



การพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดทั้งส텐ออกไซด์ร่วมบิสัทวานาเตตสำหรับกำจัด
สีย้อมด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

WO₃/BiVO₄ Photoanode Electrode Improvement for Photoelectrocatalytic Dye Degradation

ฟารุจน์ สุภนันติน¹ และ ฉัตรชัย พลเชื้อ^{1, 2*}

Farut Supanantin¹ and Chatchai Ponchio^{1, 2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²หน่วยวิจัยเฉพาะทางด้าน “เคมีวัสดุขั้นสูง” คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology
Thanyaburi, Pathumtani 12110, THAILAND

²Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and
Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani
12110, THAILAND

*Corresponding author e-mail: chatchai@rmutt.ac.th

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article history:	Photoelectrocatalytic techniques have been developed for the
Received: 2 March, 2020	removal of widely contaminated organic substances in the environment,
Revised: 19 March, 2020	especially the development of semiconductor film preparation on the
Accepted: 23 March, 2020	electrode substrate. The main objective of this research is to develop the
Available online: 6 April, 2020	preparation of WO ₃ /BiVO ₄ thin film on conductive glass (ITO) for application
DOI: 10.14456/rj-rmutt.2020.2	in photoelectrocatalytic cells to remove organic dyes. WO ₃ film fabrication
Keywords:	on the ITO substrate was developed using an electrodeposition technique
photoelectrocatalytic, WO ₃ ,	and then calcined at 500 °C for 30 min. The second BiVO ₄ film layer was
BiVO ₄ , electrodeposition	immobilized on the ITO/WO ₃ surface using a dip coating method and
method, dye degradation	calcination continued at 550 °C for 1 h. The optical properties and
	electrochemical resistance of the fabricated ITO/WO ₃ /BiVO ₄ electrode were

examined for use in oxidation of water solutions. The $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrode was applied to the removal of organic dye under photocatalytic, electrocatalytic, and photoelectrocatalytic mechanisms. We succeeded in preparing the $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ and understanding its characteristics and photoelectrocatalytic activities. We can confirm the absorption properties in the visible light, and the bandgap energy value of WO_3 and BiVO_4 of 2.8 and 2.4 eV, respectively. We found that immobilizing BiVO_4 on the WO_3 layer significantly increased the efficiency of the electron transfer rate at the interfacial electrode/electrolyte surface. Importantly, it can confirm the effectiveness of the removal of organic dyes in aqueous solutions under the PEC mechanism, which was 4 and 10 times higher than that of electrocatalytic and photocatalytic mechanism, respectively. This research can be further developed for use in a wastewater treatment system in the dye industry and in industries that produce other organic contaminants.

บทคัดย่อ

เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้รับการพัฒนาเพื่อการกำจัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมกันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะการพัฒนาการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักคือการพัฒนาการเตรียมฟิล์มบาง $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ บนผิวหน้ากระจกนำไฟฟ้า (ITO) เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม ได้พัฒนาการเตรียมฟิล์ม WO_3 ลงบนตัวรองรับ ITO ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ทำการตรึงฟิล์มบางชั้นที่สองของ BiVO_4 ลงบนผิวหน้า ITO/WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้นำขั้วไฟฟ้า $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติเชิงแสง สมบัติความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ และประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยา โฟโตคะตะไลติก อิเล็กโตรคะตะไลติก และโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก เราประสบความสำเร็จ

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ และเข้าใจคุณลักษณะต่าง ๆ และสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี เราสามารถยืนยันสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นและค่าพลังงานแถบของ WO_3 และ BiVO_4 เท่ากับ 2.8 และ 2.4 eV ตามลำดับ เราพบว่า การตรึง BiVO_4 ลงบนชั้น WO_3 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้นอย่างชัดเจน ที่สำคัญสามารถยืนยันประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในสารละลายน้ำภายใต้กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้เป็นอย่างดี ซึ่งประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมมากกว่ากลไกอิเล็กโตรคะตะไลติก และโฟโตคะตะไลติก ถึง 4 และ 10 เท่าตามลำดับ จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อใช้เป็นระบบบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมประเภทสีย้อมและอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์อื่น ๆ ต่อไป

คำสำคัญ: โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ทั้งสแตนออกไซด์ บิสมัทวานาเดต การตรึงด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า การกำจัดสีย้อม

