

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจาก ضوءไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วสำหรับการสลายสี  
ย้อมอินทรีย์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2564  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYSTS FROM SPENT ALKALINE BATTERY ELECTRODES  
FOR ORGANIC DYE DEGRADATION



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

Department of Materials Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจากซีวไฟฟ้าแบดเตอร์ แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วสำหรับการสลายสีย้อมอินทรีย์
โดย	น.ส.ฉันทสินี บัวเพชร
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ  
(ดร.วุฒิชัย เจริญวิทยะสกุล)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ)

ฉันท์สินี บัวเพ็ชร : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจากขั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่  
ใช้งานแล้วสำหรับการสลายสีย้อมอินทรีย์. ( DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYSTS  
FROM SPENT ALKALINE BATTERY ELECTRODES FOR ORGANIC DYE  
DEGRADATION) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาการพัฒนาซิงก์ออกไซด์และซิงก์แมงกานีสออกไซด์จากขั้วไฟฟ้าของ  
แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เหลือทิ้งเป็น  
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ส่วน คือ (1) การเตรียมซิงก์ออกไซด์จากผง  
ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  
500-800 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสด้วยเทคนิค XRD พบเฟส  
wurtzite และมีเฟสเดียวกับซิงก์ออกไซด์นาโนทางการค้า (ZnO-C) เมื่อทดสอบสมบัติการเร่ง  
ปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้การฉายแสง UV พบว่า ZnO-600 ให้  
ประสิทธิภาพสูงสุดเทียบเท่ากับ ZnO-C โดยมีประสิทธิภาพอยู่ที่ 87% ที่เวลา 240 นาที (2) การ  
เตรียมซิงก์แมงกานีสออกไซด์จากผงขั้วแคโทดและผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้  
งานแล้วผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์  
โครงสร้างผลึกและเฟสด้วยเทคนิค XRD พบเฟส  $ZnMn_2O_4$  เป็นเฟสหลัก แต่เมื่อนำมาทดสอบ  
สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible พบว่าไม่มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง  
(3) การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $CaCO_3$  โดยใช้ซิงก์ออกไซด์จากผงขั้วแอโนดของแบตเตอรี่  
แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว และแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เหลือทิ้ง เมื่อทดสอบ  
สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม  
เมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสง UV สูงขึ้นอยู่ที่ 99% ที่เวลา 240 นาที ซึ่งคาดว่าเกิดจากแคลเซียม  
คาร์บอเนตสามารถลดการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6370055023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORD: ZINC OXIDE, SPENT ALKALINE BATTERY, PHOTOCATALYSIS

Chansinee Buaphet : DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYSTS FROM SPENT ALKALINE BATTERY ELECTRODES FOR ORGANIC DYE DEGRADATION. Advisor: Assoc. Prof. ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D.

This research aimed to develop the effective photocatalyst from zinc oxide and zinc manganese oxide from the spent alkaline battery electrode powders and calcium carbonate from wasted eggshell. The research is divided into 3 parts as follows: (1) Preparation of ZnO from the spent alkaline-battery anode powder through a simple calcination process: The samples were prepared at temperatures in the range of 500-800 °C. The XRD results confirmed the wurtzite phase. The photocatalytic activity of ZnO-600 (achieving 87% MB removal efficiency at 240 min) under UV irradiation was equivalent to that of commercial ZnO nanoparticles. (2) Preparation of zinc manganese oxide (ZMO) from the cathode powder and ZnO/zinc manganese oxide (ZnZMO) from the mixed electrodes of spent alkaline through a simple calcination process: The samples were calcined at temperatures in the range of 600-1000 °C. The XRD results confirmed the main  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  phase, with the lack of photocatalytic activity for MB degradation under visible light. (3) Preparation of ZnO/ $\text{CaCO}_3$  by using ZnO from the spent alkaline-battery anode powder and  $\text{CaCO}_3$  from wasted eggshell: the results show that ZnO/ $\text{CaCO}_3$  can enhance photocatalytic activity to 99% MB removal efficiency at 240 min under UV irradiation, indicating the  $\text{CaCO}_3$  can improve the separation efficiency of the electron-hole pairs.

Field of Study: Ceramic Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2021

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ ความช่วยเหลือและการสนับสนุนทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินงานวิจัยจากบุคลากรหลายท่านและหลายฝ่ายด้วยกัน ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณในความกรุณาของทุกท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำปรึกษา ตรวจสอบแก้ไข ติดตามความก้าวหน้าในการดำเนินงาน และให้ข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และขอขอบคุณในความเมตตาและความเอาใจใส่ที่มีให้ผู้จัดทำตลอดระยะเวลาการดำเนินงานวิจัยจนกระทั่งสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.วุฒิชัย เจริญวิทยะสกุล รองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล และ ดร.นภเชต จีรบรรพงศา ที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ และขอขอบคุณในการสนับสนุนและอำนวยความสะดวกอุปกรณ์เครื่องมือตลอดระยะเวลาการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่าน ที่กรุณาเสียสละเวลาอันมีค่ามาให้ คำชี้แนะเกี่ยวกับแนวทางในงานวิจัยและแก้ไขข้อบกพร่องของรูปเล่มวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย สำหรับสนับสนุนทุนการศึกษาจนจบหลักสูตร และโครงการ GAICCE จ าก ASEAN University Network/Southeast Asia Engineering Education Development Network (AUN/SEED-net) สำหรับทุนวิจัยในการนำเสนอผลงานทางวิชาการ

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำเครื่องมือวิจัย คุณวิรพงษ์ ทรัพย์นวม, เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง XRD คุณบงกช พุฒแก้ว, เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง SEM และคุณปณิศจิตพิรุฬห์, เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง BET

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในสาขาเทคโนโลยีเซรามิก ที่ได้ให้การสนับสนุนและช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา อีกทั้งยังคงเป็นกำลังใจในยามท้อ

และสุดท้ายนี้ขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ และสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สนับสนุนและอำนวยความสะดวกเรื่องอุปกรณ์เครื่องมือและอาคารสถานที่ตลอดเวลาดำเนินงานวิจัย

ฉันทสิณี บัวเพชร

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 เป้าหมายของงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	4
2.2 ซิงก์ออกไซด์ (ZnO).....	5
2.2.1 โครงสร้างซิงก์ออกไซด์.....	6
2.3 ซิงก์แมงกานีสออกไซด์ (ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	6
2.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process).....	7
2.4.1 พลังงานแสง.....	7
2.4.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	8
2.4.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.4.4 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของซิงก์ออกไซด์.....	10

2.5 เมทิลีนบลู (methylene blue).....	11
2.6 Zeta potential.....	14
2.6.1 รายงานผลการทดลองที่ pH ค่าเดียว.....	16
2.6.2 รายงานแบบที่ค่า pH ที่ค่าต่าง ๆ.....	16
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	18
บทที่ 3    วิธีดำเนินการวิจัย.....	27
3.1 สารเคมี และสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง.....	27
3.2 ขั้นตอนการเตรียมผงซิงก์ออกไซด์ ผงซิงก์แคโทด และผงรวมซิงก์แคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	27
3.3 ขั้นตอนการเตรียมซิงก์ออกไซด์และซิงก์แมงกานีสออกไซด์จากผงซิงก์แคโทด ผงแคโทด และผงรวมซิงก์แคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์.....	28
3.4 ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่าง ZnO-AC, ZMO-AC และ ZnZMO-AC ที่เตรียมจากผงซิงก์แคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	28
3.5 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> จากผงซิงก์ไฟฟ้าของแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง.....	30
3.5.1 วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม (Mixed-ZnO/CaCO <sub>3</sub> ).....	30
3.5.2 วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (Co-calcined-ZnO/CaCO <sub>3</sub> ).....	31
3.6 ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> ที่เตรียมได้จากแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่ที่เหลือทิ้ง.....	32
3.7 การศึกษาลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของวัสดุที่ได้จากผงซิงก์ไฟฟ้าของแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วและวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้.....	33
3.8 แผนผังการทดลอง.....	34
3.8.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ZnO, ZMO และ ZnZMO จากแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	34
3.8.2 ขั้นตอนการเตรียม CaCO <sub>3</sub> จากเปลือกไข่ที่เหลือทิ้ง.....	35



3.8.3	ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม (MZC) และแบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (CZC).....	35
3.8.4	ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ .....	36
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	37
4.1	ผลการศึกษาส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ .....	37
4.2	ผลของการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากผงข้าวแอนดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์.....	45
4.2.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟส .....	45
4.2.2	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี.....	46
4.2.3	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี.....	47
4.2.4	ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน การกระจายขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะ .....	48
4.2.5	ผลการวิเคราะห์ Zeta potential .....	50
4.2.6	ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง UV .....	53
4.3	ผลของการเตรียมผงตัวอย่างจากข้าวแอนดและผงรวมข้าวแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์.....	62
4.3.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟส .....	62
4.3.2	ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน และองค์ประกอบทางเคมี.....	69
4.3.3	ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง Visible.....	71
4.4	ผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ด้วยวิธีการปั่นผสม.....	75
4.4.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม .....	77
4.4.2	ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน และการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม .....	80
4.4.3	ผลการวิเคราะห์การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลจากการคายพลังงาน ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม .....	83

4.4.4 ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง UV ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม.....	84
4.5 ผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ด้วยวิธีการเผาแคลไซน์ร่วม.....	90
4.5.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม.....	91
4.5.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน และการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม .....	91
4.5.3 ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง UV ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม.....	92
4.6 ผลการเปรียบเทียบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสมและแบบเผาแคลไซน์ร่วม .....	97
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง .....	100
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	100
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	100
บรรณานุกรม.....	103
ประวัติผู้เขียน.....	108

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมี เกสซ์จลนศาสตร์ ของเมทิลีนบลู.....	11
ตารางที่ 2.2 ปริมาณความเป็นพิษของเมทิลีนบลู.....	12
ตารางที่ 2.3 โครงสร้างของเมทิลีนบลู.....	12
ตารางที่ 3.1 รายชื่อสารตัวอย่างของผงซั้วแอโนด ผงซั้วแคโทด และผงรวมซั้วก่อนการเผาแคลไซน์	28
ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (องศาเซลเซียส) และรายชื่อสารตัวอย่างของผงซั้วแอโนด ผงซั้วแคโทด และผงรวมซั้วหลังการเผาแคลไซน์.....	28
ตารางที่ 3.3 สียอมที่ใช้ในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่าง.....	30
ตารางที่ 3.4 รายชื่อสารตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสมร่วมกัน (Mixed-ZnO/CaCO <sub>3</sub> , MZC).....	31
ตารางที่ 3.5 รายชื่อสารตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (Co-calcined- ZnO/CaCO <sub>3</sub> , CZC).....	32
ตารางที่ 3.6 แสงที่ใช้ในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	32
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ก่อนและหลังการล้าง .....	39
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	46
ตารางที่ 4.3 รูปแบบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของตัวอย่าง ZnO-600.....	47
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	50
ตารางที่ 4.5 Zeta potential ของตัวอย่าง ZnO-C, ZnO-BC และ ZnO-600 .....	51
ตารางที่ 4.6 ผลของค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ .....	56

ตารางที่ 4.7	น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบเริ่มต้นและน้ำหนักที่กู้คืนได้, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Removal Efficiency (RE%)) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม ของตัวอย่าง ZnO-600 เมื่อกู้คืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง .....	57
ตารางที่ 4.8	ผลของค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600.....	61
ตารางที่ 4.9	องค์ประกอบของธาตุของตัวอย่าง ZMO-1000 และ ZnZMO-1000 ด้วยเทคนิค EDS .....	71
ตารางที่ 4.10	ผลการวิเคราะห์สัณฐานเฟสเชิงปริมาณด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO <sub>3</sub> ).....	80
ตารางที่ 4.11	ผลของการคำนวณค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบปั่นผสม .....	88
ตารางที่ 4.12	น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบเริ่มต้นและน้ำหนักที่กู้คืนได้, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Removal Efficiency (RE%)) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม ของตัวอย่าง MZC-40 เมื่อกู้คืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง .....	89
ตารางที่ 4.13	ผลการคำนวณค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม .....	96
ตารางที่ 4.14	น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบเริ่มต้นและน้ำหนักที่กู้คืนได้, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู Removal Efficiency (RE%) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม ของตัวอย่าง CZC-10 เมื่อกู้คืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง .....	97
ตารางที่ 4.15	ผลการคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู (AE%), ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (DE%), ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (RE%), อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู และโครงสร้างจุลภาคของ MZC และ CZC ก่อนและหลังการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	99

## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ปฏิบัติการการทำงานของแบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของซิงก์ออกไซด์ (a) hexagonal wurtzite (b) zinblende (c) rock salt .....	6
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซิงก์แมงกานีสออกไซด์ .....	6
รูปที่ 2.4 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า.....	7
รูปที่ 2.5 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบนสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ .....	9
รูปที่ 2.6 กลไกที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	13
รูปที่ 2.7 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของซิลิคอน.....	14
รูปที่ 2.8 หลักการ Electrophoresis.....	15
รูปที่ 2.9 การรายงานผล Zeta potential ที่ค่า pH เดียว <sup>[20]</sup> .....	16
รูปที่ 2.10 การรายงานผล Zeta potential ที่ค่า pH ต่าง ๆ.....	16
รูปที่ 2.11 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM และผลความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 90 นาทีของซิงก์ออกไซด์ เมื่อ (a), เส้นสีดำ ทำการตกตะกอนด้วย NaCO <sub>3</sub> และ (b), เส้นสีแดง ทำการตกตะกอนด้วย H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ....	19
รูปที่ 2.12 (a) ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM และ (b) ผลความเข้มข้นของ bisphenol A (BPA) ในน้ำที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การที่จำลองความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ เป็นเวลา 180 นาที ของ Zn <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> O.....	20
รูปที่ 2.13 ประสิทธิภาพการสลาย (a) สีย้อมเมทิลีนบลู (b) สีย้อมโรดามีน บี ของ ZnO และ Zn <sub>x</sub> Mn <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว .....	20
รูปที่ 2.14 ประสิทธิภาพการย่อยสลายโพลูอิน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่แตกต่างกัน (A: TiO <sub>2</sub> ; B: TiO <sub>2</sub> @S-AZMB-1/4; C: TiO <sub>2</sub> @S-AZMB-1/3; D: TiO <sub>2</sub> @S-AZMB-1/2; E: TiO <sub>2</sub> @S-AZMB-1; F: S – AZMB; G: TiO <sub>2</sub> @ZnMnO).....	22
รูปที่ 2.15 ประสิทธิภาพในการกำจัด NO-NO <sub>x</sub> เมื่อใช้ ZnO และ L300 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง UV และ Visible .....	23

รูปที่ 2.16 สเปกตรัมการเปล่งแสงเรืองแสงของตัวอย่างทั้งหมด เมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร .....	23
รูปที่ 2.17 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค FE-SEM ของเปลือกไข่ .....	24
รูปที่ 2.18 แผนภาพการย่อยสลาย 4-NP โดยใช้ CuO/ZnO/Eggshell Nanocomposites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	25
รูปที่ 2.19 แผนภาพการย่อยสลาย 4-NP โดยใช้ CaCO <sub>3</sub> /CuS nanocomposites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	25
รูปที่ 2.20 แผนภาพการย่อยสลาย TC-HCl โดยใช้ PbS/CaCO <sub>3</sub> nanocomposites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	26
รูปที่ 4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (ก) ปอลิพลาสติก, ปอลิโลหะ, ตะปูเหล็ก และแผ่นกั้นขั้ว (ข) ซิงก์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอนที่เป็นขั้วแคโทด (ค) ซิงก์ออกไซด์ที่เป็นขั้วแอโนด.....	38
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง ZnO-BC.....	40
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง ZMO-BC.....	41
รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง ZnZMO-BC.....	41
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ของ (ก) ZnO-BC (ข) ZMO-BC และ (ค) ZnZMO-BC ของผงขั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	44
รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	45
รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี ด้วยเทคนิค FTIR ของตัวอย่าง ZnO-600.....	47
รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (ก) ตัวอย่าง ZnO-BC (ข) ตัวอย่าง ZnO-600 (ค) ตัวอย่าง ZnO-800.....	48
รูปที่ 4.9 ผลการกระจายขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	50
รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ Zeta Potential Distribution ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ของตัวอย่าง ZnO-C .....	52

รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ Zeta Potential Distribution ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ของตัวอย่าง ZnO-BC .....	52
รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ Zeta Potential Distribution ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ของตัวอย่าง ZnO-600 .....	52
รูปที่ 4.13 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที.....	54
รูปที่ 4.14 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	55
รูปที่ 4.15 แผนภาพแสดง $\ln(C_0/C)$ เปรียบเทียบกับเวลาและผลของการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	55
รูปที่ 4.16 ภาพจำลองเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับโมเลกุลเมทิลีนบลูบนพื้นผิวซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	56
รูปที่ 4.17 ประสิทธิภาพการกำจัดเมทิลีนบลูของตัวอย่าง ZnO-600 เมื่อทำการกัวคินซ์ซ้ำ เป็นจำนวน 3 ครั้ง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที.....	57
รูปที่ 4.18 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที .....	59
รูปที่ 4.19 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที.....	59
รูปที่ 4.20 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที.....	60
รูปที่ 4.21 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที.....	60
รูปที่ 4.22 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูและสีย้อมเมทิลออเรนจ์ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที.....	61
รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-BC และ ZMO-AC .....	63

รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-600.....	63
รูปที่ 4.25 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-700.....	64
รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-800.....	64
รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-900.....	65
รูปที่ 4.28 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-1000.....	65
รูปที่ 4.29 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-AC.....	66
รูปที่ 4.30 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-600.....	66
รูปที่ 4.31 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-700.....	67
รูปที่ 4.32 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-800.....	67
รูปที่ 4.33 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-900.....	68
รูปที่ 4.34 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-1000.....	68
รูปที่ 4.35 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของ (ก) ตัวอย่าง ZMO-BC (ข) ZnZMO-BC (ค) ตัวอย่าง ZMO-1000 (ง) ตัวอย่าง ZnZMO-1000 .....	69
รูปที่ 4.36 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่าง ZMO-1000 ทั้ง 3 ตำแหน่ง.....	70
รูปที่ 4.37 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่าง ZnZMO-1000 ทั้ง 3 ตำแหน่ง.....	70
รูปที่ 4.38 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงซั้วแคโทดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที.....	72
รูปที่ 4.39 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงรวมซั้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที.....	72
รูปที่ 4.40 ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงซั้วแคโทดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที.....	73
รูปที่ 4.41 ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงวัสดุเชิงประกอบ ZnO/Zn <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที .....	74



รูปที่ 4.42 ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา เมื่อใช้ผงวัสดุเชิงประกอบ ZnO-BC/ZMO, TiO<sub>2</sub>-C/ZMO และ ZnO-C/ZMO ในอัตราส่วน 50 % โดยน้ำหนักของผงซัลไฟด์แคโทดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที ..... 75

รูปที่ 4.43 กลไกที่เป็นไปได้ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง (ระดับพลังงานสีส้มแสดงระดับพลังงานของแถบพลังงานของ CaCO<sub>3</sub> และระดับพลังงานสีเทาแสดงระดับพลังงานของ ZnO)..... 76

รูปที่ 4.44 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)..... 77

รูปที่ 4.45 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง (ก) MZC-5, (ข) MZC-10, (ค) MZC-15, (ง) MZC-20, (จ) MZC-40, (ฉ) MZC-60 และ (ช) MZC-90 ..... 80

รูปที่ 4.46 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของ (ก) ตัวอย่าง CaCO<sub>3</sub>-600 (ข) ตัวอย่าง ZnO-600 (ค) ตัวอย่าง MZC-20 (ง) ตัวอย่าง MZC-40 (จ) ตัวอย่าง MZC-90 ..... 82

รูปที่ 4.47 ผลการกระจายขนาดอนุภาคของตัวอย่าง ZnO-600 และ CaCO<sub>3</sub>-600 ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ..... 83

รูปที่ 4.48 ผลการวิเคราะห์การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลจากการคายพลังงาน ด้วยเทคนิค Fluorescence Spectroscopy ของผงตัวอย่าง ZnO-600, CaCO<sub>3</sub>-600 และ MZC-40..... 84

รูปที่ 4.49 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ของผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที ..... 86

รูปที่ 4.50 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที ..... 87

รูปที่ 4.51 แผนภาพแสดง ln(C<sub>0</sub>/C) เปรียบเทียบกับเวลาและผลของการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ..... 87

รูปที่ 4.52 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง MZC-40 เมื่อกักน้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที..... 88

รูปที่ 4.53 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่าง MZC-40 ก่อนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (ก) กำลังขยาย 5000 (ข) กำลังขยาย 10000 และเมื่อผ่านการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมาแล้ว 1 ครั้ง (ค) กำลังขยาย 5000 (ง) กำลังขยาย 10000 ..... 90

รูปที่ 4.54 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO <sub>3</sub> )	91
รูปที่ 4.55 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่าง CZC-10 (ก) กำลังขยาย 5000 (ข) กำลังขยาย 10000	92
รูปที่ 4.56 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO <sub>3</sub> ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที	94
รูปที่ 4.57 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO <sub>3</sub> ) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที	95
รูปที่ 4.58 แผนภาพแสดง $\ln(C_0/C)$ เปรียบเทียบกับเวลาและผลของการหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO <sub>3</sub> )	95
รูปที่ 4.59 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง CZC-10 เมื่อทำการกัวคินซ์ เป็นจำนวน 3 ครั้ง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที	96

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

แบตเตอรี่แอลคาไลน์ จัดเป็นแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิเนื่องจากเป็นชนิดใช้ครั้งเดียวทิ้ง และนิยมถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไฟฉาย นาฬิกา เครื่องคิดเลข ของเล่น และอุปกรณ์อื่น ๆ อีกมากมายที่ต้องการพลังงานเพียงเล็กน้อย ดังนั้นแบตเตอรี่แอลคาไลน์จึงมีการใช้งานมากกว่าแบตเตอรี่ทุติยภูมิ โดยการใช้งานเฉลี่ยสูงถึง 40 พันล้านหน่วยทั่วโลก<sup>[1]</sup> เมื่อหมดอายุการใช้งานแล้ว แบตเตอรี่เหล่านี้ได้ถูกทิ้งแบบฝังกลบและไม่ได้มีการนำกลับไปใช้ประโยชน์ แต่เนื่องจากภายในแบตเตอรี่มีองค์ประกอบของสารประกอบซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ในขั้วแอโนดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์นั้นประกอบไปด้วยส่วนผสมของซิงก์ออกไซด์ สารยึดเกาะ และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากซิงก์ออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง ราคาถูก หาได้ง่าย และมีความเป็นพิษต่ำ จึงนิยมถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ในสถานะที่เป็นของเหลวภายใต้การฉาย UV<sup>[2]</sup>

ขณะเดียวกัน ในปัจจุบันมีการผลิตและบริโภคไข่จำนวนมาก ประมาณ 1.275 ล้านล้านหน่วยทั่วโลก เปลือกไข่ที่ผลิตขึ้นระหว่างกระบวนการแปรรูปอาหารจะถูกทิ้งโดยไม่มีการจัดการที่เหมาะสม ซึ่งทำให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมและเศรษฐกิจ<sup>[3]</sup> โดยส่วนประกอบของเปลือกไข่ ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีประมาณ 94% ของเปลือกไข่, แมกนีเซียมคาร์บอเนต 1%, แคลเซียมฟอสเฟต 1% และอีก 4% ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์<sup>[4]</sup> เช่น protoporphyrin IX ดังนั้นเปลือกไข่จึงเป็นแหล่งวัตถุดิบตั้งต้นของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตที่สำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เนื่องจากโครงสร้างภายในของเปลือกไข่มีความพรุนตัวสูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับที่ดี นอกจากนี้ยังมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่จึงเอื้อต่อการเป็นตัวรองรับอนุภาคที่มีขนาดเล็ก ซึ่งมีประโยชน์ในการดำเนินการนำไปใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

สำหรับการประยุกต์ใช้งานของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และเปลือกไข่ที่ผ่านการใช้งานแล้วในด้านการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ยังมีข้อจำกัดในด้านความบริสุทธิ์ งานวิจัยส่วนใหญ่จึงพยายามมุ่งเน้นในการเตรียมสารตั้งต้นให้มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการทางเคมี เช่น การชะละลายซิงก์ในผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรด แล้วจึงนำไปสังเคราะห์เป็นซิงก์ออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และเปลือกไข่โดยใช้กระบวนการทางความร้อน และไม่ต้องผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อให้บริสุทธิ์

ดังนั้นวิธีการนี้ไม่เพียงแต่สามารถลดต้นทุนของกระบวนการผลิตและลดการใช้สารเคมีเท่านั้น แต่ยังสามารถขยายระดับการผลิตเพื่อรองรับการใช้งานจริงในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ในอนาคตได้อีกด้วย

อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมเม็ดสีและอุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง มีการใช้งานสีย้อมที่แตกต่างกันอย่างน้อย 100,000 ชนิด เพื่อตอบสนองความต้องการของอุตสาหกรรมการผลิต 1.6 ล้านตันต่อปี ในจำนวนนี้มีปริมาณ 10-15% ที่ถูกชะล้างปล่อยสู่แหล่งน้ำภายนอกกลายเป็นน้ำเสีย<sup>[5]</sup> เป็นผลทำให้สีย้อมเป็นมลพิษทางน้ำที่สำคัญ นอกจากนี้สีย้อมเหล่านี้ยังก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีส่งผลให้เกิดกลิ่นเหม็น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีระบบการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ

เมทิลีนบลู เป็นสีย้อมอินทรีย์ที่ได้รับความนิยมนำมาใช้งานในหลากหลายด้าน ไม่ว่าจะเป็นในอุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมไม้ อุตสาหกรรมกระดาษ และอุตสาหกรรมพลาสติก ซึ่งหากได้รับการสัมผัสหรือได้รับเข้าสู่ร่างกายอาจก่อให้เกิดความผิดปกติต่อระบบหายใจ ทำให้เกิดอาการแสบของหัวใจเพิ่มขึ้น นำไปสู่ภาวะช็อกได้ หรืออาจจะส่งผลต่อสภาวะทางจิต ซึ่งนอกจากจะเกิดผลเสียต่อสุขภาพแล้ว เมทิลีนบลูยังมีโครงสร้างแอมโรมาติกที่ซับซ้อน มีความเสถียรและไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยตัวเองตามธรรมชาติ<sup>[6]</sup> ผู้วิจัยจึงเลือกเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบในการศึกษาทดลองเพื่อทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบที่พัฒนาจากสารประกอบภายในข้อไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง

งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นที่การพัฒนาวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากข้อไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ด้วยกระบวนการทางความร้อน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ต้นทุนการผลิตต่ำ ทั้งยังลดการใช้สารเคมี เป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถเตรียมวัสดุในปริมาณมาก เหมาะแก่การนำไปใช้งานจริงในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ได้ โดยการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาต่อลักษณะทางกายภาพและเคมีด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อน นอกจากนี้ยังศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟส องค์ประกอบทางเคมี รูปร่าง การกระจายตัว ลักษณะทางสัณฐาน พื้นที่ผิว ความเป็นประจุที่พื้นผิว การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล และทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ ซึ่งผู้วิจัยหวังว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จะมีสมบัติที่ดี และมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดี เพื่อที่จะสามารถนำไปต่อยอดใช้งานในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาต่อลักษณะทางกายภาพและเคมีของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากข้อไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้งด้วยการสลายตัวทางความร้อน

2. เพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากข้าวไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการสลายสีย้อมอินทรีย์

### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ผงข้าวแอนด ผงข้าวแคโทด และผงรวมข้าวจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

- สำหรับผงข้าวแอนดได้เลือกศึกษาอุณหภูมิการเผาตั้งแต่ 500-800 องศาเซลเซียส
- สำหรับผงข้าวแคโทด และผงรวมข้าวได้เลือกศึกษาอุณหภูมิการเผาตั้งแต่ 600-1000 องศาเซลเซียส

2. ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงข้าวแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เพื่อศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

- สำหรับผงข้าวแอนดได้ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้การฉายแสง UV โดยเปรียบเทียบทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกับซิงก์ออกไซด์ทางการค้า
- สำหรับผงข้าวแคโทด และผงรวมข้าว ได้ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสง Visible

3. เตรียมวัสดุเชิงประกอบ  $ZnO/CaCO_3$  จากผงข้าวแอนดที่ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้งที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และศึกษาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่เหมาะสม

4. ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ  $ZnO/CaCO_3$  ที่เตรียมได้เพื่อศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสง UV

### 1.4 เป้าหมายของงานวิจัย

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมจากข้าวไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง สำหรับการสลายสีย้อมอินทรีย์ภายใต้แสง UV และแสง Visible

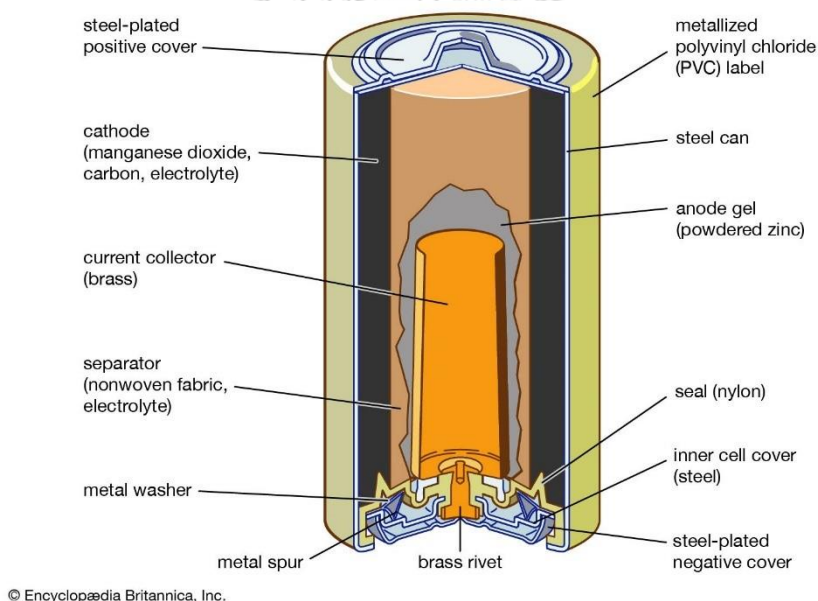
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงแบตเตอรี่แอลคาไลน์, ซิงก์ออกไซด์ (ZnO), ซิงก์แมงกานีสไดออกไซด์ (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) และกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) รวมทั้งงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว และการนำแคลเซียมคาร์บอเนตมาใช้งานในด้านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

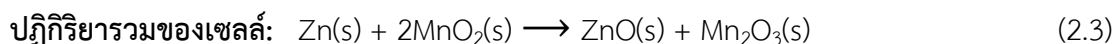
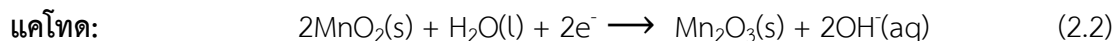
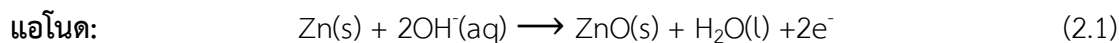
#### 2.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์

แบตเตอรี่แอลคาไลน์ประกอบด้วยซิงก์ (Zn) ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด แมงกานีสไดออกไซด์ เป็นขั้วแคโทด (manganese dioxide, MnO<sub>2</sub>) และมีอิเล็กโทรไลต์เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) นอกจากนี้ยังมีตัวกั้นระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองในรูปแบบของพอลิเมอร์หรือเยื่อแผ่น เซลลูโลส (Separator) โดยกล่องแบตเตอรี่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel) และมีวัสดุอื่น ๆ เช่น คาร์บอน กระดาษและพลาสติกเป็นองค์ประกอบรวม ดังรูปที่ 2.1

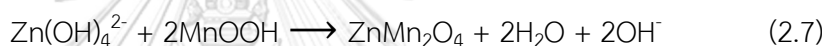
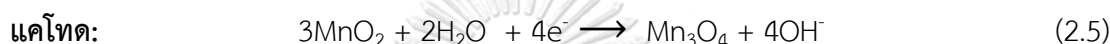


รูปที่ 2.1 ปฏิบัติการการทำงานของแบตเตอรี่แอลคาไลน์<sup>[7]</sup>

หลังจากแบตเตอรี่ชนิดนี้ผ่านการใช้งานไปในขั้นตอนการคายประจุ (discharge) ซิงก์ที่ขั้วแอโนดเปลี่ยนสภาพเป็น ZnO ในขณะที่แมงกานีสไดออกไซด์ที่ขั้วแคโทดเปลี่ยนสภาพเป็น Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ดังสมการต่อไปนี้



นอกจากนี้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาอาจจะมีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นได้ ส่งผลให้  $\text{MnO}_2$  ที่ขั้วแคโทดเปลี่ยนสภาพเป็น  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ดังสมการต่อไปนี้



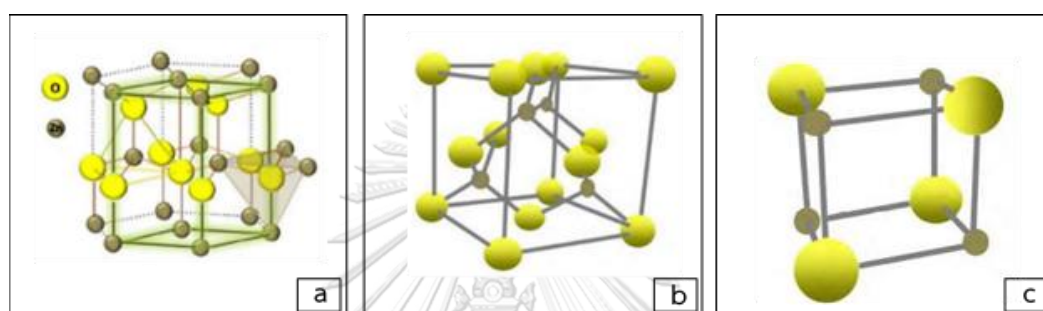
ดังนั้น ซิงก์และแมงกานีสที่อยู่ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วจะอยู่ในรูป  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  โดยเมื่อพิจารณาการนำแมงกานีสและซิงก์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วกลับมาใช้งานใหม่ พบว่าซิงก์และแมงกานีสในรูปของออกไซด์สามารถนำมาใช้งานต่าง ๆ ได้อย่างกว้างขวาง หนึ่งในนั้นคือการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

## 2.2 ซิงก์ออกไซด์ (ZnO)

ซิงก์ออกไซด์เป็นตัวเลือกที่โดดเด่นด้านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง มีความเสถียร ราคาถูก หาได้ง่าย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี<sup>[8]</sup> จึงนิยมถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ในสถานะที่เป็นของเหลวภายใต้การฉายแสง UV

