

การเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์จากวิธีโซล
เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Photocatalytic degradation of methylene blue using $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles
synthesized by sol-gel and hydrothermal methods



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

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล
โดย	น.ส.กิตติยา ทองอ่อน
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวยการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พงศ์ธร เจริญสุขานิมิตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวยการ)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.คมสันต์ สุทธิสินทอง)

กิตติยา ทองอ่อน : การเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์จากวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล. (Photocatalytic degradation of methylene blue using $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel and hydrothermal methods) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ปารวี วาสน์ อำนวย

น้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นหนึ่งในสาเหตุหลักของปัญหาสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันกระบวนการเร่งสลายด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงดูดซับแสงอาทิตย์และสลายสารอินทรีย์ได้รับความสนใจสำหรับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับสูงและมีศักยภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสง อนุภาคนาโน CZTS สามารถเตรียมได้จากหลายวิธี อย่างไรก็ตามวิธีโซล-เจลไม่เคยถูกใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค CZTS เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงสำหรับกระบวนการเร่งสลายด้วยแสง ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ด้วยวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบ CZTS ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีความเป็นผลึกสูงและมีขนาดผลึกประมาณ 20 นาโนเมตร ในขณะที่ CZTS ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจลมีขนาดผลึกประมาณ 5 นาโนเมตร กิจกรรมการเร่งสลายด้วยแสงของ CZTS วิเคราะห์ได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็น 94.62% และ 51.13% ของเมทิลีนบลูถูกย่อยสลายหลังจากเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมงโดยใช้ CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล ตามลำดับ เพื่อเพิ่มกิจกรรมการเร่งสลายด้วยแสง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกใช้ร่วมกับ CZTS ทำให้สามารถสลายเมทิลีนบลูได้ถึง 96.93% และ 42.87% โดยใช้ CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล ตามลำดับ ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลสำหรับการสลายเมทิลีนบลู

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6270017621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: CopperZincTinSulfide, Sol-gel, Hydrothermal, Photocatalysts,
Photocatalytic degradation

Kittiya Thong-orn : Photocatalytic degradation of methylene blue using $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel and hydrothermal methods. Advisor: Paravee Vas-Umnuay

Textile wastewater has been recognized as one of the roots that causes environmental problems. Nowadays photocatalysis, in which a photocatalyst absorbs a sunlight and degrades organic molecules, has attracted attention for degradation of organic pollutants in wastewater. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is a semiconductor with high absorption coefficient which can be used as an efficient photocatalyst. CZTS nanoparticles can be prepared by several solution-based methods, however, a sol-gel method has never been used to synthesize CZTS photocatalyst for a photocatalysis process. In this study, two different methods of sol-gel and hydrothermal were used to synthesize CZTS nanoparticles and investigated for comparison. CZTS synthesized by hydrothermal method were of high crystallinity with crystallite size of about 20 nm. While CZTS synthesized by sol-gel method had crystallite size of about 5 nm. The photocatalytic activity of CZTS was examined to degrade methylene blue (MB) under visible light irradiation. 94.62% and 51.13% of MB was degraded after 15 h using CZTS synthesized by hydrothermal and sol-gel, respectively. To enhance the photocatalytic activity, hydrogen peroxide (H_2O_2) was also used with CZTS, 96.93% and 42.87% of MB was degraded after 3 h using CZTS synthesized by hydrothermal and sol-gel, respectively. Hydrogen peroxide assisted to generate more hydroxyl radicals for MB degradation.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความรู้ความกรุณาช่วยเหลือ แนะนำ ตรวจสอบแก้ไข ข้อบกพร่องต่างๆด้วยความเอาใจใส่อย่างยิ่ง จากอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย ตลอดจนให้คำปรึกษาและผลักดันให้การดำเนินวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงโดยสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พงศ์ธร เจริญศุภนิมิตร ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์ และดร. คมสันต์ สุทธิสินทอง ที่ให้เกียรติเข้าร่วมเป็นประธานและกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ พร้อมทั้งให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็นและตรวจแก้ไขข้อผิดพลาดในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะด้านเทคโนโลยีอนาคต และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์และสถานที่ในการทำงานวิจัย รวมถึง ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ เพื่อนนิสิต นิสิตปริญญาตรีที่คอยช่วยเหลือและให้การสนับสนุน

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้อง ที่คอยให้กำลังใจ คำปรึกษาและ สนับสนุนด้านการเงินมาโดยตลอด

กิตติยา ทองอ่อน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....ค	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ง	ง
กิตติกรรมประกาศ.....จ	จ
สารบัญ.....ฉ	ฉ
สารบัญตาราง.....ณ	ณ
สารบัญรูปภาพ.....ญ	ญ
บทที่ 1 บทนำ..... 1	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ..... 1	1
1.2 วัตถุประสงค์..... 4	4
1.3 ขอบเขตงานวิจัย..... 4	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... 5	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 6	6
2.1 กระบวนการดูดซับ..... 6	6
2.1.1 การดูดซับทางกายภาพ..... 7	7
2.1.2 การดูดซับทางเคมี..... 7	7
2.2 กระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลซิส..... 7	7
2.2.1 กระบวนการออกซิเดชัน..... 8	8
2.2.2 กระบวนการรีดักชัน..... 9	9
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสง..... 10	10
2.3.1 สารกึ่งตัวนำ..... 10	10
2.3.2 คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์..... 12	12

2.3.2.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล	13
2.3 แสง	15
2.4 สีย้อมเอโซ่ (Azo dye).....	16
2.4.1 เมทิลีนบลู (Methylene blue)	17
2.5 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide).....	17
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
2.6.1 คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	17
2.6.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส.....	19
2.6.3 การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส.....	21
2.7 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 การทดลอง	23
3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์(Cu_2ZnSnS_4 หรือ CZTS).....	23
3.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซลเจล	23
3.1.1.1 สารเคมีที่ใช้.....	23
3.1.1.2 วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel).....	23
3.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	24
3.1.2.1 สารเคมีที่ใช้.....	24
3.1.2.2 วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal).....	24
3.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส.....	25
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	26
3.3.1 X-ray Diffraction (XRD)	26
3.3.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	26
3.3.3 Surface area and porosity analyzer (BET).....	26
3.3.4 UV-Visible Spectrophotometer.....	27

3.3.5 Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)	27
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานและการอภิปราย.....	28
4.1 โครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน CZTS	28
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน CZTS	28
4.1.2 สัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน CZTS	30
4.2 กิจกรรมการเร่งสลายสีด้วยแสง (Photocatalytic activity).....	32
4.3 การปรับปรุงกิจกรรมการเร่งสลายสีด้วยแสง.....	37
4.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร่งสลายสีด้วยแสง (Reaction rate constant)	40
4.5 กลไกการสลายตัวของสีอะคริลิก.....	43
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	45
5.1 บทสรุป.....	45
5.2 แนวทางการพัฒนางานวิจัย	45
บรรณานุกรม	47
ประวัติผู้เขียน	49

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ.....	11
ตารางที่ 2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงที่ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	42
ตารางที่ 3 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากงานวิจัยอื่น ๆ.....	42



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารกึ่งตัวนำ [5].....	6
ภาพที่ 2 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [5].....	8
ภาพที่ 3 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน [5].....	9
ภาพที่ 4 โครงสร้างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ [7].....	10
ภาพที่ 5 ลักษณะโครงสร้างของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์.....	13
ภาพที่ 6 ประเภทของแสงตามความยาวคลื่น [12].....	15
ภาพที่ 7 ประเภทของสีย้อม [13].....	16
ภาพที่ 8 โครงสร้างของเมทิลีนบลู [14].....	17
ภาพที่ 9 การทดลองปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก.....	26
ภาพที่ 10 กราฟ XRD ในเฟสแคสเทอไรท์ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (ก) โซล-เจล (ข) ไฮโดรเทอร์มอล ในปี 2019 [26].....	29
ภาพที่ 11 กราฟ XRD ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (ก) โซล-เจล (ข) ไฮโดรเทอร์มอล ปัจจุบันหลังผ่านการเก็บเป็นเวลาสองปี.....	30
ภาพที่ 12 ภาพ SEM ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีต่างกัน (ก และ ข) วิธีโซล-เจล (ค และ ง) วิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	31
ภาพที่ 13 (ก) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซล-เจล (ข) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล และ (ค) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อเวลาของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธี.....	33
ภาพที่ 14 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อผ่านกระบวนการการเร่งสลายด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (ก) วิธีโซล-เจล (ข) วิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	35
ภาพที่ 15 แผนผังแสดงกลไกการเร่งสลายด้วยแสงของอนุภาคนาโน CZTS.....	37

ภาพที่ 16 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อเวลาของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่
สังเคราะห์จากทั้งสองวิธีร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์38

ภาพที่ 17 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อเวลาของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่
สังเคราะห์จากทั้งสองวิธีเพียงอย่างเดียว และร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์39

ภาพที่ 18 การเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเพียงอย่างเดียวและการใช้ไฮโดรเจน
เปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง42

ภาพที่ 19 กลไกการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู[41]44



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัญหามลพิษทางน้ำเกิดจากการที่โรงงานอุตสาหกรรมปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอที่มีอุตสาหกรรมฟอกและย้อมสีผ้าเป็นอุตสาหกรรมชั้นกลางน้ำ การฟอกและย้อมสีผ้ามีการใช้น้ำและสีย้อมเป็นจำนวนมาก หากโรงงานอุตสาหกรรมไม่มีการจัดการน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพและปล่อยน้ำเสียลงสู่สิ่งแวดล้อมจะส่งผลให้น้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อมเป็นปริมาณมากตามไปด้วย สีย้อมเมทิลินบลูเป็นหนึ่งในสารประกอบที่นิยมใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมสิ่งทอ สำหรับการย้อมผ้าฝ้าย ไม้ และผ้าไหม สีย้อมเมทิลินบลูมีโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติกแบบเฮเทอโรไซคลิก จากโครงสร้างทำให้เมทิลินบลูมีเสถียรภาพทางความร้อนและเสถียรภาพทางแสงสูง ส่งผลให้มีความทนทานต่อการบำบัดทางชีวภาพ กายภาพ และเคมี กล่าวคือการจัดสีย้อมอย่างสมบูรณ์นั้นทำได้ยาก และจากการที่สีย้อมมีความสามารถในการละลายน้ำสูง จึงทำให้เกิดการปนเปื้อนในแหล่งน้ำธรรมชาติ เมื่อสีย้อมไม่ได้ถูกกำจัดและมีการปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำโดยตรง เมื่อสีย้อมถูกปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมจะทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนในน้ำลดลงและบดบังการผ่านของแสงอาทิตย์สู่น้ำส่งผลกระทบต่อกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชน้ำและกระทบต่อห่วงโซ่อาหาร [1] การปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีย้อมจากอุตสาหกรรมสิ่งทอลงสู่แหล่งน้ำนั้นเป็นอันตรายต่อระบบนิเวศและก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพในระยะยาว เช่น ก่อให้เกิดความผิดปกติของไต ระบบสืบพันธุ์ ตับ สมอ และระบบประสาทของมนุษย์ รวมถึงสีของน้ำที่ปล่อยออกมาทำให้แหล่งเป็นที่น่ารังเกียจของผู้พบเห็น จึงต้องมีการบำบัดน้ำเสียเกิดขึ้นเพื่อนำมีคุณภาพตามมาตรฐานเพื่อความปลอดภัยของระบบนิเวศน้ำและผู้ใช้

กระบวนการกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำจากอุตสาหกรรมสิ่งทอมีหลายวิธี ดังนี้ 1.กระบวนการบำบัดทางกายภาพ (Physical treatment) เป็นการกำจัดสารแขวนลอยด้วยวิธีทางกายภาพ เช่น การแยกเศษขยะออกจากน้ำเสียด้วยตะแกรง การตกตะกอนกรวดทรายโดยอาศัยแรงโน้มถ่วง เพื่อลดภาระการทำงานและเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดในขั้นต่อไป ระบบบำบัดขั้นต้นที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ ตะแกรงดักขยะ (Screen) และถังปรับสภาพ (Equalization) 2.กระบวนการบำบัดทางเคมีกายภาพ

(Physicochemical treatment) ได้แก่ การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Adsorption on activated carbon process) เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดสูง สามารถกำจัดสีจริงและสีปรากฏได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ่านกัมมันต์มีราคาสูงและไม่คุ้มค่ากับการนำมาใช้ใหม่ การกรองผ่านเยื่อกรองออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse osmosis process) ใช้กำจัดไอออนสีย้อมและโมเลกุลสีย้อมขนาดใหญ่ แต่ไม่สามารถใช้กับสีย้อมที่ซึมซับเส้นใยผ้าได้และเกิดการอุดตันได้ง่าย การตกตะกอนทางเคมี (Chemical coagulation-flocculation) เป็นวิธีสำหรับแยกสารแขวนลอยที่มีขนาดเล็กออกจากน้ำเสีย โดยใช้สารเคมีในการตกตะกอน เช่น สารส้มและปูนขาว เป็นต้น นิยมนำมาใช้ในการกำจัดสีและสารอินทรีย์ ข้อเสียคือจะเกิดกากตะกอนปริมาณมากซึ่งยุ่งยากในการกำจัด กระบวนการโอโซนออกซิเดชัน (Ozone oxidation) เป็นการใช้ออกซิเจน (O_3) ย่อยสลายสีและสารอินทรีย์โดยทำลายโมเลกุลของสีย้อม แต่วิธีนี้จะต้องควบคุมอุณหภูมิ ความดัน ความเป็นกรดต่างและอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำเนื่องจากโอโซนจะทำปฏิกิริยากับสารบางชนิดเกิดเป็นสารก่อมะเร็ง กระบวนการไฟฟ้าเคมี (Electrochemical process) เป็นกระบวนการที่มีความสัมพันธ์ระหว่างเคมีและพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) สามารถกำจัดสีรีดอกซ์ในน้ำเสียได้ มีประสิทธิภาพสูงและสามารถบำบัดน้ำเสียปริมาณมากได้โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย ข้อเสียของวิธีนี้คือต้องมีการควบคุมปริมาณกระแสไฟฟ้า ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและระยะเวลาตกตะกอน

3. กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (Biological treatment) วิธีนี้มีวัตถุประสงค์หลักคือการกำจัดบีโอดีที่ก่อให้เกิดปัญหาน้ำเน่าเสีย โดยอาศัยจุลินทรีย์มาย่อยสลายเปลี่ยนสภาพของสารอินทรีย์ต่างๆ ไปเป็น CO_2 (ถ้าใช้ระบบเติมอากาศ) หรือไปเป็น CH_4 และ H_2S (ถ้าใช้ระบบไม่เติมอากาศ) สามารถแบ่งออกเป็น 2 ระบบ คือ ระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพแบบใช้ออกซิเจน (Aerobic treatment process) ได้แก่ ระบบแอกติเวตเต็ดสลัดจ์ (Activated sludge) และบ่อเติมอากาศ (Aerated lagoon) ทั้งสองระบบนี้เหมาะสมกับการใช้ในโรงงานและคุณภาพของน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดได้มาตรฐาน แต่มีข้อเสียคือมีอัตราเร็วในการกำจัดสีต่ำแหล่งเป็นระบบที่ต้องการแหล่งพลังงาน ระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic treatment process) ได้แก่ ระบบบ่อไร้ออกซิเจน (Anaerobic ponds) ระบบนี้อาจทำให้เกิดสารที่เป็นพิษและต้องการระบบบำบัดขั้นที่สองต่อจากการบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน นอกจากนี้ยังมีการศึกษาวิธีการบำบัดน้ำเสียแบบใหม่ที่อาศัยกระบวนการทางกายภาพร่วมกับทางเคมี เรียกว่า วิธีออกซิเดชันแบบก้าวหน้า (Advanced oxidation process, AOPs) โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (Photocatalyst) มาใช้เพื่อ

