิงประกอบ  $ZnO/g-C_3N_4$  ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:1 ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 92 เมื่อเปรียบเทียบกับ  $ZnO$  และ  $g-C_3N_4$  ที่ร้อยละ 71 และ 52 ตามลำดับ



ภาพที่ 2.28 การสังเคราะห์  $g-C_3N_4/ZnO$  ด้วยวิธีการเคลือบทางความร้อน

ตารางที่ 2.2 สรุปวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, เงื่อนไขการทดสอบสลายสีย้อม และโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชัน

Authors	Method	Photocatalytic evaluation					Heterostructure
		Dye	Catalyst (g)	Light source	Time (minutes)	Degradation efficiency (%)	
Ismeal, M. [6]	Calcination	- MO (3 ppm, 100 ml) - 4-CP ( 13 ppm, 100 ml)	-	150 W, Xe lamp ( $\lambda \geq 420$ nm) Visible light	360	- (k=0.00502 min <sup>-1</sup> ) - Higher activity (10Zn-CN)	
Prabhu, S., et al. [9]	Ethanollic reflux	- MB (10 ppm, 100 ml) - RhB (10 ppm, 100 ml)	-	500 W, Xe lamp (UV filter) Visible light	50	- 95 % - 97 %	

Authors	Method	Photocatalytic evaluation				Heterostructure	
		Dye	Catalyst (g)	Light source	Time (minutes)		Degradation efficiency (%)
Liu, W., et al. [28]	Ball mill	RhB (10 ppm, 50 ml)	0.1	500 W, Xe lamp ( $\lambda \geq 420$ nm) Visible light	150	97.6 %	
Mathialagan, A., et al. [29]	Ball mill	- MG (4 ppm, 100 ml)	0.01	(UV light)	45	- 97.24 %	-
		- RhB (5 ppm, 100 ml)				- 82.37 %	
		- Con-R (7 ppm, 100 ml)				- 70.05 %	
		- RI (2 ppm, 100 ml)				- 46.99 %	

Authors	Method	Photocatalytic evaluation				Heterostructure
		Dye	Catalyst (g)	Light source	Time (minutes)	
Liu, L., et al. [30]	Solvothermal	- MB - 4-CP	-	(UV light)	-	
Li, X., et al. [31]	Monolayer-dispersed	RhB (7 ppm)	-	- 350 W, Xe lamp ( $\lambda \geq 420$ nm) Visible light - Hg lamp, 365 nm UV light	150	

Authors	Method	Photocatalytic evaluation				Heterostructure	
		Dye	Catalyst (g)	Light source	Time (minutes)		Degradation efficiency (%)
Wan, L., et al. [32]	Ball mill+Calcination	MO (4.2 ppm, 100 ml)	0.1	300 W, Xe lamp+cut-off filter for visible light	240	Higher activity (70% g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	
Zhang, B., et al. [33]	Heat treatment	RhB (3 ppm, 50 ml)	0.05	500 W, Xe lamp Visible light	120	92 %	
Girish, Y. R., et al. [34]	Thermal deposition	MB (5 ppm, 100 ml)	0.04	250 W, Xe lamp (λ=365 nm)	120	91.5 %	

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ ภายใต้การฉายแสงในช่วงต่าง ๆ โดยแบ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การสังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ ), การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) และการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (ZnO/ $g-C_3N_4$ ) ตามลำดับ

#### 3.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และใช้ในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี

สารเคมี	สูตรโมเลกุล	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
ยูเรีย (Urea)	$CH_4N_2O$	99.0%	TCI
ฝุ่นผงสังกะสี (Zinc-dust Waste)	-	95.3%	Siam Frit
ซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide)	ZnO	99.9%	MTI
กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid)	$H_2SO_4$	98%	Ajax Finechem
กรดไนตริก (Nitric acid)	$HNO_3$	65%	Merck
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)	NaOH	97.0%	KEMAUS
เมทานอล (Methanol)	$CH_3OH$	เกรดวิเคราะห์	Merck
โรดามีนบี (Rhodamine B)	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	เกรดวิเคราะห์	Loba Chemie
น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)	$H_2O$	-	P.K.Tech-Engineering

### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และใช้ในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบี

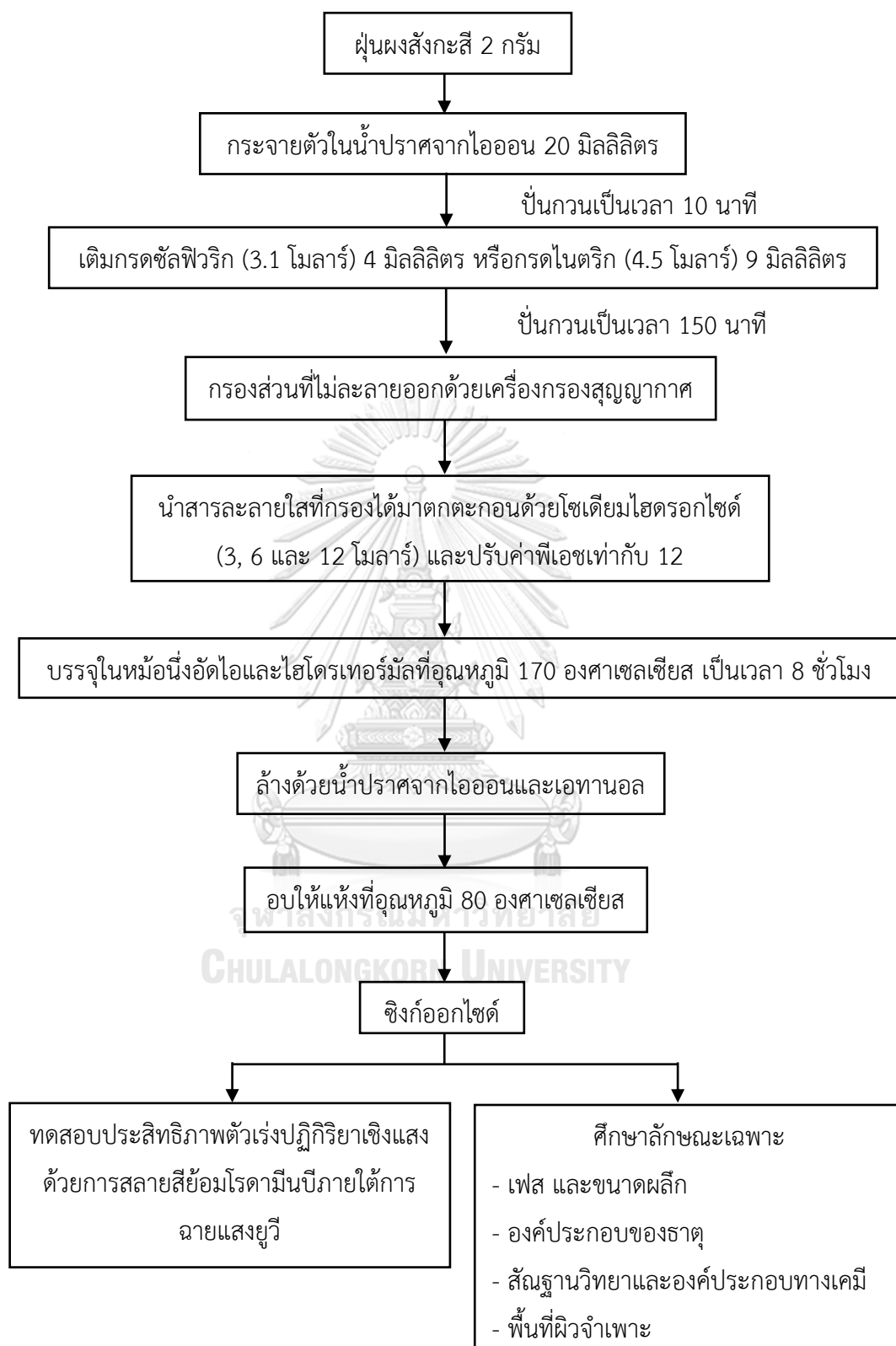
อุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รายละเอียด
ครุซีเปิด อะลูมินา	สมสิทธิ์	รุ่น H3
ปีกเกอร์	Pyrex	100, 250 มิลลิลิตร
กระบอกตวง	Duran	10, 100, 1000 มิลลิลิตร
ขวดวัดปริมาตร	Duran	50, 250, 1000 มิลลิลิตร
เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็ก	IKA	รุ่น C-MAG HS 7, ขนาด 200mm×200mm
แท่งแม่เหล็กกวนสาร	Cowie	ขนาด 20 x 7 มิลลิเมตร
เครื่องอัลตราโซนิก	Elma	รุ่น Transsonic T310
เตา	Memmert	-
เตาเผา	Carbolite	รุ่น CWF 1200
ปั๊มสุญญากาศ	GAST	โมเดล DOA-V520-FD
ขวดลดความดัน	Duran	1000 มิลลิเมตร
กรวยกรองบุชเนอร์	JIPO	เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 110 มิลลิเมตร
กระดาษกรอง	Whatman	เส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร
กระดาษซังสาร	Whitman	100 x 100 มิลลิเมตร
หลอดหยดสาร แบบแก้ว	-	ขนาด 10 เซนติเมตร
ภาชนะเพฟลอนและหม้อนึ่งอัตโนมัติ	-	ขนาด 100 มิลลิลิตร
เครื่องปั่นเหวี่ยง	Hettich	รุ่น Universal 320
หลอดไมโครเซ็นตริฟิวก์	Hycon	ขนาด 15 และ 50 มิลลิลิตร
เครื่องชั่งอย่างละเอียด	OHAUS	ทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น PR Series
หลอดฉีดยาพลาสติก	Nipro	5 มิลลิลิตร
ตัวกรองสำหรับหลอดฉีดยา	One PURE	0.22 ไมโครเมตร
หลอดแบล็คไลท์ 18 วัตต์	-	ความเข้มแสง 980 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
หลอดไฟสปอร์ตไลท์ LED 250 วัตต์	CTSKK	ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร



### 3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) จากฝุ่นผงสังกะสี

- 1) นำฝุ่นผงสังกะสีที่ได้จากการชุบโลหะแบบจุ่มร้อนปริมาณ 2 กรัม ไปกระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กเป็นเวลา 10 นาที
- 2) เติมกรดซัลฟิวริก (3.1 โมลาร์) ปริมาตร 4 มิลลิลิตร หรือกรดไนตริก (4.5 โมลาร์) ปริมาตร 9 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนต่อเป็นเวลา 150 นาที
- 3) กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ
- 4) นำสารละลายใสที่กรองได้มาตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3, 6, และ 12 โมลาร์ โดยปรับค่าพีเอชให้เท่ากับ 12 ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่อง
- 5) เทสารละลายที่ปรับค่าพีเอชแล้วลงในภาชนะเทฟลอนแล้วบรรจุในหม้อนึ่งอัดไอ
- 6) ไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
- 7) ล้างอนุภาคที่ได้โดยการปั่นหมุนเหวี่ยงด้วยน้ำและเอทานอล ตามลำดับ
- 8) อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์อนุภาคซิงก์ออกไซด์

### 3.3.2 การสังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ )

นำยูเรีย 10 กรัม เพลแคลไซน์ในครุซีเบลปิดฝาที่อุณหภูมิ 550 และ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาที ในเตาเผาไฟฟ้า และเผาแช่เป็นเวลา 3 และ 4 ชั่วโมง ตามลำดับ

### 3.3.3 การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $ZnO/g-C_3N_4$ composite)

#### 3.3.3.1 วิธีบดผสมเชิงกล (Mechanical mixing)

เตรียมกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ ) 1 กรัม และซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ปริมาณ 1 % โดยน้ำหนัก และบดผสมด้วยโกร่ง

#### 3.3.3.2 วิธีการกระจายผสมในตัวกลาง (Dispersion mixing in media)

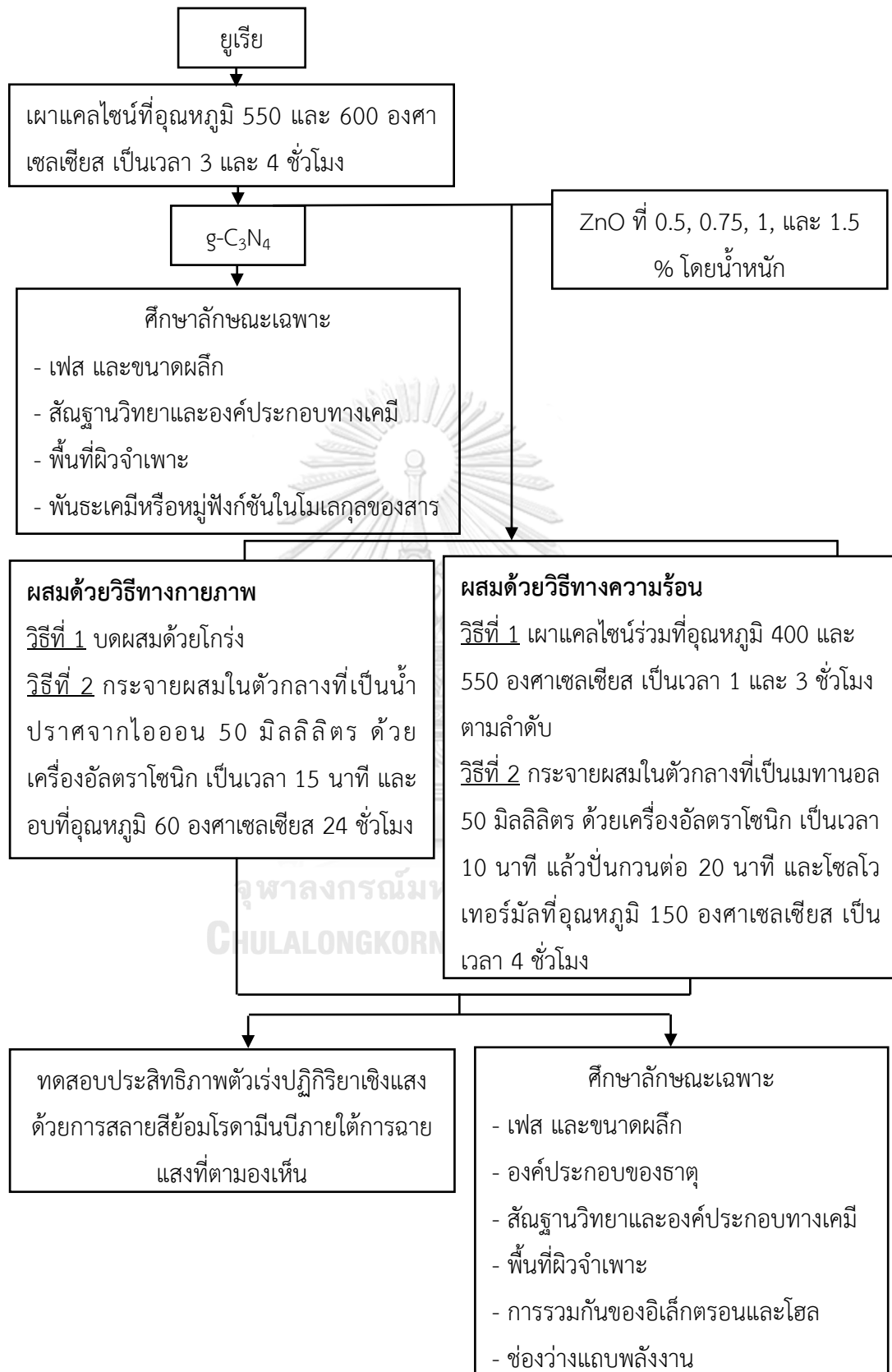
เตรียมกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ ) 1 กรัม และซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ปริมาณ 1 % โดยน้ำหนัก กระจายผสมในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง

#### 3.3.3.3 วิธีการเผาแคลไซน์ร่วม (Co-calcination)

เตรียมกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ ) 1 กรัม และซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ปริมาณ 1 % โดยน้ำหนัก นำมาบดผสมด้วยโกร่ง แล้วเผาแคลไซน์ร่วมกันที่อุณหภูมิ 400 และ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

#### 3.3.3.4 วิธีโซลโวเทอร์มัล (Solvothermal)

เตรียมกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $g-C_3N_4$ ) 1 กรัม และซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ปริมาณ 0.5, 0.75, 1 และ 1.5 % โดยน้ำหนัก กระจายผสมในตัวกลางที่เป็นเมทานอล 50 มิลลิลิตร ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นปั่นกวนต่อเป็นเวลา 20 นาที และบรรจุในหม้อนึ่งอัดไอโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ( $ZnO/g-C_3N_4$ )

### 3.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

#### 3.4.1 การศึกษาธาตุองค์ประกอบ

ธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างศึกษาด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) โดยใช้เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer โมเดล Bruker S8 Tiger บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี

#### 3.4.2 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก

เฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึกของตัวอย่าง  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , ZnO และวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้เครื่อง X-ray Diffraction (XRD) รุ่น D8 Advance โมเดล D8 Discover บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี ซึ่งมี Cu-K $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดแสง X-ray และใช้  $2\theta$  ในช่วง  $10\text{-}80^\circ$  และขนาดผลึกสามารถคำนวณด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) [35] ดังสมการที่ 3.1

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

สมการที่ 3.1

โดยที่ D คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

k คือ ค่าคงที่ของเชอร์เรอร์ = 0.9

$\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ = 0.15406 นาโนเมตร

$\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน)