### 2.2.1 โครงสร้างซิงก์ออกไซด์

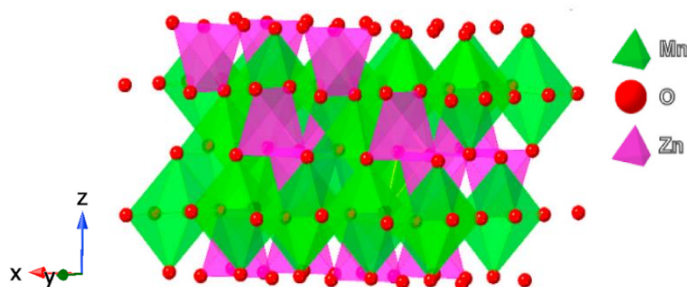
ซิงก์ออกไซด์ มีโครงสร้างผลึก 3 โครงสร้าง ได้แก่ เฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ (hexagonal wurtzite) ซิงก์เบลนด์ (zincblende) ร็อกซอลท์ (rock salt) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งโครงสร้างร็อกซอลท์เป็นโครงสร้างที่เกิดขึ้นได้ภายใต้ความดันที่สูงจึงเป็นโครงสร้างที่ค่อนข้างหายาก โครงสร้างเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ (hexagonal wurtzite) มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ในบรรดาโครงสร้างทั้ง 3 และเกิดได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศปกติ จึงเป็นโครงสร้างที่พบได้บ่อยและถูกศึกษาอย่างแพร่หลาย



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของซิงก์ออกไซด์ (a) hexagonal wurtzite (b) zincblende (c) rock salt<sup>[9]</sup>

### 2.3 ซิงก์แมงกานีสออกไซด์ (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> หรือที่รู้จักในชื่อซิงก์แมงกานิท (Zinc manganite)<sup>[10]</sup> เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่จำกัดในช่วงแสง Visible จึงนิยมนำมาใช้งานควบคู่กับสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างอย่างซิงก์ออกไซด์ เพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดีและมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ซิงก์แมงกานีสออกไซด์ยังมีสมบัติที่น่าสนใจ คือ ไม่มีความเป็นพิษ หาได้ง่าย และราคาต่ำ<sup>[11]</sup> โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซิงก์แมงกานีสออกไซด์<sup>[12]</sup>

ดังนั้นในการศึกษางานวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยมีความสนใจในการศึกษาซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากซั้วแอโนด และซิงก์แมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้จากซั้วแคโทด ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง



## 2.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process)

เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระตุ้นเชิงแสง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น<sup>[13]</sup>

การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ต้องมีองค์ประกอบ คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
2. พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. น้ำ
4. ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่น ๆ

### 2.4.1 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนั้นเป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

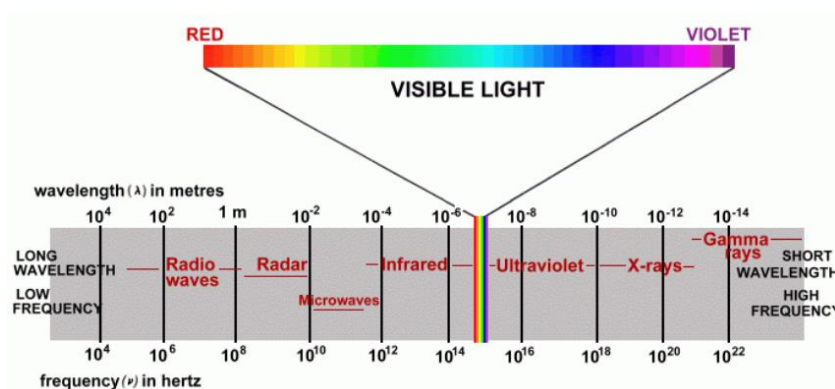
$$E = hc / \lambda$$

เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy), จูล

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) =  $6.625 \times 10^{-34}$ , จูล·วินาที

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง =  $2.997 \times 10^8$ , เมตร/วินาที



รูปที่ 2.4 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า<sup>[14]</sup>

แสง UV เป็นแสงที่มีความถี่ที่สูงกว่าแสง Visible โดยช่วงของความยาวคลื่นของ UV จะอยู่ตั้งแต่ช่วงปลายของแสงสีน้ำเงิน (400nm) ไปจนถึง ช่วงรังสีเอ็กซ์ (x-ray region 100nm) รังสี UV

ประกอบไปด้วยความยาวคลื่นที่แบ่งเป็นสามช่วง ได้แก่ UV-A, UV-B และ UV-C ซึ่ง เพิ่มขึ้นตามค่า photon energy

รังสี UV ยังแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ

1) คลื่นยาว (Long Wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 400-320 นาโนเมตร ปกติหมายถึง 'blacklight' เป็นความยาวคลื่นที่ยาวที่สุดและปลอดภัยที่สุดเนื่องจากมีพลังงานที่ต่ำสุด และมีปริมาณที่มากที่สุดในแสง UV จากธรรมชาติ

2) คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 320-280 นาโนเมตร ปกติจะถูกกักด้วยชั้นของ โอโซนในบรรยากาศบางส่วน ความยาวในช่วงคลื่นนี้เป็นอันตรายที่สุดในบรรดาแสง UV ธรรมชาติ เป็นตัวการที่ทำให้เกิด sunburn (erythema)

3) คลื่นสั้น (Short Wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 280-100 นาโนเมตร ปกติมาจากแหล่ง artificial light โดยความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูดูดกลืนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้น ๆ ที่แสงเดินทาง

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสง UV และแสง Visible ที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลก ถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการดูดกลืนและการกระเจิงของแสง ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการดูดกลืนโดยโอโซนในบรรยากาศชั้น สตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10-35 ไมล์) และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร มีรังสีที่แผ่มาถึง พื้นโลกน้อย ดังนั้นแสง UV ที่ส่องมายังพื้นโลกจึงมีขีดจำกัด

#### 2.4.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถแยกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2,4-Dinitrofluorene โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.4.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

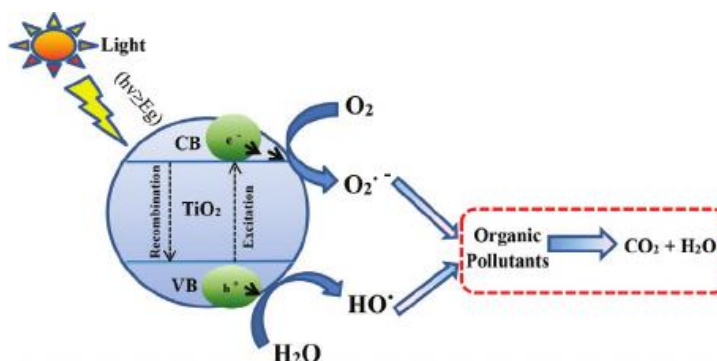
สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่

1. โลหะตัวนำ (Transition metal) เช่น ทองแดง (Cu) โครเมียม (Cr) นิกเกิล (Ni) เป็นต้น

2. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วย valence band และ conduction band ในสารกึ่งตัวนำระดับพลังงานของ valence band และ conduction band จะมีค่าแตกต่างกัน โดยผลต่างของค่าพลังงานของ valence band และ conduction band จะเรียกว่า ช่องว่างระดับพลังงาน (Energy band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron,  $e^-$ ) ที่อยู่ใน valence band ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานของ conduction band ในขณะที่เดียวกันก่อให้เกิดโฮล (Hole,  $h^+$ ) ใน valence band ซึ่ง  $h^+$  และ  $e^-$  ดังกล่าวจะถือว่าเป็นประจุไฟฟ้าที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่  $e^-$  กับ  $h^+$  (Electron-Hole Pairs,  $e^-/h^+$ ) สามารถเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานระหว่าง valence band และ conduction band ได้ง่ายและรวดเร็ว โดย  $e^-$  อิสระสามารถคายพลังงานแล้วกลับมารวมตัวกับ  $h^+$  ใน valence band ได้ เรียกว่า electron-hole recombination โดยในโลหะตัวนำจะมีระดับพลังงานของ valence band และ conduction band ที่อยู่ติดกันเพราะไม่มีช่องว่างระดับพลังงาน จึงเป็นสาเหตุให้  $e^-/h^+$  รวมตัวกันใหม่ได้ง่าย ในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของ  $e^-/h^+$  ในสารกึ่งตัวนำ เกิดได้ยากกว่า เพราะว่ามีช่องว่างระดับพลังงานระหว่าง valence band และ conduction band ทำให้คู่  $e^-/h^+$  แยกจากกันได้นานกว่า

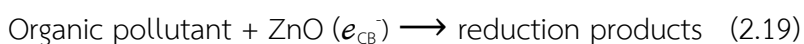
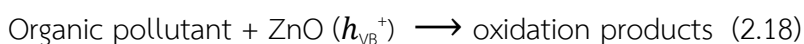
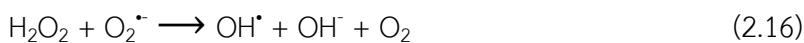
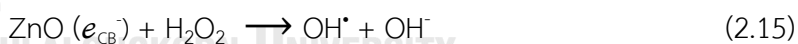
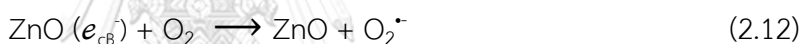
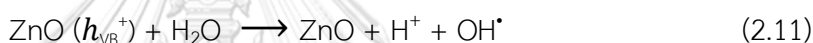
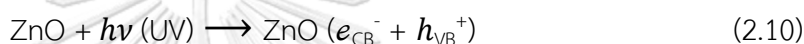
การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในน้ำ ประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าช่องว่างระดับพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง  $e^-$  จะถูกกระตุ้นจาก valence band ไปยัง conduction band ผลคือทำให้เกิด  $e^-/h^+$  ซึ่งจะกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบนสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์<sup>[15]</sup>

#### 2.4.4 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของซิงก์ออกไซด์

การเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแสดงดังในสมการที่ 2.10-2.20 อธิบายได้ดังนี้ เมื่อวัสดุกึ่งตัวนำ ถูกกระตุ้นและดูดกลืนแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ band gap energy ทำให้อิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ถูกกระตุ้นจากชั้น valence band ไปยังชั้น conduction band เกิดเป็นโฮล ( $h^+$ ) ที่ชั้น valence band ซึ่ง  $e^-$  และ  $h^+$  จะเคลื่อนที่ไปยังผิวของวัสดุกึ่งตัวนำ โดยที่  $h^+$  ใน valence band ของ ZnO สามารถทำปฏิกิริยากับ  $H_2O$  เพื่อสร้างเป็น hydroxyl radical ( $OH^\bullet$ ) และ  $e^-$  ใน conduction band สามารถทำปฏิกิริยากับ  $O_2$  เพื่อสร้างเป็น superoxide radical anion ( $O_2^{\bullet -}$ ) ซึ่ง  $O_2^{\bullet -}$  และ  $OH^\bullet$  เป็นตัว oxidizing และ reducing ที่แรง สามารถกำจัดหรือเปลี่ยนสารอินทรีย์หลากหลายชนิดให้กลายเป็น  $H_2O$  และ  $CO_2$  ได้ นอกจากนี้ในระหว่างกระบวนการนี้อาจเกิดการกลับมารวมตัวกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  (recombination) ซึ่งอาจทำให้เกิดพลังงานความร้อนขึ้น



## 2.5 เมทิลีนบลู (methylene blue)

เป็นสีย้อมอินทรีย์ที่ได้รับความนิยมนำมาใช้งานในหลากหลายด้าน ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมไม้ อุตสาหกรรมกระดาษ และอุตสาหกรรมพลาสติก โดยมีสมบัติ ดังแสดงตารางที่ 2.1 ซึ่งหากได้รับการสัมผัสหรือได้รับเข้าสู่ร่างกายอาจก่อให้เกิดความผิดปกติต่อระบบหายใจ ทำให้เกิดอาการกระตุ้นของหัวใจเพิ่มขึ้น นำไปสู่สภาวะช็อกได้ หรืออาจจะส่งผลกระทบต่อสภาวะทางจิต ดังแสดงตารางที่ 2.2 ซึ่งนอกจากจะเกิดผลเสียต่อสุขภาพแล้ว เมทิลีนบลูยังมีโครงสร้างแอมโรมาติกที่ซับซ้อน มีความเสถียรและไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยตัวเองตามธรรมชาติ<sup>[16]</sup> ดังแสดงตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมี เกสัชจลนศาสตร์ ของเมทิลีนบลู<sup>[17]</sup>

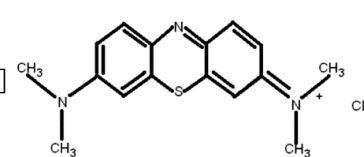
Physical and chemical properties	Values	Pharmacokinetics	Manifestation
Melting temperature	180°	Ionization at gastric pH	Completely at normal gastric pH
Solubility in water	35.5g.l <sup>-1</sup>	Peak plasma concentration	After 30-60 min
pH value	3 (10g/l H <sub>2</sub> O)	Volume of distribution	20 ml.kg <sup>-1</sup>
Molecular weight	319 g.mol <sup>-1</sup>	Plasma half-life	5-6 hours
Color	Dark blue-green in oxidized form, colorless in reduced form (leukomethylene blue)	Metabolism	Reduced in peripheral tissues to leukomethylene blue (65-85%)
Chemical formula	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS	Elimination	Bile, feces and urine as leukomethylene blue

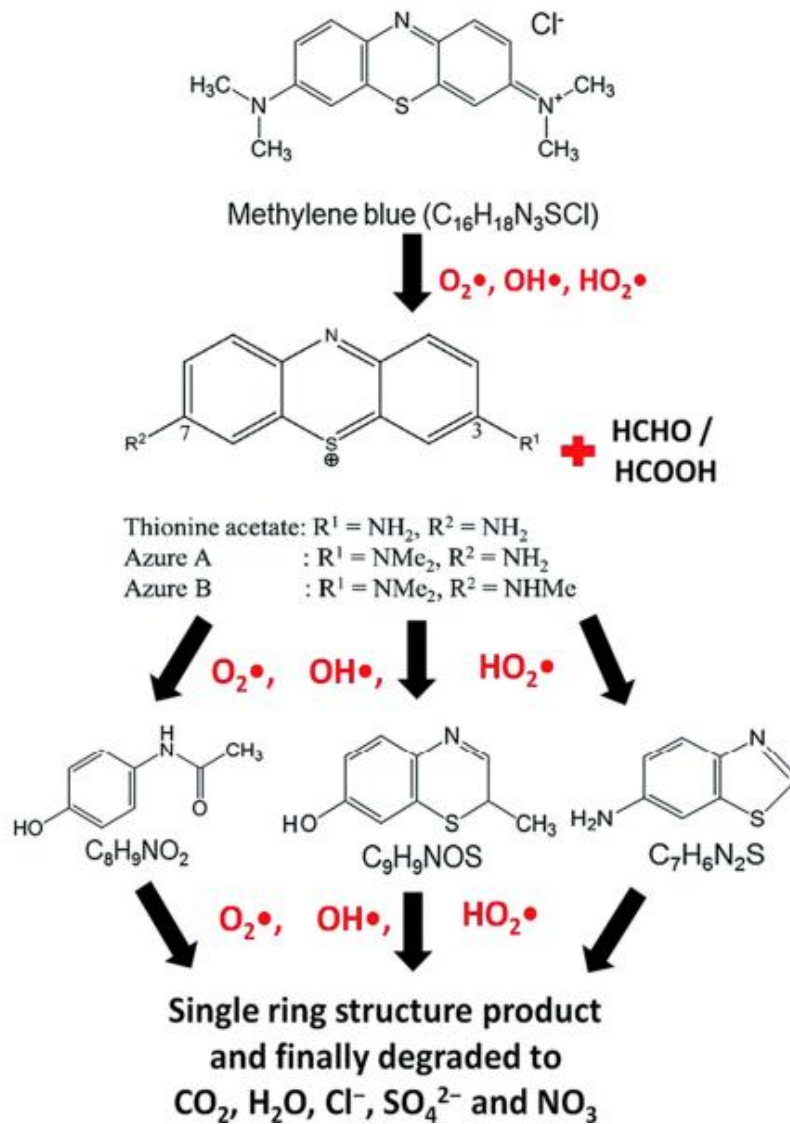
ตารางที่ 2.2 ปริมาณความเป็นพิษของเมทิลีนบลู

Animal studies	Toxic doses	Manifestation
Rat	5-50 mg.kg <sup>-1</sup>	Neuronal apoptosis, reduced MAC isoflurane
Mouse	1250 mg.kg <sup>-1</sup> 3500 mg.kg <sup>-1</sup>	
Sheep	40 mg.kg <sup>-1</sup>	
Dog	10-20 mg.kg <sup>-1</sup>	Hypotension, decreased SVR, renal blood flow, pulmonary hypertension
Human studies	Dose (mg/kg)	Toxic manifestations
	2-4	Hemolytic anemia, skin desquamation in infants
	7	Nausea, vomiting, abdominal pain, chest pain, fever, hemolysis
	20	Hypotension
	80	Bluish discoloration of skin (similar to cyanosis)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 2.3 โครงสร้างของเมทิลีนบลู

Dye	IUPAC name	Structure
Methylene blue (MB)	[7-(Dimethylamino)phenothiazine-3-ylidene] dimethylazanium chloride	