สลายสีย้อมและสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียซึ่งไม่สามารถกำจัดในวิธีแบบดั้งเดิมได้เนื่องจากความเข้มข้นของสีย้อมต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีแบบดั้งเดิมวิธีนี้สามารถทำปฏิกิริยาได้โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิหรือความดันสูงและสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้โดยไม่ต้องเติมสารเคมีออกซิไดซ์ [2]

การเร่งสลายด้วยแสงหรือกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) เป็นการทำลายสารอินทรีย์โดยใช้แสงกระตุ้นไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (Photocatalyst) เมื่อแสงที่กระตุ้นมีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแสงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ($\text{OH}\cdot$) ที่มีคุณสมบัติย่อยสลายสีย้อมและสารอินทรีย์ได้ สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis process) มีหลากหลาย เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) เป็นต้น สารกึ่งตัวนำที่นิยมมากที่สุดได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูง มีความเสถียรทางเคมี ไม่เป็นพิษและราคาถูก แต่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ที่กว้างประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้ตอบสนองต่อแสงในช่วงยูวี (UV) เท่านั้น ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน [3] เพื่อที่จะใช้ประโยชน์จากแสงอาทิตย์ให้ได้มากที่สุดสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงจำเป็นต้องใช้สารกึ่งตัวนำที่สามารถดูดซับแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (Visible light) สารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติดังกล่าวที่ได้รับความสนใจ คือ อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS)

อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบ 1.4 ถึง 1.6 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถดูดซับแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้ มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับสูง ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) ไม่เป็นพิษ ราคาถูก มีความเสถียรทางแสงและมีความต้านทานการกัดกร่อนของแสงสูง การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ มีหลายวิธี เช่น การฉีดแบบร้อน (Hot injection) ไมโครเวฟ (Microwave) โซลโวเทอมอล (Solvothermal) โซลเจล (Sol-gel) และไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น การสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกันจะส่งผลต่อขนาดความเป็นผลึก และพื้นที่ผิวของอนุภาค [4]

ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ด้วยวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ซึ่งใช้เป็นน้ำเสียจำลอง ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็นเพื่อ

เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและเป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพื่อหาค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งยังไม่มีงานวิจัยที่เตรียมอนุภาคนาโน CZTS ด้วยวิธีโซลเจลเพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสมาก่อน นอกจากนี้ การที่อนุภาคไฮดรอกซิลมีบทบาทสำคัญในการสลายเมทิลีนบลู งานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีการสันนิษฐานว่าการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มจำนวนอนุภาคไฮดรอกซิลในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ให้กับปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซลเจลภายใต้การฉายแสงในช่วงแสงที่มองเห็น

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในสารละลายเมทิลีนบลูร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสง ภายใต้การฉายแสงในช่วงแสงที่มองเห็น

1.2.3 เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล ภายใต้การฉายแสงในช่วงแสงที่มองเห็น

1.2.4 เพื่อศึกษากลไกการสลายตัวของสารเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล และทำการทดลองโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 ทำการทดลองโดยเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ลงในสารละลายเมทิลีนบลู เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาตร 5.102 ไมโครลิตร ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

1.3.3 ทำการทดลองโดยใช้สีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.3.4 ทำการทดลองโดยฉายแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 15 ชั่วโมงสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CZTS เพียงอย่างเดียวและฉายแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 3 ชั่วโมงสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อวัดประสิทธิภาพการสลายของเมทิลีนบลู

1.3.5 คำนวณค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้อุณหภูมิของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1.3.6 วิเคราะห์สารมัธยันต์ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนในปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถอธิบายผลของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ต่อการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสง ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็น

1.4.2 สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงและกลไกการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูได้

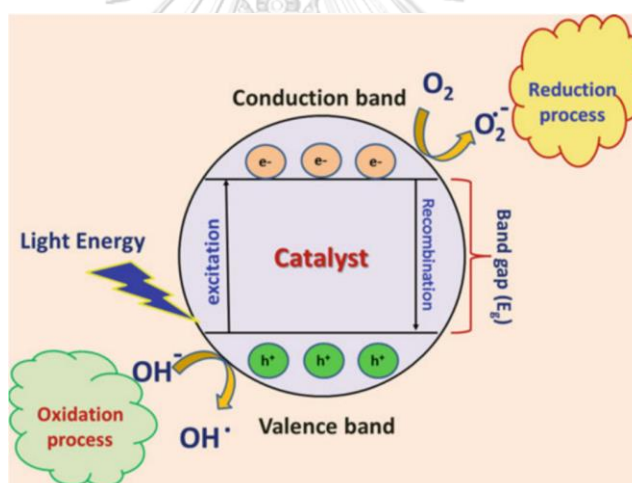
1.4.3 สามารถนำข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปพัฒนาปฏิกิริยาการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงเพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดอื่นและสามารถขยายขนาดเพื่อนำไปบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมโดยประยุกต์ใช้แสงเป็นแสงอาทิตย์

1.4.4 สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปแบบอื่น เช่น ฟิล์มบาง เพื่อให้สามารถใช้งานในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมได้สะดวกยิ่งขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเป็นกระบวนการที่ใช้ได้หลากหลายจุดประสงค์ เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย การผลิตไฮโดรเจน การทำให้อากาศสะอาดและการต้านเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีอื่นกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงมีความน่าสนใจเนื่องจากราคาไม่แพงและมีประสิทธิภาพสูง กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นหรือพลังงานของแสงและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำที่ประกอบไปด้วยแถบนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ เมื่อมีการฉายแสงสารกึ่งตัวนำจะถูกกระตุ้นทำให้เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสประกอบด้วยสองกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการดูดซับและกระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลซิส



ภาพที่ 1 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารกึ่งตัวนำ [5]

2.1 กระบวนการดูดซับ

การย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ขั้นตอนแรกที่เกิดขึ้นคือ กระบวนการดูดซับ สารอินทรีย์จะถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำก่อนเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กซึ่งละลายอยู่ในน้ำให้อยู่บริเวณพื้นผิวหรือผิวหน้าของสารอีกชนิดหนึ่ง กระบวนการนี้เกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือ

ของเหลวกับของแข็ง การดูดซับแบ่งออกได้เป็น 2 แบบซึ่งพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ คือ การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [6]

2.1.1 การดูดซับทางกายภาพ

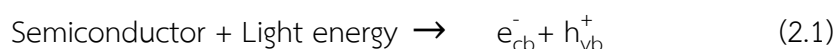
เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่อ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ ที่เกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจายและแรงไฟฟ้าสถิตย์ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย เกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่ายทำให้สามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่าย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะรอบๆผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น จำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับและเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายสูงขึ้น

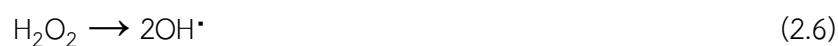
2.1.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับที่มีแรงยึดเหนี่ยวมากกว่าการดูดซับทางกายภาพ เมื่อตัวดูดซับและตัวถูกละลายทำปฏิกิริยากัน แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมจะถูกทำลายแล้วมีการจัดเรียงไปเป็นสารประกอบใหม่ เกิดพันธะเคมีซึ่งมีพลังงานกระตุ้นมาเกี่ยวข้องทำให้การดูดซับประเภทนี้มีค่าความร้อนสูง ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้และการดูดซับประเภทนี้จะเป็แบบชั้นเดียว

2.2 กระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลซิส

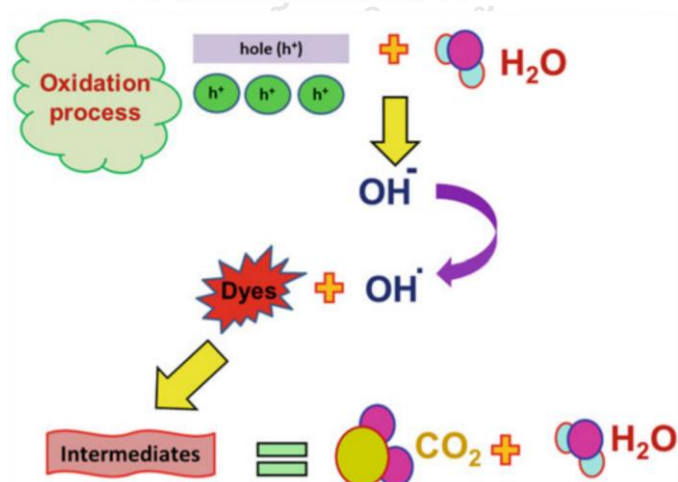
กลไกในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสโดยมีสารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปดังภาพที่ 1 เมื่อแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์จะถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้า เหลือเพียงแต่หลุมอิเล็กตรอนไว้ที่แถบเวเลนซ์ หลุมอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลที่มีคุณสมบัติในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ในแถบนำไฟฟ้าอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ละลายได้เกิดเป็นประจุซูเปอร์ออกไซด์ [5] อนุมูลไฮดรอกซิลและประจุซูเปอร์ออกไซด์จะไปทำการสลายสารอินทรีย์หรือสีย้อมจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นสารที่มีความอันตรายน้อยลง กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้สามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังสมการที่ 2.1 ถึง 2.7





2.2.1 กระบวนการออกซิเดชัน

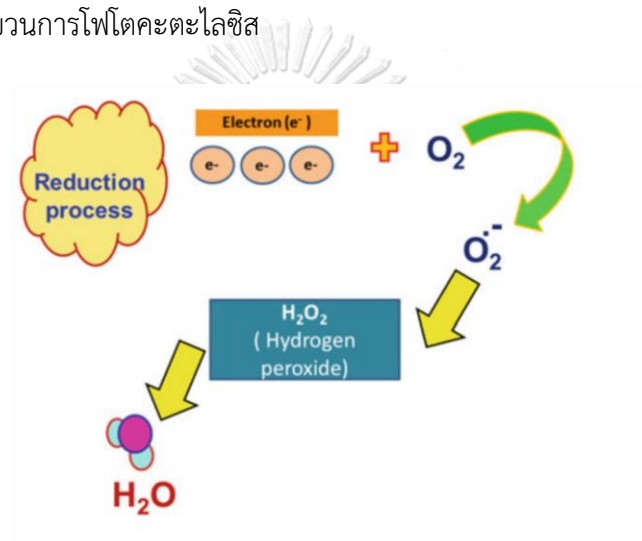
ที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วยน้ำที่ถูกดูดซึมมา น้ำจะถูกออกซิไดซ์โดยหลุมอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้าอันเนื่องเป็นผลมาจากการถูกกระตุ้นด้วยการฉายแสง เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์รุนแรงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ดังสมการที่ 2.2 เมื่ออนุมูลไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในสีย้อม หากมีออกซิเจนอยู่ในขณะเกิดปฏิกิริยานี้ อนุมูลมีร์ยันต์ในสารอินทรีย์และออกซิเจนสามารถเกิดเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ที่รุนแรงได้ ในกรณีนี้สารอินทรีย์จะสลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ นอกจากนี้สารอินทรีย์สามารถทำปฏิกิริยากับหลุมอิเล็กตรอนได้โดยตรงทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชันที่สมบูรณ์ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [5]

2.2.2 กระบวนการรีดักชัน

กระบวนการรีดักชันเกิดขึ้นระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้ากับออกซิเจนที่ละลายน้ำเพื่อสร้างเป็นประจุลบซูเปอร์ออกไซด์ดังสมการที่ 2.3 ประจุลบนี้จะยึดติดกับสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์หรือเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงสู่ น้ำ ดังภาพที่ 3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดการสลายตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลเมื่อมีแสงมากระตุ้น ทำให้มีการย่อยสลายสีย้อมเกิดขึ้น ปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นในสารอินทรีย์ได้ง่ายกว่าเกิดในน้ำ ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ให้สูงขึ้นจึงมีแนวโน้มที่จะเพิ่มจำนวนหลุมของอิเล็กตรอน ซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส



ภาพที่ 3 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน [5]

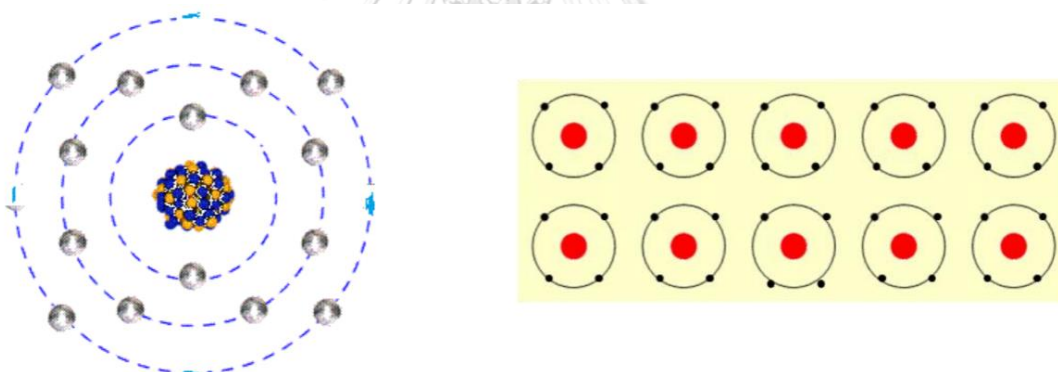
กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมีข้อดีคือเป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่สามารถใช้พลังงานแสงอาทิตย์และปราศจากมลพิษ สามารถย่อยสลายสารประกอบอันตรายได้หลายชนิด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่รุนแรงและต้องการสารเคมีน้อยลง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ยังไม่เป็นอันตราย เมื่อเทียบกับการบำบัดด้วยวิธีดั้งเดิมที่แค่เปลี่ยนเฟสมลพิษจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งและยังใช้พลังงานสูง อย่างไรก็ตามกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสยังมีข้อจำกัด ประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนั้นขึ้นอยู่กับ การถ่ายโอนประจุ การปรับปรุงการแยกประจุและการยับยั้งการรวมกันของประจุ

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสงทำหน้าที่คล้ายกับคลอโรฟิลในพืช ต่างกันที่คลอโรฟิลจะจับแสงอาทิตย์เปลี่ยนเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เปลี่ยนเป็นออกซิเจน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสงที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจะเปลี่ยนสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นพิษให้กลายเป็นสารที่ไม่มีพิษหรือมีพิษน้อยลง

2.3.1 สารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีคุณสมบัติอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน นิยมนำไปใช้ในการสร้างอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ สารกึ่งตัวนำมีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดจำนวน 4 ตัว จึงมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมปานกลาง เมื่อมีพลังงานไฟฟ้าจำนวนหนึ่ง จ่ายให้ในชั่วที่ถูกต้องสารจะทำหน้าที่เหมือนตัวนำคือนำกระแสได้ หากจ่ายไฟฟ้าในชั่วที่กลับกันสารจะมีคุณสมบัติเหมือนฉนวนคือไม่นำไฟฟ้า โครงสร้างอะตอมของสารกึ่งตัวนำแสดงในภาพที่ 4



CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 4 โครงสร้างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ [7]

สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จะนำไฟฟ้าไม่ดีเพราะอิเล็กตรอนวงนอกจะจับตัวรวมกันโดยใช้อิเล็กตรอนร่วมกันเพื่อให้เกิดเสถียรภาพ ไม่เหมาะกับการใช้งาน จึงมีการเติมสารอื่นเข้าไปเพื่อให้นำไฟฟ้าได้ดีกว่าเดิม การเติมสารหรืออีกชื่อหนึ่งคือการโด๊ปสาร ซึ่งจะมีได้ 2 ลักษณะ คือ