บทนำ

เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) เป็นเทคนิคที่มีการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและทำงานภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งถือว่าเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจพัฒนาเพื่อแก้ปัญหา ด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง มีกระบวนการที่สะดวก รวดเร็ว และมีค่าใช้จ่ายต่ำ (1-4) โดยการพัฒนาเทคนิคดังกล่าวมีหลักการคือการเลือกสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมและการพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำบนผิวตัวรองรับ (5-7) ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่นิยมเลือกมาพัฒนาหรือศึกษามีหลายชนิดได้แก่ TiO_2 (8-10) Fe_2O_3 (11-13) Cu_2O (14-16) BiVO_4 (17-19) และ WO_3 (20-22) โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจมากที่สุดในการพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แถบวาเลนซ์ไปทางบวกมาก และมีช่วงแถบพลังงานที่แคบ ทำให้สารกึ่งตัวนำดังกล่าวมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในช่วงตามองเห็นได้เป็นอย่างดี โดยได้พัฒนาการเตรียมฟิล์มบางโดยใช้สารกึ่งตัวนำผสมสองชั้น (Heterojunction) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (23-26) และอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญในการพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกคือการพัฒนากระบวนการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำลงบนตัวรองรับ วิธีการทั่วไปที่ใช้สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 และ BiVO_4 ได้แก่ วิธีหมุนเคลือบ (Spin Coating) (27, 28) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) (29, 30) และ เทคนิคสเปรย์ (Spray Coating) (31) แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการดังกล่าวยังมีข้อจำกัดในการขยายขนาดสเกลและกระบวนการยังมีความยุ่งยาก ซึ่งเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition) (22, 32-34) และเทคนิคการจุ่ม

เคลือบ (Dip Coating) (35-37) เป็นเทคนิคที่น่าสนใจ และสามารถตอบโจทย์เพื่อลดข้อจำกัดของเทคนิคดังกล่าวมาข้างต้นได้เป็นอย่างดี

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า และเทคนิคการจุ่มเคลือบที่สามารถขยายสเกลได้ดีและกระบวนการไม่ยุ่งยาก โดยเน้นการพัฒนาเรื่องการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และการประยุกต์ใช้กับการกำจัดสารอินทรีย์สี ย้อม ที่เป็นต้นเหตุของปัญหามลภาวะทางน้ำ ซึ่งทำให้เกิดความเป็นพิษกับสัตว์น้ำ พืชเนิยภาพ และปริมาณการละลายได้ของออกซิเจนในสารละลายน้ำ ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวนี้สามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อการประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียในภาคอุตสาหกรรมต่างๆที่มีสารอินทรีย์ปนเปื้อนอื่นๆ ได้เป็นอย่างดี

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / BiVO_4

กระจกนำไฟฟ้า Indium Doped Tin Oxide (ITO) ขนาด กว้าง×ยาว×หนา เท่ากับ 2×3×0.3 เซนติเมตร ถูกใช้เป็นวัสดุรองรับเพื่อเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำโดยการเตรียมพื้นที่ผิวก่อนการเตรียมฟิล์มด้วยการจุ่มในสารละลายเพื่อทำความสะอาดและเตรียมผิวหน้าตัวรองรับพร้อมกับการใช้เครื่องสั่นความถี่สูง (Ultrasonic) ในสารละลายตามลำดับต่อไปนี้ (1) ในสารละลายดีเทอร์เจนท์ (Detergent) เป็นเวลา 15 นาที (2) ในสารละลาย 3 M โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเวลา 30 นาที (3) ในสารละลายเอทานอล เป็นเวลา 15 นาทีและ (4) ในน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) เป็นเวลา 15 นาที เมื่อได้ขั้วไฟฟ้ารองรับที่สะอาดและมีพื้นที่ผิวที่เหมาะสมแล้วนำไปตรึงฟิล์ม WO_3 ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้กระจกนำไฟฟ้า ITO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยทำการตรึงด้วยการจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงใน

สารละลายผสมของ 0.0125 M โซเดียมทังสเตดไดไฮดรต ($\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{W}$) 0.015 M ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และ 0.55 M กรดไนตริก (HNO_3) ทำการควบคุม ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -0.5 โวลต์ เป็นระยะเวลา 30 นาที จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 ที่เตรียมได้ไปเผาที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจาก ขั้วไฟฟ้าเย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปจุ่มลงไป ใน สารละลาย 0.1 M BiVO_4 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปเผาที่ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที จะได้ ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / BiVO_4 เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดใน การศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ และประสิทธิภาพการกำจัด สารอินทรีย์ต่อไป

การศึกษาคุณลักษณะและสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ในการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

นำขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / BiVO_4 ที่เตรียมได้ไป ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2401PC) และ สมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) สำหรับ การ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารละลาย 0.1 M Na_2SO_4 โดย การควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์ ทางเคมีไฟฟ้า (AMETEK, Versa STAT 3) ภายใต้การ กระตุ้นด้วยแสงช่วงตามองเห็นโดยใช้หลอดแสงขาว แอลอีดี (White Light-emitting Diode Lamp) กำลังไฟ 12 วัตต์ (LED Bulb E27, Philips) และ ศึกษากลไกการ เร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของสีย้อมด้วยกลไกโฟโต คะตะไลติก (Photocatalytic; PC) อิเล็กโตรคะตะไลติก (Electrocatalytic; EC) และโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) เพื่อ ทดสอบ ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์สีย้อมใน สารละลายน้ำ โดยเลือกใช้สารละลาย 5 mg/L เมทิลีนบลูเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์สีย้อมและติดตาม ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู ณ

เวลาต่าง ๆ โดยคำนวณหาประสิทธิภาพการกำจัด สารอินทรีย์สีย้อม (Dye Degradation; %) ตามสมการที่ 1

$$\text{Dye Degradation (\%)} = ((A_0 - A_t)/A_0) \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ A_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์สีย้อม ณ เวลาเริ่มต้นก่อนกระบวนการกำจัด

A_t คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์สีย้อมที่ ผ่านกระบวนการกำจัด ณ เวลา t

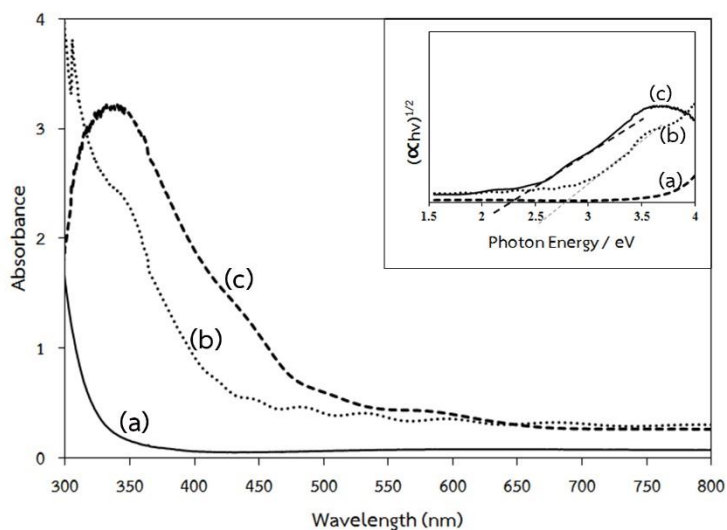
ผลการศึกษาและอภิปรายผล

สมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / BiVO_4

รูปที่ 1 แสดงผลจากการศึกษาสมบัติการ ดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้พบว่า ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 สามารถดูดกลืนแสงตั้งแต่ความยาวคลื่น 450 nm ซึ่งแตกต่างจากขั้วไฟฟ้า ITO ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับที่มี การดูดกลืนแสงในช่วงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 330 nm และเมื่อตรึง BiVO_4 ลงบนขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 พบว่า ITO/ WO_3 / BiVO_4 มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตา มองเห็นเพิ่มขึ้นโดยเริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 525 nm เมื่อนำไปคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band Gap Energy, E_g) จากความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่า การดูดกลืนแสงกับค่าพลังงานแถบของขั้วไฟฟ้าแอโนด ดังแสดงในรูปแทรก รูปที่ 1 ได้ค่าพลังงานแถบของ ITO/ WO_3 เท่ากับ 2.80 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงาน แถบของ WO_3 (22, 38) และ ค่าพลังงานแถบของ ITO/ WO_3 / BiVO_4 เท่ากับ 2.36 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่า พลังงานแถบของ BiVO_4 (39, 40) จากผลการศึกษา สมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้สามารถ ยืนยันสมบัติเชิงแสงในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตา มองเห็นทั้ง WO_3 และ BiVO_4 ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 และ ITO/ WO_3 / BiVO_4 โดยแสงช่วงตามองเห็น จะมีปริมาณมากในช่วงแสงธรรมชาติทำให้ขั้วไฟฟ้า ดังกล่าวมีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้มากขึ้น ซึ่ง จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการนำไปใช้ ในงานภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงต่อไป และที่สำคัญยัง