$\theta$  คือ มุมเลี้ยวเบนของแบรกก์ (เรเดียน)

#### 3.4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ

ศึกษาสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) บริษัท JOLE รุ่น JSM-6840LV โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 20 kV ขนาดของอนุภาคคำนวณโดยใช้โปรแกรม ImageJ และศึกษาด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) บริษัท JOLE รุ่น JEM-1400Flash ที่กำลังขยาย 30,000 และ 100,000 เท่า

### 3.4.4 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน

พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุน ศึกษาจากการดูดซับและคายซับแก๊ส ไนโตรเจนของตัวอย่างด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) โดยใช้เครื่อง surface area and porosimetry analyzer รุ่น 3Flex 3500 บริษัท Micromeritics โดยการวิเคราะห์หั่นตัวอย่าง ZnO จะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (Degassing temperature) เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และในส่วนของตัวอย่าง  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  และวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  จะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (Degassing temperature) เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ภายใต้สุญญากาศ

### 3.4.5 การศึกษาพันธะเคมีและหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล

พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสารของตัวอย่าง  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ศึกษาด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น Nicolet is50 บริษัท Thermo Fisher Scientific

### 3.4.6 การศึกษาการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล

การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลศึกษาจากการคายพลังงานของตัวอย่าง  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส แทนด้วยชื่อ  $g\text{CN}550$  และวัสดุเชิงประกอบที่ใช้ ZnO ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก กับ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เตรียมด้วยวิธีบดผสมด้วยโกร่ง แทนด้วยชื่อ 1Z/ $g\text{CN-Grd.}$ , เตรียมด้วยวิธีกระจายผสมในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออน แทนด้วยชื่อ 1Z/ $g\text{CN-Disp.}$ , เตรียมด้วยวิธีเผาแคลไซน์ร่วมที่อุณหภูมิ 400, 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง แทนด้วยชื่อ 1Z/ $g\text{CN\_Calc.}400\text{-1h.}$  และ 1Z/ $g\text{CN\_Calc.}550\text{-3h.}$  ตามลำดับ , และเตรียมด้วยวิธีโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, และ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แทนด้วยชื่อ 1Z/ $g\text{CN\_Solv.}120$ , 1Z/ $g\text{CN\_Solv.}150$ , และ 1Z/ $g\text{CN\_Solv.}180$  ตามลำดับ ด้วยเครื่อง Fluorescence spectrophotometer บริษัท PerkinElmer รุ่น LS55 โดยใช้ความยาวคลื่นสำหรับกระตุ้นที่ 325 นาโนเมตร และศึกษาความยาวคลื่นช่วงที่คายพลังงาน 350-600 นาโนเมตร

### 3.4.7 การศึกษาช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap)

ช่องว่างแถบพลังงานของ ZnO(N-6M), gCN550, และ 1Z/gCN\_Solv.150 ศึกษาจากการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Vis Near Infrared Spectrometer (UV-VIS-NIR) บริษัท PerkinElmer รุ่น LAMBDA 950 และสามารถหาช่องว่างแถบพลังงานได้จากความสัมพันธ์ของ  $Tauc$  กับพลังงาน [36] ดังสมการที่ 3.2

$$\alpha h\nu^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{สมการที่ 3.2}$$

โดยที่  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน =  $2.302 \times \text{Absorbance (cm}^{-1}\text{)}$

$h\nu$  คือ พลังงานโฟตอน (eV)

$n$  คือ ประเภททรานซิชัน โดยตัวอย่างที่ศึกษาเป็นประเภท Indirect transition เท่ากับ 2

$A$  คือ ค่าคงที่สัดส่วน (Proportionality contrast) = 1

$E_g$  คือ ช่องว่างระดับพลังงาน (eV)

นอกจากนี้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แถบวาเลนซ์ ( $E_{VB}$ ) และศักย์ไฟฟ้าที่แถบนำไฟฟ้า ( $E_{CB}$ ) ของ ZnO และ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.3 และ 3.4 [35]

$$E_{VB} = \chi + 0.5E_g - E^e$$

สมการที่ 3.3

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

สมการที่ 3.4

โดยที่  $\chi$  คือ อิเล็กโตรเนกาติวิตีสัมบูรณ์ของอะตอมที่เป็นส่วนประกอบ (ZnO = 5.89 eV, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> = 4.72 eV)

$E^e$  คือ พลังงานของอิเล็กตรอนอิสระในระดับไฮโดรเจน = 4.5 eV

$E_g$  คือ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (ZnO = 3.20 eV, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> = 2.70 eV)

### 3.5 การทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

#### 3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานและการเตรียม calibration curve

- 1) เตรียมสารละลายโรดามีนบีที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 3, 5, และ 10 มิลลิกรัม/ลิตร นำไปวัดค่าดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy)
- 2) สร้างกราฟมาตรฐานหรือ calibration curve โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกับค่าดูดกลืนแสงเพื่อหาสมการเส้นตรง  $y=mx+c$  และค่า  $R^2$  ให้มีค่าตั้งแต่ 0.98 ขึ้นไป
- 3) นำไปหาค่าความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีจากค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้จากการทดลอง ด้วยกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต [37] ดังสมการที่ 3.5

$$A = Kbc$$

สมการที่ 3.5

โดยที่ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

K คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

b คือ ระยะทางที่แสงส่องผ่านสารละลาย (cm)

c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (M)

ซึ่งค่า A, Kb, และ c คือ y, ความชัน (m), และ x ที่ได้ในสมการเส้นตรง ตามลำดับ

#### 3.5.2 การสลายสีย้อมอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

- 1) นำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 0.05 กรัม กระจายตัวในสีย้อมโรดามีนบีความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 120 มิลลิลิตร ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที
- 2) ปั่นกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที
- 3) เริ่มฉายแสงด้วยเงื่อนไขที่ต่างกัน ดังนี้



ตัวอย่าง	ประเภทของแสงที่ใช้	ระยะเวลาในการฉายแสง (ชั่วโมง)	เวลาที่เก็บตัวอย่าง	ปริมาตรที่เก็บตัวอย่างต่อครั้ง (mL)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	แสงที่ตามองเห็น (แอลอีดี 250 วัตต์)	1	ทุก 10 นาที	5
ZnO	ยูวี (18 วัตต์), 3 หลอด	4	ทุก 40 นาที	5
ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	แสงที่ตามองเห็น (แอลอีดี 250 วัตต์)	1	ทุก 10 นาที	5

4) นำสารละลายตัวอย่างที่เก็บแต่ละช่วงเวลาไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy) เพื่อคำนวณประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมในที่มีด และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม ดังสมการที่ 3.6 และ 3.7 ตามลำดับ

$$\text{ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (\%)} = [(C_0 - C_D) / C_0] \times 100 \quad \text{สมการที่ 3.6}$$

$$\text{ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (\%)} = [(C_D - C) / C_D] \times 100 \quad \text{สมการที่ 3.7}$$

โดยที่  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม (มิลลิกรัม/ลิตร)

$C_D$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อมหลังจากป้อนกวนสารในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที (มิลลิกรัม/ลิตร)

$C$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อมหลังจากฉายแสงที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัม/ลิตร)

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของฝุ่นผงสังกะสี

##### 4.1.1 การศึกษาธาตุองค์ประกอบ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของฝุ่นผงสังกะสีจากกระบวนการชุบเหล็กด้วยสังกะสีแบบจุ่มร้อนด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectroscopy พบว่ามีซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เป็นองค์ประกอบหลัก (93.86 wt%) และอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) 3.57 wt% และมีโลหะออกไซด์อื่น ๆ เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ (II) ออกไซด์ (CuO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เลด (II) ออกไซด์ (PbO) และ ซิลิกา ( $SiO_2$ ) เป็นต้น ผสมอยู่ด้วยในปริมาณเล็กน้อย ดังตารางที่ 4.1

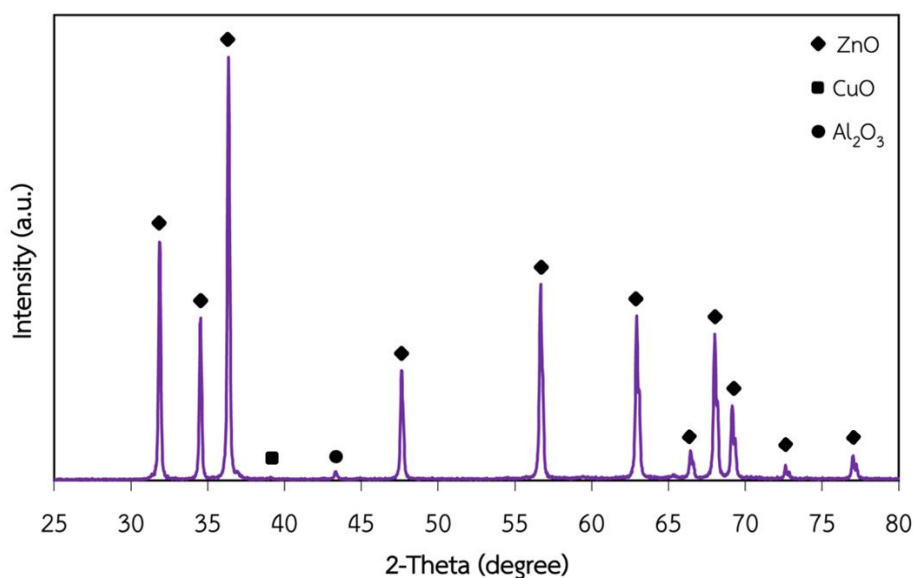
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของธาตุในฝุ่นผงสังกะสีจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (wt.%)
ZnO	93.86
$Al_2O_3$	3.57
CuO	0.84
MgO	0.80
PbO	0.27
$SiO_2$	0.34
อื่นๆ	0.31

##### 4.1.2 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก

เฟสองค์ประกอบของสารตั้งต้นฝุ่นผงสังกะสีจากกระบวนการชุบเหล็กด้วยสังกะสีถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.1 ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $31.7^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.5^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $67.9^\circ$ ,  $69.2^\circ$ ,  $72.5^\circ$ , และ  $77.0^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบแลตทิซของ Wurtzite ZnO ที่ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112),

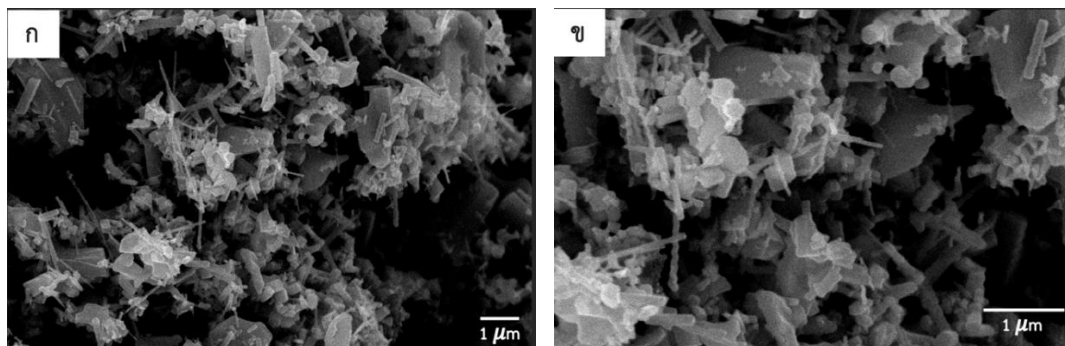
(201), (004), และ (202) ตามลำดับ และนอกจากนี้ยังปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ CuO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ 2θ เท่ากับ 38.0° และ 43.9° ตามลำดับ โดยมีความเข้มของสัญญาณค่อนข้างต่ำ เนื่องจากมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณของ ZnO ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF และขนาดผลึก ZnO ของฝุ่นผงสังกะสีคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์มีค่าเท่ากับ 43.20 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.1 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของสารตั้งต้นฝุ่นผงสังกะสี

#### 4.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ

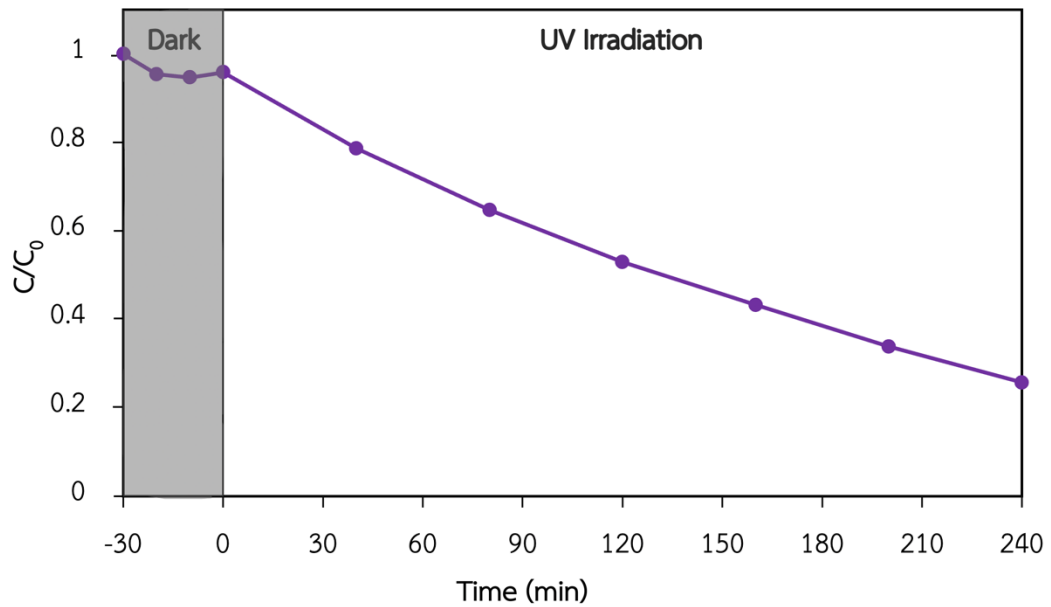
สัณฐานวิทยาของฝุ่นผงสังกะสีถูกศึกษาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในภาพที่ 4.2 พบว่าโครงสร้างจุลภาคมีรูปร่างที่หลากหลายกระจายและเกาะกลุ่มรวมกัน ประกอบด้วยรูปร่างแบน, แท่ง, เข็ม และแบบไม่มีรูปร่างแน่นอน แสดงถึงการปรากฏอยู่ร่วมกันของเฟสองค์ประกอบหลากหลายชนิด รวมถึงสิ่งปนเปื้อนจากกระบวนการชุบเหล็กด้วยสังกะสีแบบจุ่มร้อนด้วย



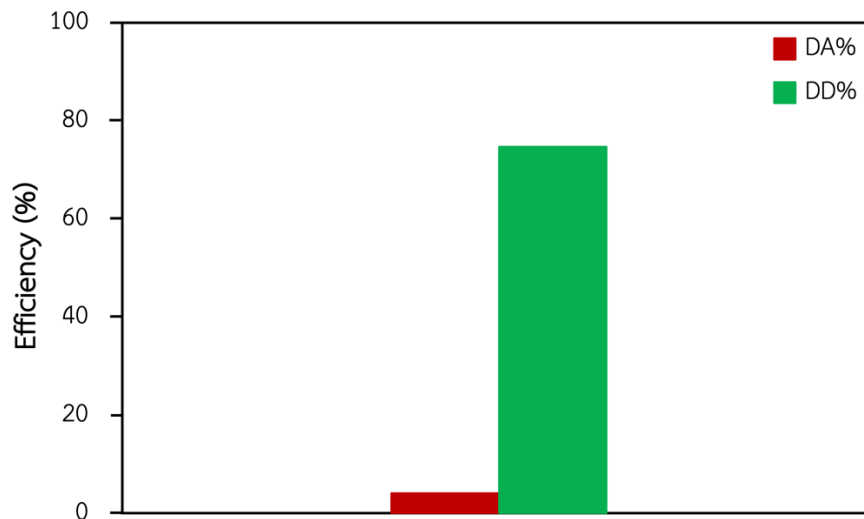
ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฝุ่นผงสังกะสี (ก) กำลังขยาย 10,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า

#### 4.1.4 การทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสี้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงยูวี

ภาพที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนความเข้มข้นของสี้อมโรดามีนบีที่ความเข้มข้นใด ๆ กับความเข้มข้นเริ่มต้นเทียบกับเวลาก่อนและหลังฉายแสงของฝุ่นผงสังกะสี จากผลการทดลองพบว่าสี้อมโรดามีนบีถูกย่อยสลายได้ด้วยฝุ่นผงสังกะสีภายใต้การฉายแสงยูวี เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยฝุ่นผงสังกะสีแสดงประสิทธิภาพการดูดซับสี้อมและประสิทธิภาพการย่อยสลายสี้อมที่ 4.1% และ 74.7% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ถึงแม้ฝุ่นผงสังกะสีที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แสดงประสิทธิภาพการสลายสี้อมภายใต้การฉายแสงยูวีได้ เนื่องจากมีองค์ประกอบหลักเป็น ZnO แต่ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของฝุ่นผงสังกะสียังไม่สูงมากนัก การทำให้ได้ ZnO บริสุทธิ์และการควบคุมให้ได้ขนาดและสัญญาณวิทยาที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งจำเป็น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการสลายสารอินทรีย์ต่อไป