- เติมสารที่มีอิเล็กตรอนวงนอก 3 ตัว เช่น อลูมิเนียม ลงไปทำให้เกิดสภาวะขาดอิเล็กตรอนคือจะมีที่ว่างของอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่า โฮล (Hole) มากกว่าจำนวนอิเล็กตรอนอิสระ ด้วยเหตุที่โฮลมีสภาพเป็นประจุไฟฟ้าบวกและเป็นพาหะส่วนใหญ่

ของสาร ส่วนอิเล็กตรอนจะเป็นพาหะส่วนน้อย เราจึงเรียกสารกึ่งตัวนำ ประเภทนี้ว่า สารกึ่งตัวนำ ชนิด P (P-type Semiconductor)

- เติมสารที่มีอิเล็กตรอนวงนอก 5 ตัว เช่น สารหนู หรือฟอสฟอรัส ลงไป ทำให้เกิดสภาวะมีอิเล็กตรอนอิสระมากกว่าจำนวนของโฮล ด้วยเหตุที่อิเล็กตรอนมีประจุไฟฟ้าลบและเป็นพาหะส่วนใหญ่ ส่วนโฮลเป็นพาหะส่วนน้อยของสารเราจึงเรียกว่าเป็น สารกึ่งตัวนำ ชนิด N (N-type Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ต่างกันตามตารางที่ 2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวที่นิยมใช้มากที่สุด เนื่องจากมีความเสถียร ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม หลังการใช้งานจะเกิดการกัดกร่อนเพียงเล็กน้อย โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์เหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์และปฏิกิริยารีดักชันออกซิเจน ราคาถูก แถบช่องว่างพลังงานส่งผลต่อศักยภาพทางเคมีของอิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง โดยเฉพาะอย่างยิ่งศักยภาพในการรีด็อกซ์ สารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงนั้น มีค่าแถบช่องว่างพลังงานกว้าง มีศักยภาพในการรีด็อกซ์สูง ทำให้สามารถปล่อยโปรตอนและเกิดการออกซิเดชันของน้ำ ซึ่งเป็นกระบวนการสำคัญสำหรับการแยกน้ำ ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงสามารถกำจัดสารที่กำจัดได้ยากได้ [8] จากการศึกษาที่เป็นสารที่มีศักยภาพในการออกซิเดชัน แต่เนื่องด้วยข้อจำกัดคือแถบช่องว่างพลังงานกว้างทำให้ตอบสนองต่อแสงในช่วงที่แคบจึงมีการใช้สารอื่นที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบมาทดแทนเพื่อให้ตอบสนองต่อแสงได้ในช่วงกว้าง จากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าสารที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบได้แก่ CdS CdSe และ CZTS แต่แคดเมียมเป็นสารที่อันตรายต่อสุขภาพเนื่องจากก่อให้เกิดการระคายเคืองกับทางเดินหายใจ และเกิดเป็นพิษเรื้อรัง คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จึงได้รับความสนใจในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสง

ตารางที่ 1 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

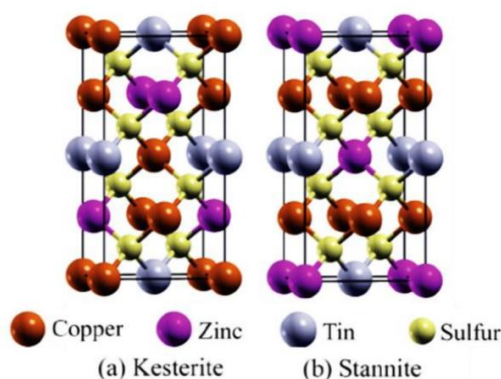
สารกึ่งตัวนำ	แถบพลังงาน (eV)
SnO ₂	3.9
ZnS	3.7

สารกึ่งตัวนำ	แถบพลังงาน (eV)
TiO ₂	3.2
ZnO	3.2
WO ₃	2.8
CdS	2.5
CdSe	1.7
CZTS	1.6

2.3.2 คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) ที่มีธาตุองค์ประกอบ 4 ชนิด ได้แก่ ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) ดีบุก (Sn) และกำมะถัน (S) ซึ่งคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์นิยมนำมาใช้เป็นชั้นดูดซับของฟิล์มบางเซลล์แสงอาทิตย์เนื่องจากมีคุณสมบัติเรืองแสงและอิเล็กทรอนิกส์คล้ายกับสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมเซเลไนด์ (Copper indium gallium selenide; CIGS) แตกต่างกันที่คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นธาตุที่ประกอบด้วยสารที่ไม่มีพิษ ราคาถูก จึงได้รับความสนใจในการนำมาใช้แทนสารที่มีความเป็นพิษอย่างแกลเลียมหรือแคดเมียม

คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ โครงสร้างแบบเคสเตอร์ไรท์ (Kesterite) และสแตนไนต์ (Stannite) โครงสร้างทั้ง 2 แบบนี้ต่างกันที่การจัดเรียงอะตอมทองแดง (Cu) และสังกะสี (Zn) ดังภาพที่ 5 โครงสร้างแบบเคสเตอร์ไรท์จะพบได้มากกว่าเนื่องจากมีความเสถียรมากกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบสแตนไนต์



ภาพที่ 5 ลักษณะโครงสร้างของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

(ก) โครงสร้างแบบเคสเตอร์ไรท์ (ข) โครงสร้างแบบสแตนไนต์ [9]

ในปีหลัง ๆ คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ได้รับความสนใจในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสงในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ เนื่องจากคุณสมบัติที่ไม่มีพิษ ราคาถูก แถบช่องว่างพลังงานแคบ 1.6 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถดูดซับแสงในช่วงที่มองเห็น โดยมีการใช้คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในรูปแบบฟิล์มบางและอนุภาคนาโน

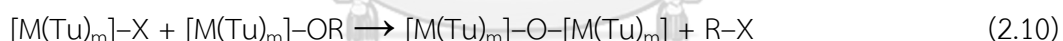
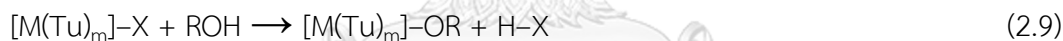
การสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การฉีดแบบร้อน (Hot injection) ไมโครเวฟ (Microwave) โซลโวเทอมอล (Solvothermal) โซลเจล (Sol-gel) และไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น การนำคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์นั้นจะต้องคำนึงถึงความคุ้มค่าในการผลิตจึงต้องเลือกใช้วิธีสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สามารถทำได้ง่ายและใช้สารเคมีน้อย คือวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลจะถูกใช้อย่างกว้างขวาง แต่ในปัจจุบันวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถเตรียมสารที่มีความเป็นผลึกสูง จากข้อดีนี้เมื่อนำอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลแล้ววิธีไฮโดรเทอร์มอล

2.3.2.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล

การสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีการสังเคราะห์สารทางเคมีที่มีประสิทธิภาพสูงและต้นทุนต่ำ ได้ผลิตภัณฑ์หลายแบบเช่น ไฟเบอร์ (fiber) แอโรเจล (aerogel) ซีโรเจล (xerogel) ฟิล์มบาง (thin film) และแบบผง (particles) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายรูปแบบ กระบวนการโซล-เจล สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้ [10]

1. ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เป็นการผสมสารตั้งต้นเข้ากับน้ำ โดยทั่วไปสารตั้งต้นในกระบวนการนี้จะนิยมใช้เป็นสารประกอบโลหะหรือกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่า Metal Alkoxide
2. การควบแน่น (Condensation) ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นควบคู่กันไปกับ Hydrolysis ซึ่งหลังจากนี้ไปสารจะเริ่มแปรสภาพเป็น โซล(sol) และ เจล(gel)
3. การอบแห้ง (Drying) เปรียบเสมือนการระเหยเอาโมเลกุลของตัวทำละลายออกไปด้วยอุณหภูมิความร้อนที่ไม่สูงมาก เป็นผลทำให้อนุภาคที่เหลืออยู่เคลื่อนที่เข้าใกล้กันมากขึ้น และเป็นการลดขนาดของปริมาตรลง (Volume Reduction)
4. การเผา (Sintering) เป็นกระบวนการเผาขึ้นรูปวัสดุที่อุณหภูมิสูง โดยกระบวนการนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนอนุภาคที่มีขนาดเล็กให้เป็นวัสดุชิ้นเดียวโดยใช้ความร้อนเผา

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซลเจล โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.8-2.14



จากสมการด้านบน M หมายถึงไอออนของโลหะ (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+}) X หมายถึงประจุลบ (CH_3COO^- หรือ Cl^-) Tu หมายถึง ไทโอยูเรีย และ R หมายถึงโซ่ของเอทิลีนไกลคอล

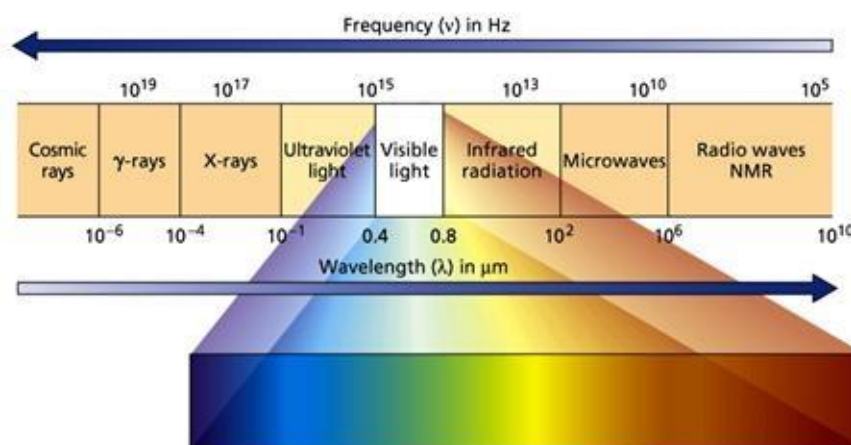
เกลือของโลหะจะทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรียเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับไทโอยูเรียดังสมการที่ 2.8 จากนั้นสารประกอบเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไฮโดรไลซิสและควบแน่นกับเอทิลีนไกลคอลดังสมการที่ 2.9-2.10 เกิดเป็นโซล สมการที่ 2.11 โซลจะถูกเปลี่ยนเป็นเจลในระหว่าง

กระบวนการเจลเลชันและการระเหยของตัวทำละลาย ในเวลาเดียวกันนั้นจะเกิดการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนไทโอยูเรีย-โลหะ-ออกซิเจนเนื่องจากความร้อนเกิดเป็นสารประกอบโลหะซัลไฟด์และออกไซด์ขึ้น การเกิดสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นไปดังสมการที่ 2.13 [11]

2.3 แสง

แสง (Light) คือ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Wave) ชนิดหนึ่ง ซึ่งมีความยาวคลื่น (Wavelength) อยู่ในช่วงที่มนุษย์สามารถรับรู้ได้ผ่านดวงตาหรือที่เรียกว่า “แสงที่ตามองเห็น” (Visible Light) โดยนับเป็นส่วนหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร แสงมีคุณสมบัติที่ค่อนข้างซับซ้อนเนื่องจากมีลักษณะคล้ายทั้งคลื่นและอนุภาค แสงมีอนุภาคที่เรียกว่า “โฟตอน” (Photon) เป็นอนุภาคที่สามารถเคลื่อนที่ได้ด้วยอัตราเร็วคงที่ ซึ่งอยู่ที่ประมาณ 300,000,000 เมตรต่อวินาที โดยไม่จำเป็นต้องมีสื่อหรืออาศัยตัวกลางในการเคลื่อนที่ (Medium) อย่างเช่นแสงจากดวงอาทิตย์ที่เดินทางผ่านอวกาศหรือภาวะสุญญากาศเป็นระยะทาง 150 ล้านกิโลเมตร โดยใช้เวลาราว 499 วินาที หรือราว 8.3 นาทีในการเดินทางมายังโลก

สำหรับในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส แสงเป็นปัจจัยสำคัญที่ขาดไม่ได้เพื่อกระตุ้นให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้น ซึ่งแสงที่ใช้สามารถใช้ได้หลายช่วงขึ้นอยู่กับแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยแสงสามารถแบ่งตามความยาวคลื่นได้ดังภาพที่ 6

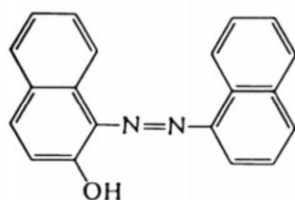


ภาพที่ 6 ประเภทของแสงตามความยาวคลื่น [12]

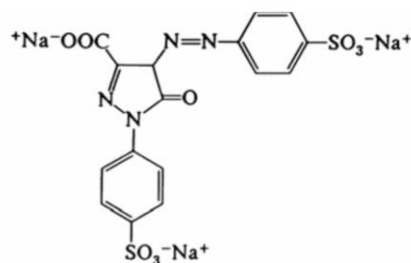
2.4 สีย้อมเอโซ่ (Azo dye)

สีย้อมเป็นสารประกอบที่มีสี สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นสีย้อมจะมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดสี เรียกว่า คลอโมฟอร์ (Chromophores) ได้แก่ กลุ่มเอโซ่ (-N=N-) กลุ่มไนโตรโซ (-N=O-) และกลุ่มไนโตร (NO_2) เป็นต้น นอกจากนี้สีย้อมยังมีออกโซโครม (auxochromes) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ยึดติดสีให้ติดกับผ้า ได้แก่ $-\text{COOH}$ $-\text{NH}_2$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{OH}$ เป็นต้น สีย้อมสามารถจำแนกเป็นประเภทต่างๆตามโครงสร้างของสีย้อมและมักมีชื่อเรียกตามโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในโครงสร้างนั้นดังภาพที่ 7 [13]

Azo dyes

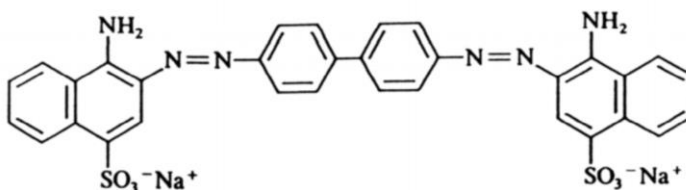


Naphthyl red



Tatrazine

Disazo dyes



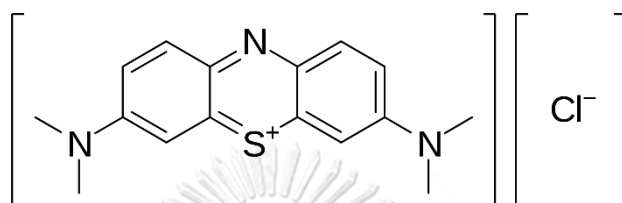
Congo red

ภาพที่ 7 ประเภทของสีย้อม [13]

สีย้อมเอโซ่เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกรีดิวซ์เกิดเป็นสารอะโรมาติกเอมีน เป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดเซลล์มะเร็งและเพิ่มอัตราการเกิดเนื้องอกในอวัยวะหลายส่วน ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำเสียเพื่อป้องกันอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ในงานวิจัยนี้จึงสนใจใช้สีย้อมเมทิลีนบลูเป็นตัวแทนของสีย้อมในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

2.4.1 เมทิลีนบลู (Methylene blue)