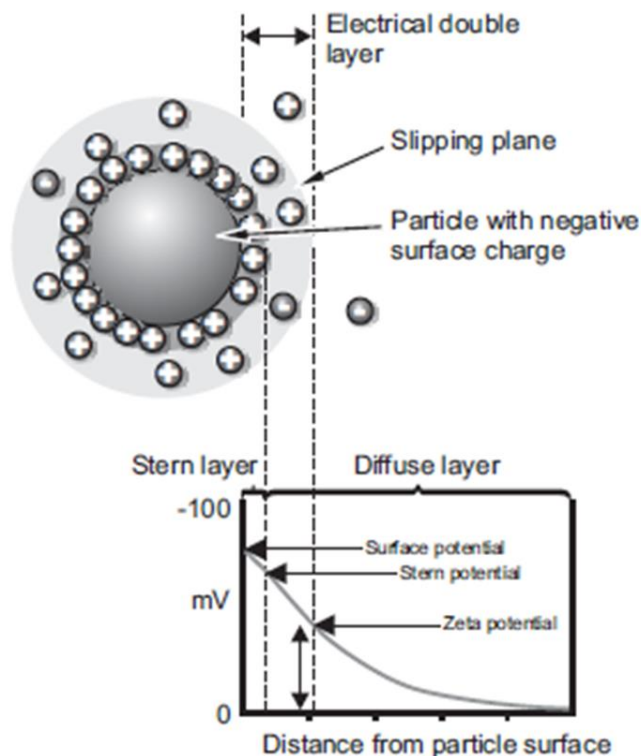
รูปที่ 2.6 กลไกที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง <sup>[18]</sup>

ดังนั้นเมื่อพิจารณาสมบัติของสีย้อมเมทิลีนบลู จะเห็นได้ว่าสีย้อมเมทิลีนบลูมีประจุที่พื้นผิวเป็นบวก ความเป็นประจุที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง จึงน่าจะเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดึงดูดสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูมาที่ผิวของอนุภาค ซึ่งความเป็นประจุที่พื้นผิวของอนุภาคสามารถพิจารณาได้จากค่า Zeta potential ของสารตัวอย่างได้

## 2.6 Zeta potential

เมื่อพิจารณาอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในตัวกลาง ประจุที่พื้นผิวของอนุภาคจะดึงดูดไอออนที่อยู่ในตัวกลางที่มีประจุตรงข้ามกับประจุที่พื้นผิวให้มาเกาะรอบอนุภาค โดยชั้นแรกเรียกว่า Stern layer หรือชั้นใน (Inner layer) และถัดมาไอออนที่อยู่ในชั้น Stern layer จะมีการดึงดูดไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับ Stern layer มาเกาะอีกชั้นหนึ่ง เรียกว่าชั้นนอก (Outer layer) หรือดิฟฟิวส์เลเยอร์ (Diffuse layer) ดังแสดงในรูปที่ 2.7

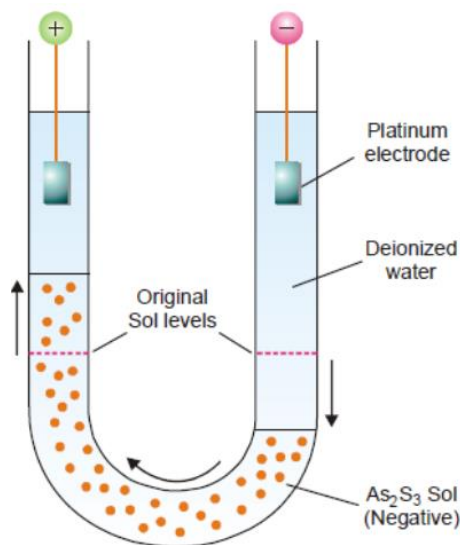
การวัดที่บริเวณพื้นผิวจริงจะทำได้ค่อนข้างยาก และการวัดประจุที่พื้นผิวที่ชั้น Stern layer จะทำให้ได้ประจุที่พื้นผิวที่มีค่าตรงข้ามกับประจุที่พื้นผิวจริง จึงต้องวัดค่าประจุที่พื้นผิวบริเวณชั้นที่มีการเกาะกันของอนุภาคแบบหลวม ๆ หรือเรียกว่า Outer layer จะเรียกว่า Zeta potential ซึ่งจะได้ค่าประจุที่มีเครื่องหมายตรงกันกับประจุที่อนุภาคจริง ซึ่งเรียกโมเดลนี้ว่า Electrical double layer



รูปที่ 2.7 โครงสร้างอิเล็กทริกคอลลด์เบิลเลเยอร์<sup>[19]</sup>



หลักการในการวัดค่า Zeta potential จะใช้หลักการที่เรียกว่า Electrophoresis ดังแสดงในรูปที่ 2.8 เมื่ออนุภาคกระจายตัวอยู่ในตัวกลาง และให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปโดยการต่อขั้วอิเล็กโทรดขั้วบวกและขั้วลบ อนุภาคจะเกิดการเคลื่อนที่เข้าหาขั้วไฟฟ้าที่ตรงกันข้าม โดยในระหว่างนี้จะใช้เทคนิค Light scattering ช่วยในการทดสอบ จึงสามารถศึกษาได้ว่าอนุภาคเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าชนิดใด และเคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วเท่าไร และสุดท้ายนำมาคำนวณเป็นค่า Zeta potential



รูปที่ 2.8 หลักการ Electrophoresis

โดยสามารถคำนวณ Zeta potential จากสมการ

$$U_E = \frac{2\varepsilon Z f(\kappa a)}{3\eta} \quad (2.21)$$

เมื่อ  $U_E$  คือ electrophoretic mobility

$Z$  คือ zeta potential

$\varepsilon$  คือ dielectric constant

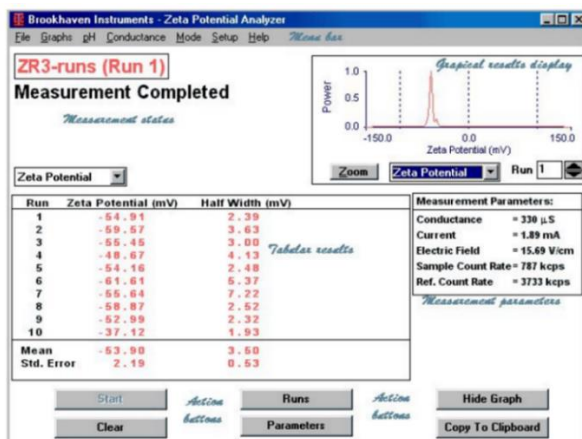
$\eta$  คือ viscosity

$f(\kappa a)$  คือ Henry's function

นอกจากนี้ pH ยังเป็นปัจจัยสำคัญในการทำให้ค่า Zeta potential มีการเปลี่ยนแปลงไป เมื่ออนุภาคกระจายตัวอยู่ในตัวกลางที่มี pH ต่างกัน จะส่งผลให้ค่า Zeta potential ที่วัดได้มีค่าแตกต่างกันด้วย ดังนั้นจึงควรรายงานค่า pH ที่ทำการวัดทุกครั้ง โดยสามารถรายงานผลการทดลองได้ 2 รูปแบบ ดังนี้

### 2.6.1 รายงานผลการทดลองที่ pH ค่าเดียว

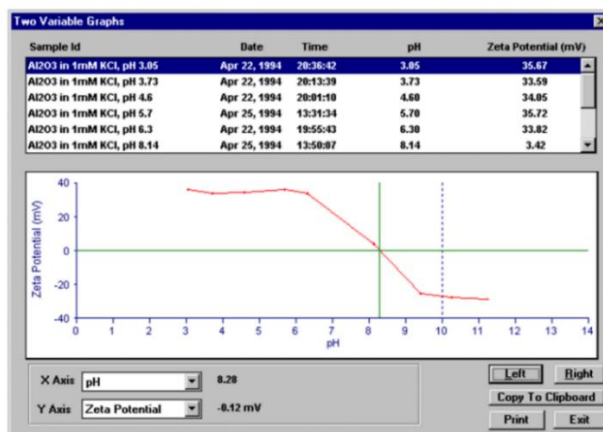
การรายงานผลแบบนี้จะต้องบอกค่า pH ที่ต้องการทดสอบให้ชัดเจน ซึ่งจะเป็นค่า pH เพียงค่าเดียวที่สนใจ นอกจากนี้ยังสามารถวัดซ้ำได้หลายครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย โดยความกว้างของพีคจะแสดงถึงการกระจายตัวข้อมูล โดยลักษณะพีคที่แคบ จะบ่งบอกถึงข้อมูลที่ได้มีการกระจายตัวน้อย ค่า Zeta potential ที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกันมาก



รูปที่ 2.9 การรายงานผล Zeta potential ที่ค่า pH เดียว [20]

### 2.6.2 รายงานแบบที่ค่า pH ที่ค่าต่าง ๆ

การรายงานผลแบบนี้จะเป็นการวัดค่า Zeta potential ที่ค่า pH ต่าง ๆ นอกจากนี้ยังสามารถบอกจุด Isoelectric point ซึ่งเป็นจุดที่ค่า Zeta potential เป็นศูนย์ ซึ่งจุดนี้เป็นการบ่งบอกว่าที่ pH นี้ อนุภาคที่เตรียมได้จะมีโอกาสเกาะรวมตัวกันแล้วเกิดการตกตะกอน ดังนั้นจุดนี้จึงเป็นพิจารณาการเตรียมตัวอย่าง ในการควบคุมการกระจายตัวของสารแขวนลอยที่เตรียมได้ หรือต้องการควบคุมให้เกิดการการรวมตัวกันของอนุภาคแล้วเกิดการตกตะกอน



รูปที่ 2.10 การรายงานผล Zeta potential ที่ค่า pH ต่าง ๆ

จากการศึกษาวิจัยของ F.M. Omar และคณะ<sup>[21]</sup> ยังชี้ให้เห็นว่า pH เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมค่า Zeta potential ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ เนื่องจากซิงก์ออกไซด์ เป็นออกไซด์ที่มีสมบัติเป็น amphoteric และสามารถละลายน้ำได้ง่ายทั้งกรดและเบส

โดยที่เมื่อซิงก์ออกไซด์อยู่ในตัวกลางจะเกิดปฏิกิริยาผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส เกิดการสร้างไฮดรอกไซด์เคลือบบนพื้นผิว ( $\equiv\text{M}-\text{OH}$ ) ซึ่งไฮดรอกไซด์ที่พื้นผิวอาจจะช่วยส่งเสริมการเกิดประจุที่พื้นผิวได้ จากทางสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของการดูดซับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งลักษณะธรรมชาติ amphoteric ของสมบัติของไฮดรอกไซด์ที่พื้นผิวนี้อาจสามารถทำปฏิกิริยาได้ทั้ง  $\text{H}^+$  และ  $\text{OH}^-$  ไอออน ดังสมการต่อไปนี้

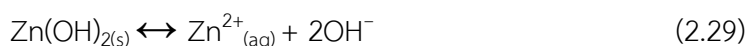
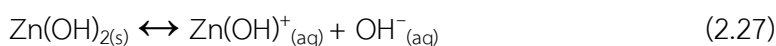
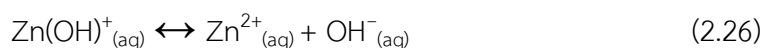


ดังนั้นประจุบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์เป็นผลมาจาก 2 กลไกที่แตกต่างกัน คือการดูดซับโปรตอนหรือไฮดรอกไซด์บนพื้นผิว

โดยทั่วไปเมื่อซิงก์ออกไซด์กระจายตัวอยู่ในน้ำปราศจากไอออนจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสบนพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์ เนื่องจากการดูดซับโมเลกุลของน้ำ ก่อให้เกิดชั้นของ  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ และสามารถละลายได้มากขึ้นเมื่อ pH ลดลงหรือเพิ่มขึ้น สปีชีส์เด่นในปฏิกิริยานี้คือการละลายของ  $\text{ZnO}_{(s)}$  กลายเป็น  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  และ  $\text{O}^{2-}_{(aq)}$  และเกิด  $\text{Zn}(\text{OH})^+_{(s)}$  ที่พื้นผิว ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ดังสมการต่อไปนี้

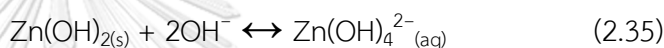
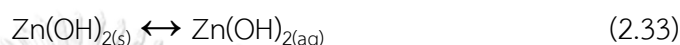
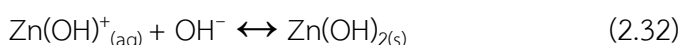
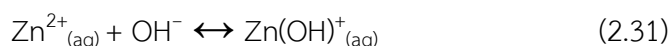


เมื่อ pH ต่ำลง หรือในสถานะที่เป็นกรดมากขึ้น ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดังสมการต่อไปนี้





เมื่อ pH สูงขึ้น หรือในสถานะที่เป็นต่างมากขึ้น สปีชีส์ที่เด่นคือ  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  ซึ่งสามารถตกตะกอนเกิดเป็นเฟสของแข็งคือ  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  และเมื่อเพิ่มค่า pH สปีชีส์ประจุลบจะเด่นมากขึ้น ซึ่งได้แก่  $\text{Zn}(\text{OH})_{3^{-}}_{(\text{aq})}$  และ  $\text{Zn}(\text{OH})_{4^{2-}}_{(\text{aq})}$  และจะเป็นตัวกำหนดประจุลบโดยรวม ดังสมการต่อไปนี้



## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

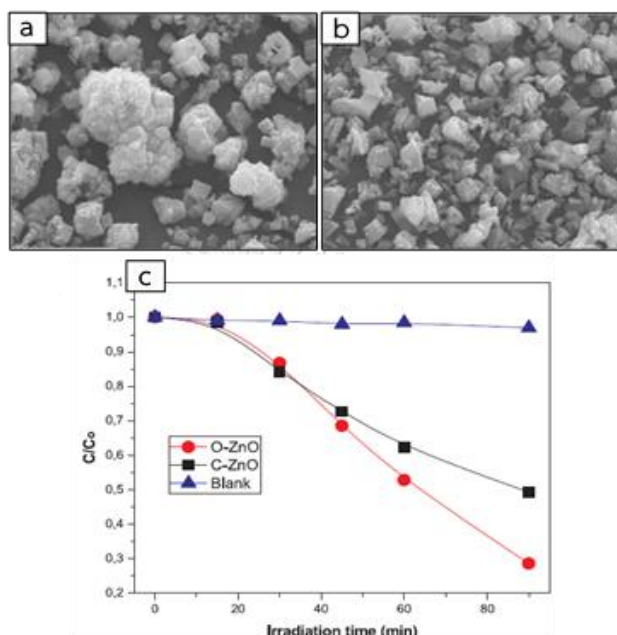
งานวิจัยนี้ได้ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำโลหะหรือสารประกอบภายในแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งแต่ละงานวิจัยมีการเลือกใช้สารเคมีและวิธีการที่แตกต่างกันออกไป ดังนี้

A. Deep และคณะ<sup>[22]</sup> ได้สังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยวิธีการ solvothermal ผลการตรวจสอบลักษณะสมบัติของวัสดุ พบว่าซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงก์ออกไซด์มาตรฐาน นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนได้ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถเตรียมเป็นซิงก์ออกไซด์ที่มีสมบัติไม่แตกต่างจากซิงก์ออกไซด์มาตรฐาน

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาการใช้งานขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วในรูปแบบต่าง ๆ หนึ่งในนั้นคือการนำมาพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

M. V. Gallegos และคณะ<sup>[23]</sup> สังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยเลือกใช้สารตั้งต้นที่มาจากขั้วแอโนด เริ่มจากการคัดแยกขั้วแบตเตอรี่ นำส่วนของขั้วแอโนดมาบด หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาตกตะกอนโดยใช้  $\text{NaCO}_3$  และ  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$  ความเข้มข้น 0.100 M เพื่อ

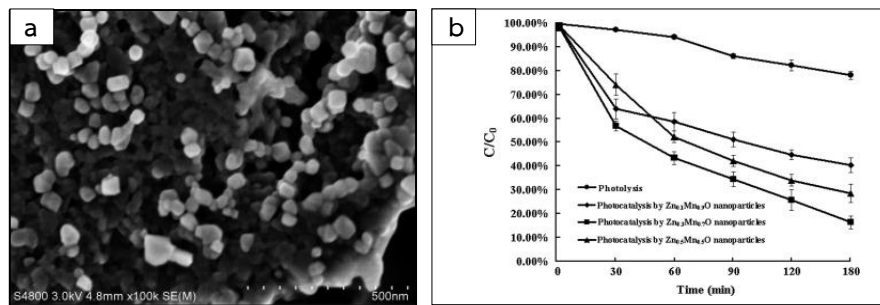
เปรียบเทียบประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเมื่อใช้ตัวตกตะกอนที่ต่างกัน ผลการทดลองพบว่าซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนด้วย  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$  จะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงถึง 70% ซึ่งมากกว่าซิงก์ออกไซด์ที่ตกตะกอนด้วย  $\text{NaCO}_3$  ที่ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม 50% ภายใต้แสง UV เป็นเวลา 90 นาที



รูปที่ 2.11 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM และผลความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 90 นาทีของซิงก์ออกไซด์ เมื่อ (a), เส้นสีดำ ทำการตกตะกอนด้วย  $\text{NaCO}_3$  และ (b), เส้นสีแดง ทำการตกตะกอนด้วย  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$

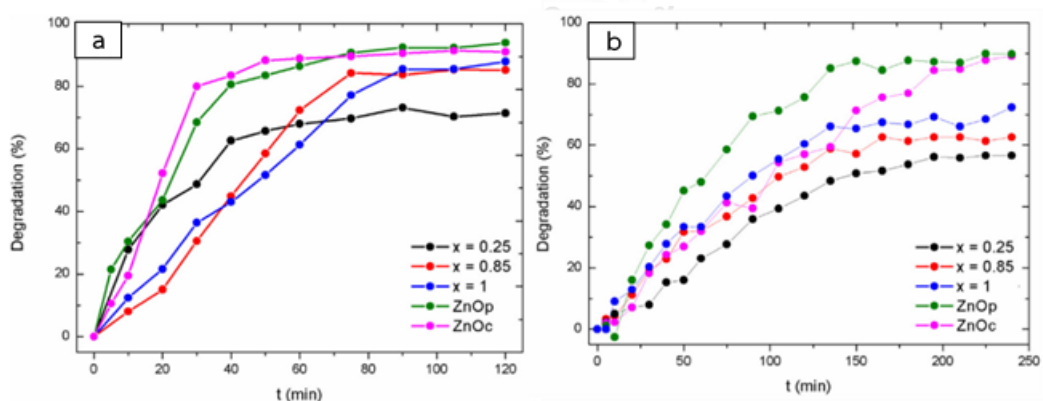
### จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