ภาพที่ 4.3 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ของฝุ่นผงสังกะสี



ภาพที่ 4.4 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 240 นาที ของฝุ่นผงสังกะสี

## 4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี

### 4.2.1 การวิเคราะห์ปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี

จากผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี ในงานวิจัยนี้พบว่า มีปัจจัยที่ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ได้ ได้แก่ กรดที่ใช้ในการละลายฝุ่นผงสังกะสี (กรดซัลฟิวริก และกรดไนตริก) และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอน (12 M, 6 M, และ 3 M) ซึ่งส่งผลต่อขนาดและรูปร่างอนุภาคของซิงก์ออกไซด์และประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการละลายฝุ่นผงสังกะสีด้วยกรดซัลฟิวริกจะมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการละลายด้วยกรดไนตริกเล็กน้อย เมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการตกตะกอนเท่ากันที่ 12 M และส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมต่ำกว่า ในส่วนของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากการละลายด้วยกรดไนตริก และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 6 M และ 3 M จะมีขนาดอนุภาคเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอย่างเห็นได้ชัด ดังที่จะอธิบายในรายละเอียดต่อไป

นอกจากนี้ จากการศึกษาชนิดของกรดที่ใช้สำหรับการละลายฝุ่นผงสังกะสี พบว่าการใช้กรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกทำให้ได้ซิงก์ออกไซด์ที่แสดงลักษณะทางกายภาพและความบริสุทธิ์ไม่แตกต่างกัน แต่จะให้ปริมาณของผงซิงก์ออกไซด์หลังการสังเคราะห์แตกต่างกัน โดยซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยการใช้กรดไนตริกในการละลายฝุ่นผงสังกะสีจะให้ปริมาณมากเป็น 2 เท่า ของการใช้กรดซัลฟิวริก คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากความสามารถในการละลายของกรดไนตริกที่สามารถละลายสังกะสีจากฝุ่นผงสังกะสีได้ดีกว่า และค่าคงที่สมดุลการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ  $Zn(NO_3)_2$  (เกลือจากการละลายด้วยกรดไนตริก) ที่สูงกว่า  $ZnSO_4$  (เกลือจากการละลายด้วยกรดซัลฟิวริก) ทำให้เมื่อตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดตะกอนของซิงก์ออกไซด์ในขั้นตอนสุดท้ายมากกว่า

#### 4.2.2 การศึกษาธาตุองค์ประกอบ

ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ในภาวะที่แตกต่างกันจากฝุ่นผงสังกะสี ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยการละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (แทนในชื่อสารตัวอย่างด้วย S) หรือกรดไนตริก (แทนในชื่อสารตัวอย่างด้วย N) และตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3, 6, และ 12 M (แทนในชื่อสารตัวอย่างด้วย 3M, 6M และ 12M ตามลำดับ) พบว่าทุกสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีองค์ประกอบทางเคมีของ ZnO สูงมากกว่า 98.9 wt% และสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยการละลายด้วยกรดไนตริก และตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 6 M (ZnO(N-6M)) ให้องค์ประกอบทางเคมีของ ZnO สูงที่สุดเท่ากับ 99.6 wt% ดังแสดงในตารางที่ 4.2 อย่างไรก็ตาม ชนิดของกรดที่ใช้ละลายและความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ตกตะกอนไม่ส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้อย่างมีนัยสำคัญ จากผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั้งหมดด้วยเทคนิค XRF เทียบกับธาตุองค์ประกอบที่พบในฝุ่นผงสังกะสี พบว่า กระบวนการสังเคราะห์นี้สามารถกำจัด  $Al_2O_3$  และ MgO ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนหลักออกจากสารตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ

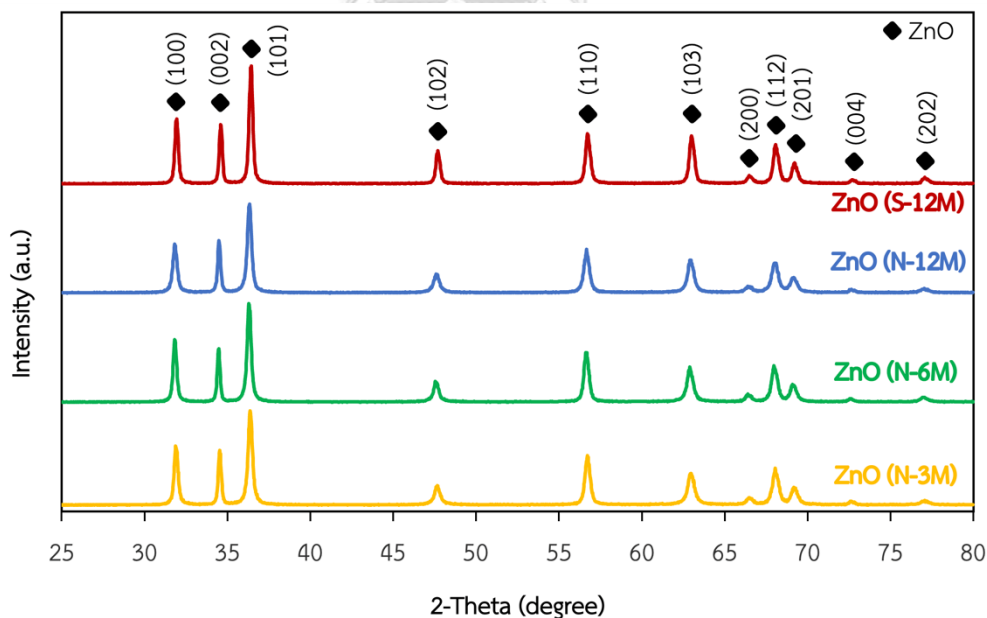
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากฝุ่นผงสังกะสีจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

สารตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt.%)				
	ZnO	SiO <sub>2</sub>	PbO	CuO	อื่น ๆ
ZnO(S-12M)	99.9	-	-	-	0.10
ZnO(N-12M)	98.9	0.55	0.24	0.12	0.19
ZnO(N-6M)	99.6	0.08	0.18	0.13	0.01
ZnO(N-3M)	99.3	0.26	0.21	0.13	0.10

#### 4.2.3 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก

การศึกษาเฟสองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ในภาวะต่าง ๆ ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เหมือนกัน ซึ่งสอดคล้องกับระนาบแลตทิซของ hexagonal wurtzite ZnO [38] และยังเป็นรูปแบบเดียวกับที่พบในฝุ่นผงสังกะสี แต่แตกต่างที่สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไม่ปรากฏพีคของโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ๆ รวมอยู่ด้วย บ่งบอกถึงความบริสุทธิ์สูงของ ZnO ที่เตรียมได้

ขนาดผลึกของ ZnO(S-12M), ZnO(N-12M), ZnO(N-6M), และ ZnO(N-3M) คำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ มีค่าเท่ากับ 35.71, 33.51, 34.53, และ 31.51 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งขนาดผลึกของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้นั้นลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดผลึก ZnO ในฝุ่นผงสังกะสี โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF และ XRD ยืนยันว่าวิธีการสังเคราะห์นี้สามารถเปลี่ยนฝุ่นผงสังกะสีให้เป็นอนุภาค ZnO ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นและขนาดผลึกที่เล็กลงได้อย่างมีประสิทธิภาพ



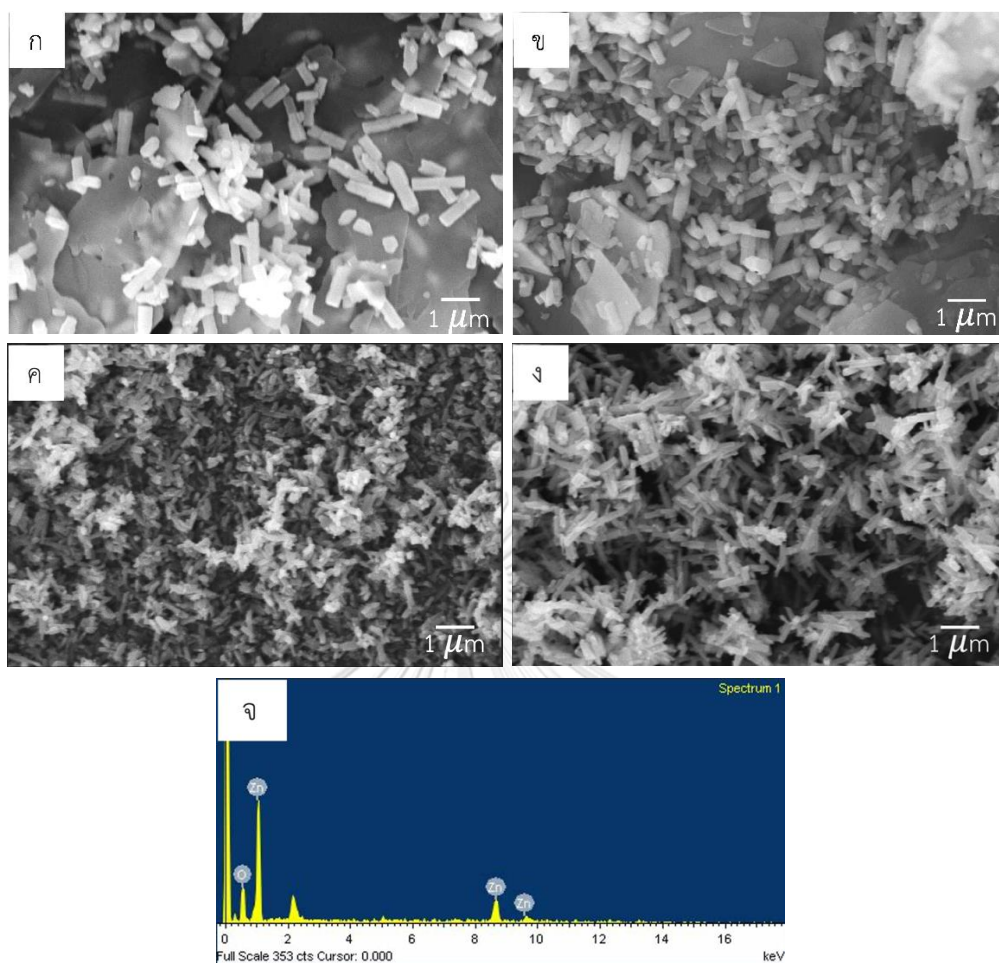
ภาพที่ 4.5 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากฝุ่นผงสังกะสีด้วยภาวะต่าง ๆ



#### 4.2.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ

สัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ในภาวะที่แตกต่างกันศึกษาได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 4.6 พบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นแบบแท่ง (rod shape) และมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่แตกต่างกัน ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ยวัดจากเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว และอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซิงก์ออกไซด์ที่พบในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยการละลายด้วยกรดซัลฟิวริกและตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 12 M (ZnO(S-12M)) และสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยการละลายด้วยกรดไนตริก ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 12 M (ZnO(N-12M)) แสดงโครงสร้างแบบแท่งอย่างชัดเจน มีเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า ซึ่ง ZnO(N-12M) จะให้ขนาดเฉลี่ยอนุภาคที่เล็กกว่าเล็กน้อย

ขนาดของอนุภาคเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอนลดลง คาดว่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงเกินไปส่งผลให้เกิดการสร้างผลึกซิงก์ออกไซด์ขนาดใหญ่ได้อย่างรวดเร็ว และมีการเติบโตของผลึกหรือเกิดการรวมตัวกันของผลึกค่อนข้างมาก ทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่กว่า เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นน้อยลงน่าจะช่วยให้การสร้างผลึกซิงก์ออกไซด์เกิดได้ช้าลงและผลึกกระจายตัวได้มากขึ้นในสารแขวนลอย ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวลดลง โดยซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการละลายด้วยกรดไนตริก ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 6 M (ZnO(N-6M)) ให้ขนาดของอนุภาครูปแท่งที่เล็กที่สุดเมื่อสังเกตจากภาพที่ 4.6 (ค) และแสดงเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุด รวมถึงความยาวที่สั้นที่สุด และนอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในภาพที่ 4.6 (จ) ของ ZnO(N-6M) ปรากฏเพียงสเปกตรัมของ Zn และ O ซึ่งยืนยันความบริสุทธิ์ของซิงก์ออกไซด์ในสารตัวอย่างที่เตรียมได้



ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 10,000 เท่าของ (ก) ZnO(S-12M), (ข) ZnO(N-12M), (ค) ZnO(N-6M), (ง) ZnO(N-3M) และ (จ) องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของ ZnO(N-6M)

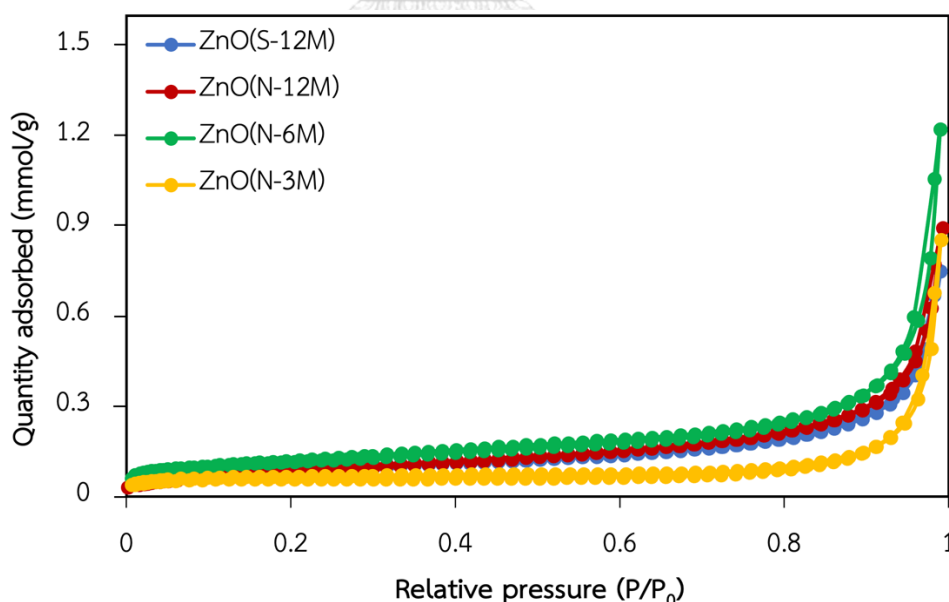
ตารางที่ 4.3 เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ความยาวเฉลี่ย และอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ในสารตัวอย่างที่เตรียมได้

สารตัวอย่าง	เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	Aspect Ratio
ZnO(S-12M)	0.32	1.07	3.34
ZnO(N-12M)	0.25	0.75	3.00
ZnO(N-6M)	0.14	0.41	2.93
ZnO(N-3M)	0.19	0.74	3.89

#### 4.2.5 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน

พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET จากความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) กับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $\text{mmol/g}$ ) ดังแสดงในภาพที่ 4.7 ซึ่งแสดงไอโซเทอมของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของวัสดุ โดยสารตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดแสดงลักษณะไอโซเทอมของการดูดซับรูปแบบเดียวกันเป็นแบบที่ 4 (Type IV adsorption isotherm) บ่งบอกถึงการปรากฏของรูพรุนในระดับ mesopores (มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนในช่วง 2-50 นาโนเมตร) ที่พื้นผิวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้

จากผลของพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของสารตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่า ขนาดรูพรุนของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ทุกชนิดมีขนาดใกล้เคียงกัน ในขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของ ZnO(N-6M) มีค่าสูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ได้จากภาพ SEM โดยสารตัวอย่างที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า ทั้งนี้ พื้นที่ผิวจำเพาะนี้เป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่ช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้สูงขึ้นได้



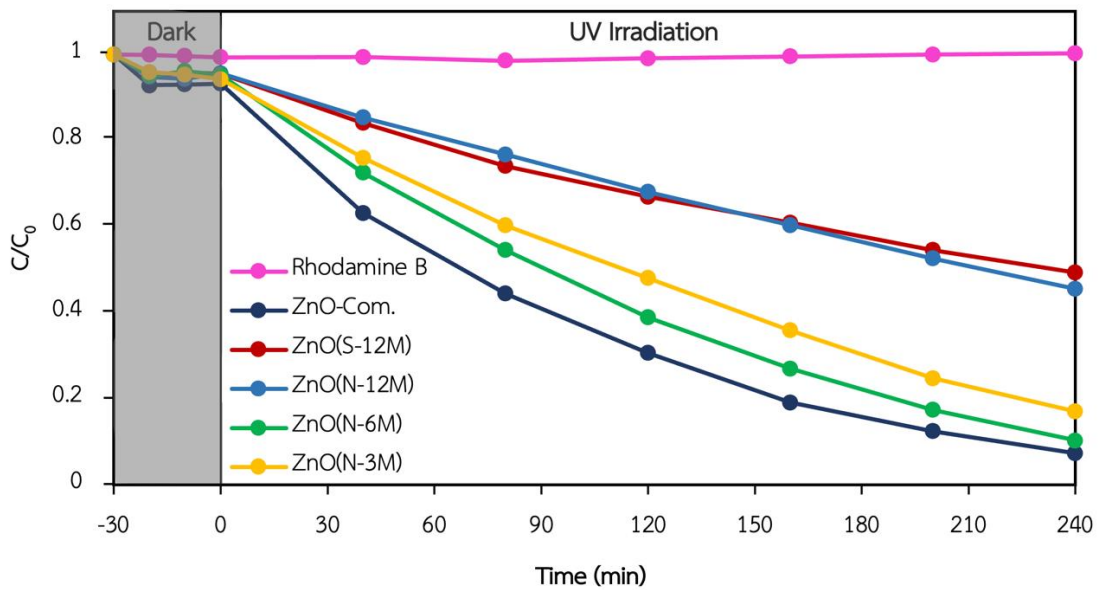
ภาพที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ BET แสดงการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุน BJH Pore Size (nm)	ปริมาตรรูพรุน BJH Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
ZnO(S-12M)	6.94	7.32	0.0254
ZnO(N-12M)	7.39	7.65	0.0312
ZnO(N-6M)	9.59	7.21	0.0416
ZnO(N-3M)	4.45	7.05	0.0301