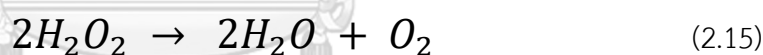
เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมในกลุ่มไทอะซีน มีสูตรทางเคมีคือ $C_{16}H_{18}ClN_3S$ มีลักษณะเป็นผงสีเขียวเข้ม ไม่มีกลิ่น มีค่า pH 6 ในน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C มีจุดเดือดที่ 100 °C จุดหลอมเหลวที่ 190 °C เมทิลีนบลูละลายในน้ำ เอทานอล และคลอโรฟอร์ม แต่ไม่ละลายในเอทิลอีเทอร์ ไซลีน และกรดโอเลอิก เมื่อละลายในน้ำและเอทานอลจะได้สารละลายสีน้ำเงิน โครงสร้างของเมทิลีนบลูแสดงดังรูปที่ 8



ภาพที่ 8 โครงสร้างของเมทิลีนบลู [14]

2.5 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีสูตรทางเคมี คือ H_2O_2 เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยออกซิเจนสองตัวเชื่อมกันด้วยพันธะเดี่ยว มีสภาพเป็นของเหลวใส มีความหนืดมากกว่าน้ำเล็กน้อย โดยปกติสามารถสลายตัวเป็นออกซิเจนและน้ำได้ แสงและความร้อนจะช่วยเร่งให้เกิดการสลายตัวได้เร็วขึ้น การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นไปดังสมการที่ 2.15 [15]



นอกจากนี้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณน้อยสามารถประพัตตัวเป็นสารออกซิไดซ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นิยมใช้ในการฟอกขาวสิ่งทอ ฟอกสีกระดาษและแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อม โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เนื่องจากการเติมหรือการสังเคราะห์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการจะเป็นการเพิ่มปริมาณของอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งเป็นอนุมูลที่ทำหน้าที่สลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย [16]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

Ansari, M et al. (2017) ได้ศึกษาการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยเติมสารลดแรงตึงผิวที่ไม่เป็นพิษ

อย่างกรดโอเลอิก ทำให้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ได้มีขนาดสม่ำเสมอประมาณ 7 นาโนเมตรและกระจายตัวได้อย่างดีเยี่ยม แถบช่องว่างพลังงานประมาณ 1.7 อิเล็กตรอนโวลต์ นำอนุภาคที่ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเพื่อย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยเก็บสารละลายไว้ในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้สีย้อมถูกดูดซับบนตัวเร่ง เมื่อครบเวลาเริ่มฉายแสงในช่วงแสงที่มองเห็นเป็นเวลา 120 นาที สามารถย่อยสลายสารเมทิลีนบลูได้ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำความเข้มข้นที่เวลาต่างๆของเมทิลีนบลูมาคำนวณเป็นค่าคงที่ปฏิกิริยา พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีค่าสูงกว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาของตัวเร่งชนิดอื่นเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้[4]

Apostolopoulou et al. (2018) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสสูงภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็น ฟิล์มบางคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เตรียมได้จากวิธีการ successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) และวิธี chemical bath deposition (CBD) ฟิล์มที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 35 นาโนเมตร พื้นที่ผิว 53 ตารางเมตรต่อกรัม ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ทดสอบผ่านกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยฉายแสงในช่วงที่มองเห็นเป็นเวลา 280 นาทีเพื่อย่อยสลายสีแอสิดออเรนจ์และ 180 นาทีสำหรับสีเบสิคบลู ทำการทดลองโดยเก็บสารในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้เกิดสมดุลการดูดซับ จากนั้นทำการฉายแสง ผลที่ได้คือประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีแอสิดออเรนจ์และเบสิคบลูของฟิล์มบางมีค่า 70 และ 97.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ซ้ำพบว่าเสถียรภาพสูงเนื่องจากประสิทธิภาพลดลงเพียงเล็กน้อย [17]

Chandel et al. (2018) ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคริสตัลไลน์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลร่วมกับเทคนิคอัลตราโซนิกเป็นครั้งแรก โดยใช้ตัวทำละลายที่ต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ 2-เมทอกซีเอทานอล เอทานอลและเอทิลีนไกลคอล อนุภาคที่สังเคราะห์มีขนาดอยู่ในช่วง 3 ถึง 8 นาโนเมตร และมีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 1.49 ถึง 1.57 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ [18]

Rawat K. ,ShiShodia P.K. (2017) ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลต่อโครงสร้างและคุณสมบัติทางแสง โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดได้แก่ เมทานอลและเอทิลีนไกลคอล สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร อนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลมีความเป็นผลึก เสถียรทางความร้อนและแถบช่องว่างพลังงานมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายเมทานอล ซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้งานในด้านเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ [19]

Sawant J et al. (2021) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับแสงในช่วงที่มองเห็น สำหรับประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสและกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคมีคอล อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเคสเตอร์ไรท์ รูปทรงกลมและมีแถบช่องว่างพลังงาน 1.51 อิเล็กตรอนโวลต์ ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในการสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) ผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง CZTS สามารถสลายสีย้อม RhB ได้ 55 เปอร์เซ็นต์ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็น และโฟโตอิเล็กโตรดฟิล์มบาง CZTS มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า 2.98 เปอร์เซ็นต์ [20]

2.6.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

Covei, Maria et al. (2019) ได้ศึกษาผลของความหนาไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มบางคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยฉายแสงในช่วงยูวีและแสงที่มองเห็น เก็บสารละลายเมทิลีนบลูที่มีตัวเร่งไว้ในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมงหลังจากนั้นทำการฉายแสงเป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าเมื่อชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมสูงขึ้น [3]

Talinungsang et al. (2019) ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ของกระจกทำความสะอาดตัวเองภายใต้การฉายแสงในช่วงยูวี กระจกทำความสะอาดตัวเองสังเคราะห์จากการใช้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์-ทินออกไซด์เคลือบบนกระจกบอโรซิลิเกต เมื่อฉายแสงในช่วงยูวีเป็นเวลา 60 นาที พบว่ากระจกทำความสะอาด

ตัวเองสามารถย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ 95 เปอร์เซ็นต์และสลายสีเมทิลออเรนจ์ได้ 51 เปอร์เซ็นต์ และประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมยังคงสูงหลังนำไปใช้ซ้ำเป็นจำนวน 5 ครั้ง [21]

Bogatu, Cristina et al. (2019) ได้ศึกษาความเสถียรและประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอิมิดาโครพริด (imidacloprid) และพีนอลภายใต้การฉายแสงอาทิตย์เป็นเวลา 72 ชั่วโมงของฟิล์มบางที่ชั้นแรกเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และชั้นที่สองเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้ได้ทำการฉายแสงในช่วงยูวีและแสงที่มองเห็นได้เพื่อจำลองเป็นแสงอาทิตย์ พบว่าเมื่อฉายแสงครบ 72 ชั่วโมง สามารถสลายสารอิมิดาโครพริด (imidacloprid) และพีนอลได้ 57 และ 73 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อวัดค่าองค์ประกอบพื้นผิวของฟิล์มบางก่อนและหลังการทำกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสพบว่ามีการเกิดขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยา แสดงว่าสารมลพิษจะถูกออกซิไดซ์บางส่วน แร่ที่เกิดขึ้นเป็นปัจจัยสำคัญต่อการนำไปใช้เนื่องจากอาจเกิดเป็นสารพิษได้ จากผลที่ได้จึงมีประโยชน์ต่อการนำไปใช้บำบัดมลพิษทางน้ำในขนาดใหญ่เนื่องจากตัวเร่งมีประสิทธิภาพและความเสถียรสูง [22]

Pirgholi-Givi et al. (2020) ได้ศึกษาผลของความเข้มแสงและอัตราเร็วในการปั่นกววนต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีไมโครเวฟมีขนาดอนุภาคประมาณ 45 นาโนเมตร ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้แสงเป็นหลอดไฟฮาโลเจนหลอดยูวีและหลอดไฟ LED อัตราเร็วในการปั่นกววนเปรียบเทียบกับการใช้เครื่องปั่นแม่เหล็กและเครื่องสั่นด้วยพลังงานเสียง ผลที่ได้พบว่าเมื่อความเข้มแสงเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย อัตราเร็วในการปั่นกววนจะมีผลต่อประสิทธิภาพในกรณีที่มีความเข้มแสงต่ำเท่านั้น สรุปได้ว่าแสงมีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของไทเทเนียมไดออกไซด์มากกว่าอัตราเร็วในการปั่นกววน [23]

Wang, Guanghui et al. (2021) ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสาร bisphenol ชนิด A โดยใช้สาร titanium dioxide@aspartic acid- β -cyclodextrin@reduced graphene oxide (TiO₂@ACD@RGO) ซึ่งเป็นสารคอมโพสิต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้ได้ใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดไฟเมทัลฮาไลด์ โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเริ่มจากนำ

สารละลายไปเก็บในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดสมดุกลการดูดซับ จากนั้นทำการฉายแสงเป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกปรับปรุงให้เป็นวัสดุคอมโพสิตมีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย bis-phenol ชนิด A ได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าคงที่ปฏิกิริยาของวัสดุคอมโพสิตสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ 1.87 เท่า งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ bis-phenol ชนิด A ต่อกระบวนการโฟโตคะตะติก พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ bis-phenol ชนิด A เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง [24]

2.6.3 การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

Zhang, H et al. (2020) ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารซัลฟาไดอะซีน (Sulfadiazine ; SDZ) ของอนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำปราศจากไอออน (deionized ion, DI) และเอทิลีนไกลคอลด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส อนุภาคที่ใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำสามารถย่อยสลาย SDZ ได้มีประสิทธิภาพและมีความเสถียรมากกว่าอนุภาคที่ใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลีนไกลคอล ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปนั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสาร SDZ จาก 39.2% เป็น 83.5% [25]

Chu W. และ Wong C.(2003) ได้ศึกษาการสลายสารกำจัดวัชพืชอะลาคลอร์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ภายใต้การฉายแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 300 และ 350 นาโนเมตร โดยทำการศึกษาดูการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาแสงเพียงอย่างเดียวและการใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง ผลการศึกษาพบว่าที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่ำร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น 3.3 เท่า เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มปริมาณอนุมูลอิสระและลดการรีคอมบิเนชัน แต่เมื่อใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงกลับทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงไม่ได้เพิ่มประสิทธิภาพในการสลายสารกำจัดวัชพืช ซึ่งเป็นผลมาจาก pH เริ่มต้น

2.7 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะเห็นได้ว่าการนำสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไปใช้ได้หลายด้าน ทั้งการทำให้เป็นชั้นดูดซับในเซลล์แสงอาทิตย์และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสงในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส การนำคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสงนั้นมีหลายรูปแบบด้วยกัน เช่น แบบฟิล์มบาง แบบอนุภาคนาโน รวมถึงการนำคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไปผสมหรือเคลือบทับสารอื่นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ การสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แต่ละวิธีจะส่งผลต่อขนาดของอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสสามารถใช้เพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ได้หลายชนิด จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะเห็นได้ว่าการใช้สีย้อมหลากหลายชนิดและยังมีสารอินทรีย์อื่นๆที่ทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำ วิธีการทดลองกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของแต่ละงานวิจัยจะมีความคล้ายคลึงกัน คือ จะต้องเก็บสารในที่มีดเพิ่มให้สารเกิดสมดุลการดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการฉายแสงในช่วงต่างๆเพื่อกระตุ้นให้เกิดการสลายสารอินทรีย์ แสงที่ใช้สามารถใช้ได้หลายช่วง เช่น แสงที่มองเห็น ยูวี หรือใช้ทั้งสองช่วง การเลือกใช้ช่วงแสงขึ้นอยู่กับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบโดยการนำตัวเร่งมาใช้ซ้ำ ถ้าประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์มีค่าเท่าเดิมหรือลดลงเพียงเล็กน้อยแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเสถียร บางงานวิจัยมีการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยการเติมสารระหว่างการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีและมีขนาดเท่ากัน หรือการเติมสารอื่นร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอนุมูลไฮดรอกซิลที่มีคุณสมบัติในการสลายสารอินทรีย์

บทที่ 3

การทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงการทำการทดลอง ซึ่งประกอบไปด้วย การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล การทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสและเครื่องมือวิเคราะห์ผล

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ หรือ CZTS)

อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มาจากงานวิจัย “การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ที่มีเสถียรภาพสูง” ของ นางสาวอุรุษยา ศิลป์เจริญ (2019)

3.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซลเจล

3.1.1.1 สารเคมีที่ใช้

1. คอปเปอร์อะซิเตท ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
2. ซิงค์อะซิเตท ($\text{C}_4\text{H}_6\text{ZnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) CARLO ERBA Reagent
3. ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) CARLO ERBA, ACS Reagent
4. ไทโอยูเรีย ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) A.R. GRADE, 99.0%
5. เอทิลีนไกลคอล (CH_2OH)₂
5. เอทานอลามีน ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) CARLO ERBA, 98%, ACS Reagent
6. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
7. เอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) GR GRADE, 99.9%

3.1.1.2 วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel)

1. เตรียมสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์โซลเจล โดยเตรียมคอปเปอร์อะซิเตท 2.395 กรัม (0.6 โมลาร์) ซิงค์อะซิเตท 1.317 กรัม (0.3 โมลาร์) ทินคลอไรด์ 1.353 กรัม (0.3 โมลาร์) และ ไทโอยูเรีย 1.8269 กรัม (1.2 โมลาร์) ตามลำดับ ในเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร
2. ปั่นกวนสารข้างต้นทั้งหมดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. เติมเอทานอลามีน 0.25 มิลลิลิตรลงในสารตั้งต้นที่ผสมกันเรียบร้อยแล้ว

4. ปั่นกวนสารให้เข้ากันเป็นเวลาอีก 2 ชั่วโมง
5. นำสารที่ผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้วเทลงในถ้วยกระเบื้อง ให้ความร้อนกับสารที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้ผลึกนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีสีดำ
6. นำผลึกนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไปปั่นกวนและล้างด้วยเอทิลแอลกอฮอล์และน้ำปราศจากไอออน ตามลำดับ โดยใช้อัตราการหมุน 6000 รอบต่อนาที ครั้งละ 5 นาที
7. อบอนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้เป็นอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สมบูรณ์

3.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

3.1.2.1 สารเคมีที่ใช้

1. คอปเปอร์คลอไรด์ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) CARLO ERBA Reagent S.A.S
2. ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) CARLO ERBA Reagent
3. ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) CARLO ERBA, ACS Reagent
4. โซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) CARLO ERBA, ACS Reagent
5. เอทิลีนไดอะมีน ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) CARLO ERBA, 98%, ACS Reagent
6. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
7. เอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) GR GRADE, 99.9%

3.1.2.2 วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

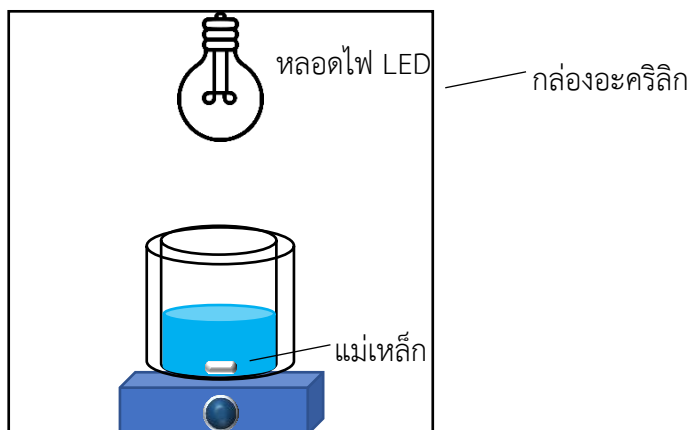
1. เตรียมสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ โดยเตรียมจากคอปเปอร์คลอไรด์ ซิงค์คลอไรด์ ทินคลอไรด์ และโซเดียมซัลไฟด์ 0.03, 0.015, 0.015 และ 0.06 โมลาร์ ตามลำดับ ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 24 มิลลิลิตร
2. เติมเอทิลีนไดอะมีนปริมาณ 6 มิลลิลิตรลงในสารตั้งต้นที่ทำการผสมกันเรียบร้อยแล้ว