J. Qu และคณะ<sup>[24]</sup> ได้สังเคราะห์  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  โดยใช้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการนำไปใช้งานด้านการย่อยสลาย bisphenol A (BPA) ในน้ำ พบว่าการปรับปรุงสารตั้งต้นที่มาจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยการชะละลายด้วย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ความเข้มข้น 0.5 M พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย BPA ในน้ำได้สูงถึง  $83.43 \pm 2.73\%$  ภายใต้การฉายเชิงแสงที่จำลองความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ เป็นเวลา 180 นาที



รูปที่ 2.12 (a) ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM และ (b) ผลความเข้มข้นของ bisphenol A (BPA) ในน้ำที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การที่จำลองความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ เป็นเวลา 180 นาที ของ  $Zn_xMn_{1-x}O$

L. Alcaraz และคณะ<sup>[25]</sup> ได้สังเคราะห์  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  และ ZnO จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ด้วยวิธีการชะละลายด้วยสารละลายปริมาตร 1 L ที่ประกอบด้วย milliQ water 500 mL, HCl ความเข้มข้น 7.5 M 250 mL และ  $H_2O_2$  ความเข้มข้น 0.7 M 250 mL แล้วนำมาผ่านกระบวนการตกตะกอนด้วย NaOH ความเข้มข้น 6 M และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  ที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้มากกว่า 70% เป็นเวลา 120 นาที และให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีมากกว่า 50% เป็นเวลา 240 นาที ภายใต้แสง UV



รูปที่ 2.13 ประสิทธิภาพการสลาย (a) สีย้อมเมทิลีนบลู (b) สีย้อมโรดามีน บี ของ ZnO และ  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

H. Lin และคณะ<sup>[26]</sup> ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Mn-Zn ferrite จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยวิธีการชะละลายด้วย  $H_2SO_4$  ความเข้มข้น 3 M และ 2.5 wt% ของ  $H_2O_2$

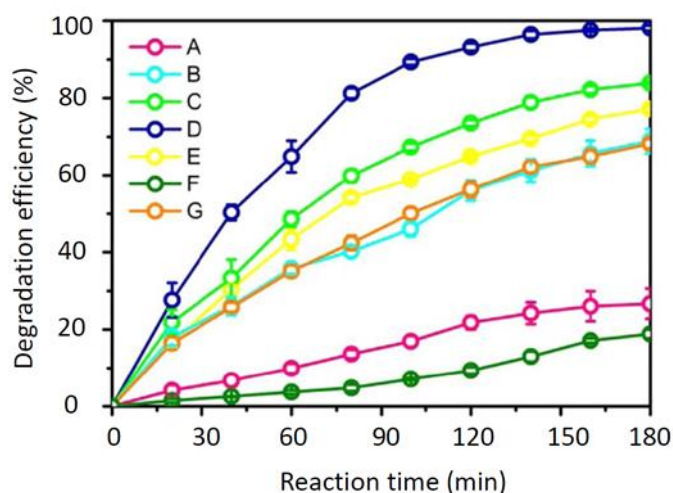
แล้วนำมาผ่านกระบวนการเผา พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย BPA ในน้ำได้สูงถึง 95.8% ภายใต้แสง UV เป็นเวลา 60 นาที

C. Chen และคณะ<sup>[27]</sup> ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2@$ Mn-Zn ferrite ที่มีลักษณะเป็น core/shell โดยสามารถเตรียม Mn-Zn ferrite ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว มาชะละลายด้วย HCl จากนั้นเติม NaOH อบที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วบดให้มีลักษณะเป็นผงละเอียด จากนั้นนำผง Mn-Zn ferrite ที่ได้มากระจายในสารละลาย polyethyleneimine (PEI) 100 mL ด้วยวิธีการ ultrasonic treatment เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำมาปั่นกวนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติม HCl ความเข้มข้น 0.5 M จนได้ค่า pH อยู่ในช่วง 5-6 และหยดสารละลาย Titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) โดยปั่นกวนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปปั่นหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน หลังจากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกระจายใน ethanol สุดท้ายนำไปผ่านกระบวนการ annealing ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า  $\text{TiO}_2@$ Mn-Zn ferrite ที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงถึง 80% ภายใต้แสง UV เป็นเวลา 90 นาที

จากงานวิจัยที่กล่าวมาจะเห็นว่า การประยุกต์ใช้งานของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วในด้านการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ยังมีข้อจำกัดในด้านความบริสุทธิ์ งานวิจัยส่วนใหญ่จึงพยายามมุ่งเน้นในการเตรียมสารตั้งต้นให้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นด้วยวิธีการชะละลายผ่านสารเคมี แต่เมื่อไม่นานมานี้ งานวิจัยของ Z. Zhao<sup>[28]</sup> และคณะ ได้เตรียม  $\text{TiO}_2@$   $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  composite โดยสามารถเตรียม  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วบดให้มีลักษณะเป็นผงละเอียด จากนั้นนำมาผสม  $\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีการบอลมิลล์ ความเร็วรอบ 500 rpm เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และสุดท้ายนำไปผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า นอกจาก  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  สามารถปรับปรุงสมบัติในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ของ  $\text{TiO}_2$  ให้อยู่ในช่วงแสง Visible ได้แล้ว ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮล ไม่ให้เกิดการรวมตัวกันได้อย่างรวดเร็วอีกด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าที่อัตราส่วน 50% ของ  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  โดยน้ำหนัก ของตัวอย่าง  $\text{TiO}_2@$  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  ให้ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งให้เห็นว่า  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  เมื่อใช้เป็นวัสดุเดี่ยวๆ ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง จะให้ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้แสง Visible ที่ต่ำ สามารถย่อยสลายโทลูอินได้เพียง 10.1% และ 3.16% ตามลำดับ แต่เมื่อเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ  $\text{TiO}_2@$  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายโทลูอินได้สูงถึง 98% ภายใต้แสง Visible เป็นเวลา 180 นาที งานวิจัยนี้สามารถ

ยืนยันว่า  $Zn_xMn_{1-x}O$  ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ สามารถเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและสามารถนำไปใช้งานได้จริง

ดังนั้นวิธีการนี้ไม่เพียงแต่สามารถลดต้นทุนของกระบวนการผลิตและลดการใช้สารเคมีเท่านั้น แต่ยังสามารถขยายระดับการผลิตให้มากขึ้นเพื่อรองรับการใช้งานจริงในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ได้ด้วย

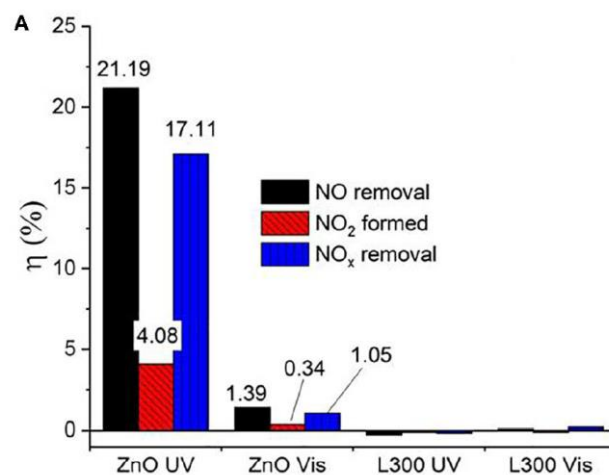


รูปที่ 2.14 ประสิทธิภาพการย่อยสลายโพลูอิน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่แตกต่างกัน (A:  $TiO_2$ ; B:  $TiO_2@S-AZMB-1/4$ ; C:  $TiO_2@S-AZMB-1/3$ ; D:  $TiO_2@S-AZMB-1/2$ ; E:  $TiO_2@S-AZMB-1$ ; F: S - AZMB; G:  $TiO_2@ZnMnO$ )

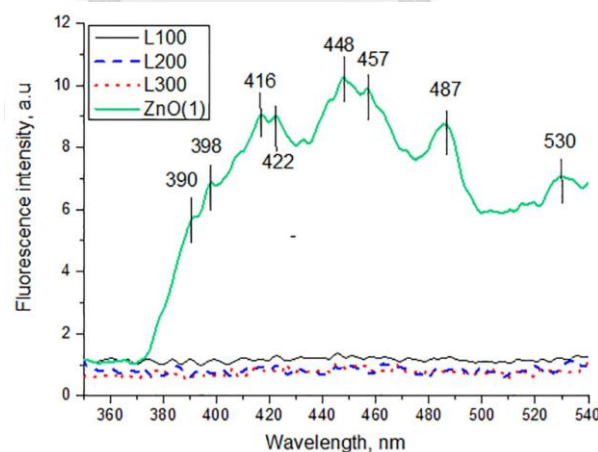
แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยของ Z. Zhao และคณะ ให้ผลขัดแย้งกับงานวิจัยของ L. Alcaraz และคณะ<sup>[29]</sup> ในการศึกษาสมบัติกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  ที่เตรียมได้จากการนำผงรวมตัวของแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว 300 กรัม มาชะละลายด้วยสารละลายปริมาตร 1 L ที่ประกอบด้วย milliQ water 250 mL,  $H_2O_2$  250 mL และ HCl 500 mL แล้วนำมาผ่านกระบวนการตกตะกอนด้วย NaOH ความเข้มข้น 6 M และอบให้แห้ง โดยกำหนดชื่อสารตัวอย่างว่า L300 เมื่อนำมาทดสอบสมบัติกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการกำจัด  $NO-NO_x$  พบว่าไม่พบสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งอาจจะเกิดได้จากหลายปัจจัย เช่น แถบช่องว่างพลังงานของ  $MnO_2$  ต่ำ หรือ การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล นอกจากนี้จากงานวิจัยดังกล่าว ได้ทดสอบสเปกตรัมการเปล่งแสงเรืองแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.16 พบว่าตัวอย่าง  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  ไม่ปล่อยสัญญาณการเปล่งแสงเรืองแสง โดยทั่วไปการเปล่งแสงเรืองแสงของวัสดุที่ตัวนำเกิดจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล ส่งผลให้เกิดการปล่อยสัญญาณการ



เปล่งแสงเรืองแสงในช่วง UV และการปล่อยสัญญาณในครั้งที่สองเป็นการปล่อยสัญญาณจากการที่อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานไปยังแถบพลังงานย่อยต่าง ๆ เช่น ตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่พื้นผิว หรือ intrinsic defects โดยจะเป็นการเปล่งแสงเรืองแสงในช่วง Visible ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าว ไม่มีการปล่อยสัญญาณการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลในช่วงแสงที่สามารถอธิบายการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนไปยังระดับพลังงานย่อยที่ลึกลงไป อีกด้านหนึ่งอาจหมายความว่า การใช้งานของ  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  ต้องได้รับการกระตุ้นในช่วงแสง IR



รูปที่ 2.15 ประสิทธิภาพในการกำจัด NO-NO<sub>x</sub> เมื่อใช้ ZnO และ L300 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง UV และ Visible

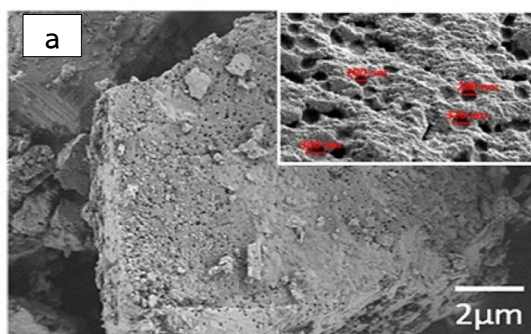


รูปที่ 2.16 สเปกตรัมการเปล่งแสงเรืองแสงของตัวอย่างทั้งหมด เมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร

ดังนั้น จากการรายงานที่มีความขัดแย้งกันของงานวิจัยของ Z. Zhao และงานวิจัยของ L. Alcaraz ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการศึกษาซิงก์แมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้จากผงข้าวแคโทดและผงรวมข้าวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

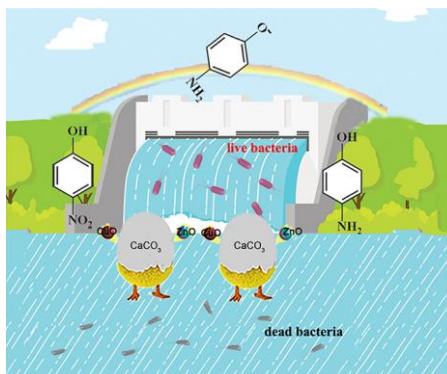
นอกจากนี้ผู้วิจัยยังมีความสนใจในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ได้จากข้าวไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบคู่กับวัสดุเหลือทิ้งที่สามารถเป็นตัวรองรับที่ช่วยลดการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะของสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อยสลายได้ ซึ่งได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตมีสมบัติที่น่าสนใจดังที่มีการรายงานจากงานวิจัยของ J. Wang และคณะ ได้ทำการปรับปรุงประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ของ nano-TiO<sub>2</sub> ซึ่งพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่จึงเอื้อต่อการเป็นตัวรองรับอนุภาคที่มีขนาดเล็กอย่าง TiO<sub>2</sub> ทำให้มีการกระจายตัวบนพื้นผิวอย่างสม่ำเสมอซึ่งนอกจากจะสามารถช่วยลดการรวมตัวกันของโลหะออกไซด์ได้แล้ว ยังเป็นผลดีในแง่การนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีกด้วย<sup>[30]</sup>

แคลเซียมคาร์บอเนตสามารถเตรียมได้จากหลากหลายแหล่งด้วยกัน ไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า หรือได้จากแหล่งธรรมชาติ เช่น แร่แคลไซต์ เปลือกหอย และเปลือกไข่ สำหรับการศึกษาในครั้งนี้ผู้วิจัยต้องการศึกษาบนพื้นฐานของการนำของเสียมาพัฒนาเพื่อให้เกิดประโยชน์ จึงได้เลือกใช้แหล่งของการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตจากแหล่งธรรมชาติ โดยเมื่อมองถึงวิธีการเตรียมและการพบเจอที่ง่ายกว่า เปลือกไข่จึงเป็นตัวเลือกในงานวิจัยนี้ นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกไข่มีลักษณะเฉพาะตัวที่ไม่สามารถพบเจอได้จากแหล่งอื่น ดังที่ได้มีการรายงานไว้ของ X Zhang<sup>[31]</sup> พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ไม่มีโครงสร้างจุลภาคที่มีรูพรุน นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบอินทรีย์หลักของเปลือกไข่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน เช่น C=O, C—O และ C—H เป็นต้น ซึ่งมีความสามารถในการยึดเกาะและจับโลหะไอออนได้ดี เปลือกไข่จึงได้รับความสนใจเพิ่มขึ้น เนื่องจากคุณสมบัติการดูดซับที่โดดเด่นของไอออนของโลหะ (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> เป็นต้น) และสียอม<sup>[32]</sup>



รูปที่ 2.17 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค FE-SEM ของเปลือกไข่

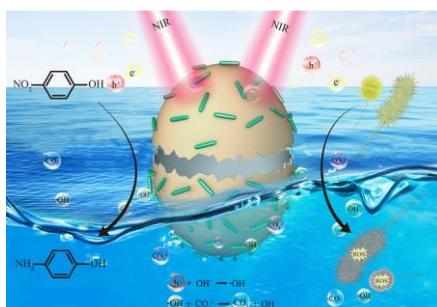
นอกจากนี้งานวิจัยดังกล่าวยังพบว่าการนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ มาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง CuO/ZnO/Eggshell Nanocomposites สามารถย่อยสลาย 4-nirophenol ได้สูงถึง 100% ภายใต้การที่จำลองความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ เป็นเวลา 8 นาที และสารตัวอย่างที่เตรียมได้ยังคงมีความเสถียรในการนำกลับมาใช้ซ้ำ เป็นจำนวน 5 รอบ และยังคงให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย 4-nirophenol ได้สูงถึง 96%



รูปที่ 2.18 แผนภาพการย่อยสลาย 4-NP โดยใช้ CuO/ZnO/Eggshell Nanocomposites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

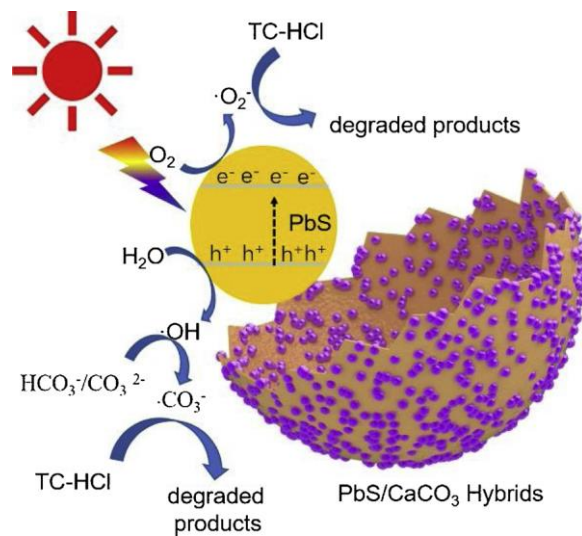
และยังมีงานวิจัยจำนวนมาก ที่ได้ศึกษาการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่