#### 4.2.6 การทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสี้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงยูวี

ภาพที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนความเข้มข้นของสี้อมโรดามีนบีที่ความเข้มข้นใด ๆ กับความเข้มข้นเริ่มต้นเทียบกับเวลา ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ในภาวะที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การเติมซิงก์ออกไซด์ทางการค้า (ZnO-Com.) และซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ จากผลการทดลองพบว่า สี้อมโรดามีนบีเพียงอย่างเดียวมีความเสถียร ไม่ถูกย่อยสลายภายใต้การฉายแสงยูวี แต่ความเข้มข้นของสี้อมโรดามีนบีลดลงอย่างเห็นได้ชัดในภาวะที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์ทางการค้า และซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ โดยที่หลังจากฉายแสงยูวี เป็นเวลา 240 นาที พบว่าในบรรดาสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด ZnO(N-6M) ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสี้อมที่ดีที่สุด เท่ากับ 89.7% ซึ่งใกล้เคียงกับประสิทธิภาพในการย่อยสลายสี้อมของ ZnO-Com. ที่มีค่าเท่ากับ 92.7% ดังแสดงในภาพที่ 4.9 ทั้งนี้ ประสิทธิภาพการย่อยสลายสี้อมของ ZnO(N-6M) ให้ผลดีที่สุด คาดว่าเป็นผลมาจากขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากภาวะอื่น

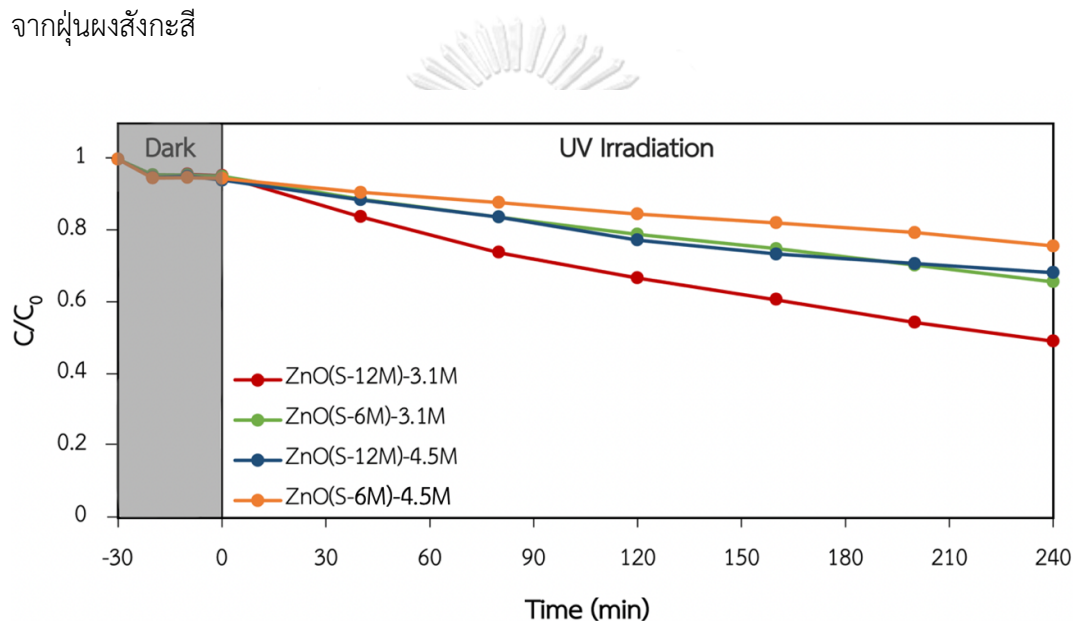


ภาพที่ 4.8 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ



ภาพที่ 4.9 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 240 นาที ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาวะต่าง ๆ

เพื่อตรวจสอบอิทธิพลของความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในกระบวนการชะละลายฝุ่นผงสังกะสี จึงได้มีการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมของสารตัวอย่างที่เตรียมจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับกรดไนตริกด้วย คือ มีความเข้มข้น 4.5 M พบว่า สารตัวอย่างที่ได้จากการใช้กรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 4.5 M เป็นสารชะละลายแสดงผลประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ได้จากการใช้กรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 3.1 M เป็นสารชะละลาย ดังแสดงในภาพที่ 4.10 ทั้งนี้ จากการทดสอบของสารตัวอย่างที่เตรียมจากการชะละลายด้วยกรด 2 ชนิด ที่ความเข้มข้นเท่ากัน พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการชะละลายด้วยกรดไนตริก 4.5 M ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมสูงที่สุด จึงเลือกใช้ภาวะการทดลองนี้ในการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี



ภาพที่ 4.10 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงยูวี ในช่วง 240 นาที ของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 3.1 M และ 4.5 M และตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

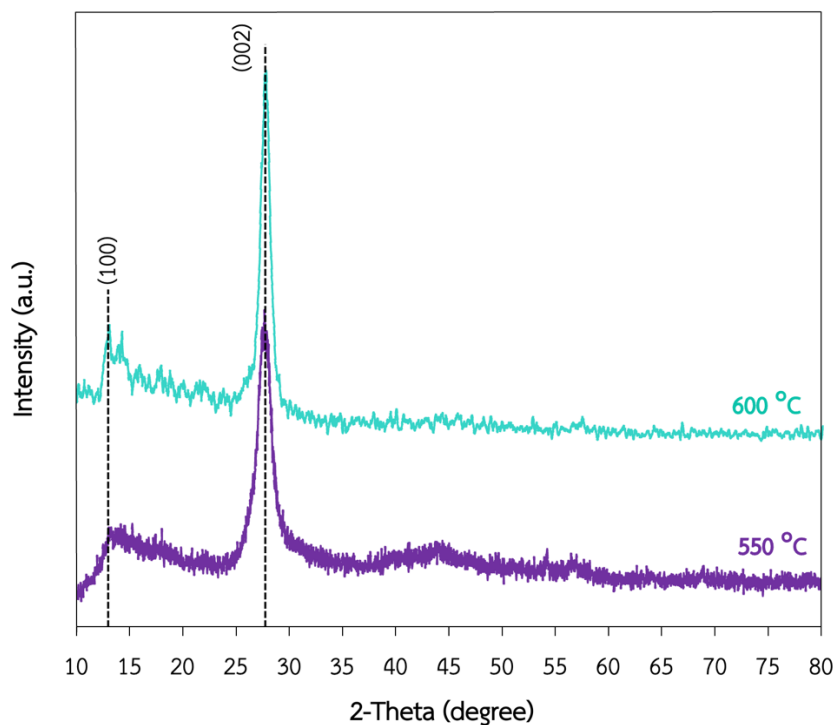
### 4.3 การสังเคราะห์กราฟิติการ์บอนไนโตรด์

#### 4.3.1 การวิเคราะห์ปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติการ์บอนไนโตรด์

จากผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติการ์บอนไนโตรด์ในงานวิจัยนี้พบว่า อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกราฟิติการ์บอนไนโตรด์ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อสังเคราะห์ด้วยการเผาอุณหภูมิตั้งที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะได้ผงของกราฟิติการ์บอนไนโตรด์ปริมาณน้อยกว่าสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากเริ่มเกิดการสลายตัวของโครงสร้างกราฟิติการ์บอนไนโตรด์ที่ถูกสร้างขึ้นมาได้

#### 4.3.2 การศึกษาเฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก

เฟสองค์ประกอบของกราฟิติการ์บอนไนโตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาอุณหภูมิตั้งที่ 550 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 และ 4 ชั่วโมง ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.11 พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 2 วิธี แสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เหมือนกันที่  $2\theta$  เท่ากับ  $13.1^\circ$  และ  $27.4^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบแลตทิซของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (100) และ (002) ที่เป็นโครงสร้างของหน่วยย่อย tri-s-triazine และขนาดผลึกที่คำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการเผาอุณหภูมิตั้งที่ 550 และ 600 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 4.4 และ 7.9 นาโนเมตร ตามลำดับ

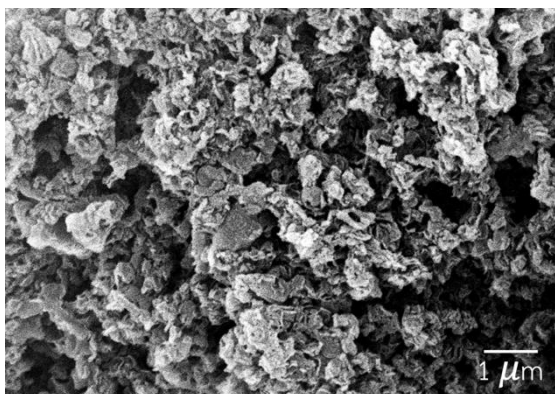


ภาพที่ 4.11 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาใยที่ 550 และ 600 องศาเซลเซียส

#### 4.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ

สัณฐานวิทยาของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส (gCN550) ศึกษาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 4.12 พบว่าอนุภาคของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์มีโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแบบแผ่น เกาะกลุ่มรวมกันอย่างหนาแน่น

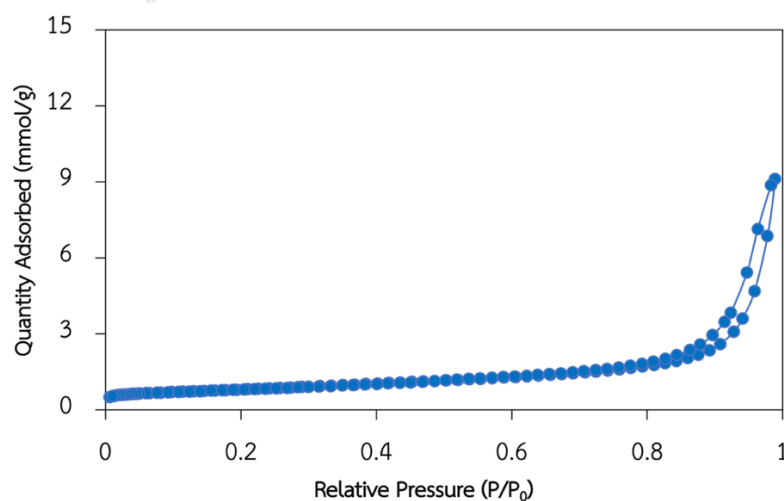




ภาพที่ 4.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่าของ gCN550

#### 4.3.4 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน

พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET จากความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) กับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $\text{mmol/g}$ ) ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่าของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 4 บ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบ mesopores ที่พื้นผิวของอนุภาค โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 พบว่าของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง  $63.0 \text{ m}^2/\text{g}$



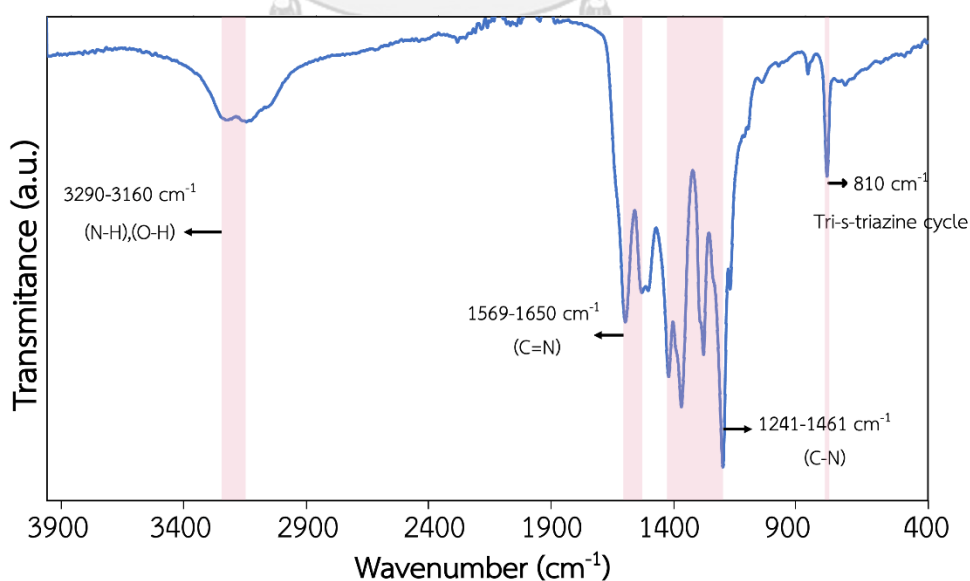
ภาพที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ BET แสดงการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของ gCN550

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของ gCN550

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุน BJH Pore Size (nm)	ปริมาตรรูพรุน BJH Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
gCN550	63.0	9.08	0.3106

#### 4.3.5 การวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล

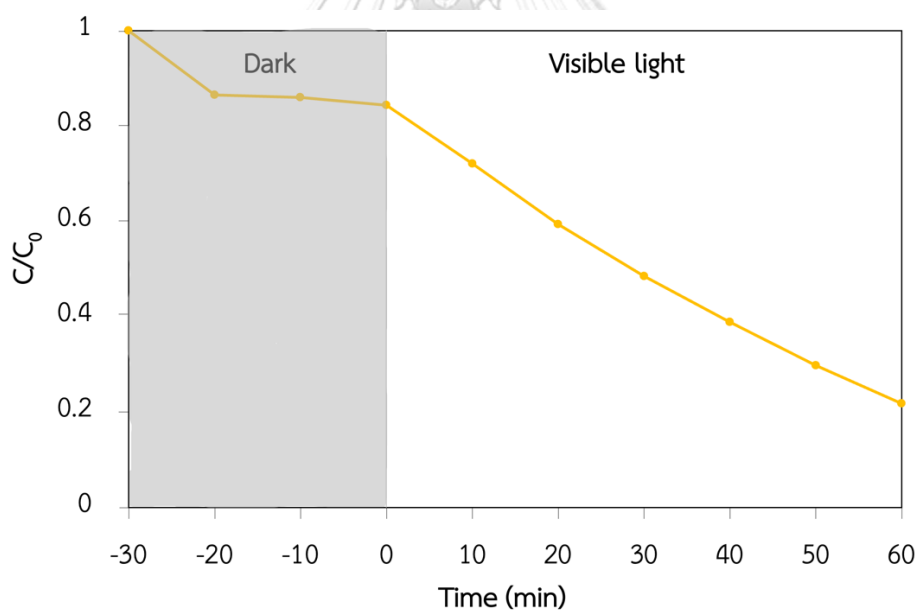
พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของ gCN550 ศึกษาด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี แสดงดังภาพที่ 4.14 ปรากฏพิกัดการสั่นแบบยืดของพันธะ N-H และ O-H ที่ตำแหน่ง  $3160\text{-}3290\text{ cm}^{-1}$  พิกัดการสั่นแบบยืดของพันธะคู่ระหว่าง C=N ที่ตำแหน่ง  $1569\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  รวมถึงพิกัดที่ตำแหน่ง  $1241$ ,  $1320$ ,  $1411$ , และ  $1461\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดของพันธะเดี่ยว C-N แบบอะโรมาติก นอกจากนี้ยังปรากฏพิกัดที่ตำแหน่ง  $810\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากสั่นแบบ breathing ของหน่วย tri-s-triazine โดยรูปแบบของอินฟราเรดสเปกตรัมและหมู่ฟังก์ชันที่ได้บ่งบอกความเป็นกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์