สามารถยืนยันประสิทธิภาพของเทคนิคการตรึงฟิล์มบาง WO_3 ลงบนผิวหน้า กระเจงนำไฟฟ้า ITO ด้วยเทคนิคการตรึงแบบเคมีไฟฟ้า และ การตรึง BiVO_4 ลงบนผิวหน้า

ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 1 การดูดกลืนแสงและความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าพลังงานแถบขั้วไฟฟ้าของ (a) ITO (b) ITO/ WO_3 และ (c) ITO/ WO_3 / BiVO_4

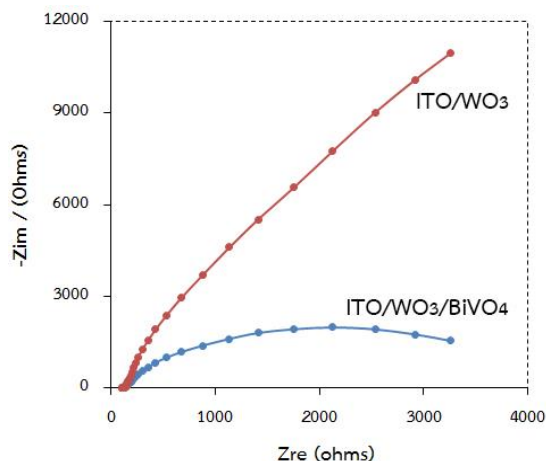
สมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า

เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) เป็นการศึกษาความต้านทานเชิงเคมีไฟฟ้าในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณรอยต่อระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและสารละลาย เพื่อทดสอบสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้าแอโนด ITO/ WO_3 และ ITO/ WO_3 / BiVO_4 สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นผล Nyquist Plot โดยพิจารณาจากลักษณะครึ่งวงกลมที่มีลักษณะที่แคบลงอย่างชัดเจนเมื่อตรึง BiVO_4 ลงบนขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 แสดงให้เห็นถึงผลของการเพิ่มรอยต่อของสารกึ่งตัวนำระหว่าง WO_3 / BiVO_4 ทำให้อัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่รอยต่อระหว่างสารละลายกับขั้วไฟฟ้าได้เร็วมากขึ้น ซึ่งสามารถช่วยลดการเกิดปรากฏการณ์รวมกันของอิเล็กตรอน (e^-) กับช่องว่าง (hole, h^+) (Recombination Effect) ได้เป็น

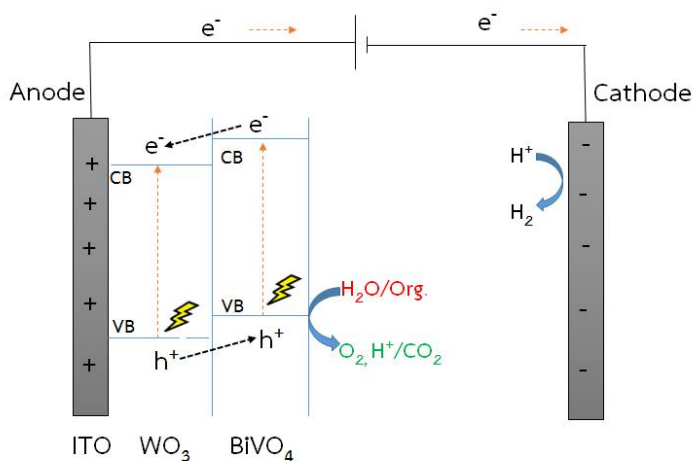
อย่างดี (41, 42) ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวมักจะเกิดขึ้นในกรณีที่ใช้สารกึ่งตัวนำเพียงแค่นิดเดียว จากผลการศึกษาดังกล่าว สามารถยืนยันหลักการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้วยการเพิ่มรอยต่อระหว่างชั้นสารกึ่งตัวนำ (Heterojunction) เพื่อช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยลดปรากฏการณ์ Recombination ได้เป็นอย่างดี