Luque และคณะ<sup>[33]</sup> ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง CaCO<sub>3</sub>/CuS nanocomposites พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย 4-nirophenol (4-NP) สูงถึง 98% ภายใต้แสง NIR เป็นเวลา 15 นาที นอกจากนี้ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเปลือกไข่เหลือทิ้งไม่เพียงแต่ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับในการตรึงอนุภาคนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ยังสามารถทำหน้าที่เป็นแหล่งปฏิกิริยาเพื่อสร้าง carbonate radicals ( $\bullet\text{CO}_3^-$ ) ซึ่งเป็นตัวเรดิคัลที่มีบทบาทสำคัญในการย่อยสลาย 4-nirophenol



รูปที่ 2.19 แผนภาพการย่อยสลาย 4-NP โดยใช้ CaCO<sub>3</sub>/CuS nanocomposites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

Zhang และคณะ<sup>[34]</sup> ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง PbS/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย tetracycline hydrochloride (TC-HCl) ได้สูงถึง 85% ภายใต้การที่จำลองความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ เป็นเวลา 40 นาที นอกจากนี้ยังพบว่ากลไกในการย่อยสลายของปฏิกิริยาไม่เพียงแต่สร้าง superoxide radical anion (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) เท่านั้น แต่แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ยังเป็นแหล่งปฏิกิริยาที่สำคัญในการสร้าง carbonate radicals ( $\cdot\text{CO}_3^-$ )



รูปที่ 2.20 แผนภาพการย่อยสลาย TC-HCl โดยใช้ PbS/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ดังนั้นการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาเป็นตัวรองรับควบคู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ได้จากซั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ไม่เพียงแต่เป็นการนำของเสียมาพัฒนาเพื่อให้เกิดประโยชน์ แต่ยังสามารถช่วยส่งเสริมสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี และสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง

1. แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA (กล่องขยะอิเล็กทรอนิกส์ zero waste คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, โรงคัดแยกขยะกรุงเทพมหานคร)
2. เปลือกไข่ไก่เหลือทิ้ง (ร้านอาหาร, คริวเรือน)
3. ซิงก์ออกไซด์ทางการค้า (MTI Corporation Co., Ltd.)
4. เมทิลีนบลู (Analytical grade, Fluka Chemika)
5. โรดามีนบี (Analytical grade, Loba Chemie™)
6. เมทิลออเรนจ์ (Analytical grade, Loba Chemie™)
7. น้ำปราศจากไอออน

#### 3.2 ขั้นตอนการเตรียมผงขี้เอนด ผงขี้แคโทด และผงรวมขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

1. รวบรวมแบตเตอรี่แอลคาไลน์ ยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA และแยกวัสดุส่วนที่เป็นผงขี้เอนดและผงขี้แคโทดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ ของแบตเตอรี่ เช่น ฝักพลาสติกภายนอก ฝักโลหะภายใน เป็นต้น ส่วนในกรณีผงรวมขี้จะได้จากการแยกชิ้นส่วนอื่น ๆ ของแบตเตอรี่ออกโดยไม่แยกผงขี้แคโทดและแอนดออกจากกัน
2. นำผงขี้เอนด ผงขี้แคโทด และผงรวมขี้ไปบดโดยใช้เครื่อง vibratory mill เป็นระยะเวลา 1 นาที
3. นำผงขี้เอนด ผงขี้แคโทด และผงรวมขี้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดอิเล็กโทรไลต์โดยใช้เครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 20 นาที ทำซ้ำ 3 ครั้ง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยกำหนดชื่อสารตัวอย่างของผงขี้เอนด ผงขี้แคโทด และผงรวมขี้ แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วก่อนเผาแคลไซน์ โดยกำหนดชื่อสารตัวอย่างดังแสดงในตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 รายชื่อสารตัวอย่างของผงซิงก์แอโนด ผงซิงก์แคโทด และผงรวมซิงก์ก่อนการเผาแคลไซน์

วัสดุ	ชื่อเรียกตัวอย่าง
ผงซิงก์แอโนดก่อนเผาแคลไซน์	ZnO-BC
ผงซิงก์แคโทดก่อนเผาแคลไซน์	ZMO-BC
ผงรวมซิงก์ก่อนเผาแคลไซน์	ZnZMO-BC

3.3 ขั้นตอนการเตรียมซิงก์ออกไซด์และซิงก์แมงกานีสออกไซด์จากผงซิงก์แอโนด ผงแคโทด และผงรวมซิงก์แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์

- นำผงซิงก์แอโนด ผงซิงก์แคโทด และผงรวมซิงก์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.2 มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที และกำหนดชื่อสารตัวอย่างผงซิงก์แอโนด ผงซิงก์แคโทด และผงรวมซิงก์แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วหลังการเผาแคลไซน์ ดังตารางที่ 3.2
- คัดขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์มาแล้วผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 325

ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (องศาเซลเซียส) และรายชื่อสารตัวอย่างของผงซิงก์แอโนด ผงซิงก์แคโทด และผงรวมซิงก์หลังการเผาแคลไซน์

วัสดุ	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)					
	500	600	700	800	900	1000
ผงซิงก์แอโนด (ZnO-AC)	ZnO-500	ZnO-600	ZnO-700	ZnO-800	-	-
ผงซิงก์แคโทด (ZMO-AC)	-	ZMO-600	ZMO-700	ZMO-800	ZMO-900	ZMO-1000
ผงรวมซิงก์ (ZnZMO-AC)	-	ZnZMO-600	ZnZMO-700	ZnZMO-800	ZnZMO-900	ZnZMO-1000

3.4 ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่าง ZnO-AC, ZMO-AC และ ZnZMO-AC ที่เตรียมจากผงซิงก์แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

- เตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงและสร้างเป็น calibration curve ของสารตัวอย่าง โดยเตรียมใช้ความเข้มข้นของสารละลายสี่ย้อม เมทิลีนบลู, โรดามีนบี และ เมทิลลอรันจ์ 0.5 , 1 , 2 , 3 , และ 5 mg/L ในตัวทำละลาย

น้ำปราศจากไอออน และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664, 554 และ 464 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงที่สุดของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู, โรดามีนบี และเมทิลออเรนจ์ ตามลำดับ

2. นำผงตัวอย่างที่เตรียมได้มาศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม ดังสรุปในตารางที่ 3.3 โดยใช้ผงตัวอย่าง 0.06 กรัม กระจายตัวในสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ด้วยเครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นนำของผสมมาปั่นกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที และเริ่มจับเวลาหลังการฉายแสง

☐ สำหรับซิงก์ออกไซด์ทางการค้า ถูกกำหนดชื่อเรียกแทนสารตัวอย่างว่า ZnO-C จะถูกฉายแสงภายใต้แสง UV ด้วยหลอดแบล็กไลท์ (18 วัตต์) และเก็บตัวอย่างทุก ๆ 20 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์

☐ สำหรับผงซั้วแอนด์โนนจะถูกฉายแสงภายใต้แสง UV ด้วยหลอดแบล็กไลท์ (18 วัตต์) และเก็บตัวอย่างทุก ๆ 20 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์

☐ สำหรับผงซั้วแคโทด และผงรวมซั้วจะถูกฉายแสงภายใต้แสง Visible ด้วยหลอดซีนอน (300 วัตต์ ภายใต้ฟิลเตอร์ตัดแสงในช่วง UV) และเก็บตัวอย่างทุก ๆ 20 นาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและโรดามีนบี

3. นำตัวอย่างที่เก็บแต่ละช่วงเวลาไปปั่นเหวี่ยง แล้วดูดของเหลวใสส่วนบนเพื่อไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy และคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่ผ่านการฉายแสงในช่วงเวลาต่าง ๆ โดยใช้สมการความสัมพันธ์จาก calibration curve เพื่อคำนวณประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม

❖ ประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อม (Dye Adsorption Efficiency (AE%))

$$AE\% = [(C_0 - C_A)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อมก่อนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และ  $C_A$  ความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลาใด ๆ ภายในที่มืด

❖ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม (Dye Degradation Efficiency (DE%))

$$DE\% = [(C_0 - C_L)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมหลังจากปั่นกวนสารในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที และ  $C_L$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อมหลังจากฉายแสงที่เวลาใด ๆ

## ❖ ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม (Dye Removal Efficiency (RE%))

$$RE\% = [(C_0 - C_L)/C_0] \times 100\% \quad (3)$$

ตารางที่ 3.3 สีย้อมที่ใช้ในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่าง

สีย้อมที่ใช้ในการทดสอบ	สารตัวอย่าง	*หมายเหตุ
สีย้อมเมทิลีนบลู Methylene blue (MB)	ZnO-C ZnO-BC, ZnO-500 ถึง ZnO-800 ZMO-BC, ZMO-600 ถึง ZMO-1000 ZnZMO-BC, ZnZMO-500 ถึง ZnZMO-1000	
สีย้อมโรดามีนบี Rhodamine B (RhB)	ZMO-BC ZMO-900 MZC-10/ZMO-BC-5% MZC-10/ZMO-BC-10% MZC-10/ZMO-BC-20% MZC-10/ZMO-BC-50% ZnO-BC/ZMO-BC-50% ZnO-C/ZMO-BC-50% TiO <sub>2</sub> -C/ZMO-BC-50%	*เนื่องจากผงซั้วแคโทดและผงรวมซั้วเมื่อทำการทดสอบภายใต้แสง Visible ทำให้สารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดการสลายตัวด้วยตัวเอง ผู้วิจัยจึงเลือกบางตัวอย่างของผงซั้วแคโทดและผงรวมซั้วบางตัวอย่างและเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ ทำการทดสอบการสลายสีย้อมโรดามีนบีซึ่งมีความเสถียรในแสง Visible
สีย้อมเมทิลออเรนจ์ Methyl orange (MO)	ZnO-C ZnO-600	*เนื่องจากต้องการทดสอบความสามารถในการสลายสีย้อมที่มีประจุแตกต่างกันของสารตัวอย่างที่เตรียมได้เทียบกับสารตัวอย่างทางการค้า

3.5 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> จากผงซั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง3.5.1 วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)

- รวบรวมเปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งจากร้านอาหาร และในครัวเรือนไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยใช้เครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 20 นาที ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อทำความสะอาดและทำให้เยื่อหุ้มภายในเปลือกไข่มีลักษณะที่อ่อนตัวลงเพื่อง่ายต่อการลอกออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปบดโดยใช้เครื่อง vibratory mill เป็นเวลา 1 นาที เพื่อให้เป็นผงที่มีลักษณะละเอียด และคัดขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างโดยผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 325 โดยกำหนดชื่อผงตัวอย่าง



ก่อนนำไปเผาแคลไซน์ว่า  $\text{CaCO}_3$ -BC สุกทำย่นำผงเปลือกไข่ที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก และกำหนดชื่อสารตัวอย่างว่า  $\text{CaCO}_3$ -600

- นำผงตัวอย่าง  $\text{ZnO}$ -600 มาผสมกับผงตัวอย่าง  $\text{CaCO}_3$ -600 ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันในอัตราส่วน 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% และ 90% ของแคลเซียมคาร์บอเนต ผสมให้ของผสมมีความเข้ากันโดยใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวกลาง ด้วยเครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- นำของผสมไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาบดด้วยโกร่ง ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นวัสดุเชิงประกอบ  $\text{ZnO}/\text{CaCO}_3$  แบบปั่นผสม (MZC) โดยกำหนดชื่อสารตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 รายชื่อสารตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบ  $\text{ZnO}/\text{CaCO}_3$  แบบปั่นผสมร่วมกัน (Mixed- $\text{ZnO}/\text{CaCO}_3$ , MZC)

วัสดุเชิงประกอบ $\text{ZnO}/\text{CaCO}_3$	ชื่อเรียกตัวอย่าง
5% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-5
10% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-10
15% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-15
20% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-20
40% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-40
60% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-60
90% ของ $\text{CaCO}_3$ โดยน้ำหนัก	MZC-90

### 3.5.2 วัสดุเชิงประกอบ $\text{ZnO}/\text{CaCO}_3$ แบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (Co-calcined- $\text{ZnO}/\text{CaCO}_3$ )

- นำผงตัวอย่าง  $\text{ZnO}$ -BC ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.2 มาผสมกับผงตัวอย่าง  $\text{CaCO}_3$ -BC ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.5.1 ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันในอัตราส่วน 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% และ 90% ของแคลเซียมคาร์บอเนต ผสมให้ของผสมมีความเข้ากันโดยใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวกลาง ด้วยเครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำของผสมไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำมาบดด้วยโกร่ง

2. นำผงตัวอย่างไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (CZC) โดยกำหนดชื่อสารตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 รายชื่อสารตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (Co-calcined- ZnO/CaCO<sub>3</sub>, CZC)

วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub>	ชื่อเรียกตัวอย่าง
5% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-5
10% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-10
15% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-15
20% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-20
40% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-40
60% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-60
90% ของ CaCO <sub>3</sub> โดยน้ำหนัก	CZC-90

### 3.6 ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และเปลือกไข่ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4 โดยฉายแสงเฉพาะภายใต้แสง UV ด้วยหลอดแบล็กไลต์ (18 วัตต์) ประเภทแสงที่ใช้ในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างทั้งหมดในงานวิจัยนี้สามารถสรุปในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสงที่ใช้ในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

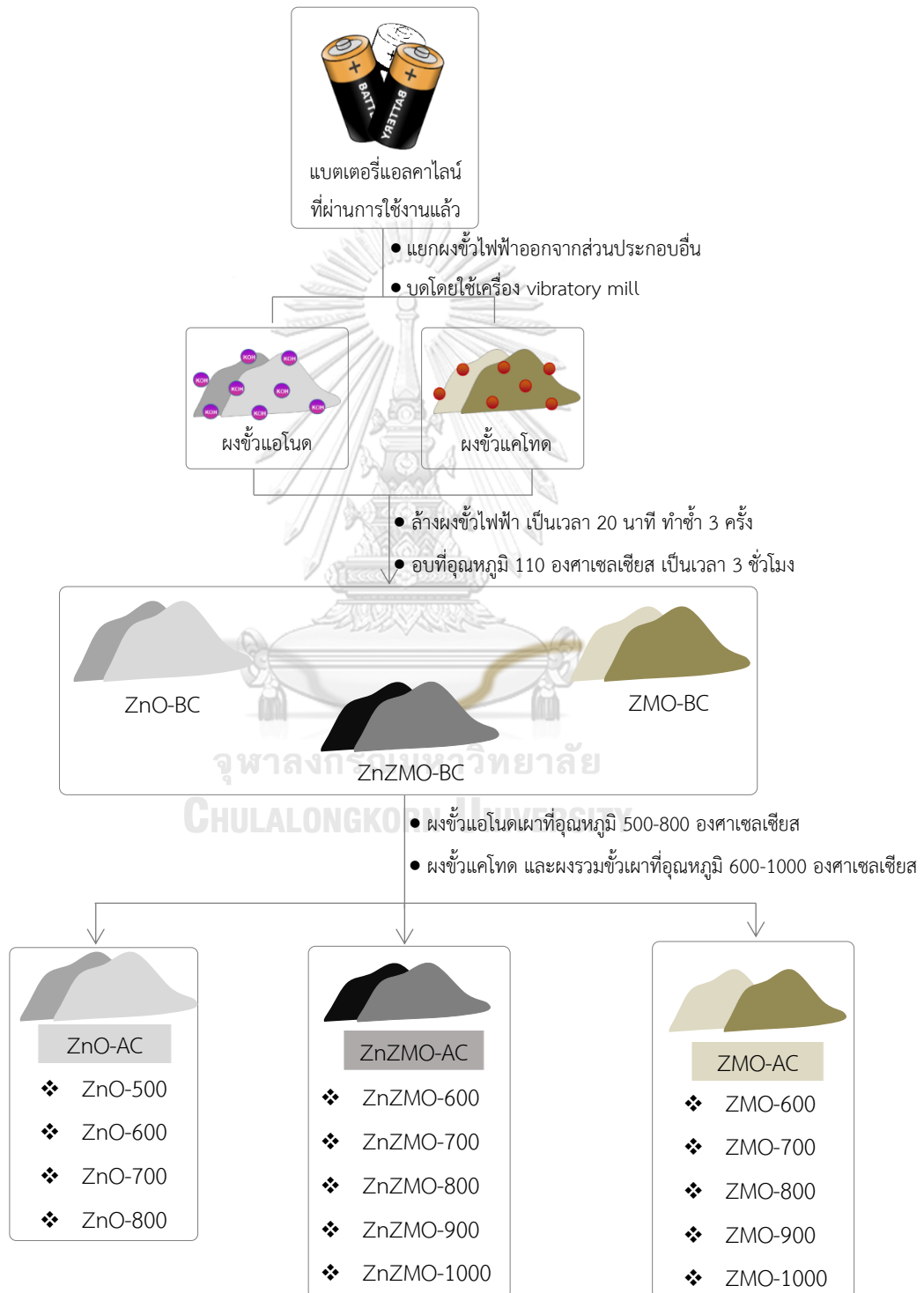
ชนิดสารตัวอย่าง	ชื่อสารตัวอย่าง	แสงที่ใช้ในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
ซิงก์ออกไซด์ทางการค้า	ZnO-C	UV
ผงซั้วแอนด	ZnO-BC, ZnO-500 – ZnO-800	UV
ผงซั้วแคโทด	ZMO-BC, ZMO-600 – ZMO-1000	Visible
ผงรวมซั้ว	ZnZMO-BC, ZnZMO-600 – ZnZMO-1000	Visible
วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO <sub>3</sub>	MZC-5 – MZC-90 CZC-5 – CZC-90	UV
แคลเซียมคาร์บอเนต	CaCO <sub>3</sub> -600	UV