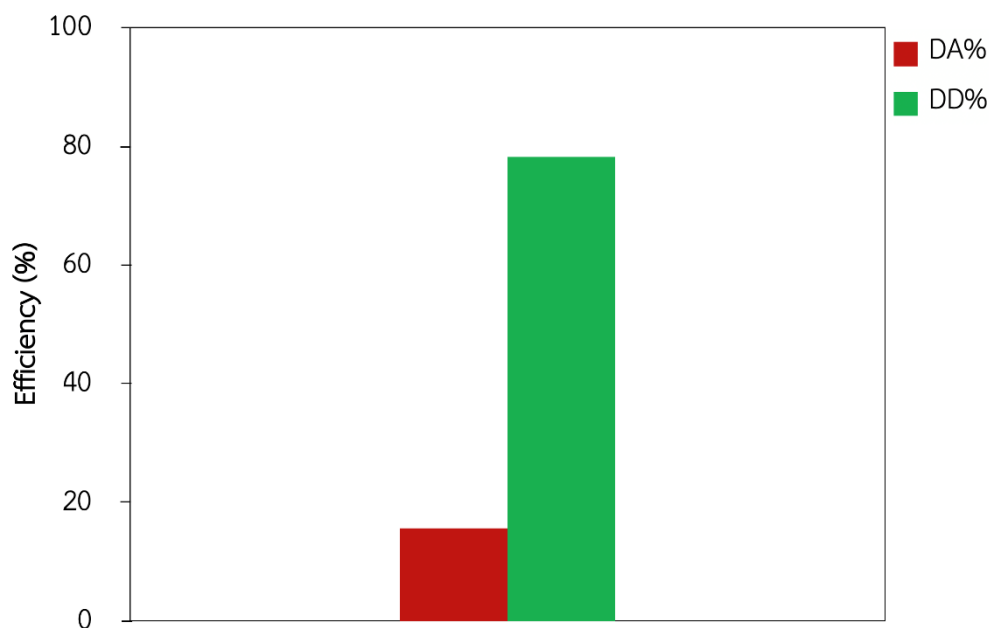
ภาพที่ 4.14 FTIR spectrum ของ gCN550

#### 4.3.6 ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีน บีภายใต้แสงที่ตามองเห็น

ภาพที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีน บีที่ความเข้มข้นใด ๆ กับความเข้มข้นเริ่มต้นเทียบกับเวลา ก่อนและหลังการฉายแสงที่ตามองเห็น ในช่วงเวลา 60 นาที ของ gCN550 พบว่า gCN550 ที่เตรียมได้สามารถย่อยสลายสีย้อมโรดามีน บีได้ แต่ยังไม่สามารถย่อยสลายได้หมดภายในเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีประสิทธิภาพในการดูดซับและการย่อยสลายภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเท่ากับ 15.6% และ 78.2% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.16 โดยจากผลการทดลองนี้ จะเห็นได้ว่า gCN550 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมในที่มีได้สูงกว่าสารตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากฝุ่นผงสังกะสีอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากอิทธิพลของพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ และอาจรวมถึงกลไกการดูดซับด้วยแรงกระทำแบบมีขั้วหรือ  $\pi$ - $\pi$  stacking ระหว่างกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์และสีย้อมโรดามีน บีด้วย



ภาพที่ 4.15 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีน บีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น ในช่วงเวลา 60 นาที ของ gCN550



ภาพที่ 4.16 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ gCN550

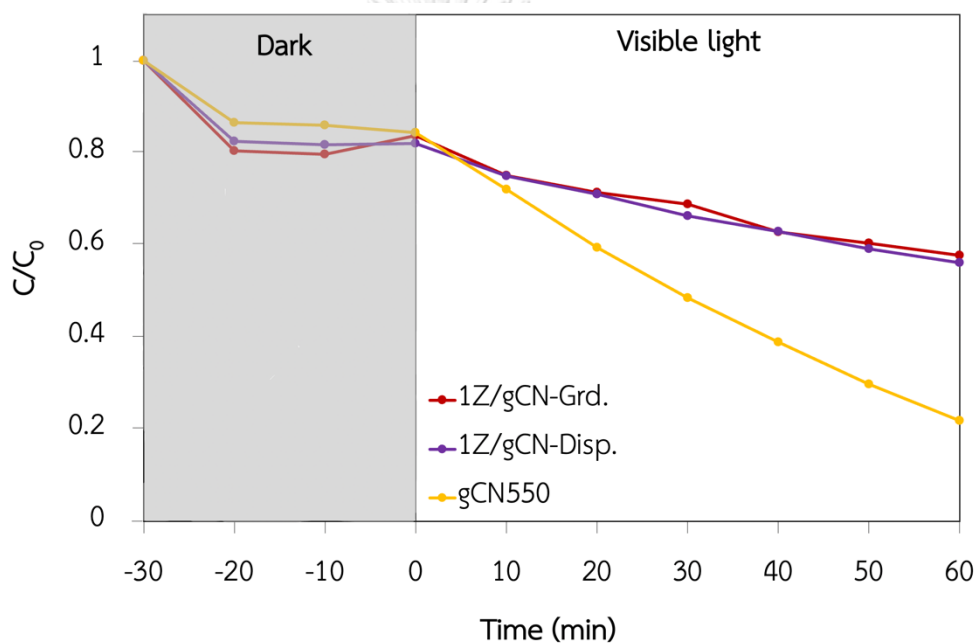
#### 4.4 ผลการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์โดยการผสมด้วยวิธีทางกายภาพ

การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ด้วยวิธีผสมทางกายภาพในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย 2 วิธี ได้แก่ การบดผสมด้วยโกร่ง และการกระจายผสมในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออนแล้วนำไปอบให้แห้ง ซึ่งวัสดุเชิงประกอบที่ได้จะมีลักษณะทางกายภาพที่เป็นลักษณะของผงสีเหลืองที่คล้ายคลึงกันไม่แตกต่างกัน

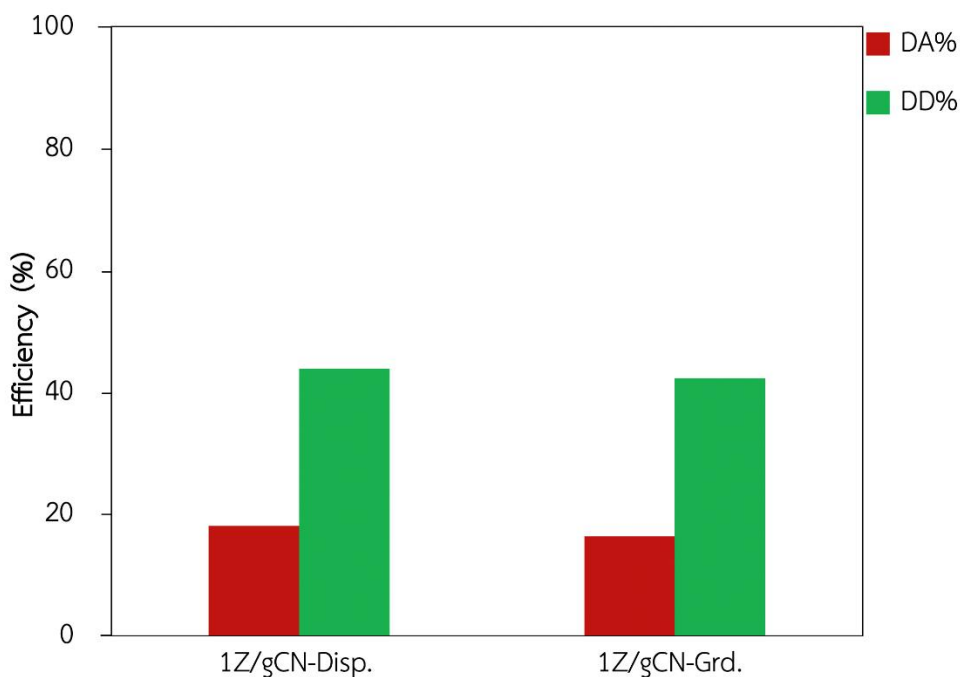
##### 4.4.1 ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีน บีภายใต้แสงที่ตามองเห็น

ภาพที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนความเข้มข้นสีย้อมโรดามีน บีกับความเข้มข้นใด ๆ กับความเข้มข้นเริ่มต้นเทียบกับเวลา ก่อนและหลังฉายแสงที่ตามองเห็น ในช่วงเวลา 60 นาที ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่เตรียมโดยการผสมซิงก์ออกไซด์และกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ในอัตราส่วนโดยมวล 1:99 ด้วยวิธีทางกายภาพ 2 วิธี ได้แก่ วิธีการบดผสมด้วยโกร่ง (1Z/gCN-Grd.) และวิธีการกระจายผสมในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออน (1Z/gCN-Disp.)

พบว่า วัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จาก 2 วิธีการข้างต้นมีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมโรดามีน บีไม่แตกต่างกัน โดย 1Z/gCN-Grd. และ 1Z/gCN-Disp. มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเท่ากับ 16.3% และ 18.0% ตามลำดับ ซึ่งไม่แตกต่างจากประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของ gCN550 และมีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเท่ากับ 42.3% และ 43.9% ตามลำดับ (ภาพที่ 4.18) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมของ gCN550 อย่างมาก จึงสรุปได้ว่าวิธีการผสมทางกายภาพทั้ง 2 วิธี ไม่สามารถใช้เตรียมวัสดุเชิงประกอบที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมผ่านกลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบเฮเทอโรจังก์ชันได้



ภาพที่ 4.17 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีน บีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในช่วงเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN-Grd. , 1Z/gCN-Disp. , และ gCN550



ภาพที่ 4.18 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN-Grd. และ 1Z/gCN-Disp.

#### 4.5 ผลการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์โดยการผสมด้วยวิธีทางความร้อน

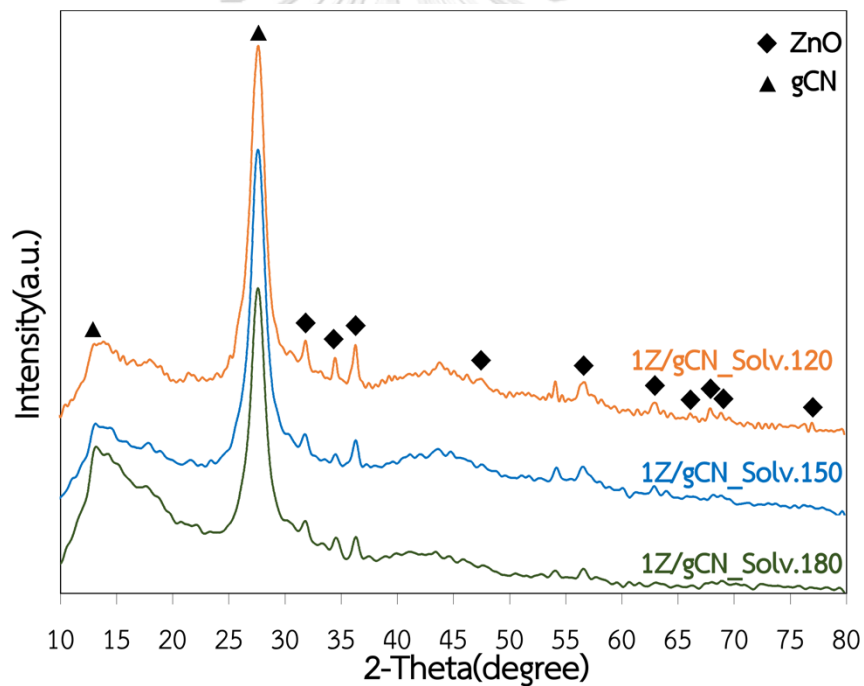
การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ด้วยวิธีผสมทางความร้อนในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย 2 วิธี ได้แก่ การเผาแคลไซน์ร่วมที่อุณหภูมิ 400 และ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ และวิธีโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, และ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยวัสดุเชิงประกอบที่ได้ก็มีลักษณะที่คล้ายกันในทั้งสองวิธีกับวิธีผสมทางกายภาพก็ คือมีลักษณะเป็นผงสีเหลือง

##### 4.5.1 การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบและความเป็นผลึก

เฟสองค์ประกอบของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วนโดยมวล 1:99 ผ่านวิธีโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลาง ที่อุณหภูมิ 120, 150, และ 180 องศาเซลเซียส (1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.19 พบชุดสัญญาณพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่

คล้ายกัน โดยที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $13.1^\circ$  และ  $27.4^\circ$  สอดคล้องกับระนาบแลตทิซ (100) และ (002) ของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  และที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.7^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.5^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $67.9^\circ$ ,  $69.2^\circ$ ,  $72.5^\circ$ , และ  $77.0^\circ$  สอดคล้องกับระนาบแลตทิซ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), และ (202) ของ hexagonal wurtzite ZnO ตามลำดับ เป็นการยืนยันการปรากฏอยู่ร่วมกันของ ZnO และ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ในวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

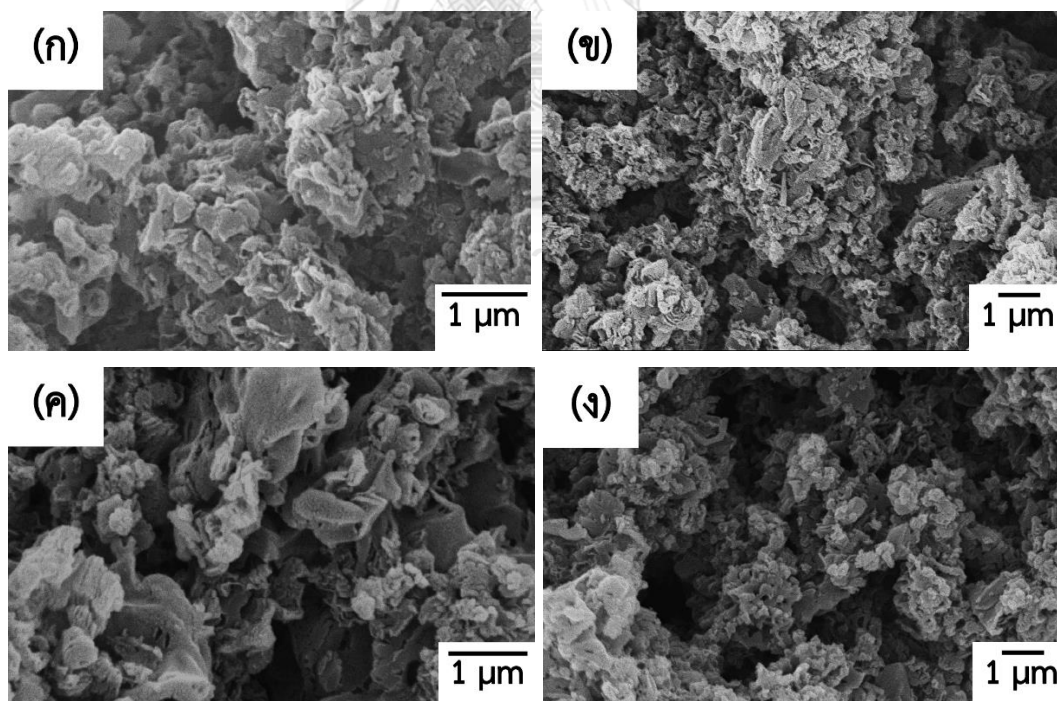
ขนาดผลึกของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ในวัสดุเชิงประกอบทั้ง 3 ภาวะ (1Z/ $g\text{CN}$ \_Solv.120, 1Z/ $g\text{CN}$ \_Solv.150, และ 1Z/ $g\text{CN}$ \_Solv.180) ที่คำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์มีค่าเท่ากับ 4.47, 4.48, และ 4.29 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับขนาดผลึกของ  $g\text{CN}550$  แสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากกระบวนการโซลโวเทอร์มัล



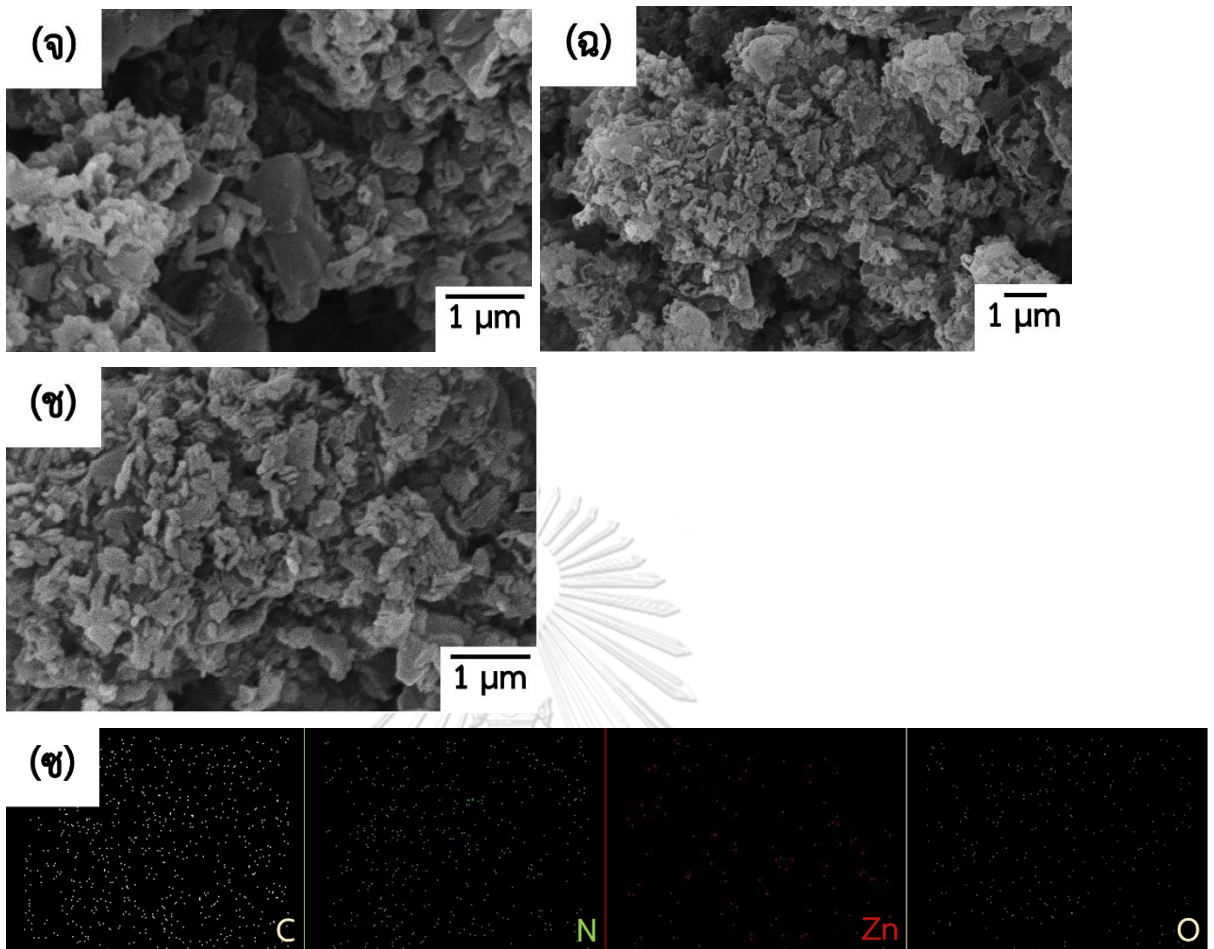
ภาพที่ 4.19 XRD pattern แสดงเฟสองค์ประกอบของ 1Z/ $g\text{CN}$ \_Solv.120, 1Z/ $g\text{CN}$ \_Solv.150, และ 1Z/ $g\text{CN}$ \_Solv.180