3. กวนสารข้างต้นทั้งหมดให้เข้ากันเป็นเวลา 20 นาที จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล
4. นำสารที่ผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้วเทลงในถ้วยเทฟลอน จากนั้นบรรจุในออตเคลฟแบบสแตนเลส
5. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนครบตามกำหนดเวลาแล้วรอให้อุณหภูมิลดลงที่อุณหภูมิห้อง
6. นำผลิตภัณฑ์ของคอปเปอร์ซิงค์ทิงซ์ไฟต์ที่ได้ไปปั่นกวนและล้าง เพื่อกำจัดสารที่ไม่ต้องการออกด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทิลแอลกอฮอล์ ตามลำดับโดยใช้อัตราหมุน 6000 รอบต่อนาที ครั้งละ 5 นาที
7. อบผลิตภัณฑ์ของคอปเปอร์ซิงค์ทิงซ์ไฟต์เพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทิงซ์ไฟต์ที่พร้อมนำไปใช้งาน

3.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

ในการทดลองปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ใช้แหล่งกำเนิดแสงในช่วงที่มองเห็นเป็นหลอดไฟชนิด LED 50 วัตต์ จำนวน 1 หลอด

การทดลองนี้เริ่มจากเติมสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิกรัม และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 5.1 ไมโครลิตร ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุอนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทิงซ์ไฟต์ 30 มิลลิกรัม นำสารละลายไปสั่นภายในความมืดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวอย่างสมบูรณ์ จากนั้นปั่นกวนสารละลายในความมืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดสมดุลของการดูดซับระหว่างสีย้อมเมทิลีนบลูและอนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทิงซ์ไฟต์ เมื่อครบเวลาตามที่กำหนดเริ่มทำการฉายแสงในช่วงที่มองเห็น ตั้งหลอดไฟบริเวณด้านบนเหนือบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลายโดยให้มีระยะห่าง 15 เซนติเมตร ตั้งภาพที่ 9 ทำการฉายแสงเป็นเวลา 15 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างสารละลายทุก ๆ 3 ชั่วโมง ปริมาตรครั้งละ 2 มิลลิลิตร นำไปเหวี่ยงในเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและของเหลว นำของเหลวไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ UV-Visible Spectrophotometer นำข้อมูลค่าการดูดซับแสงที่ได้จากการวิเคราะห์ไปคำนวณหาค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้อุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทิงซ์ไฟต์ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 9 การทดลองปฏิกิริยาโตคะตะไลติก

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

การวิเคราะห์ประกอบด้วย การวัดค่าพื้นที่ผิวของอนุภาค องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำไปใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส และการวิเคราะห์ความเข้มข้นของเหลวที่ได้จากการฉายแสงในช่วงที่มองเห็นที่เวลาต่าง ๆ

3.3.1 X-ray Diffraction (XRD)

เครื่อง X-ray Diffraction (XRD) ใช้เพื่อวิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบของอนุภาค CZTS รวมถึงโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในอนุภาค CZTS โดยอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบยังตัวอย่าง วัดค่าการเลี้ยวเบนและการสะท้อนของรังสีที่ออกมา โครงสร้างของสารจะมึองศาในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่แตกต่างกันออกไป

3.3.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ เพื่อศึกษาสัญญาณและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของอนุภาค CZTS

3.3.3 Surface area and porosity analyzer (BET)

เป็นเครื่องมือวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของอนุภาค CZTS โดยใช้เทคนิคการแทนที่พื้นผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน

3.3.4 UV-Visible Spectrophotometer

เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu UV-2600) ใช้เพื่อวิเคราะห์ค่าการดูดซับแสงของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้ความยาวคลื่น 400 ถึง 900 นาโนเมตร

3.3.5 Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หารสารประกอบอินทรีย์ สามารถวิเคราะห์หาได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ใช้เพื่อวิเคราะห์หาสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นระหว่างการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู



บทที่ 4

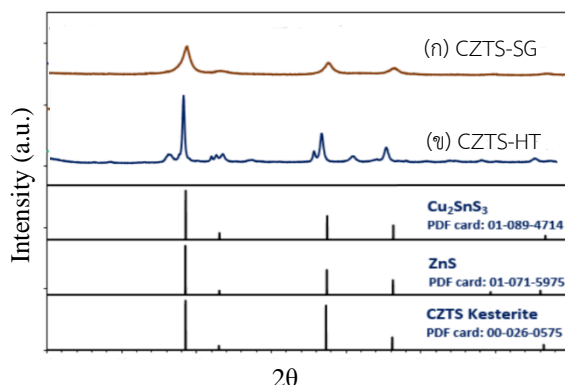
ผลการดำเนินงานและการอภิปราย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ด้วยวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ผ่านมาแล้วเป็นเวลาสองปี เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงต่อประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส รวมถึงการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส และกลไกในการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู

4.1 โครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน CZTS

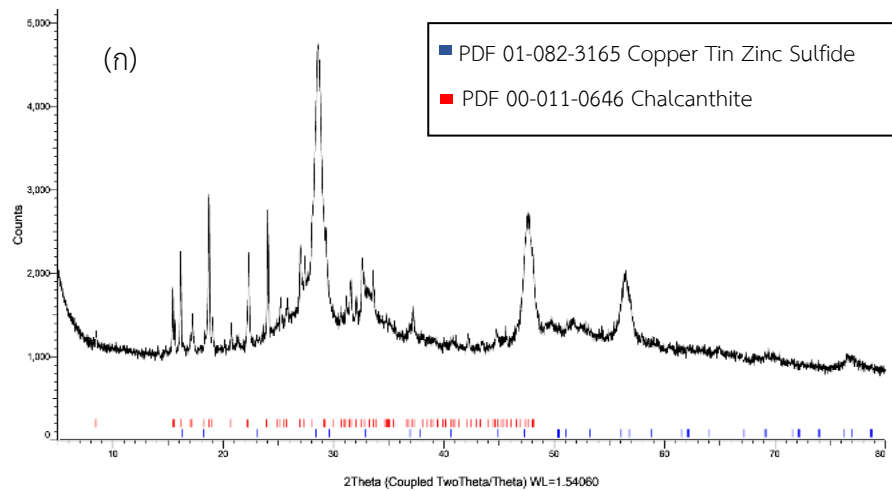
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน CZTS

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของอนุภาคที่มุมต่าง ๆ กัน (XRD) ผลการวิเคราะห์หลังจากการสังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ด้วยวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากงานวิจัย “การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ที่มีเสถียรภาพสูง” ของนางสาวอรรุสยา ศิลป์เจริญ พบว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล จะมีพีคที่โดดเด่นปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ คือ 28.531 32.990 47.332 56.178 และ 76.445 แสดงถึงระนาบของผลึก (112) (200) (220) (312) และ (332) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลอ้างอิงมาตรฐานของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเตอร์ไรท์ (JCPDS card: 00-026-0575) ความเข้มรังสีและความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคบ่งบอกถึงความเป็นผลึกของอนุภาคนาโน CZTS ดังภาพที่ 10 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลมีความเป็นผลึกน้อยกว่าอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อนุภาคนาโน CZTS ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลยังปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ สอดคล้องกับซิงค์ซัลไฟด์และคอปเปอร์ทินซัลไฟด์อีกด้วย ทำให้ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่ามีสารประกอบชนิดใดเกิดขึ้นอย่างโดดเด่นที่สุด เมื่อคำนวณหาค่าขนาดผลึกโดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าขนาดของผลึกที่สังเคราะห์จากวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีค่า 5 และ 23 นาโนเมตร ตามลำดับ [26]

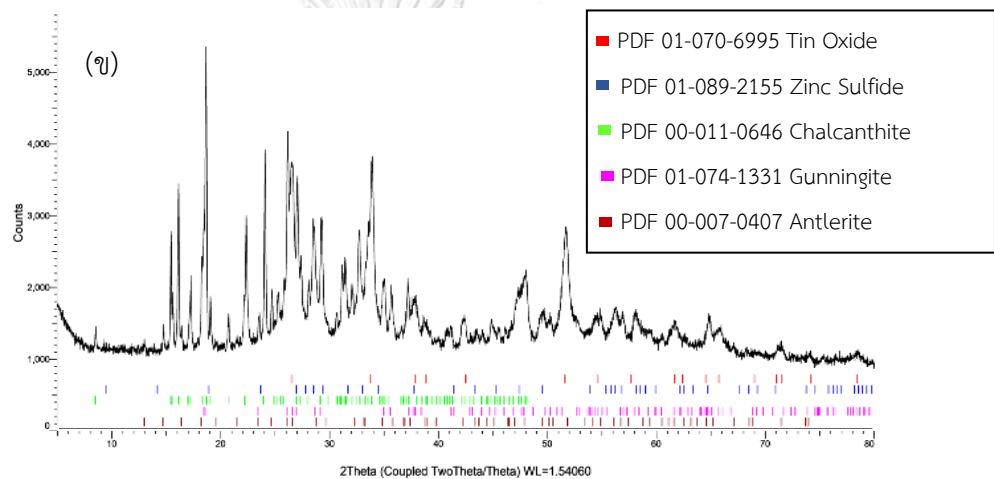


ภาพที่ 10 กราฟ XRD ในเฟสเคสเตอร์ไรท์ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (ก) โซล-เจล (ข) ไฮโดรเทอร์มอล ในปี 2019 [26]

ในงานวิจัยนี้ได้นำอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของอนุภาคที่มุมต่างๆกัน (XRD) อีกครั้งเมื่อเวลาผ่านไปสองปี เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ 11(ก) พบว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลเมื่อเวลาผ่านไปสองปี พิกัดที่โดดเด่นยังคงปรากฏในตำแหน่ง 2θ คือ 28.5 32.9 47.5 และ 56.2 สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน CZTS ในเฟสเคสเตอร์ไรท์ คอปเปอร์ทินซัลไฟด์และซิงค์ซัลไฟด์ ซึ่งไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าเกิดสารใดโดดเด่น มีขนาดผลึกเฉลี่ย 5 นาโนเมตร พิกัดที่ปรากฏและขนาดผลึกที่มีความใกล้เคียงกับค่าเดิมแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลนั้นมีความเสถียร นอกจากนี้ยังปรากฏพิกัดของสารอื่น คือ Chalcantite ที่เกิดจากการที่คอปเปอร์ซัลไฟด์ถูกออกซิไดซ์ ในขณะที่เดียวกันผลการวิเคราะห์ XRD ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลดังภาพที่ 11(ข) นั้น จะเห็นได้ว่ามีพิกัดของเฟสชนิดอื่นปรากฏขึ้น เช่น Chalcantite, Gunnignite และ Antierite ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ทองแดงเกิดการออกซิไดซ์กับอากาศ อันเนื่องมาจากการจัดเก็บที่ไม่เหมาะสม และเมื่อคำนวณหาขนาดของผลึก พบว่าขนาดของผลึกที่ได้มีค่าเฉลี่ย 23 นาโนเมตร จากผลที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าวิธีการในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก ความเป็นผลึก และขนาดผลึกของอนุภาคนาโน CZTS ความเป็นผลึกนั้นส่งผลต่อคุณสมบัติของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส การเพิ่มขนาดผลึกมีอิทธิพลอย่างมากต่อการเพิ่มอัตราการย่อยสลายด้วยแสงของวัสดุอินทรีย์ [27]



ภาพที่ 11 กราฟ XRD ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (ก) โซล-เจล (ข) ไฮโดรเทอร์มอล

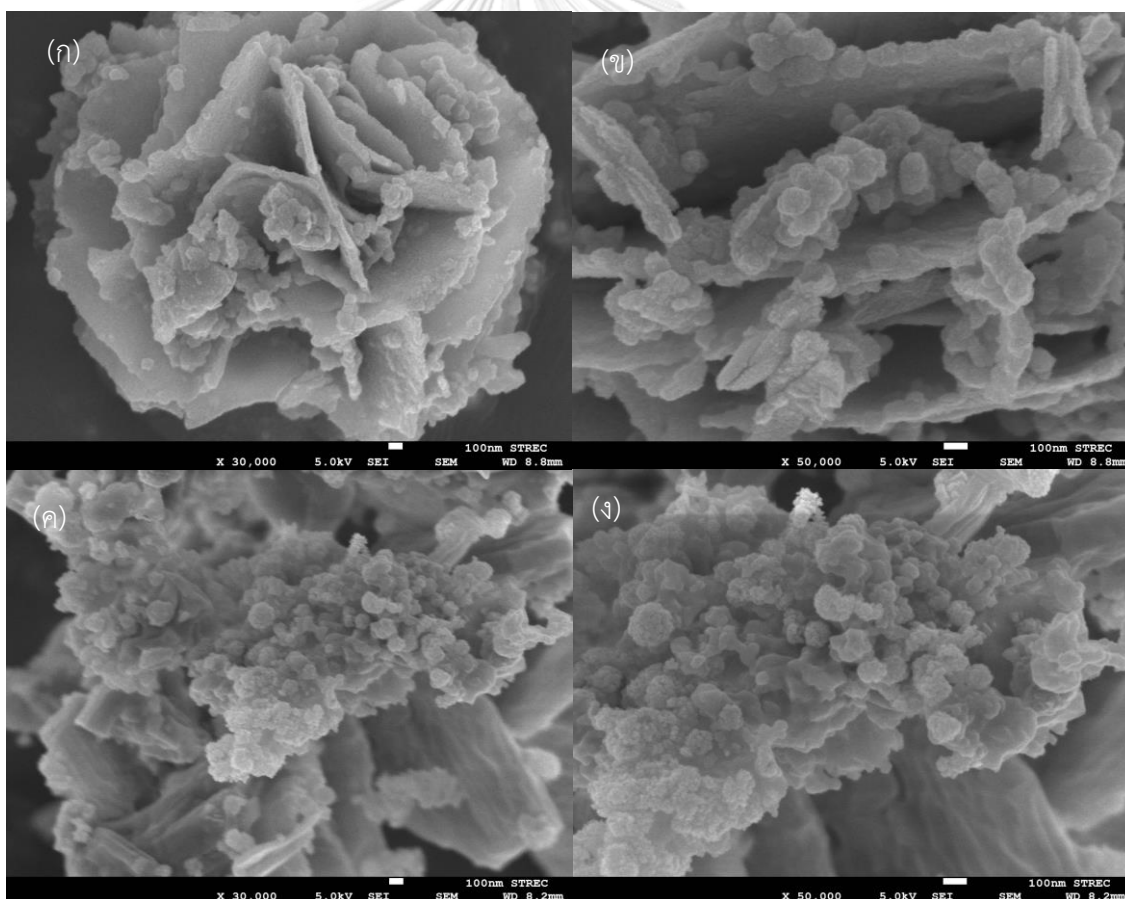


ปัจจุบันหลังผ่านการเก็บเป็นเวลาสองปี

4.1.2 สัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน CZTS

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน CZTS โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) พบว่าสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลมีลักษณะคล้ายดอกไม้ [28] ดังภาพที่ 12(ก) การเกิดโครงสร้างในรูปแบบคล้ายดอกไม้เกิดจากการที่อนุภาคนาโน CZTS รวมตัวกันจนมีลักษณะเป็นนาโนซีทและนาโนซีทนั้นเกิดการไขว้ซ้อนทับกันจนมีลักษณะคล้ายดอกไม้ [29] จากภาพที่ 12(ข) เมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 50,000 เท่า จะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่ไม่ได้รวมตัวกันกระจายตัวอยู่บนนาโนซีทมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โครงสร้างที่เป็นรูปร่างคล้ายดอกไม้จะมีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาคด้วยเครื่องมือวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของอนุภาค CZTS โดยใช้เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (BET) วัดขนาดพื้นที่ผิวได้ 17.58 ตารางเมตรต่อกรัม สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลดังภาพที่ 12(ค และ ง) นั้นมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มี