รูปที่ 3 แสดง Schematic Diagram การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / BiVO_4 ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า สามารถอธิบายการพัฒนาขั้วไฟฟ้าด้วยการเพิ่มรอยต่อระหว่างชั้นสารกึ่งตัวนำได้ดังนี้ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น (Visible Light) ซึ่งมีปริมาณมากในแสงธรรมชาติ จะสามารถกระตุ้นให้เกิดการแยกกันของ e^- ที่ชั้นการนำ (Conduction Band; CB) และ h^+ เกิดขึ้นที่ชั้นวาเลนซ์ (Valent Band; VB) ของสารกึ่งตัวนำทั้ง WO_3 และ BiVO_4 สำหรับ e^- ที่ชั้น CB ของ BiVO_4 จะถ่ายโอนไปยังชั้น CB ของ WO_3 และภายใต้สภาวะเร่งขั้วไฟฟ้าแอโนด

(Anode Electrode) ด้วยศักย์ไฟฟ้าด้านบวกสามารถเหนี่ยวนำ e^- ที่ชั้น CB ของ WO_3 เข้าสู่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งช่วยลดการไหลกลับไปรวมกันของ e^- และ h^+ (Recombination Effect) ของทั้งสองสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี สำหรับ h^+ ที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง VB ของสารกึ่งตัวนำทั้งสอง จะเกิดการถ่ายโอน h^+ จากชั้น VB ของ WO_3 ไปยัง ชั้น VB ของ $BiVO_4$ ส่งผลให้เกิด h^+ จำนวนมากที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ ประกอบกับ ณ ตำแหน่ง VB ของสารกึ่งตัวนำ $BiVO_4$ ที่มีศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกมาก ซึ่งจะทำให้มีศักยภาพสูงในการออกซิไดส์สารต่าง ๆ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทั้งการออกซิไดส์น้ำ และสารอินทรีย์ต่างๆ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ ได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจากผลการศึกษาดังกล่าวนี้นี้ สามารถยืนยันได้ถึงคุณสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ดีของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นเหมาะแก่การประยุกต์ใช้ในการนำไปศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ต่อไป



รูปที่ 2 Nyquist Plot ของขั้วไฟฟ้าแอโนด ITO/ WO_3 และ ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ ในสารละลาย 0.1 M Na_2SO_4 ภายใต้สภาวะแรงแสงช่วงตามองเห็น และการควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V



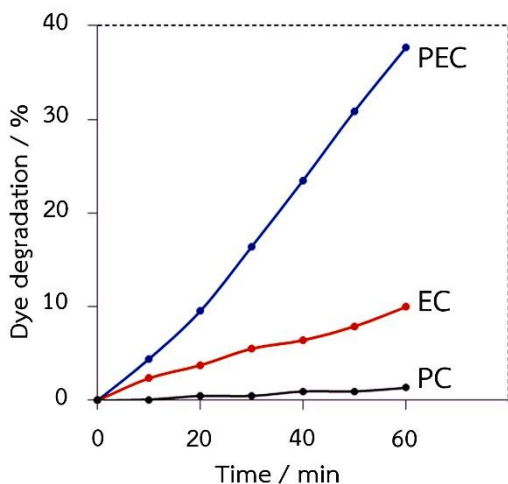
รูปที่ 3 Schematic Diagram การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ ภายใต้สภาวะแรงด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า

ผลการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อม

หลังจากได้พัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ และศึกษาคุณสมบัติต่างๆ เรียบร้อยแล้วได้ประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ ในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ด้วยการศึกษาค้นคว้าของกลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ITO/ WO_3 / $BiVO_4$ คือกลไกที่

เร่งด้วยแสงอย่างเดียว (PC) กลไกที่เร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าอย่างเดียว (EC) และกลไกที่เร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าในเวลาเดียวกัน (PEC) จากรูปที่ 4 แสดงผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมเมทิลีนบลู ด้วยกลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 กลไก พบว่า กลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดแบบ PEC มี

ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู มากกว่ากลไก EC และ PC ถึง 4 และ 10 เท่า ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า การให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปจะเหนี่ยวนำ e^- ให้แยกออกจาก h^+ ได้อย่างรวดเร็ว ช่วยลดการเกิดปรากฏการณ์รวมกันของ e^- และ h^+ (Recombination Effect) ที่จะเกิดขึ้นกับสารกึ่งตัวนำภายในตัวกลไก PC ที่ e^- ที่ชั้น CB สามารถกลับมารวมกับ h^+ ที่ชั้น VB ได้ง่าย และการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้วยแสงจะช่วยลดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้ที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งต่ำกว่ากลไก EC อย่างเดียวที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าสูงมากเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่ากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดส์สีย้อมจะต้องเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำผสม $WO_3/BiVO_4$ ทั้งศักย์ไฟฟ้าและแสงพร้อมๆกัน เทคนิคดังกล่าวนี้สามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียในระดับสเกลที่ใหญ่ขึ้นในอุตสาหกรรมประเภทสีย้อม และอุตสาหกรรมอื่น ๆ ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้ กลไก PEC EC และ PC