#### 4.5.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ขนาดของอนุภาคและองค์ประกอบทางเคมี

สัณฐานวิทยาของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์หลังจากกระบวนการโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลางที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (gCN\_Solv.150) และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วนโดยมวล 1:99 ผ่านวิธีโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลาง ที่อุณหภูมิ 120, 150, และ 180 องศาเซลเซียส (1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180) ศึกษาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 4.20 พบว่าอนุภาคแบบแผ่นของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ดังแสดงในภาพ 4.20 (ก) และพบอนุภาคแบบแท่งของ ZnO ปริมาณเล็กน้อยกระจายตัวเกาะอยู่บนพื้นผิวอนุภาคแบบแผ่นของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ในบางพื้นที่เนื่องจากใช้ ZnO ในปริมาณน้อยมาก สำหรับการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ และนอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของ 1Z/gCN\_Solv.150 ดังแสดงในภาพที่ 4.20 (ข) ปรากฏธาตุ C, N, Zn, และ O ที่กระจายตัวอยู่รวมกัน ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่เตรียมได้



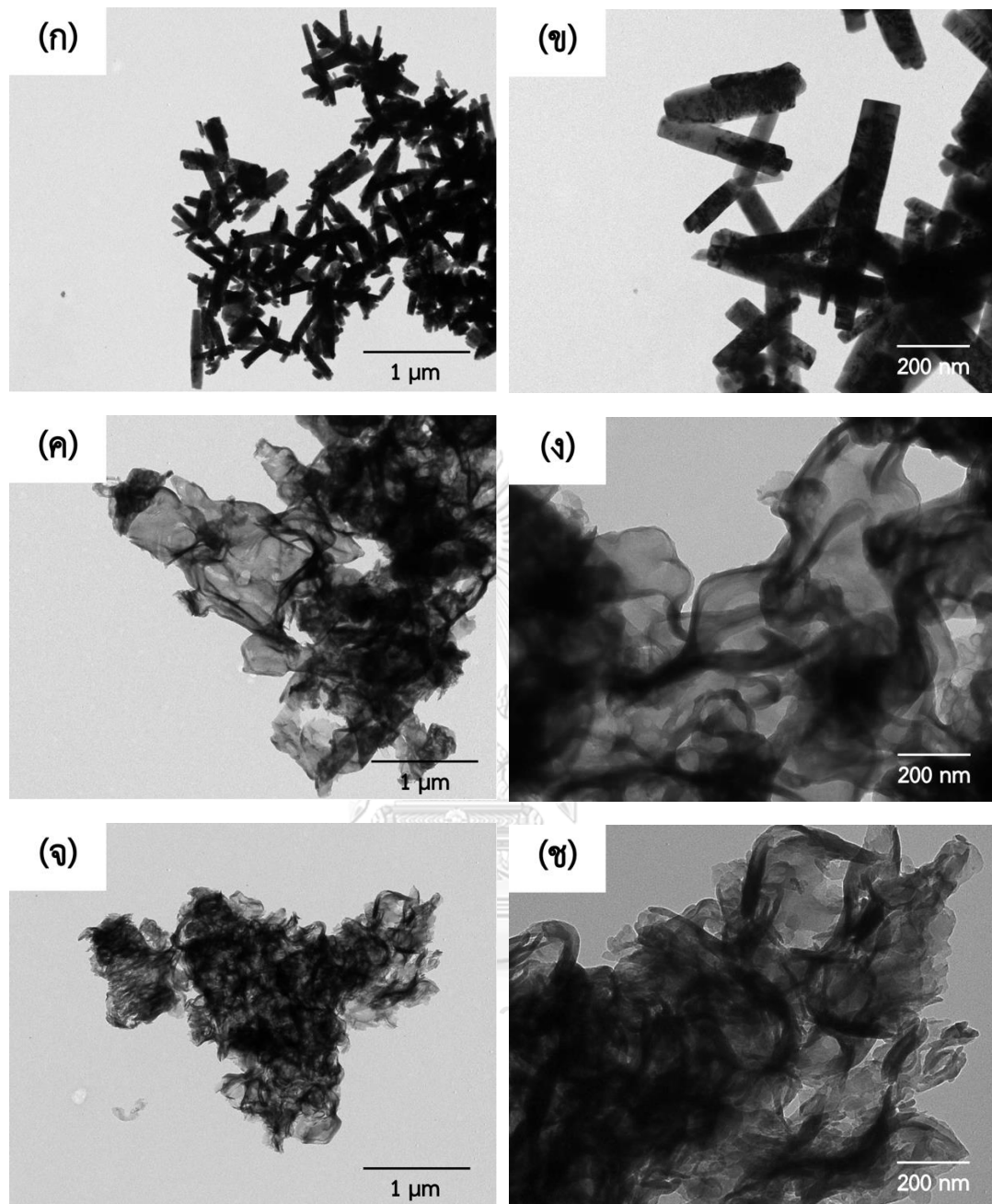




ภาพที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (ก) gCN\_Solv.150 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, (ข) 1Z/gCN\_Solv.120 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า, (ค) 1Z/gCN\_Solv.120 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, (ง) 1Z/gCN\_Solv.150 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า, (จ) 1Z/gCN\_Solv.150 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า, (ฉ) 1Z/gCN\_Solv.180 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า, (ช) 1Z/gCN\_Solv.180 ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และ (ซ) องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของ 1Z/gCN\_Solv.150

นอกจากนี้ ลักษณะสัณฐานวิทยาของ ZnO,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ศึกษาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังภาพที่ 4.21 พบว่าอนุภาคของ ZnO ค่อนข้างรวมตัวกัน และมีโครงสร้างแบบแท่ง (ภาพที่ 4.21(ก,ข)) โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $0.09 \mu\text{m}$  ในขณะที่อนุภาคของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  แสดงโครงสร้างแบบแผ่นบาง เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น (ภาพที่ 4.21(ค,ง)) และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 แสดงอนุภาคแบบแท่งของ ZnO ที่เข้าไปกระจายตัวแทรกอยู่ในอนุภาคแบบแผ่นของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (ภาพที่ 4.21(ช)) ซึ่งยืนยันการเกิดวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  โดยขนาดอนุภาคของทั้ง ZnO และ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ไม่เปลี่ยนแปลงหลังการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ



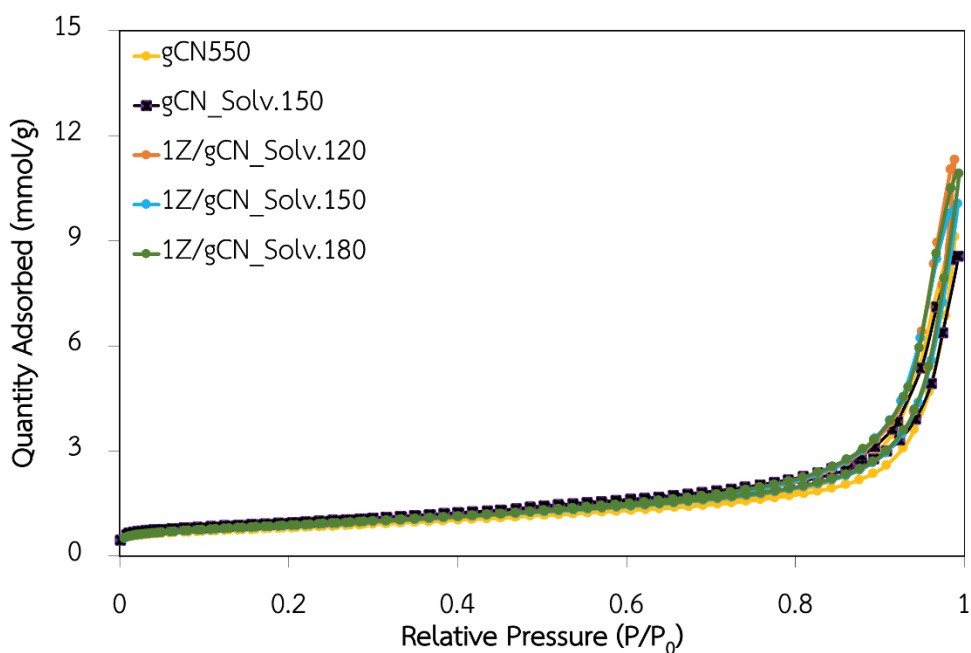


ภาพที่ 4.21 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) ZnO ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า, (ข) ZnO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า,, (ค) gCN550 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า, (ง) gCN550 ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า, (จ) 1Z/gCN\_Solv.150 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า, และ (ช) 1Z/gCN\_Solv.150 กำลังขยาย 100,000 เท่า

#### 4.5.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน

พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์หลังกระบวนการโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลางที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (gCN\_Solv.150) และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วนโดยมวล 1:99 ผ่านวิธีโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลาง ที่อุณหภูมิ 120, 150, และ 180 องศาเซลเซียส (1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180) สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET จากความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) กับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ (mmol/g) ดังแสดงในภาพที่ 4.22 พบว่าทั้ง gCN500, gCN\_Solv.150 และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, 1Z/gCN\_Solv.180 แสดงลักษณะไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจน เป็นแบบที่ 4 บ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบ mesopores ที่พื้นผิวของอนุภาค

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของ gCN500, gCN\_Solv.150 และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180 พบว่ากราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์หลังกระบวนการโซลโวเทอร์มัล และวัสดุเชิงประกอบจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุน ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับ gCN500 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่พื้นผิวของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์อันเนื่องมาจากกระบวนการโซลโวเทอร์มัลในเมทานอล และการปรากฏอยู่ของอนุภาค ZnO บนพื้นผิวของอนุภาค แผ่นกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ด้วย



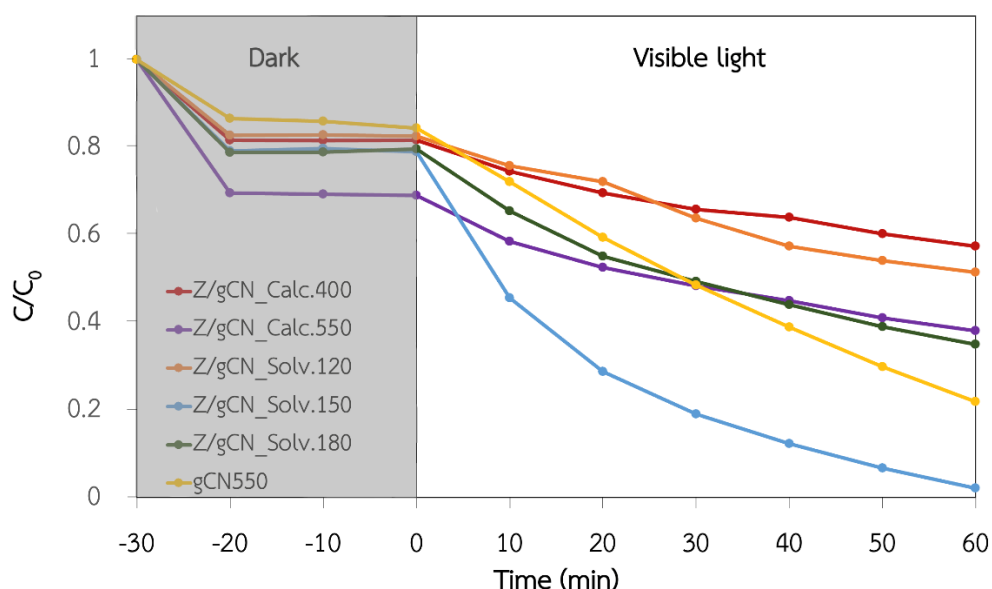
ภาพที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ BET แสดงการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของ gCN550, gCN\_Solv.150, 1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของ gCN550, gCN\_Solv.150 และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv. ที่เตรียมในอุณหภูมิต่าง ๆ

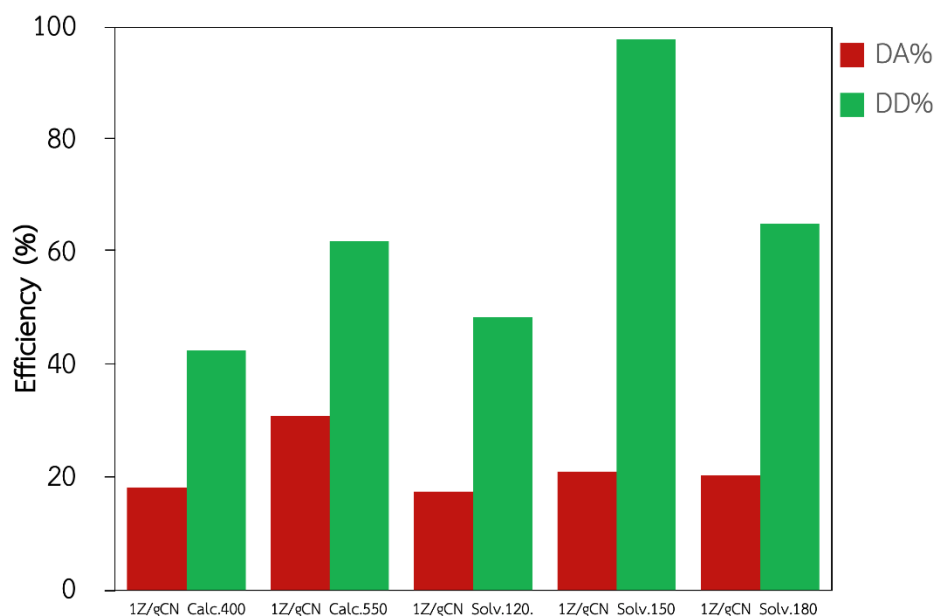
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	ขนาดรูพรุน BJH Pore Size (nm)	ปริมาตรรูพรุน BJH Pore Volume ( $cm^3/g$ )
gCN550	63.0	9.1	0.3106
gCN_Solv.150	74.00	8.0	0.2911
1Z/gCN_Solv.120	68.3	9.7	0.3881
1Z/gCN_Solv.150	68.4	9.5	0.3447
1Z/gCN_Solv.180	69.5	9.5	0.3747

#### 4.5.4 ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีโรดามีน บี ภายใต้แสงที่ตามองเห็น

ภาพที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนความเข้มข้นสีย้อมโรดามีน บี ที่ความเข้มข้นใด ๆ กับความเข้มข้นเริ่มต้นเทียบกับเวลา ก่อนและหลังฉายแสงที่ตามองเห็น ในช่วงเวลา 60 นาที ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีการทางเคมีในภาวะต่าง ๆ ได้แก่ 1Z/gCN\_Calc.400-1h, 1Z/gCN\_Calc.550-3h, 1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180 พบว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ร่วมของ ZnO และ gCN550 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีน บี ที่ดีไปกว่า gCN550 ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากวิธีโซลโวเทอร์มัลแสดงประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมในที่มีไม่แตกต่างกันและไม่แตกต่างจาก gCN550 แต่แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดย 1Z/gCN\_Solv.150 แสดงผลการย่อยสลายสีย้อมที่ดีที่สุด คือ 97.9% ดังแสดงในภาพที่ 4.24 จึงสรุปได้ว่าการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 °C มีโอกาสทำให้เกิดวัสดุเชิงประกอบแบบเฮเทอโรจังก์ชันที่ส่งเสริมการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้