ขนาดไม่สม่ำเสมอเกาะกลุ่มกัน การที่อนุภาคเกาะกลุ่มกันนั้นส่งผลให้พื้นที่ผิวของอนุภาคนั้นมีค่าลดลง สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ซึ่งวัดค่าพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้ 14.20 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเปรียบเทียบค่าพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีกับงานวิจัยอื่น พบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า (Zhang et al., 2020) สังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิว 172.5 ตารางเมตรต่อกรัม โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลีนไกลคอล และอนุภาคมีพื้นที่ผิว 104.4 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย[25] (Hunge et al., 2019) สังเคราะห์อนุภาค CZTS ด้วยวิธีโซโนเคมีคอล ได้อนุภาคนาโนที่มีพื้นที่ผิว 69.22 ตารางเมตรต่อกรัม [30] จากการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นทำให้เห็นว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีในงานวิจัยนี้นั้น มีค่าพื้นที่ผิวแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



ภาพที่ 12 ภาพ SEM ของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีต่างกัน (ก และ ข) วิธีโซล-เจล (ค และ ง) วิธีไฮโดรเทอร์มอล

จากการวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน CZTS สามารถสรุปได้ว่าวิธีการสังเคราะห์จะส่งผลต่อโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก สัณฐานวิทยา และพื้นที่ผิวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่าต่างกัน อนุภาคนาโน CZTS ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีความเป็นผลึกเดี่ยวในเฟสแคสเทอไรท์ที่มีขนาดผลึก 23 นาโนเมตร มีการจัดเรียงตัวแบบเกาะกลุ่มกัน มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 1.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่อนุภาคนาโน CZTS ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล มีคุณภาพผลึกด้อยกว่า มีขนาดผลึก 5 นาโนเมตร อีกทั้งพบการปะปนของสารประกอบอื่นๆ หรือ เฟสทุติยภูมิ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติเชิงแสงของอนุภาคนาโน CZTS

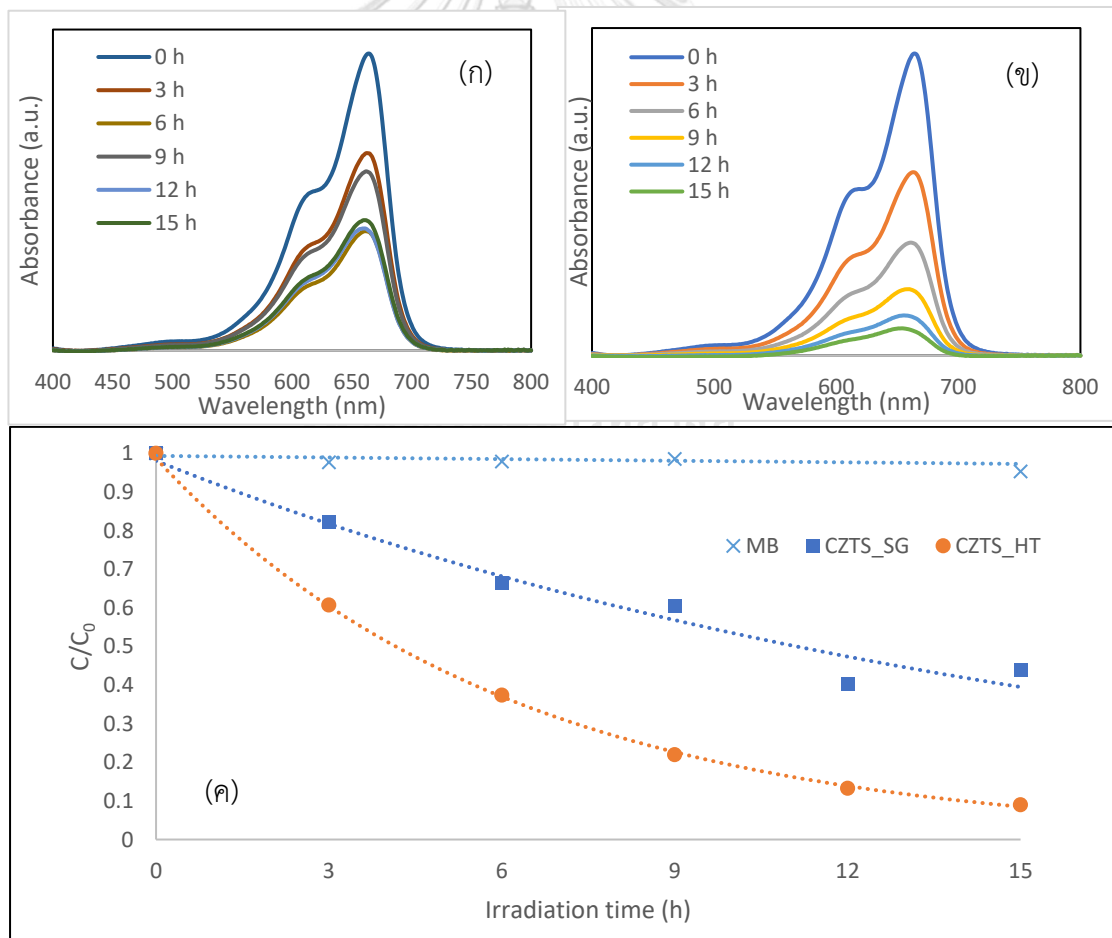
4.2 กิจกรรมการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสง (Photocatalytic activity)

กิจกรรมการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงโดยศึกษาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue: MB) ภายใต้แสงในช่วงที่มองเห็น เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสง CZTS จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 13(ก) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล 30 มิลลิกรัม ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าความยาวคลื่นอยู่ที่ 664 นาโนเมตร โดยเมื่อทำการฉายแสงในช่วงที่มองเห็นได้ผ่านไปเป็นเวลา 15 ชั่วโมง ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าลดลงอย่างอย่างรวดเร็วในช่วง 3 ชั่วโมงแรก และหลังจากนั้นค่อยๆลดลงอย่างช้าในชั่วโมงที่ 9 ถึง 15 ภาพที่ 13(ข) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล 30 มิลลิกรัม ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่มองเห็นได้ จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูนั้นมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องตลอดทั้ง 15 ชั่วโมง ซึ่งการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงนี้เกิดจากการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูมาคำนวณเป็นความเข้มข้นแล้วทำการวาดกราฟระหว่างความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ต่อความเข้มข้นเริ่มต้นเทียบกับเวลาดังภาพที่ 13(ค) จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยฉายแสงในช่วงที่มองเห็นเพียงอย่างเดียวนั้น เมื่อเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูยังคงคงที่ แสดงให้เห็นว่าการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงนั้นจะไม่เกิดขึ้นเมื่อไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง เนื่องจากสีย้อมเมทิลีนบลูมีความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ทำให้ไม่สลายตัวได้ในธรรมชาติ จึงถูกเลือกมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ อีกทั้งสารละลายเมทิลีนบลูยังมีสีฟ้าทำให้สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย เมื่อพิจารณาการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล (CZTS_SG) จะเห็นได้ว่า เมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าลดลง จนกระทั่งครบ 15 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงมีค่า 51.13 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (CZTS_HT) นั้น เมื่อเวลาผ่านไปค่าความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าลดลงเช่นเดียวกัน จนเมื่อเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงมีค่าสูงถึง 94.62 เปอร์เซ็นต์ โดยประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงคำนวณ (Efficiency) ดังสมการที่ 4.1

$$\text{efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

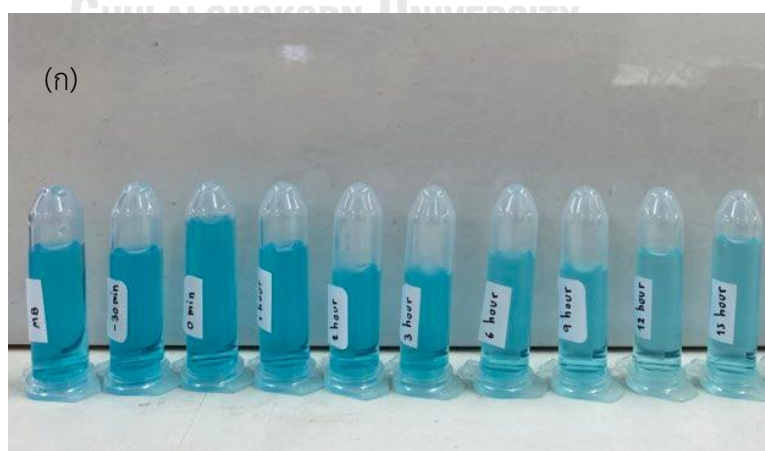
เมื่อ C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่นาที่ที่ศูนย์ C คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาใดๆ



ภาพที่ 13 (ก) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล (ข) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธี

ไฮโดรเทอร์มอล และ (ค) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อเวลาของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธี

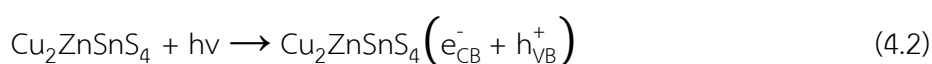
นอกจากค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูและความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปตามเวลาแล้วนั้น การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูยังสามารถสังเกตการเกิดปฏิกิริยาผ่านการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ดังภาพที่ 14(ก และ ข) ณ ความเข้มข้นที่เวลาเริ่มต้นสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูจะมีสีฟ้าสด เมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยาสีของสารละลายเมทิลีนบลูจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโดยสีฟ้าสดนั้นจะค่อยๆอ่อนลงจนกระทั่งกลายเป็นสารละลายสีฟ้าอ่อนเมื่อเวลาผ่านไป ภาพที่ 14(ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปนั้นสีฟ้าของสารละลายอ่อนลงจนกระทั่งเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง สารละลายเมทิลีนบลูที่ผ่านปฏิกิริยาการเร่งสลายด้วยแสงในช่วงที่มองเห็นมีสีฟ้าอ่อน เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายเมทิลีนบลูที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเป็นอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลดังภาพที่ 14(ข) จะเห็นได้ว่าสีของสารละลายเมทิลีนบลูนั้นมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด จากสารละลายที่มีสีฟ้าสดค่อย ๆ จางลงจนกระทั่งกลายเป็นสารละลายสีฟ้าอ่อนค่อนข้างใสในชั่วโมงที่ 15 แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงในช่วงที่มองเห็นมีค่ามากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งผลการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพนี้สอดคล้องกับผลค่าดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ UV-Visible Spectrophotometer ที่กล่าวไปข้างต้น

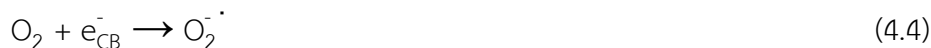




ภาพที่ 14 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อผ่านกระบวนการการเร่งสลายด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (ก) วิธีโซล-เจล (ข) วิธีไฮโดรเทอร์มอล

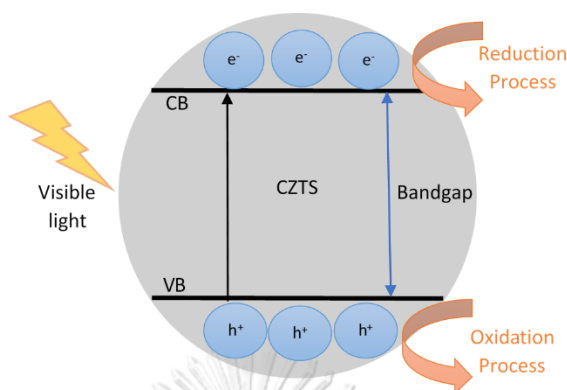
กลไกของกระบวนการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงในช่วงที่มองเห็นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เหมือนกันดังแสดงในภาพที่ 15 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแสงได้รับพลังงานจากแสงในช่วงที่มองเห็นได้มากกระตุ้นโดยพลังงานแสงนั้นจะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานอิเล็กทรอนิกส์จากแถบวาเลนซ์ ($E_{VB} = 0.69 \text{ eV}$) จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าหรือแถบคอนดักชัน ($E_{CB} = -0.71 \text{ eV}$) [31] ทำให้เกิดช่องว่างหรือโฮลที่แถบวาเลนซ์ดังสมการที่ 4.2 โฮลในแถบเวเลนซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับประจุไฮดรอกซิลกลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนซ์ที่รุนแรงในกระบวนการเร่งสลายด้วยแสงดังสมการที่ 4.3 ในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนจากแถบนำไฟฟ้าเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง กลายเป็นอนุมูลประจุซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide radicals, O_2^-) เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ($E_0 = -0.33 \text{ eV}$) [32] นั้นมีค่าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าของแถบวาเลนซ์ดังแสดงในสมการที่ 4.4 อนุมูลประจุซูเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังสมการ 4.5 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลได้ดังสมการที่ 4.6 อนุมูลไฮดรอกซิลที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงนี้จะทำหน้าที่ย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยการสลายโครงสร้างโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลู ซึ่งสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารที่ไม่อันตราย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ ซัลเฟต ไนเตรต และประจุแอมโมเนียมตามสมการที่ 4.7 [33]





จากกลไกปฏิกิริยาการเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงในช่วงที่มองเห็นที่ได้กล่าวมานั้น จะเห็นได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากสองวิธีนั้นมีกลไกเหมือนกัน และในการเกิดปฏิกิริยาโมเลกุลออกซิเจนเป็นตัวที่มีประสิทธิภาพสูงในการตรึงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง ป้องกันการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ถ้าหากว่าไม่มีการเติมออกซิเจนในปฏิกิริยานี้ ปฏิกิริยายังคงสามารถเกิดขึ้นได้อยู่ เพียงแต่อาจเกิดขึ้นได้ช้ามากเนื่องจากแถบช่องว่างพลังงานของ CZTS แคบซึ่งส่งผลต่อศักยภาพในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ของอนุภาคนาโน CZTS ในการทำปฏิกิริยาดำ ปัจจัยที่ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าต่างกันนั้น ได้แก่ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้น เมื่อพิจารณาจากผล XRD พบว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีคุณภาพผลึกมากกว่า คือมีความเป็นผลึกมากกว่าและมีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ความเป็นผลึกมีความสำคัญต่อสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน สารที่มีความเป็นผลึกสูงอิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายอิสระ นอกจากนี้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ในระยะทางที่มากกว่าในผลึกที่มีขนาดใหญ่มากกว่า เกิดการแยกของอิเล็กตรอนและโฮลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสงมากขึ้น ทำให้การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลในผลึกขนาดใหญ่เกิดขึ้นได้น้อยกว่าผลึกขนาดเล็ก [34] ด้วยเหตุนี้จึงช่วยเพิ่มกิจกรรมการเร่งสลายด้วยแสง ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าสูงเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ผล SEM และ BET บ่งบอกถึงสัญญาณวิทยาและพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ได้ พื้นที่ผิวที่มีขนาดใหญ่จะช่วยเพิ่มแอคทิฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วยในการแยกอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง [35] ถึงแม้ว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีขนาดพื้นที่ผิวน้อยกว่าอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล แต่ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมกลับมีค่ามากกว่า แสดงว่าความเป็นผลึกมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพ

ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงในช่วงที่มองเห็นมากกว่าสัณฐานวิทยาและพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน CZTS

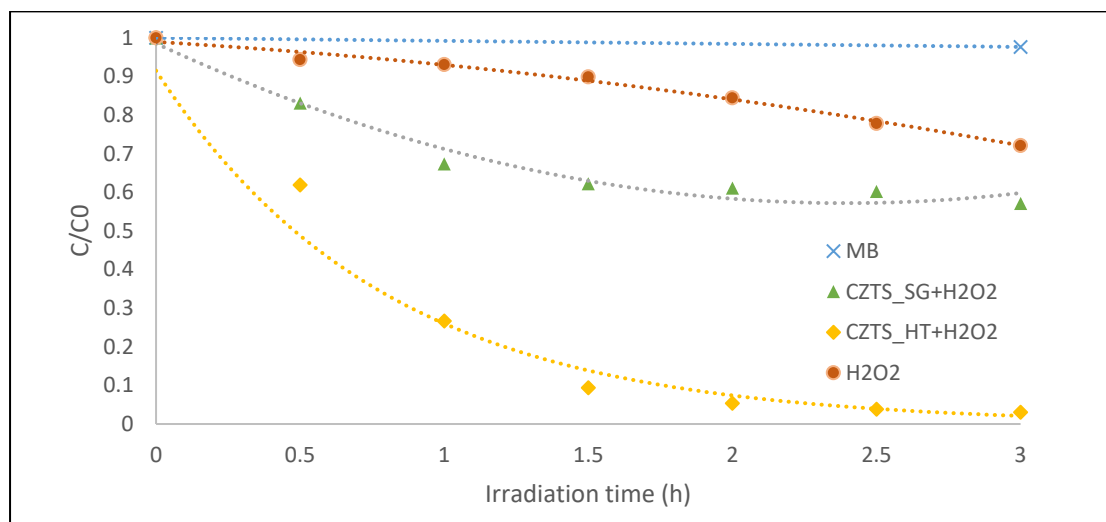


ภาพที่ 15 แผนผังแสดงกลไกการเร่งสลายด้วยแสงของอนุภาคนาโน CZTS

4.3 การปรับปรุงกิจกรรมการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสง

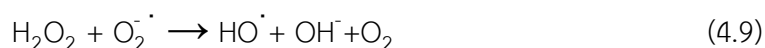
การศึกษาในขั้นตอนนี้ได้ไปจึงเป็นการปรับปรุงกิจกรรมการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS การดำเนินการนี้ใช้สีย้อมเมทิลีนบลูเป็นตัวแทนสารอินทรีย์และกำหนดปัจจัยในการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองแรก ผลการดำเนินการพบว่าเมื่อมีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงทำให้การเร่งสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ดังภาพที่ 16 แสดงกราฟระหว่างความเข้มข้นเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นต่อเวลา เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเพียงอย่างเดียว จะเห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไปเนื่องจากความเสถียรของโครงสร้าง ต่อมาเป็นการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไป และเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นเทียบต่อความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่าลดลงจาก 1 เป็น 0.72 เมื่อนำไปคำนวณเป็นประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงโดยใช้สมการ 4.1 จะมีประสิทธิภาพ 27.87 เปอร์เซ็นต์ การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อพิจารณาจากกราฟ จะเห็นได้ชัดว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงอย่างมากเมื่อเวลาผ่านไป จนกระทั่งเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมงประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงมีค่าสูงถึง 96.93 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ยุติการทดลองและรายงานผลที่เวลา 3 ชั่วโมง สุดท้ายคือการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไปเช่นกัน เพียงแต่ความเข้มข้นลดลง

น้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงมีค่า 42.87 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อดูจากแนวโน้มแล้ว ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงน้อยมากหรือค่อนข้างคงที่



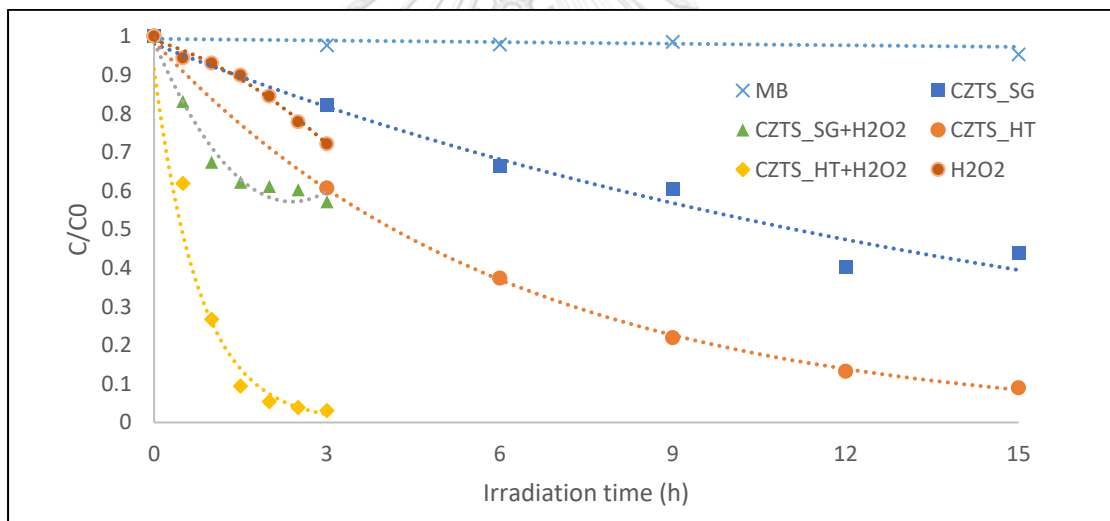
ภาพที่ 16 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อเวลาของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธีร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์

ถึงแม้การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงมีค่ามากขึ้น แต่กลไกการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงยังคงอธิบายได้ด้วยสมการที่ 4.2 ถึง 4.7 การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่มีบทบาทในการสลายโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลู ดังแสดงในสมการที่ 4.8 ถึง 4.10



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับแสง เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลดังสมการที่ 4.8 นอกจากนี้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังทำปฏิกิริยากับอนุมูลประจุลบเปอร์ออกไซด์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (สมการที่ 4.4) เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลดังสมการที่ 4.9 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังสามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเพื่อสร้างอนุมูลไฮดรอกซิลดังสมการ 4.10 ได้อีกด้วย [36] จากผลการดำเนินการจะเห็นว่า

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลได้เมื่อมีแสงกระตุ้น ซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวสามารถเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงได้ แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะช้ากว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวในการเร่งสลายสีย้อมจะเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเมื่อแสงที่ใช้เป็นแสงยูวี แต่จะเกิดปฏิกิริยาช้าในแสงช่วงที่มองเห็น [37] ดังนั้นการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า เนื่องจากมีจำนวนอนุมูลไฮดรอกซิลมากกว่า ทั้งที่มาจาก การแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และจากการทำปฏิกิริยาที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแสง ในขณะเดียวกันถึงแม้ว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสง แต่ประสิทธิภาพที่ได้ยังคงมีค่าต่างกันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์จากวิธีที่แตกต่างกัน ซึ่งบ่งบอกถึงว่าคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแสงยังคงมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสง



ภาพที่ 17 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อเวลาของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธีเพียงอย่างเดียว และร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์

เมื่อทำการวาดกราฟความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปต่อเวลาดังภาพที่ 17 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงมีค่าเพิ่มขึ้นและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง ซึ่งผลการดำเนินการยังคงสอดคล้องกับผลก่อนหน้าที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลเจล เมื่อมีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกันใช้

อนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสี้อมด้วยแสงมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 94.62 เปอร์เซ็นต์เป็น 96.93 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลงจาก 15 ชั่วโมงเหลือเพียง 3 ชั่วโมง และอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล มีประสิทธิภาพในการเร่งสลายสี้อมจาก 51.13 เปอร์เซ็นต์เป็น 42.87 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการสลายสี้อมเมทิลีนบลูของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล เริ่มมีความคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง 30 นาที เสมือนกับว่าปฏิกิริยาได้หยุดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่อนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลนั้น ไม่เกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สมบูรณ์ มีการเกิดสารในเฟสทุติยภูมิ อย่างเช่น คอปเปอร์ทินซัลไฟด์และซิงค์ซัลไฟด์ การเกิดสารในเฟสทุติยภูมิจะส่งผลต่อการถ่ายโอนประจุ ซิงค์ซัลไฟด์จะขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง ในขณะที่คอปเปอร์ทินซัลไฟด์จะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางของการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล จากเหตุผลดังกล่าวทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเกิดเฟสทุติยภูมิของอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซล-เจลนั้น ขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและเพิ่มการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล [38] ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสลายสี้อมเมทิลีนบลูต่ำ

4.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร่งสลายสี้อมด้วยแสง (Reaction rate constant)

ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสี้อมด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์จากวิธีโซล-เจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสี้อมเมทิลีนบลู ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเหมือนอันดับ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสง โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้ตามสมการต่อไปนี้

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \frac{k_{TC}C_t}{1+k_{TC}C_0} \quad (4.11)$$

โดย K คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด ($L \text{ mg}^{-1}$)

k_{TC} คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

C_0 คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายผ่านการดูดซับ (mol L^{-1})

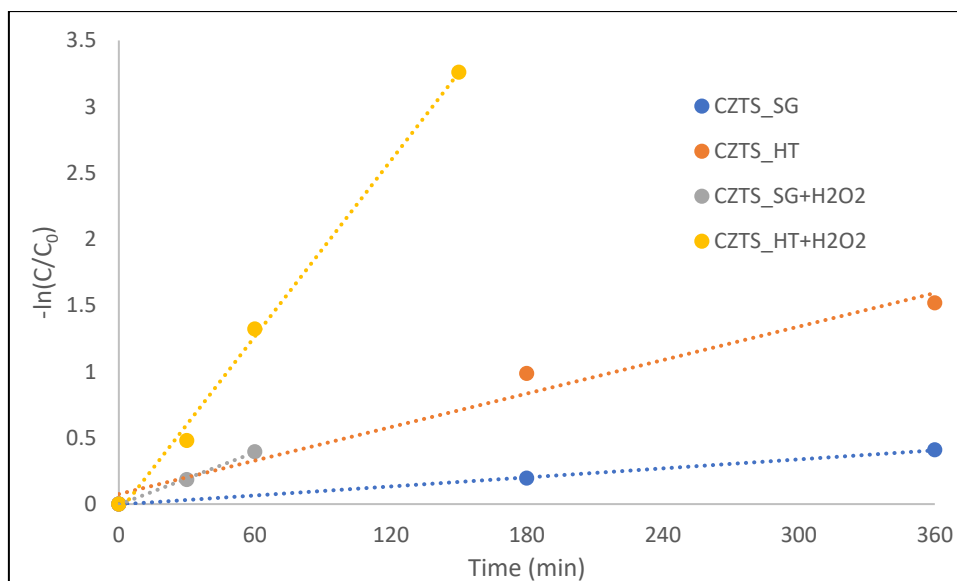
C_t คือ ค่าความเข้มข้นที่เวลาใดๆของสารละลายภายใต้การฉายแสง (mol L^{-1})

ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ใช้มีค่าน้อยมาก ($< 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) จากสมการที่ 4.11 จะสามารถลดรูปเหลืออยู่ในรูปแบบดังสมการที่ 4.12

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = k_{app} t \quad (4.12)$$

โดย k_{app} คือ ค่าคงที่ปรากฏของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (apparent rate constant) (min^{-1})

จากสมการที่ 4.12 ค่าคงที่ปรากฏของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่าคงที่อัตราามีค่ามากขึ้น ความเข้มแสง เมื่อความเข้มแสงมากขึ้น โมเลกุลของสารตั้งต้นจะได้รับพลังงานที่ต้องการและเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นความเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พื้นที่ผิวหรือขนาดของอนุภาค ภาพที่ 18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right)$ กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟ อัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีค่า 0.0042 min^{-1} ซึ่งมีค่ามากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่มีค่า 0.011 min^{-1} และเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่า 0.0221 min^{-1} ซึ่งมีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงมีค่ามากที่สุดเช่นกัน ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล มีค่า 0.0066 min^{-1} จากผลทั้งหมดที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นสอดคล้องกับประสิทธิภาพในการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเพียงอย่างเดียวหรือการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธี เป็นผลต่อเนื่องมาจากวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงมีส่งผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้กับงานวิจัยอื่นที่ใช้อนุภาคนาโน CZTS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในกระบวนการเร่งสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงในช่วงที่มองเห็นเช่นเดียวกัน การใช้อนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเพียงอย่างเดียวมีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่างานวิจัยอื่น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแสง แหล่งกำเนิดแสงและเวลาในการฉายแสง การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้อนุภาคนาโน CZTS สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น จากการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ช่วยเพิ่มปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลและลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 3



ภาพที่ 18 การเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงเพียงอย่างเดียวและการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสง

ตารางที่ 2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเร่งสลายสีด้วยแสงที่ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

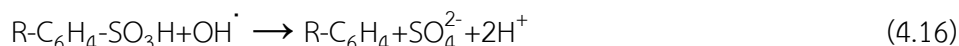
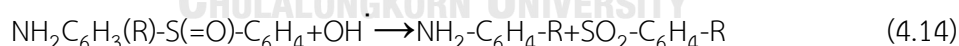
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา k_{app} (min^{-1})
CZTS_SG	0.0011
CZTS_HT	0.0042
CZTS_SG+ H ₂ O ₂	0.0066
CZTS_HT+ H ₂ O ₂	0.0221

ตารางที่ 3 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากงานวิจัยอื่น ๆ

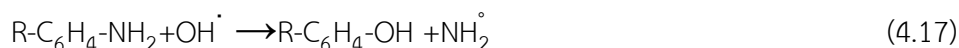
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ CZTS	แหล่งกำเนิดแสง	เวลาทำ ปฏิกิริยา (นาที)	k_{app} (min^{-1})
CZTS (two step) [33]	25 mg	Visible light	45	0.018
CZTS (one-step) [4]	10 mg	150 W Halogen lamp	120	0.0144
CZTS+ H ₂ O ₂ 0.1 mL [39]	20 mg	100 W xenon lamp	90	0.04
CZTS_HT	30 mg	50 W LED lamp	900	0.0042
CZTS_HT+ H ₂ O ₂	30 mg	50 W LED lamp	180	0.0221