สรุปผล

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ $WO_3/BiVO_4$ ลงบนกระจก

นำไฟฟ้า ITO โดยการตรึง WO_3 ด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า ลงบนตัวรองรับ ITO และตรึงฟิล์ม $BiVO_4$ ลงบนผิวหน้า ITO/ WO_3 ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สามารถยืนยันสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นของขั้วไฟฟ้า ITO/ $WO_3/BiVO_4$ การตรึง $BiVO_4$ ลงบนชั้นสารกึ่งตัวนำ WO_3 สามารถเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นได้มากขึ้น และยังสามารถช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ITO/ $WO_3/BiVO_4$ ได้เป็นอย่างดี ซึ่งวิธีการตรึงฟิล์มสารกึ่งตัวนำดังกล่าวทำให้ได้ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำผสม $WO_3/BiVO_4$ บนตัวรองรับกระจกนำไฟฟ้า ITO ที่มีสมบัติของฟิล์มที่ดี กระบวนการเตรียมฟิล์มไม่ยุ่งยาก และยังสามารถขยายขนาดสเกลเพื่อใช้งานในระบบที่ใหญ่ขึ้น ที่สำคัญขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ITO/ $WO_3/BiVO_4$ ที่เตรียมได้ยังมีประสิทธิภาพสูงในการประยุกต์ใช้กับเซลล์โฟโตอิเล็กโตรเคตะไลติกกับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมได้เป็นอย่างดี ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า จากงานวิจัยดังกล่าวนี้สามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อใช้เป็นระบบบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมประเภทสีย้อมและอุตสาหกรรมที่มีกระบวนการแปรรูปของสารอินทรีย์อื่น ๆ ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท สยามเควว เทค ดีเวลลอปเม้นท์ ซีเอสเอ็มส์ จำกัด ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัย ภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม-พวอ. ระดับปริญญาโท (MSD61I0073)

เอกสารอ้างอิง

1. Orimolade BO, Zwane BN, Koiki BA, Tshwenya L, Peleyeju GM, Mabuba N, et al. Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/ $BiVO_4/MnO_2$ anode: Kinetics, intermediate products and

- degradation pathway studies. *J Environ Chem Eng.* 2020;8(1):103607.
2. Murugan C, Bhojanaa KB, Ong WJ, Jothivenkatachalam K, Pandikumar A. Improving hole mobility with the heterojunction of graphitic carbon nitride and titanium dioxide via soft template process in photoelectrocatalytic water splitting. *Int J Hydrogen Energ.* 2019;44(59):30885-98.
3. Wang L, Wei Y, Fang R, Wang J, Yu X, Chen J, et al. Photoelectrocatalytic CO₂ reduction to ethanol via graphite-supported and functionalized TiO₂ nanowires photocathode. *J Photoch Photobio A.* 2020;391:112368.
4. Mafa PJ, Kuvarega AT, Mamba BB, Ntsendwana B. Photoelectrocatalytic degradation of sulfamethoxazole on g-C₃N₄/BiOI/EG p-n heterojunction photoanode under visible light irradiation. *Appl Surf Sci.* 2019;483:506-20.
5. Hunge YM, Yadav AA, Kulkarni SB, Mathe VL. A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO₂ gas sensing applications. *Sensor Actuat B-Chem.* 2018;274:1-9.
6. Huda A, Suman PH, Torquato LDM, Silva BF, Handoko CT, Gulo F, et al. Visible light-driven photoelectrocatalytic degradation of acid yellow 17 using Sn₃O₄ flower-like thin films supported on Ti substrate (Sn₃O₄/TiO₂/Ti). *J Photoch Photobio A.* 2019;376:196-205.
7. Hunge YM, Mahadik MA, Patil VL, Pawar AR, Gadakh SR, Moholkar AV, et al. Visible light assisted photoelectrocatalytic degradation of sugarcane factory wastewater by sprayed CZTS thin films. *J Phys Chem Solids.* 2017;111:176-81.
8. Shah BR, Patel UD. Aqueous pollutants in water bodies can be photocatalytically reduced by TiO₂ nano-particles in the presence of natural organic matters. *Sep Purif Technol.* 2019;209:748-55.
9. Wang N, Pan Y, Dai W, Wu S, Zhu Y-a, Zhang E. Dealloying synthesis of SnO₂TiO₂ solid solution and composite nanoparticles with excellent photocatalytic activity. *Appl Surf Sci.* 2018;457:200-7.
10. Yu J, Zou J, Xu P, He Q. Three-dimensional photoelectrocatalytic degradation of the opaque dye acid fuchsin by Pr and Co co-doped TiO₂ particle electrodes. *J Clean Prod.* 2020;251:119744.
11. Liu W, Yang Y, Zhan F, Li D, Li Y, Tang X, et al. Ultrafast fabrication of nanostructure WO₃ photoanodes by hybrid microwave annealing with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. *Int J Hydrogen Energ.* 2018;43(18):8770-8.
12. Fu Y, Dong CL, Zhou W, Lu YR, Huang YC, Liu Y, et al. A ternary nanostructured α -Fe₂O₃/Au/TiO₂ photoanode with reconstructed interfaces for efficient