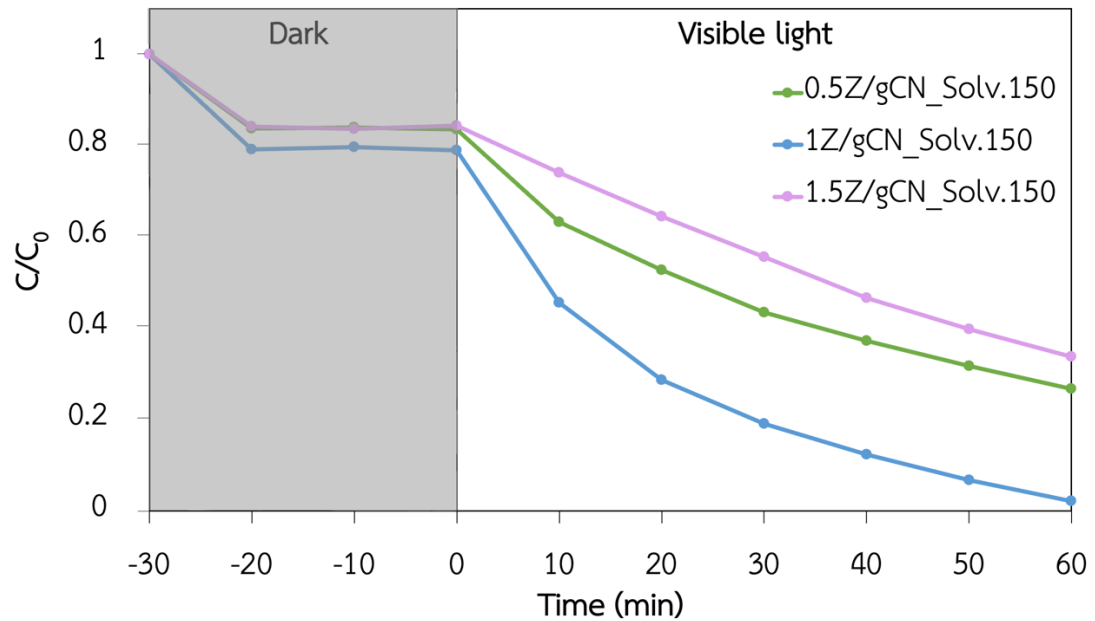


ภาพที่ 4.23 อัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นสีย้อมโรดามีน บี เทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในช่วงเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN\_Calc.400, 1Z/gCN\_Calc.550, 1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, 1Z/gCN\_Solv.180, และ gCN550

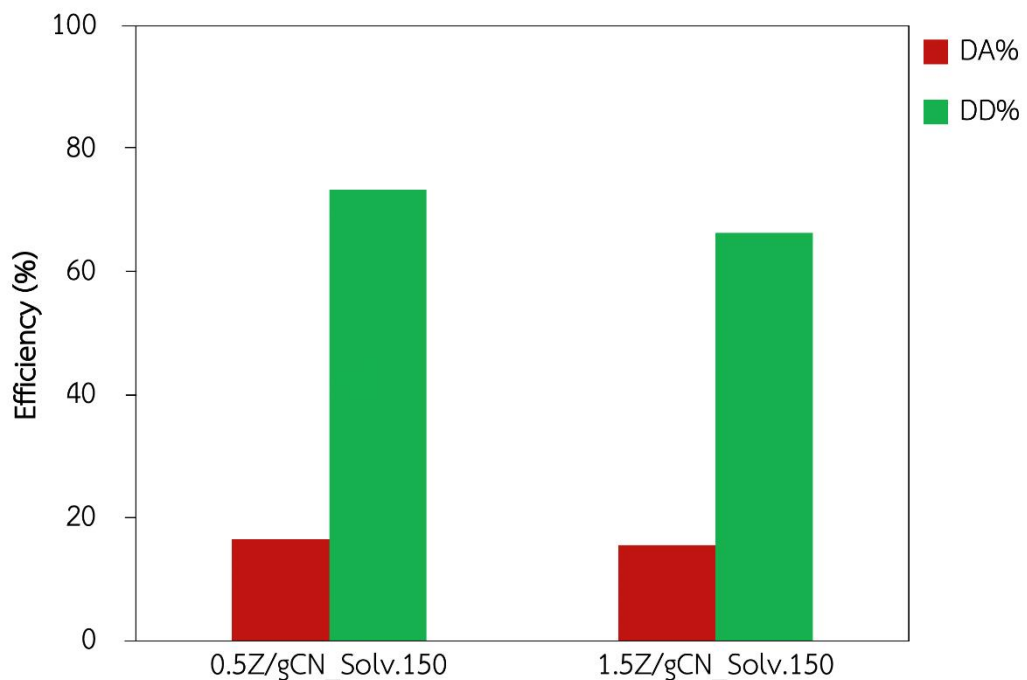


ภาพที่ 4.24 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ 1Z/gCN\_Calc.400, 1Z/gCN\_Calc.550, 1Z/gCN\_Solv.120, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1Z/gCN\_Solv.180

เนื่องจากวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมด้วยวิธีโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 °C แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมดีที่สุด งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้ปริมาณ ZnO เป็นร้อยละ 0.5 และ 1.5 โดยน้ำหนัก (0.5Z/gCN\_Solv.150 และ 1.5Z/gCN\_Solv.150) และใช้อุณหภูมิกับเวลาสำหรับกระบวนการโซลโวเทอร์มัลเช่นเดียวกับ 1Z/gCN\_Solv.150 พบว่าวัสดุเชิงประกอบ 0.5Z/gCN\_Solv.150 และ 1.5Z/gCN\_Solv.150 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมที่ต่ำกว่า 1Z/gCN\_Solv.150 ดังแสดงในภาพที่ 4.25 โดยประสิทธิภาพในการดูดซับและย่อยสลายสีย้อมของ 0.5Z/gCN\_Solv.150 มีค่าเท่ากับ 16.5% และ 73.3% ส่วนประสิทธิภาพในการดูดซับและย่อยสลายสีย้อมของ 1.5Z/gCN\_Solv.150 มีค่าเท่ากับ 15.6% และ 66.3% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.26 จากผลการทดลองทั้งหมด จึงสรุปได้ว่าวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ที่เตรียมในอัตราส่วนของ ZnO ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลาง ที่อุณหภูมิ 150 °C (1Z/gCN\_Solv.150) แสดงประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นสูงที่สุด



ภาพที่ 4.25 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในช่วงเวลา 60 นาที ของ 0.5Z/gCN\_Solv.150, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1.5Z/gCN\_Solv.15

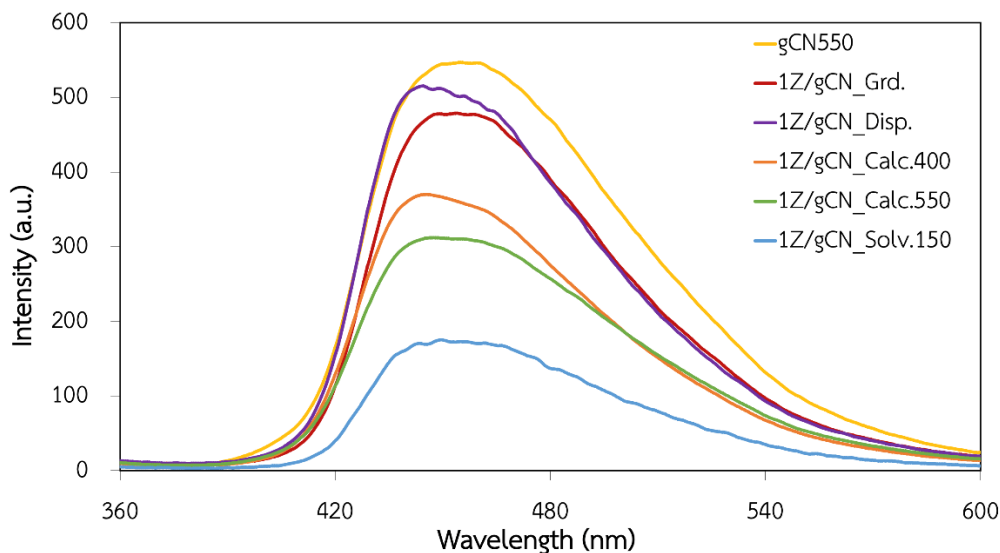


ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม (DA%) ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (DD%) ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นเป็นเวลา 60 นาที ของ 0.5Z/gCN\_Solv.150, 1Z/gCN\_Solv.150, และ 1.5Z/gCN\_Solv.150



#### 4.5.5 การวิเคราะห์การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล

สเปกตรัมการปลดปล่อยแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ gCN550, 1Z/gCN-Grd., 1Z/gCN-Disp., 1Z/gCN\_Calc.400, 1Z/gCN\_Calc.550, และ 1Z/gCN\_Solv.150 แสดงดังภาพที่ 4.27 ซึ่งการวิเคราะห์นี้สามารถใช้ศึกษาการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลจากความเข้มแสง (Intensity) จากสเปกตรัมที่วัดได้ จากการศึกษาพบว่า  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  แสดงความเข้มแสงสูงที่สุดที่ความยาวคลื่น 455 นาโนเมตร บ่งบอกถึงการที่อิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวกันสูงที่สุดในแสงช่วงที่ตามองเห็น และเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบที่สังเคราะห์ได้ในภาวะต่าง ๆ พบว่าวัสดุเชิงประกอบมีความเข้มแสงต่ำกว่า บ่งบอกถึงการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลต่ำกว่า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบสามารถช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกระบวนการเตรียมด้วยวิธีโซลโวเทอร์มัลให้ความเข้มแสงที่ปล่อยออกมาต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลของประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีทีดีซี้นจาก  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  อย่างเห็นได้ชัดภายใต้แสงที่ตามองเห็น ดังภาพที่ 4.23

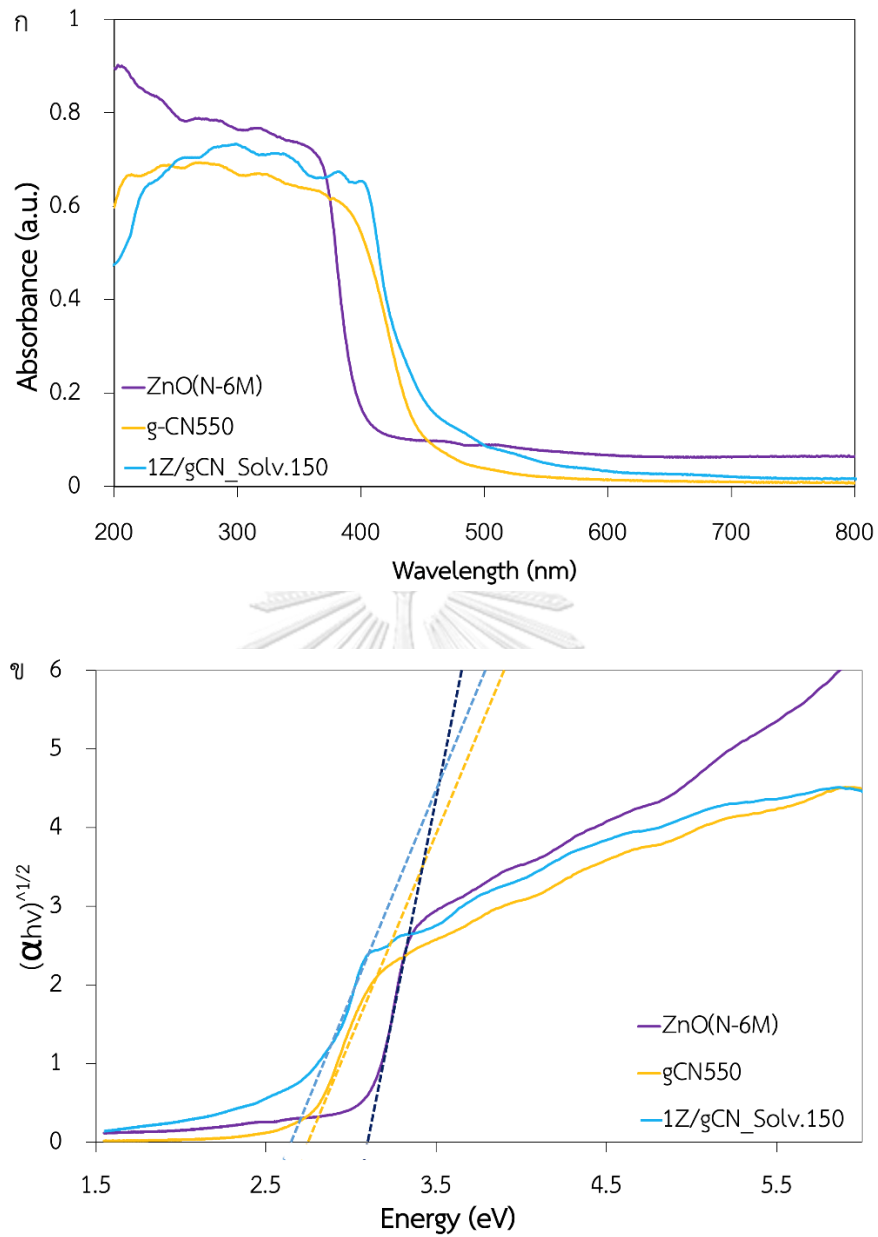


ภาพที่ 4.27 สเปกตรัมการปลดปล่อยแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ gCN550, 1Z/gCN-Grd., 1Z/gCN-Disp., 1Z/gCN\_Calc.400, 1Z/gCN\_Calc.550, และ 1Z/gCN\_Solv.150

#### 4.5.6 การวิเคราะห์ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน

ภาพที่ 4.28(ก) แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ ZnO, gCN550, และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร พบว่า ZnO สามารถดูดกลืนช่วงแสงในช่วงยูวีที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร เท่านั้น ในขณะที่ gCN550 และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 มีช่วงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงคลื่นของแสงที่ตามองเห็นได้

ภาพที่ 4.28(ข) แสดงช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ ZnO, gCN550, และวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของ  $Tauc$  กับพลังงาน ดังสมการที่ 3.2 จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ  $ZnO(N-6M) > gCN550 > 1Z/gCN\_Solv.150$  ตามลำดับ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ให้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบลงเมื่อเทียบกับทั้ง ZnO และ gCN550 ส่งผลให้สามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้น ซึ่งค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานบ่งบอกพลังงานที่ต่ำที่สุดที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุพาหะได้ โดยค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ต่ำลงของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 เป็นผลจากการเกิดขึ้นของชั้นพลังงานใหม่ระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าของ gCN550 ซึ่งถือเป็นหลักฐานสำคัญเพื่อใช้ยืนยันการเกิดโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันระหว่าง ZnO และ gCN550 ในวัสดุเชิงประกอบ



ภาพที่ 4.28 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV-VIS-NIR และ (ข) ความสัมพันธ์ของ Tauc กับพลังงานของ ZnO, gCN550, และ 1Z/gCN\_Solv.150

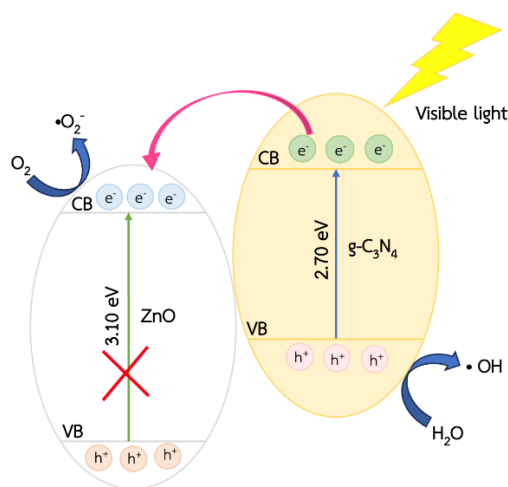
ตารางที่ 4.7 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV) และความยาวคลื่น (nm) ของ ZnO, gCN550, และ วัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150

ตัวอย่าง	ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV)	ความยาวคลื่น (nm)
ZnO	3.10	412
gCN550	2.70	465
1Z/gCN_Solv.150	2.66	470

#### 4.5.7 กลไกการเกิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ

##### 1Z/gCN\_Solv.150 ภายใต้แสงที่ตามองเห็น

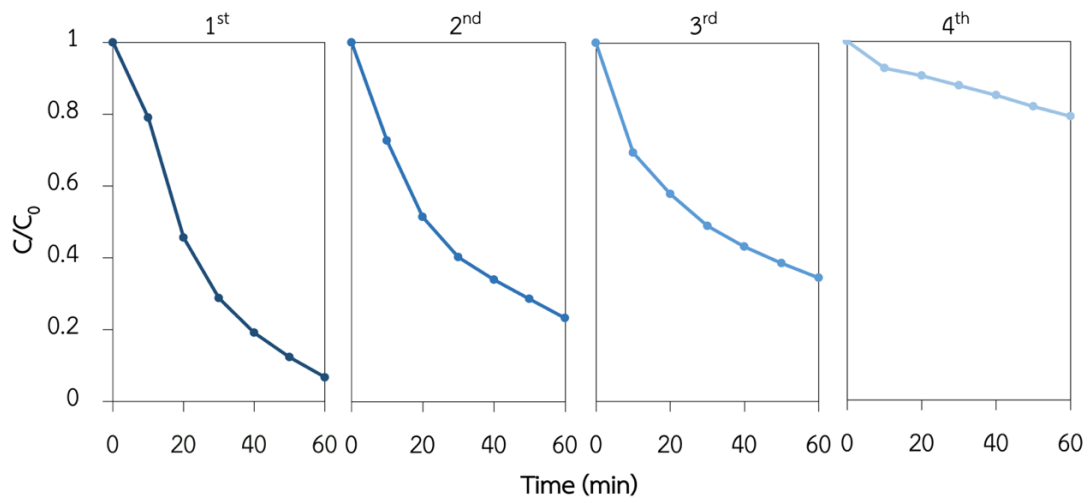
เมื่อวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่ตามองเห็น อิเล็กตรอน ( $e^-$ ) บนแถบวาเลนซ์ (VB) ของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า (CB) และเกิดโฮล ( $h^+$ ) ขึ้นที่แถบวาเลนซ์ สำหรับ ZnO ไม่สามารถถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้ เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานขนาดใหญ่ และเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าแถบนำไฟฟ้าของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  มีค่าสูงกว่าของ ZnO เล็กน้อย จึงทำให้  $e^-$  ที่ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน (photogenerated electron) จากแถบนำไฟฟ้าของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  เคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้าของ ZnO และทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) ซึ่งเป็นหนึ่งในตัวที่ทำหน้าที่หลักในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และ  $h^+$  บนแถบวาเลนซ์ของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\cdot\text{OH}$ ) และสีย้อมอินทรีย์จะถูกออกซิไดซ์ด้วยตัวเรดิคัล ( $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ) เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งกลไกดังกล่าวแสดงการลดอัตราการรวมตัวกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้  $e^-$  บนแถบนำไฟฟ้าของ ZnO และ  $h^+$  บนแถบวาเลนซ์ของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  มีสูงขึ้น ส่งเสริมประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ดียิ่งขึ้น