### 3.7 การศึกษาลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของวัสดุที่ได้จากผงขี้ไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอล-คาไลน์ที่ใช้งานแล้วและวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้

1. ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)
2. ศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟสที่เกิดของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)
3. ศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)
4. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนจากการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)
5. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) และ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
6. ศึกษาหมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมีด้วยเทคนิค (Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy)
7. ศึกษาการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลจากการคายพลังงานด้วยเทคนิค Fluorescence Spectrophotometry
8. ศึกษาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-Visible Near-Infrared Spectroscopy
9. ศึกษาประจุบนผิวอนุภาค (Zeta potential) ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering (ELS)
10. ศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS)

### 3.8 แผนผังการทดลอง

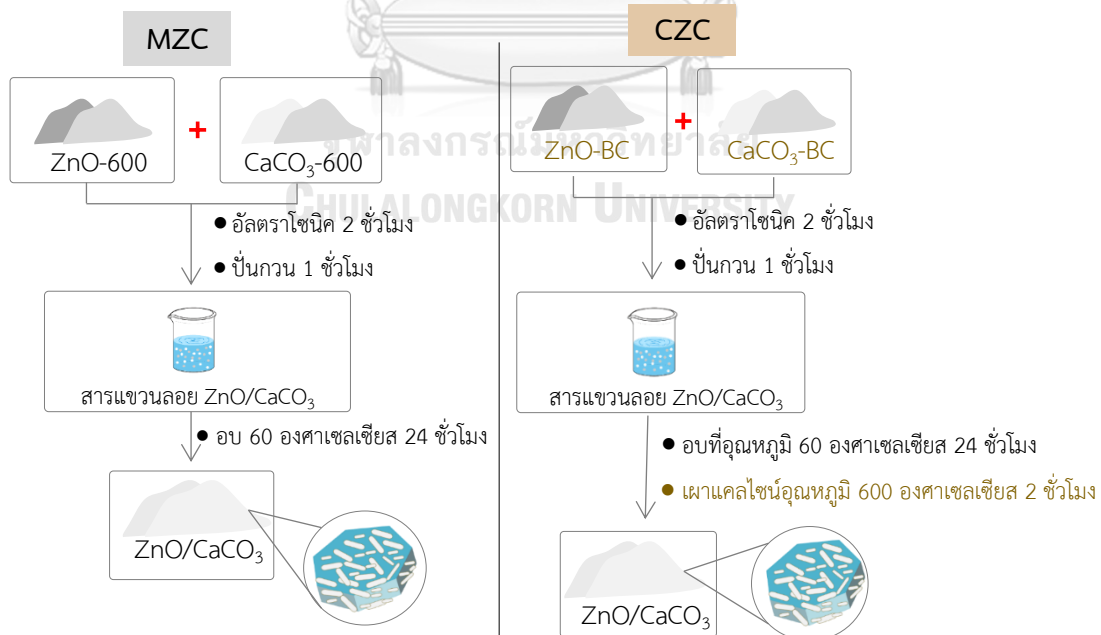
#### 3.8.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ZnO, ZMO และ ZnZMO จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว



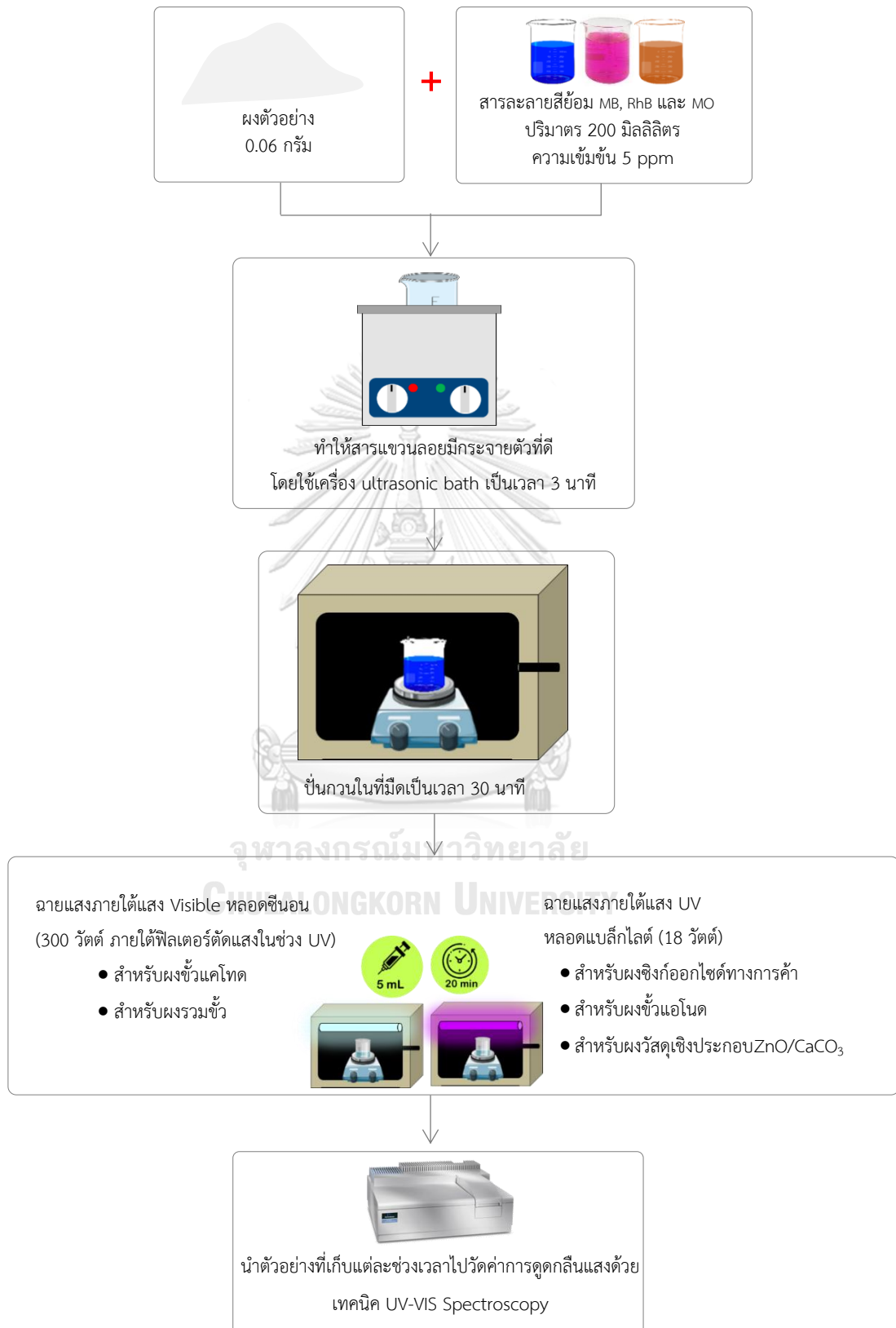
### 3.8.2 ขั้นตอนการเตรียม $\text{CaCO}_3$ จากเปลือกไข่ไก่เหลือทิ้ง



### 3.8.3 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $\text{CaCO}_3$ แบบปั่นผสม (MZC) และแบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน (CZC)



### 3.8.4 ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง โดยเริ่มจากการนำแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาแยกส่วนประกอบและวิเคราะห์ผลในการศึกษาสมบัติแต่ละขั้วไฟฟ้า จากนั้นจะอธิบายผลของการนำขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วมาผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู และสุดท้ายศึกษาผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบที่มีการเพิ่มแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เหลือทิ้งเข้ามาในระบบ โดยการศึกษาการสลายตัวทางความร้อน โครงสร้างผลึกและเฟสองค์ประกอบทางเคมี หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี ลักษณะทางสัณฐาน พื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายตัวของขนาดอนุภาค ประจุที่ผิวของอนุภาค การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล และกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Analysis, Dynamic Light Scattering (DLS) และ Fluorescence Spectroscopy ตามลำดับ

#### 4.1 ผลการศึกษาส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์

ในการศึกษางานวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยเลือกใช้งานแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA ซึ่งเมื่อตัดส่วนหัวและส่วนท้ายของแบตเตอรี่ออก จะสามารถแยกส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ออกเป็น (ก) ฝักพลาสติก, ฝักโลหะ, ตะปูเหล็ก และแผ่นกั้นขั้ว (ข) ซิงก์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอนที่เป็นขั้วแคโทด (ค) ซิงก์ออกไซด์ที่เป็นขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (ก) ปลาสติก, โลหะ, ตะปูเหล็ก และแผ่นกั้นขั้ว (ข) ซิงก์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอนที่เป็นขั้วแคโทด (ค) ซิงก์ออกไซด์ที่เป็นขั้วแอโนด

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ประกอบด้วยธาตุซิงก์ แมงกานีสและโพแทสเซียม

สำหรับผงขั้วแอโนดก่อนการล้างจะมีซิงก์เป็นองค์ประกอบหลัก และพบโพแทสเซียมมากถึง 8.64% ซึ่งการพบธาตุโพแทสเซียมเกิดจากการใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ และเมื่อนำผงขั้วแอโนดไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 3 ครั้ง ปริมาณของโพแทสเซียมลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าโพแทสเซียมที่เจือปนอยู่ในผงขั้วแอโนดอยู่ในเฟสที่สามารถชะละลายด้วยน้ำได้ และทำให้อัตราส่วนองค์ประกอบของซิงก์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับธาตุองค์ประกอบอื่นในผงขั้วแอโนด ได้แก่ ออกซิเจนและคาร์บอนจากสารเติมแต่งพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นอีกหนึ่งองค์ประกอบหลักที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงด้วยเทคนิค XRF รวมถึง ทองแดง, เหล็ก, นิกเกิล, อะลูมิเนียม, และซัลเฟอร์ ในปริมาณเล็กน้อย ในช่วง 43-356 ppm

สำหรับผงขั้วแคโทดและผงรวมขั้วพบอัตราส่วนองค์ประกอบธาตุใกล้เคียงกัน โดยก่อนการล้างจะมีแมงกานีสและซิงก์เป็นองค์ประกอบหลักและพบโพแทสเซียมอยู่ในปริมาณ 3-4% เมื่อนำผงขั้วแคโทดและผงรวมขั้วไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 3 ครั้ง พบว่าปริมาณของโพแทสเซียมไม่ได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจนเนื่องจากผงขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิดนี้มีองค์ประกอบของคาร์บอนในรูปของ graphite ผสมอยู่ ซึ่งคาร์บอนสามารถเป็นตัวดูดซับโพแทสเซียมเอาไว้ได้ จึงทำให้ปริมาณของโพแทสเซียมมีค่าใกล้เคียงกันทั้งก่อนและหลังจากการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน สำหรับธาตุองค์ประกอบอื่นในผงขั้วแคโทดและผงรวมขั้ว ได้แก่ ออกซิเจนและคาร์บอน เช่นเดียวกับกับผง

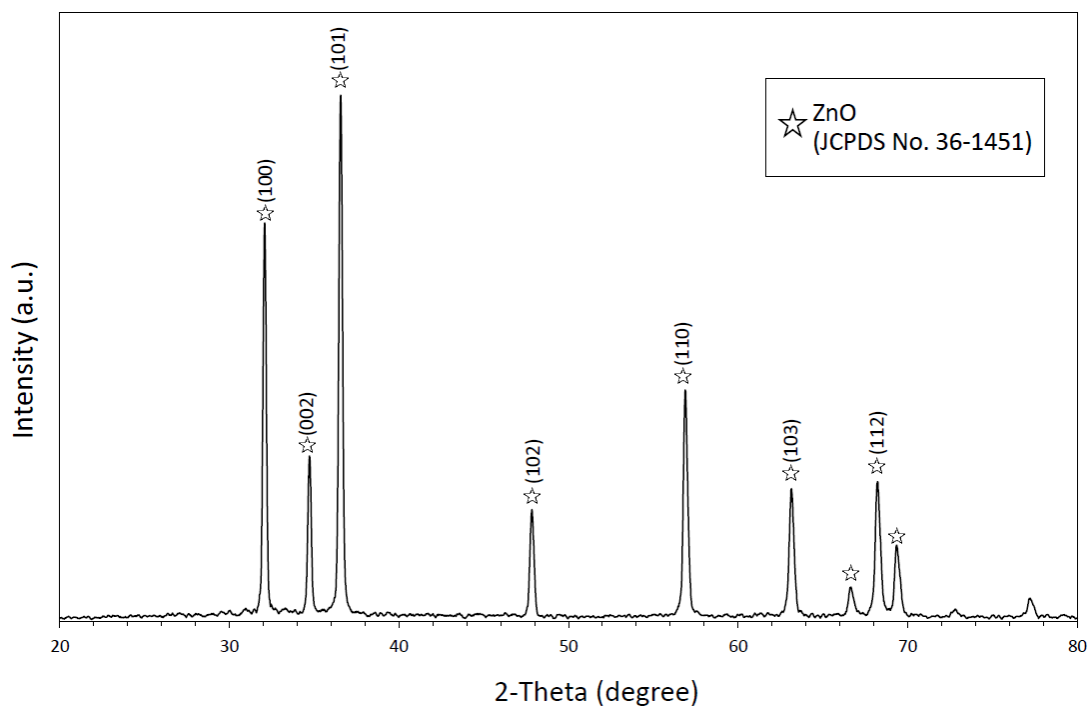


ซั้วแอโนด รวมถึง ยังมีองค์ประกอบของธาตุอื่น ได้แก่ ไทเทเนียม, ซัลเฟอร์, เหล็ก, ทองแดง, แมกนีเซียม, แคลเซียม, คลอรีน, นิกเกิล, และซิลิกอน ในปริมาณเล็กน้อย ในช่วง 43-363 ppm หลังจากการล้างซั้วแคโทดและผงรวมซั้วด้วยน้ำปราศจากไอออนพบว่าอัตราส่วนของธาตุอื่น ๆ ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการชะละลายของเกลือโลหะหรือสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ ทำให้ได้อัตราส่วนองค์ประกอบของแมงกานีสและซิงก์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ก่อนและหลังการล้าง

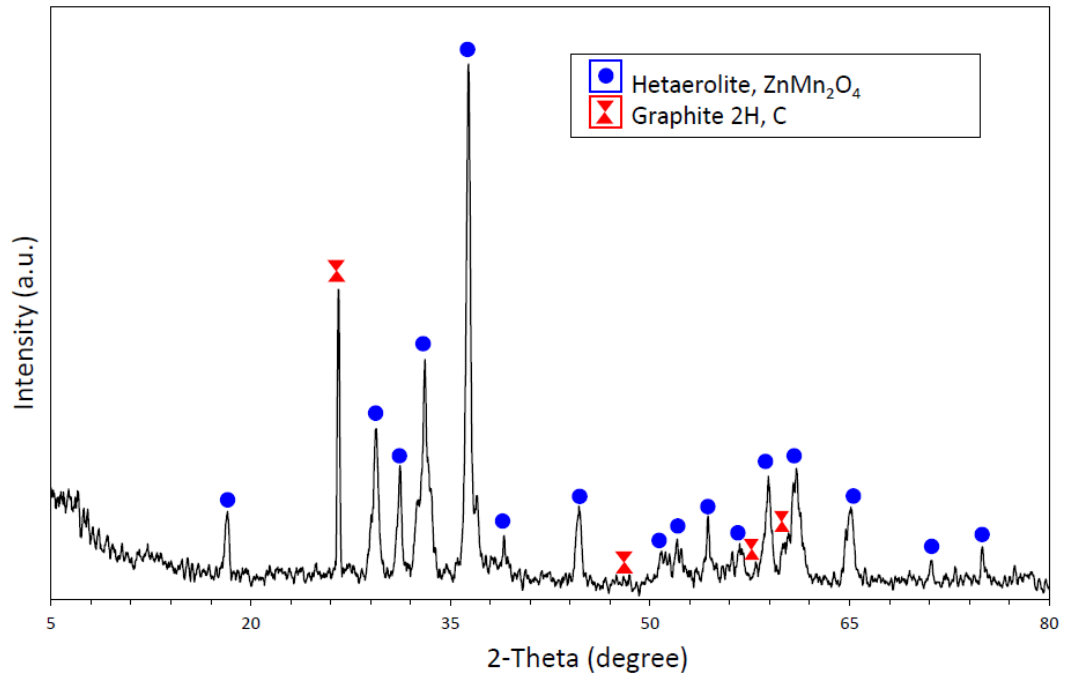
แบตเตอรี่แอลคาไลน์		องค์ประกอบธาตุ (wt%)			
		Zn	K	Mn	Other elements
ผงซั้วแอโนด	ก่อนการล้าง	56.50	8.64	0.40	34.46
	ZnO-BC หลังการล้าง	74.50	0.46	0.66	24.33
ผงซั้วแคโทด	ก่อนการล้าง	15.60	3.35	37.90	43.15
	ZMO-BC หลังการล้าง	17.80	1.21	47.30	33.69
ผงรวมซั้ว	ก่อนการล้าง	12.20	4.92	45.20	37.68
	ZnZMO-BC หลังการล้าง	14.00	4.33	51.20	30.47

เมื่อนำผงซั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์แต่ละซั้วที่ผ่านการใช้งานแล้ว มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดอิเล็กโทรไลต์และอบให้แห้ง แล้วนำมาวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงตัวอย่าง ZnO-BC จะเกิดเฟสซิงก์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าแบตเตอรี่แอลคาไลน์หลังจากผ่านการใช้งานแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของผงซั้วแอโนดเป็นซิงก์ออกไซด์ ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของผงซิงก์กับไฮดรอกไซด์ที่มาจากอิเล็กโทรไลต์ดังแสดงในสมการ 2.1 (หัวข้อที่ 2.1) และเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าผงตัวอย่าง ZnO-BC ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงก์ออกไซด์มาตรฐานเฟส wurtzite