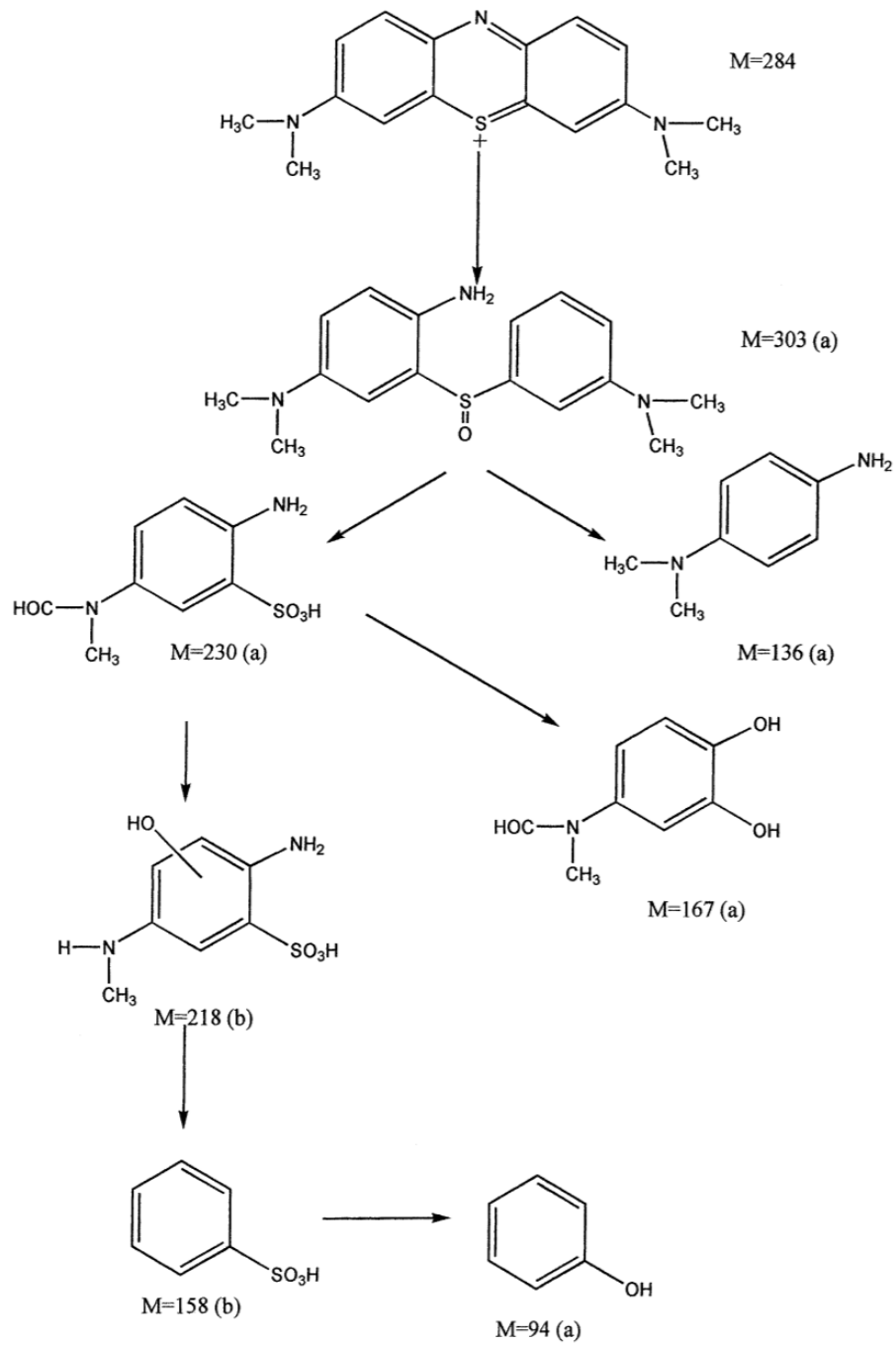
4.5 กลไกการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู

กลไกการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดขึ้นจากการที่อนุมูลไฮดรอกซิลทำให้วงโรมาติกในโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลูแตกออก และทำการออกซิไดซ์จนเกิดผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เป็นสารที่ไม่อันตราย [4] งานวิจัยของ Houas, A. และคณะ (2001) ได้รายงานว่ากลไกการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ GC/MS และ LC/MS นั้นเป็นไปดังภาพที่ 19 อนุมูลไฮดรอกซิลที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาแสงและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะจับอนุมูลฟังก์ชัน C-S⁺=C ของสีย้อมเมทิลีนบลู ทำให้วงโรมาติกแตกออก [40] จากการที่ประจุของซัลเฟอร์เปลี่ยนแปลงจาก -2 เป็น 0 เกิดเป็นหมู่ซัลฟอกไซด์ (Sulfoxide, M=303) ดังสมการที่ 4.13 อนุมูลไฮดรอกซิลจับต่อที่หมู่ซัลฟอกไซด์เกิดเป็นซัลโฟน (Sulfone) ดังสมการที่ 4.14 ซึ่งไม่แสดงในภาพที่ 19 ซัลโฟนถูกจับโดยอนุมูลไฮดรอกซิลเกิดเป็นกรดซัลโฟนิก (Sulfonic acid) ตามสมการที่ 4.15 และกรดซัลโฟนิกถูกจับโดยอนุมูลไฮดรอกซิลได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นซัลเฟต ในขั้นตอนนี้ซัลเฟอร์มีเลขออกซิเดชัน +6 ซึ่งมีความเสถียรแล้ว R-C₆H₄ ในสมการที่ 4.16 ยังคงถูกจับโดยอนุมูลไฮดรอกซิลจนเกิดเป็นสารประกอบพีโนลิก ในส่วนของไนโตรเจนในโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลูนั้นเกิดปฏิกิริยามิเนอร์ลไรซ์เซชัน โดยอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลจะเข้าไปแทนที่ในหมู่อะมิโนเกิดเป็นฟินอลและ NH₂ จากนั้น NH₂ จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นประจุแอมโมเนียมดังสมการที่ 4.17 ถึง 4.19 ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์นั้นได้จากการที่กลุ่มอะมิโนอีกกลุ่มหนึ่งเกิดปฏิกิริยากับกลุ่มเมทิลและถูกจับโดยอนุมูลไฮดรอกซิล



ปฏิกิริยามิเนอร์ลไรซ์เซชัน (Mineralization)





(a) detected by GC/MS (extraction of ions)
 (b) detected by LC/MS

ภาพที่ 19 กลไกการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู[41]

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 บทสรุป

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน CZTS ส่งผลต่อสมบัติของอนุภาคที่ได้ ในด้านของความเป็นผลึก ขนาดผลึก สัมฐานวิทยาและขนาดพื้นที่ผิวของอนุภาค ซึ่งเมื่อนำอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในปฏิกิริยาการเร่งสลายสีย้อมด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าต่างกัน อนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีความเป็นผลึกสูง ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่แต่อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกัน ทำให้พื้นที่ผิวน้อย เมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสง ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีค่า 94.62 เปอร์เซ็นต์ สูงกว่าการใช้อนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลซึ่งมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม 51.13 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 15 ชั่วโมง การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีค่าเพิ่มขึ้นและลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีค่าสูงถึง 96.93 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม 42.87 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับอนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีค่าสูงสุด 0.0221 min^{-1} เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์รุนแรงที่ทำหน้าทำลายโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลู จากผลการดำเนินการทั้งหมดนั้นจะเห็นได้ว่าผลการดำเนินการมีความสอดคล้องกัน อนุภาคนาโน CZTS ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสงหรือใช้ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีค่าสูง จึงสามารถสรุปได้ว่าความเป็นผลึกและขนาดผลึกของอนุภาคนาโน CZTS มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

5.2 แนวทางในการพัฒนางานวิจัย

เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาและต่อยอดงานวิจัย สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแสงและพัฒนาระบบการเร่งสลายสารอินทรีย์

1. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแสง CZTS สามารถพัฒนาให้ประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมได้จริง จากงานวิจัยนี้ยากต่อการนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำเสียหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CZTS ให้อยู่ในรูปแบบฟิล์มบางเพื่อนำไปเคลือบท่อน้ำเสียหรือถังปฏิกรณ์ที่ใช้บำบัดน้ำเสียจะช่วยลดปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบและยังสามารถใช้บำบัดน้ำเสียในระดับอุตสาหกรรมที่ต้องรองรับการบำบัดน้ำเสียจำนวนมาก
2. การพัฒนากระบวนการเร่งสลายด้วยแสง จากงานวิจัยนี้ที่ทำการทดลองแบบกะ (batch) สามารถพัฒนาเพื่อออกแบบการทดลองให้เป็นแบบต่อเนื่อง เพื่อให้สามารถใช้บำบัดน้ำเสียอุตสาหกรรมได้จริง นอกจากนี้สามารถสลายสารอินทรีย์ชนิดอื่นที่มีโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติก เช่น สารกำจัดศัตรูพืช หรือ ยาฆ่าแมลง เพื่อให้ประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากแหล่งอื่นได้อีก



บรรณานุกรม



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กิตติยา ทองอ่อน
วัน เดือน ปี เกิด	16 กันยายน 2539
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	36/599 ถ.พิบูลสงคราม ต.บางเขน อ.เมือง นนทบุรี 11000



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1. Manzoor, J. and M. Sharma, *Impact of Textile Dyes on Human Health and Environment*, in *Impact of Textile Dyes on Public Health and the Environment*. 2020. p. 162-169.
2. ฐานข้อมูลส่งเสริมและยกระดับคุณภาพสินค้าOTOP. วิธีบำบัดน้ำเสียจากการฟอกย้อม. 2016 [cited 2021 22]; Available from: <http://otop.dss.go.th/index.php/en/knowledge/interesting-articles/101-2016-11-15-07-10-54>.
3. Covei, M., et al., *CZTS-TiO₂ thin film heterostructures for advanced photocatalytic wastewater treatment*. *Catalysis Today*, 2019. **321-322**: p. 172-177.
4. Ansari, M.Z., et al., *Highly dispersible and uniform size Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles for photocatalytic application*. *Advanced Powder Technology*, 2017. **28**(9): p. 2402-2409.
5. Saravanan, R., F. Gracia, and A. Stephen, *Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis*, in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*. 2017. p. 19-40.
6. P., P. กระบวนการดูดซับ(Adsorption Process). 2008 [cited 2021 03-02]; Available from: <https://pradthana.wordpress.com/2008/04/13/adsorption-process/#:~:text=%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%94%E0%B8%B9%E0%B8%94%E0%B8%8B%E0%B8%B1%E0%B8%9A%E0%B9%80%E0%B8%9B%E0%B9%87%E0%B8%99%E0%B8%81%E0%B8%A3%E0%B8%B0%E0%B8%9A%E0%B8%A7%E0%B8%99%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3,%E0%B8%A7%E0%B9%88%E0%B8%B2%20%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%96%E0%B8%B9%E0%B8%81%E0%B8%94%E0%B8%B9%E0%B8%94%E0%B8%8B%E0%B8%B1%E0%B8%9A>
7. Watjanatepin, N., บทที่ 1 สารกึ่งตัวนำ.
8. Hernández-Alonso, M.D., et al., *Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities*. *Energy & Environmental Science*, 2009. **2**(12).
9. Khare, A., et al., *Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments*. *Journal of Applied Physics*, 2012. **111**(8).

10. องค์การพิพิธภัณฑ์วิทยาศาสตร์. เทคโนโลยีโซล-เจล. [cited 2021 02-03]; Available from: <https://www.nsm.or.th/other-service/1757-online-science/knowledge-inventory/sci-article/science-article-nsm/4362-nano-tech.html>.
11. Su, Z., et al., *Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 5.1% efficiency via thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol-gel route*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(2): p. 500-509.
12. แสนสุด, ส. กลิ่นแสง. [cited 2021 10]; Available from: <https://sites.google.com/a/phonmuang.ac.th/sutita001/contact-us>.
13. อยู่สงฆ์, ว., *dye*. 2556.
14. *Methylene blue*. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue.
15. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์. 2018 [cited 2021 16-03]; Available from: <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%84%E0%B8%AE%E0%B9%82%E0%B8%94%E0%B8%A3%E0%B9%80%E0%B8%88%E0%B8%99%E0%B9%80%E0%B8%9E%E0%B8%AD%E0%B8%A3%E0%B9%8C%E0%B8%AD%E0%B8%AD%E0%B8%81%E0%B9%84%E0%B8%8B%E0%B8%94%E0%B9%8C>.
16. Torres-Pinto, A., et al., *Recent Strategies for Hydrogen Peroxide Production by Metal-Free Carbon Nitride Photocatalysts*. Catalysts, 2019. **9**(12).
17. Apostolopoulou, A., et al., *Novel development of nanocrystalline kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin film with high photocatalytic activity under visible light illumination*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **112**: p. 37-42.
18. Chandel, T., et al., *Ultrasonically assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline Cu₂ZnSnS₄ particles for solar cell applications*. Materials Letters, 2018. **212**: p. 279-282.
19. Rawat, K. and P.K. Shishodia, *Structural and optical properties of sol gel derived Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles*. Advanced Powder Technology, 2017. **28**(2): p. 611-617.
20. Sawant, J.P., et al., *Photocatalytic activities of hydrothermal synthesized copper zinc tin sulfide nanostructures*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. **32**(18): p. 22803-22812.

21. Talinungsang, et al., *Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO₂ heterostructure for self-cleaning applications*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019. **92**(3): p. 575-584.
22. Bogatu, C., et al., *Stability of the Cu₂ZnSnS₄/TiO₂ photocatalytic thin films active under visible light irradiation*. Catalysis Today, 2019. **328**: p. 79-84.
23. Pirgholi-Givi, G., S. Farjami-Shayesteh, and Y. Azizian-Kalandaragh, *The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water*. Physica B: Condensed Matter, 2020. **578**.
24. Wang, G., et al., *Photocatalytic degradation of bisphenol A by TiO₂@aspartic acid-β-cyclodextrin@reduced graphene oxide*. Separation and Purification Technology, 2021. **254**.
25. Zhang, H., et al., *Can Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles be used as heterogeneous catalysts for sulfadiazine degradation?* J Hazard Mater, 2020. **395**: p. 122613.
26. Silpcharoen, A., *Synthesis of Cu₄ZnSnS₄ Nanoparticles as a hole transport layer for high stability Perovskite Solar Cells*, in Department of Chemical Engineering. 2019, Chulalongkorn University. p. 39,59.
27. Nandiyanto, A.B.D., R. Zaen, and R. Oktiani, *Correlation between crystallite size and photocatalytic performance of micrometer-sized monoclinic WO₃ particles*. Arabian Journal of Chemistry, 2020. **13**(1): p. 1283-1296.
28. Hou, Z., et al., *The visible light-driven highly efficient photocatalytic properties of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method*. New Journal of Chemistry, 2021. **45**(3): p. 1743-1752.
29. Guan, H., H. Shen, and A. Raza, *Solvothermal Synthesis of p-type Cu₂ZnSnS₄-Based Nanocrystals and Photocatalytic Properties for Degradation of Methylene Blue*. Catalysis Letters, 2017. **147**(7): p. 1844-1850.
30. Hunge, Y.M., et al., *Sonochemical synthesis of CZTS photocatalyst for photocatalytic degradation of phthalic acid*. Ultrason Sonochem, 2019. **56**: p. 284-289.

31. Huang, S., W. Luo, and Z. Zou, *Band positions and photoelectrochemical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(23).
32. Liu, W., et al., *Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ via ZnO modification and the mechanism study*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **368-369**: p. 9-15.
33. Phaltane, S.A., et al., *Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(11): p. 8186-8191.
34. Keiichi Tanaka, M.F.V.C.a.T.H., *Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action*. chemical physics letters, 1991. **187**: p. 73-76.
35. Cen, W., et al., *Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of (BiO)₂CO₃ Nano/microstructures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(39): p. 15002-15011.
36. Domingues, F.S., et al., *Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of textile wastewater using titanium dioxide and zinc oxide*. Environ Technol, 2019. **40**(10): p. 1223-1232.
37. <Influence of Hydrogen Peroxide in Enhancing.pdf>.
38. Bao, W. and M. Ichimura, *Influence of Secondary Phases in Kesterite-Cu₂ZnSnS₄ Absorber Material Based on the First Principles Calculation*. International Journal of Photoenergy, 2015. **2015**: p. 1-6.
39. Zhou, Z., et al., *Microwave fabrication of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticle and its visible light photocatalytic properties*. Nanoscale Res Lett, 2014. **9**(1): p. 477.
40. S., Z.Y.a.S., *Probing Methylene Blue Photocatalytic Degradation by Adsorbed Ethanol with In Situ IR*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 13813-13820.
41. Houas, A., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **31**(2): p. 145-157.