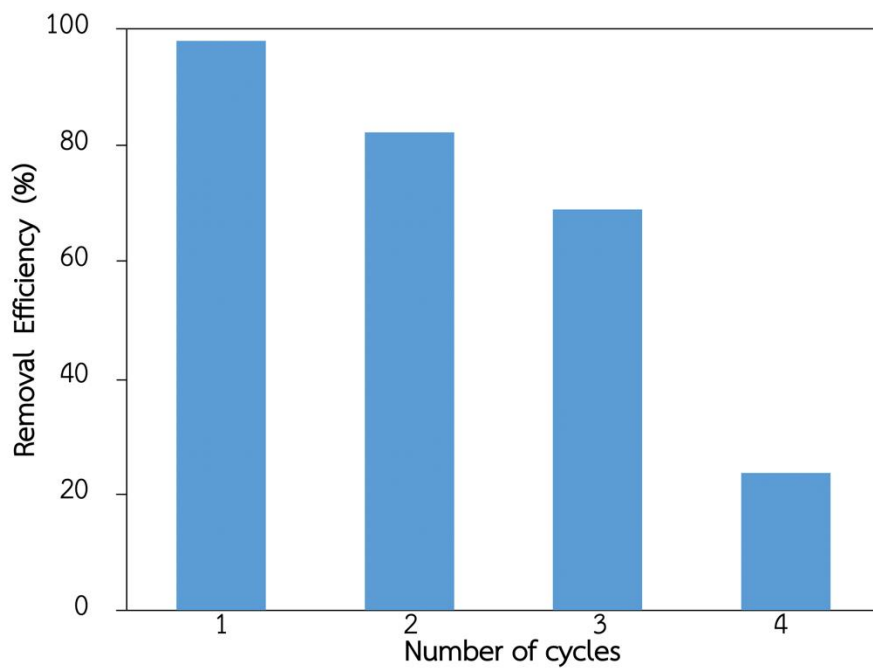
ภาพที่ 4.29 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น

#### 4.5.8 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ซ้ำภายใต้แสงที่ตามองเห็น

ภาพที่ 4.30 แสดงผลการทดสอบความเสถียรและความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ด้วยการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น เป็นเวลา 60 นาที พบว่าการใช้งาน 1Z/gCN\_Solv.150 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมครั้งที่ 1-4 เท่ากับ 97.9%, 82.2%, 68.9%, และ 23.6% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.31 จากผลการทดลองจะสังเกตได้ว่าหลังการนำกลับมาใช้ซ้ำรอบที่ 2, 3, และ 4 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมลดลง เนื่องจากการสูญเสียตัวอย่างในระหว่างการเก็บตัวอย่างระหว่างทดสอบการย่อยสลายในครั้งที่ 1, 2, และ 3 ทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นที่ใช้ในแต่ละรอบลดลงไปด้วย ดังนั้นจึงทดลองคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในแต่ละครั้งเทียบกับปริมาณน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จริงในหน่วยกรัม ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 4.8 พบว่าวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ไม่ได้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมลดลงมากนักเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในแต่ละรอบ โดยประสิทธิภาพที่ลดลงคาดว่ามาจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่กู้คืนกลับมาใช้ใหม่มีปริมาณลดลง ทั้งนี้ การเก็บตัวอย่างกลับมาใช้ใหม่จำเป็นต้องมีการปรับปรุงกระบวนการเก็บตัวอย่างที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น



ภาพที่ 4.30 อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีเทียบกับเวลา ภายใต้การฉายแสง ที่ตามองเห็นในช่วง 60 นาที ของ 1Z/gCN\_Solv.150 ของการนำกลับมาใช้ซ้ำ 4 ครั้ง



ภาพที่ 4.31 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ของการนำกลับมาใช้ซ้ำ 4 ครั้ง ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นในช่วงเวลาเวลา 60 นาที

ตารางที่ 4.8 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 1Z/gCN\_Solv.150 ที่ใช้ในการทดสอบแต่ละรอบ, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (Removal Efficiency (RE%)) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมต่อหน่วยน้ำหนัก ของวัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 เมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง

1Z/gCN_Solv.150	รอบที่ 1	รอบที่ 2	รอบที่ 3	รอบที่ 4
น้ำหนักของตัวอย่าง (mg)	50	28	13	3
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (RE%)	97.9	82.2	68.9	23.6
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมต่อหน่วยน้ำหนัก ( $g^{-1}$ )	0.020	0.029	0.053	0.079



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสีที่เป็นของเสียจากกระบวนการชุบโลหะแบบจุ่มร้อน ให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ได้ใกล้เคียงหรือเทียบเท่ากับซิงก์ออกไซด์ทางการค้า และเพื่อแก้ไขข้อจำกัดในเรื่องอัตราการรวมตัวกันอย่างรวดเร็วของอิเล็กตรอนและโฮลของซิงก์ออกไซด์ รวมถึงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังกล่าวภายใต้การใช้งานในช่วงแสงที่ตามองเห็น โดยนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบกับกราฟิติคคาร์บอนไนโตรด ซึ่งเป็นวัสดุที่มีแถบช่องว่างระหว่างพลังงานแคบ สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ดี โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> สรุปผลได้ดังนี้

##### 5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซิงก์ออกไซด์จากฝุ่นผงสังกะสี

1. อนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากฝุ่นผงสังกะสีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในทุกภาวะ พบว่ามีเฟสเป็น hexagonal wurtzite ZnO ที่มีโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแบบแท่ง และมีความบริสุทธิ์ทางเคมีสูงมากกว่า 98.9%

2. ขนาดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดที่ใช้ในการละลายสารตั้งต้นฝุ่นผงสังกะสี และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอนสารละลายเกลือของสังกะสี ซึ่งพบว่าซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากการละลายฝุ่นผงสังกะสีด้วยกรดไนตริกให้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าการละลายด้วยกรดซัลฟิวริก รวมถึงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงจะให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า โดยอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากการละลายฝุ่นผงสังกะสีด้วยกรดไนตริกและตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 6 M (ZnO(N-6M)) ให้ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด และมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดเท่ากับ 9.59 m<sup>2</sup>/g

3. ZnO(N-6M) แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้การฉายแสงยูวี เป็นเวลา 240 นาที สูงที่สุด (89.7%) ซึ่งมีประสิทธิภาพเทียบเคียงได้กับประสิทธิภาพการย่อย



สลายสีย้อมของซิงก์ออกไซด์ทางการค้า (92.7%) โดยน่าจะเป็นผลจากความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดของรูพรุน

### 5.1.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

1. วัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ที่ใช้ซิงก์ออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เตรียมได้ด้วยวิธีผสมทางกายภาพ ได้แก่ การบดด้วยโกร่ง และการกระจายในตัวกลาง ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น เป็นเวลา 60 นาที ต่ำกว่าการใช้ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> เพียงอย่างเดียว

2. วัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ที่ใช้ซิงก์ออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เตรียมได้ด้วยวิธีผสมทางความร้อนด้วยการเผาแคลไซน์ร่วม และวิธีโซลโวเทอร์มัลโดยใช้เมทานอลเป็นตัวกลาง ส่วนใหญ่ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น เป็นเวลา 60 นาที ต่ำกว่าการใช้ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> เพียงอย่างเดียว มีเพียงวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากวิธีโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (1Z/gCN\_Solv.150) แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมที่เพิ่มขึ้น โดยสามารถสลายสีย้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น เป็นเวลา 60 นาที ได้สูงถึง 97.9%

3. วัสดุเชิงประกอบ 1Z/gCN\_Solv.150 ที่เตรียมได้มีเฟสองค์ประกอบของ ZnO และ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> อยู่ร่วมกันโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาเดิม และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น เมื่อเทียบกับ ZnO หรือ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> เพียงอย่างเดียว มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.66 eV ซึ่งใกล้เคียงกับ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ทำให้สามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็นได้ โดยการเตรียมวัสดุเชิงประกอบด้วยวิธีการนี้ทำให้เกิดโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันระหว่าง ZnO และ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ที่ดี ส่งผลให้ลดอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการกระตุ้นด้วยแสงได้ ซึ่งถูกพิสูจน์ด้วยความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ถูกปล่อยออกมาที่มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ผลการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ในภาวะที่ใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 3.1 และ 4.5 M ในการละลายและตกตะกอนด้วยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน (12 M และ 6 M)

ควรออกแบบการทดลองเพิ่มในส่วนของการตกตะกอนด้วยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 3 M เพื่อที่จะสามารถเปรียบเทียบกับภาวะที่ใช้กรดไนตริกได้ในภาวะที่เหมือนกัน

2. ในส่วนของการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ควรเพิ่มการทดลองโดยการเติมสารช่วยกระจายตัว เพื่อช่วยลดการรวมตัวกันของอนุภาค ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซึ่งอาจส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ได้

3. การทดสอบการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ ควรออกแบบให้มีการใช้สีย้อมอินทรีย์ที่หลากหลายชนิดมากขึ้น หรือมีการทดสอบเพิ่มเติมสำหรับการนำไปสลายสารอินทรีย์ชนิดอื่น ๆ ด้วย

4. ควรเพิ่มการออกแบบทดสอบการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้การฉายแสงจำลองแสงอาทิตย์ ซึ่งมีคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันผสมกันอยู่จำนวนมาก

5. การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ควรมีการทดลองการปรับเพิ่มสัดส่วนของซิงก์ออกไซด์ เพื่อนำไปทดสอบการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ภายใต้แสงยูวีด้วย

6. ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับกระบวนการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ของวัสดุที่เตรียมได้ ผ่านการทดลองโดยใช้สารยับยั้งการทำงานของแรดิคัล (scavengers) ซึ่งจะช่วยให้ทราบถึง reactive species ที่เป็นตัวหลักในการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ได้

7. ควรศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่อย่างมีประสิทธิภาพ เพื่อเป็นประโยชน์สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริงต่อไป

## บรรณานุกรม

1. Trpčevská, J., et al., *The pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction of zinc ash by centrifugal force*. International Journal of Mineral Processing, 2015. **143**: p. 25-33.
2. Rahman, M.M., et al., *Studies on the Preparation of Zinc Oxide from Galvanizing Plant Waste*. American Journal of Materials Engineering and Technology, 2013. **1**(4): p. 59-64.
3. Alshamsi, H. and A. Jaffer, *Microwave-assisted synthesis of ZnO nanoparticles and its photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B dye*. 2020.
4. Widiyandari, H., N. Umiati, and R. Herdianti, *Synthesis and photocatalytic property of Zinc Oxide (ZnO) fine particle using flame spray pyrolysis method*. Journal of Physics: Conference Series, 2018. **1025**: p. 012004.
5. Tan, X., et al., *Self-assembly method assisted synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterostructure nanocomposites with enhanced photocatalytic performance*. Optical Materials, 2019. **96**.
6. Ismael, M., *The photocatalytic performance of the ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst toward degradation of organic pollutants and its inactivity toward hydrogen evolution: The influence of light irradiation and charge transfer*. Chemical Physics Letters, 2020. **739**.
7. Ajiboye, T.O., A.T. Kuvarega, and D.C. Onwudiwe, *Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: A review*. Nano-Structures & Nano-Objects, 2020. **24**.
8. Guo, X., et al., *Modified graphitic carbon nitride as the photocatalyst for wastewater treatment under visible light irradiation*. Fuel, 2020. **280**.
9. Prabhu, S., et al., *Facile construction of djembe-like ZnO and its composite with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a visible-light-driven heterojunction photocatalyst for the degradation of organic dyes*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. **106**.

10. Bpirompakdee, S., *The development of the hot dip galvanizing production: A case study of UA Wittaya equipment CO.,LTD.* 2006, Srinakharinwirot University. p. 108.
11. Mtec, *Hot dip galvanizing process, applications, properties.* 2018. p. 9-25.
12. Pradesh, M., *Galvanizing Process.* p. 29.
13. Yeomans, S., *Galvanized Reinforcement in Bridge and Coastal Construction.* 2019.
14. Kalasung, S., *Fabrication and Characterization of ZnO nanorods by Hydrothermal Process for Surface-enhanced Raman Scattering Application,* in *Physics.* 2015, Thammasat University. p. 140.
15. Klubnuan, S., *Effect of Metal Dopants on Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Particles Prepared by Hydrothermal Method,* in *Materials Science.* 2015, Prince of Songkla University. p. 107.
16. University, C.M., ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับซิงก์ออกไซด์. 2007. p. 3-46.
17. University, C.M., *General aspects of zinc oxide and its applications.* 2009. p. 1-30.
18. Wang, S., et al., *Engineered Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalysts for Visible-Light-Driven Water Splitting: A Review.* *Energy & Fuels*, 2021. **35**.
19. Sudhaik, A., et al., *Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018. **67**: p. 28-51.
20. Ali, H.M., F. Arabpour Roghabadi, and V. Ahmadi, *Solid-supported photocatalysts for wastewater treatment: Supports contribution in the photocatalysis process.* *Solar Energy*, 2023. **255**: p. 99-125.
21. Zhu, S. and D. Wang, *Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities.* *Advanced Energy Materials*, 2017. **7**(23).
22. Li, J. and N. Wu, *Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review.* *Catalysis Science & Technology*, 2015. **5**(3): p. 1360-1384.

23. Lee, S.-Y. and S.-J. Park, *TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. **19**(6): p. 1761-1769.
24. Baaloudj, O., et al., *Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **42**.
25. Wang, H., et al., *A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies*. Chinese Journal of Catalysis, 2022. **43**(2): p. 178-214.
26. He, X., T. Kai, and P. Ding, *Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review*. Environ Chem Lett, 2021. **19**(6): p. 4563-4601.
27. Sujaridworakun, P. and K. Natrchalayuth, *Influence of pH and HPC concentration on the synthesis of zinc oxide photocatalyst particle from zinc-dust waste by hydrothermal treatment*. Advanced Powder Technology, 2014. **25**(4): p. 1266-1272.
28. Liu, W., et al., *Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via ZnO modification and the mechanism study*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **368-369**: p. 9-15.
29. Mathialagan, A., et al., *Fabrication and physicochemical characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composite with enhanced photocatalytic activity under visible light*. Optical Materials, 2020. **100**.
30. Liu, L., et al., *Facile synthesis of few-layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composite photocatalyst for enhancing visible light photocatalytic performance of pollutants removal*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. **537**: p. 516-523.
31. Li, X., et al., *Synergistic effect of efficient adsorption g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composite for photocatalytic property*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2014. **75**(3): p. 441-446.
32. Wan, L., *Preparation and photo-degradation performance of composite catalysts*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019. **300**: p. 032025.

33. Zhang, B., et al., *Pompon-like structured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composites and their application in visible light photocatalysis*. *Research on Chemical Intermediates*, 2018. **44**(11): p. 6895-6906.
34. Girish, Y.R., et al., *Rapid and facile synthesis of Z-scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure as efficient visible light-driven photocatalysts for dye degradation and hydrogen evolution reaction*. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023. **9**.
35. Tangwongputti, C., P. Reubroycharoen, and P. Sujaridworakun, *Facile synthesis of heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag -TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance*. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2022. **32**(1): p. 48-54.
36. Haryński, Ł., et al., *A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV-Vis spectroscopy data*. *Optical Materials*, 2022. **127**.
37. Huang, G., et al., *Applications of Lambert-Beer law in the preparation and performance evaluation of graphene modified asphalt*. *Construction and Building Materials*, 2021. **273**.
38. Nagaraju, G., et al., *Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial*. *Materials Research Bulletin*, 2017. **94**: p. 54-63.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	วรรณวลี พรมสุวรรณ
วัน เดือน ปี เกิด	11 สิงหาคม 2540
สถานที่เกิด	กรุงเทพฯ
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี : คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ที่อยู่ปัจจุบัน	สราสินีคอนโดเทล อาคาร บี 39/45 หมู่ 4 ตำบลคูคต อำเภอลำลูกกา จังหวัดปทุมธานี 12130
ผลงานตีพิมพ์	Promsuwan, W., P. Sujaridworakun, and W. Reainthippayasakul, Synthesis of zinc oxide photocatalysts from zinc-dust waste for organic dye degradation. Journal of Metals, Materials and Minerals, 2023. 33(2): p. 58-64.
รางวัลที่ได้รับ	ได้รับรางวัล Excellent Oral Presentation Award ในการนำเสนองาน แบบปากเปล่า (Oral Presentation) ในหัวข้อวิจัย Synthesis of Zinc Oxide Photocatalysts from Zinc-dust Waste for Organic Dye Degradation ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2022 (ICTA 2022)