- photoelectrocatalytic water splitting. *App Catal B-Environ.* 2020;260:118206.
13. Iervolino G, Tantis I, Sygellou L, Vaiano V, Sannino D, Lianos P. Photocurrent increase by metal modification of Fe_2O_3 photoanodes and its effect on photoelectrocatalytic hydrogen production by degradation of organic substances. *Appl Surf Sci.* 2017;400:176-83.
 14. Madusanka HTDS, Herath HMAMC, Fernando CAN. High photoresponse performance of self-powered n- Cu_2O /p-CuI heterojunction based UV-Visible photodetector. *Sensor Actuat A-Phys.* 2019;296:61-9.
 15. Abdelfatah M, Ismail W, El-Shaer A. Low cost inorganic white light emitting diode based on submicron ZnO rod arrays and electrodeposited Cu_2O thin film. *Mat Sci Semicon Proc.* 2018;81:44-7.
 16. Rosas-Laverde NM, Pruna A, Cembrero J, Orozco-Messana J, Manjón FJ. Performance of graphene oxide-modified electrodeposited ZnO/ Cu_2O heterojunction solar cells. *Bol Soc Esp Cerami V.* 2019;58(6):263-73.
 17. Kiama N, Ponchio C. Photoelectrocatalytic performance improvement of BiVO_4 thin film fabrication via effecting of calcination temperature strategy. *Surf Coat Tech.* 2020;383:125257.
 18. Li F, Leung DYC. Highly enhanced performance of heterojunction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiVO}_4$ photoanode for photoelectrocatalytic hydrogen production under solar light irradiation. *Chem Eng Sci.* 2020;211:115266.
 19. Guo Z, Wei J, Zhang B, Ruan M, Liu Z. Construction and photoelectrocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ heterojunction modified with cobalt phosphate. *J Alloy Compd.* 2020;821:153225.
 20. Yun G, Balamurugan M, Kim HS, Ahn KS, Kang SH. Role of WO_3 Layers Electrodeposited on SnO_2 Inverse Opal Skeletons in Photoelectrochemical Water Splitting. *J Phys Chem C.* 2016;120(11):5906-15.
 21. Kangkun N, Kiama N, Saito N, Ponchio C. Optical properties and photoelectrocatalytic activities improvement of WO_3 thin film fabricated by fixed-potential deposition method. *Optik.* 2019;198:163235.
 22. Martins AS, Cordeiro-Junior PJM, Bessegato GG, Carneiro JF, Zanoni MVB, Lanza MRdV. Electrodeposition of WO_3 on Ti substrate and the influence of interfacial oxide layer generated in situ: A photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben. *Appl Surf Sci.* 2019;464:664-72.
 23. Sonu, Dutta V, Sharma S, Raizada P, Hosseini-Bandegharaei A, Kumar Gupta V, et al. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe_2O_4 via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. *J Saudi Chem Soc.* 2019;23(8):1119-36.
 24. Su J, Guo L, Bao N, Grimes CA. Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Heterojunction Films for Efficient

- Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Lett.* 2011;11(5):1928-33.
25. Du H, Pu W, Wang Y, Yan K, Feng J, Zhang J, et al. Synthesis of BiVO₄/WO₃ composite film for highly efficient visible light induced photoelectrocatalytic oxidation of norfloxacin. *J Alloy Comd.* 2019;787:284-94.
 26. Zeng Q, Lyu L, Gao Y, Chang S, Hu C. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic/photovoltaic system based on a WO₃/BiVO₄ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. *Appl Catal B- Environ.* 2018;238:309-17.
 27. Emin S, de Respinis M, Fanetti M, Smith W, Valant M, Dam B. A simple route for preparation of textured WO₃ thin films from colloidal W nanoparticles and their photoelectrochemical water splitting properties. *Appl Catal B-Environ.* 2015;166-167:406-12.
 28. Zhou L, Wu Y, Wang L, Yang Y, Na Y. Excellent performance of water oxidation at low bias potential achieved by transparent WO₃/BiVO₄ photoanode integrated with molecular nickel porphyrin. *Inorg Chem Commun.* 2019;107:107480.
 29. S M, Margoni MM, Ramamurthi K, Babu RR, V G. Hydrothermal assisted growth of vertically aligned platelet like structures of WO₃ films on transparent conducting FTO substrate for electrochromic performance. *Appl Surf Sci.* 2018;449:77-91.
 30. Kolhe PS, Mutadak P, Maiti N, Sonawane KM. Synthesis of WO₃ nanoflakes by hydrothermal route and its gas sensing application. *Sensor Actuat A-Phys.* 2020;304:111877.
 31. Hunge YM, Yadav AA, Mahadik MA, Mathe VL, Bhosale CH. A highly efficient visible-light responsive sprayed WO₃/FTO photoanode for photoelectrocatalytic degradation of brilliant blue. *J Taiwan Inst Chem E.* 2018;85:273-81.
 32. Poongodi S, Kumar PS, Mangalaraj D, Ponpandian N, Meena P, Masuda Y, et al. Electrodeposition of WO₃ nanostructured thin films for electrochromic and H₂S gas sensor applications. *J Alloy Comd.* 2017;719:71-81.
 33. Kwong WL, Nakaruk A, Koshy P, Sorrell CC. Photoelectrochemical properties of WO₃ nanoparticulate thin films prepared by carboxylic acid-assisted electrodeposition. *Thin Solid Films.* 2013;544:191-6.
 34. Wei Z, Hai Z, Akbari MK, Zhao Z, Sun Y, Hyde L, et al. Surface functionalization of wafer-scale two-dimensional WO₃ nanofilms by NM electrodeposition (NM = Ag, Pt, Pd) for electrochemical H₂O₂ reduction improvement. *Electrochim Acta.* 2019;297:417-26.
 35. Zeng Q, Li J, Bai J, Li X, Xia L, Zhou B. Preparation of vertically aligned WO₃ nanoplate array films based on peroxotungstate reduction reaction and

- their excellent photoelectrocatalytic performance. *Appl Catal B-Environ.* 2017;202:388-96.
36. Xia T, Chen M, Xiao L, Fan W, Mao B, Xu D, et al. Dip-coating synthesis of P-doped BiVO₄ photoanodes with enhanced photoelectrochemical performance. *J Taiwan Inst Chem E.* 2018;93:582- 9.
37. Venkatesan R, Velumani S, Ordon K, Makowska-Janusik M, Corbel G, Kassiba A. Nanostructured bismuth vanadate (BiVO₄) thin films for efficient visible light photocatalysis. *Mater Chem Phys.* 2018;205:325-33.
38. Martins AS, Nuñez L, Lanza MRdV. Enhanced photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array modified with WO₃ applied to the degradation of the endocrine disruptor propyl paraben. *J Electroanal Chem.* 2017;802:33-9.
39. Li F, Zhao W, Leung DYC. Enhanced photoelectrocatalytic hydrogen production via Bi/BiVO₄ photoanode under visible light irradiation. *Appl Catal B-Environ.* 2019;258:117954.
40. Xi L, Jin Z, Sun Z, Liu R, Xu L. Enhanced photoelectrocatalytic performance for water oxidation by polyoxometalate molecular doping in BiVO₄ photoanodes. *Appl Catal A-Gen.* 2017;536:67-74.
41. Wu Z, Ouyang M, Wang D. Construction of WS₂/MoSe₂ heterojunction for efficient photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Mat Sci Semicon Proc.* 2020;107:104822.
42. Jiang T, Cheng L, Han Y, Feng J, Zhang J. One-pot hydrothermal synthesis of Bi₂O₃-WO₃ p-n heterojunction film for photoelectrocatalytic degradation of norfloxacin. *Sep Purif Technol.* 2020; 238:116428.