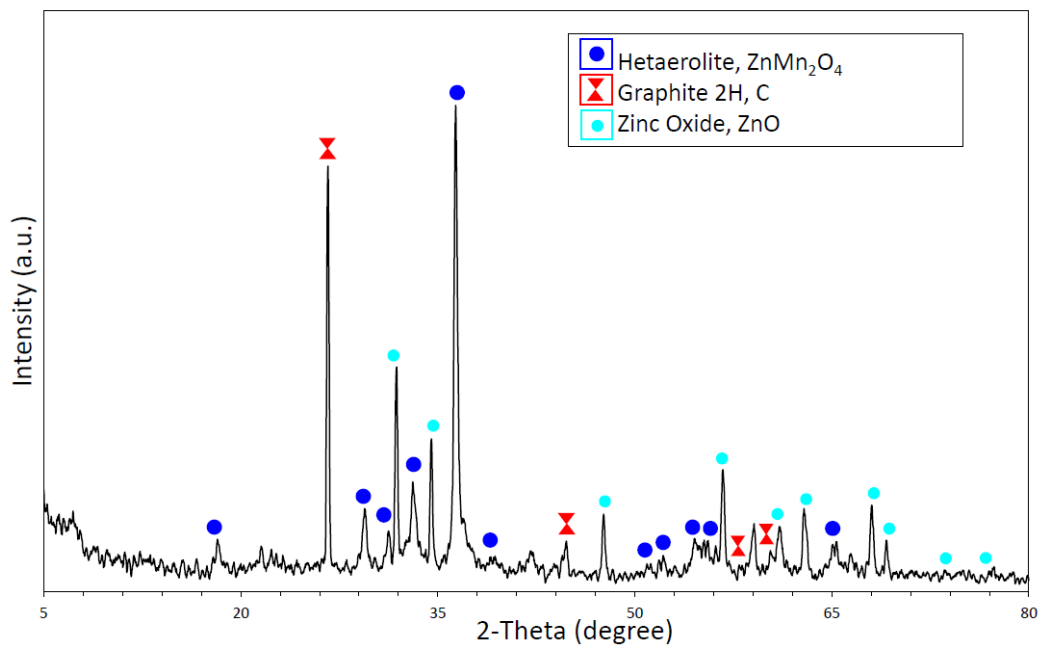


รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง ZnO-BC

สำหรับผงซั้วแคโทดจะเกิดเฟสสปีนเนลซิงก์แมงกานีสออกไซด์ ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ), และคาร์บอน (แกรไฟต์) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าแบตเตอรี่แอลคาไลน์หลังจากผ่านการใช้งานแล้วซั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังแสดงในสมการ 2.7 (หัวข้อที่ 2.1) นอกจากนี้พบว่าผลการวิเคราะห์เฟสที่ได้จากเทคนิค XRD สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ซึ่งพบซิงก์ในซั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว ซึ่งให้ผลใกล้เคียงกันกับผงรวมซั้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.4 นอกจากเฟสที่กล่าวมาแล้วนั้น ในผงรวมซั้วจะพบเฟสซิงก์ออกไซด์ที่มาจากซั้วแอโนดรวมอยู่ด้วย



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง ZMO-BC



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง ZnZMO-BC

เมื่อนำผงขี้ไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์แต่ละขั้วที่ผ่านการใช้งานแล้วมาศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ในช่วงอุณหภูมิ 20–1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนอยู่ที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้การบรรยากาศ air zero เป็นเวลา 97 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส ผงขี้ไฟฟ้าของแบตเตอรี่แต่ละขั้วเกิดปฏิกิริยา endothermic เช่นเดียวกันทั้ง 3 ผงตัวอย่าง เป็นผลเนื่องมาจากเกิดการระเหยของน้ำ

สำหรับผงขี้แวนาไดต์ (ZnO-BC) ที่อุณหภูมิประมาณ 250-360 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยา exothermic เนื่องมาจากเกิดกระบวนการสันดาป (Combustion) โดยที่ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เกิดกระบวนการสันดาปของไอระเหยที่ปล่อยออกมาจากสารเติมแต่งพอลิเมอร์ในระหว่างการสลายตัว และที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นผลเนื่องมาจากเกิดกระบวนการสันดาปของของแข็งคาร์บอนที่ตกค้างจากการสลายตัวของพอลิเมอร์

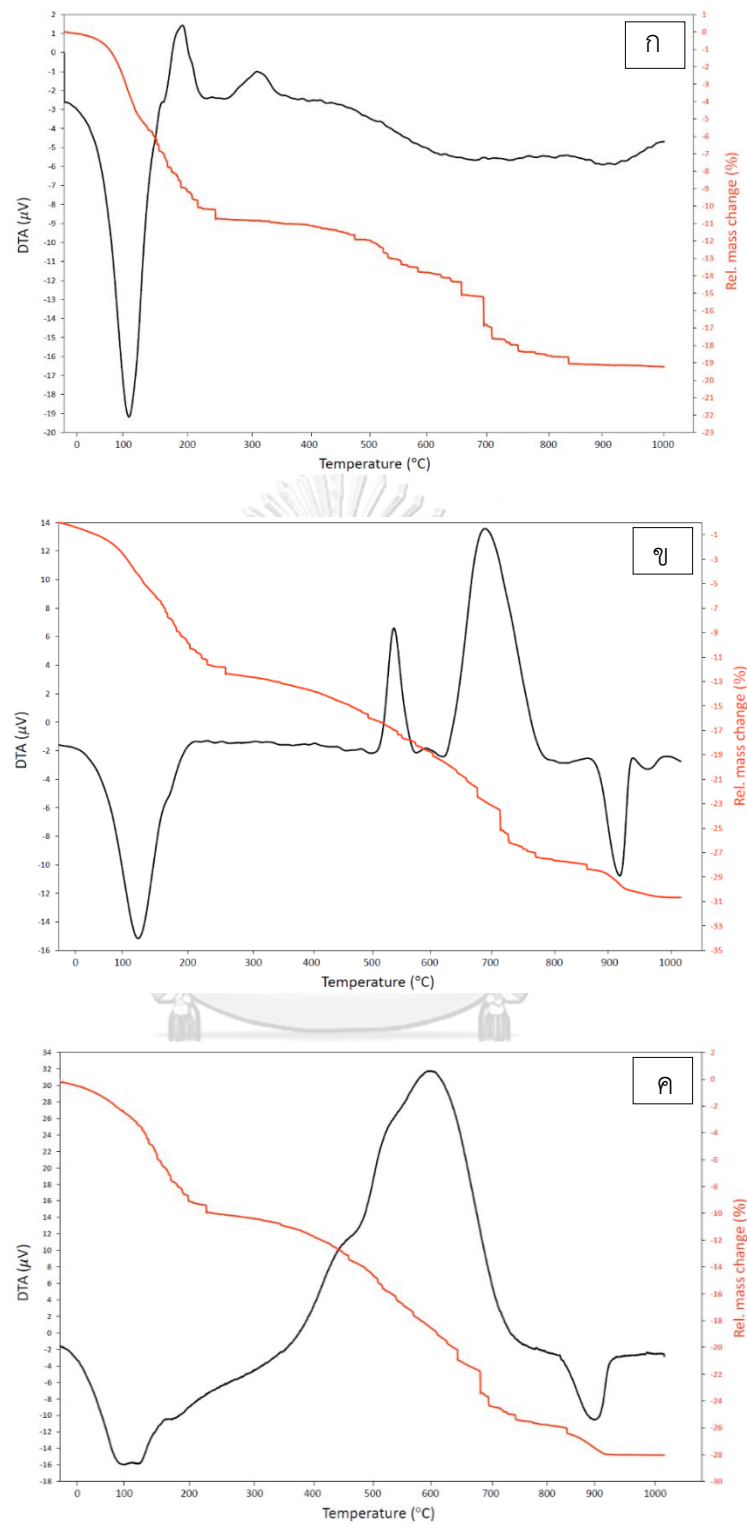
สำหรับผงขี้แคโทด (ZMO-BC) พบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 560 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยา exothermic โดยที่ ที่อุณหภูมิ 560 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นปฏิกิริยาการสร้างเฟส  $K_2Mn_4O_8$  เกิดจากโพแทสเซียมที่มาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกดูดซับไว้โดยคาร์บอน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นคาร์บอนบางส่วนเกิดการสลายตัวไปทำให้เกิดการปล่อยโพแทสเซียมที่ดูดซับไว้ออกมา จึงทำให้โพแทสเซียมเกิดการทำปฏิกิริยาให้ระหว่างกาเฟลแคลไซต์กับแมงกานีส ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในผงขี้แคโทด และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการสันดาปของคาร์บอน นอกจากนี้ที่อุณหภูมิประมาณ 910 องศาเซลเซียส เกิดการระเหยของโลหะซิงก์ ซึ่งมีจุดเดือดอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 907 องศาเซลเซียส ที่ยังคงอยู่ในแบตเตอรี่และไม่ได้ถูกออกซิไดส์อย่างสมบูรณ์จากบรรยากาศภายในเตา

สำหรับผงรวมขี้ (ZnZMO-BC) พบว่าเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกันกับผงขี้แคโทด โดยแสดงการเกิดกระบวนการ exothermic อย่างมาก ซึ่งจะเห็นได้ว่าเป็น stronger exothermic ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 450-700 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะเป็นผลเนื่องมาจากหลายปฏิกิริยารวมกัน เช่นกระบวนการสันดาปของคาร์บอนและการสร้างเฟส  $K_2Mn_4O_8$  ในขณะที่อุณหภูมิประมาณ 910 องศาเซลเซียส เกิดการระเหยของโลหะซิงก์ ซึ่งจากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ในครั้งนี้ให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับผลการทดลองในงานวิจัยก่อนหน้าของ G. Belardia<sup>[35]</sup>

ดังนั้นจากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ของผงขี้แวนาไดต์ พบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 250 -360 องศาเซลเซียส ยังคงเกิดปฏิกิริยาเป็นผลเนื่องมาจากสารเติมแต่งพอลิเมอร์ในผงตัวอย่าง ผู้วิจัยจึงเลือกศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส สำหรับผงขี้แวนาไดต์ เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกำจัดสารเติมแต่งพอลิเมอร์ออกไปได้หมดและเป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงเกินไปจนสิ้นเปลืองพลังงาน

และจากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ของผงข้าวแคโทดและผงรวมข้าว พบว่าเกิดปฏิกิริยาหลักที่อุณหภูมิในช่วง 600-700 องศาเซลเซียส จากกระบวนการสันดาปของคาร์บอน ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาผลของปริมาณคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงไปและยังหลงเหลืออยู่ในผงตัวอย่าง ในช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ดังกล่าว และสนใจในการศึกษาที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่คาร์บอนน่าจะเกิดการสลายตัวออกไปหมด ผู้วิจัยจึงเลือกศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่อุณหภูมิในช่วง 600-1000 องศาเซลเซียส สำหรับผงข้าวแคโทดและผงรวมข้าว



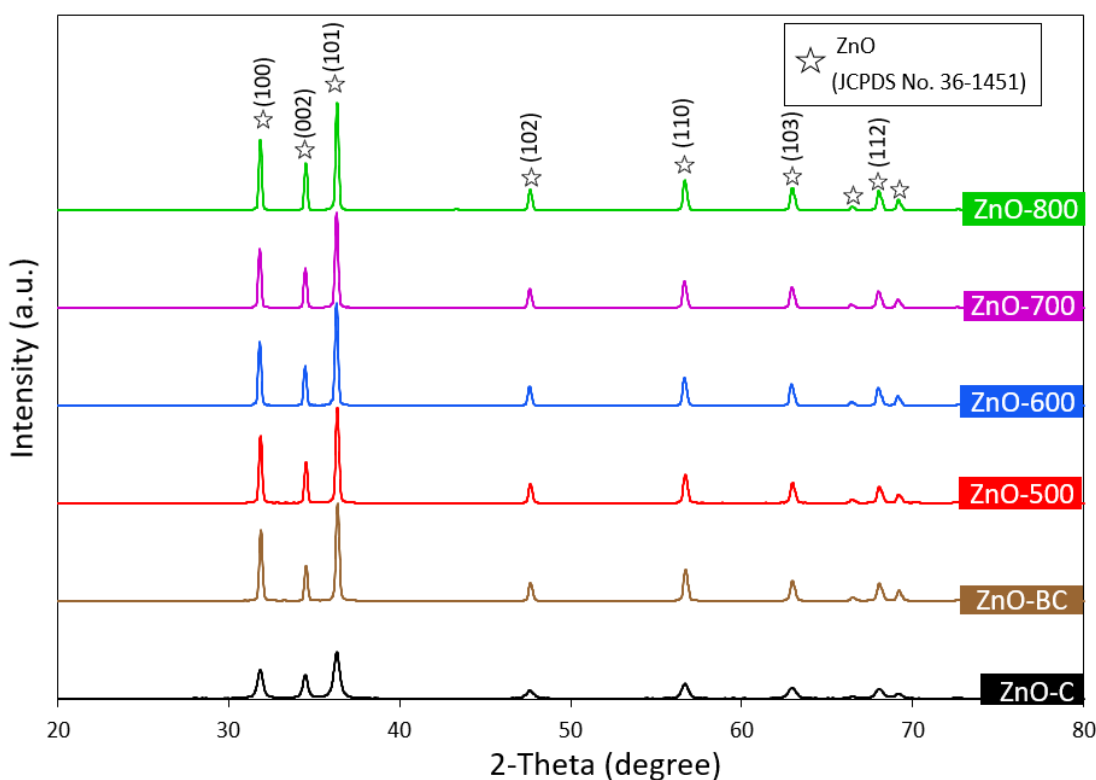


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ของ (ก) ZnO-BC (ข) ZMO-BC และ (ค) ZnZMO-BC ของผงขี้ไฟฟ้าแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

## 4.2 ผลของการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากผงข้าวแอนโดทของแบคทีเรียแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์

### 4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟส

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบคทีเรียแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง ZnO-500 ถึง ZnO-800 และตัวอย่าง ZnO-C ให้ผลที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของซิงก์ออกไซด์มาตรฐาน เฟส wurtzite โดยไม่มีเฟสอื่นเจือปน และไม่แตกต่างจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO-BC ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบคทีเรียแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสหลังการเผาที่อุณหภูมิในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบคทีเรียแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

#### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากผงข้าวแอนด์ของแบดเตอร์ีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่ามีซิงก์เป็นองค์ประกอบหลัก และพบองค์ประกอบของธาตุอื่น ได้แก่ ออกซิเจน ซึ่งเป็นอีกหนึ่งองค์ประกอบหลักที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงด้วยเทคนิค XRF รวมถึงทองแดง, อินเดียม, ไทเทเนียม, เหล็ก, นิกเกิล, อะลูมิเนียม, ซิลิกอน, คลอรีน, และซัลเฟอร์ ในปริมาณเล็กน้อยในช่วง 53-426 ppm ซึ่งองค์ประกอบของธาตุที่พบในซิงก์ออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าไม่แตกต่างจากผงข้าวแอนด์ที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (ZnO-BC) ดังข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 4.1 โดยสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบอื่น ลดลงจากประมาณ 24 wt% เหลือประมาณ 20 wt% เนื่องจากกระบวนการสันดาปของคาร์บอน และส่งผลให้สัดส่วนของซิงก์เพิ่มขึ้นจากประมาณ 75 wt% เป็นประมาณ 79 wt%

ทั้งนี้ องค์ประกอบโดยรวมของตัวอย่างทั้งหมดของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบดเตอร์ีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับผล TGA/DTA ของผงข้าวแอนด์ ที่ไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงมากนักในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบดเตอร์ีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

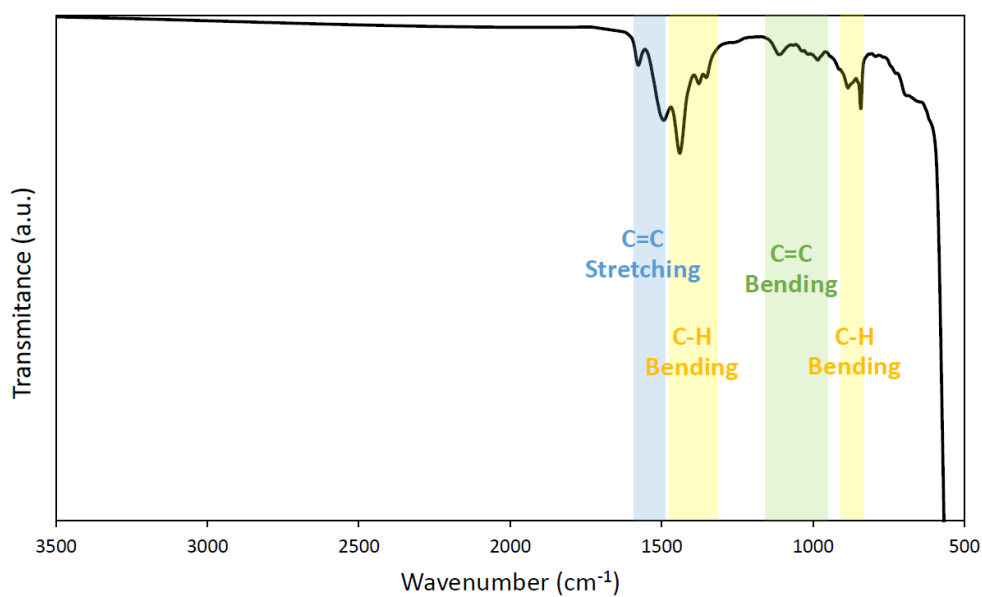
แบดเตอร์ีแอลคาไลน์	องค์ประกอบธาตุ (wt%)			
	Zn	K	Mn	Other elements
ZnO-BC	74.50	0.46	0.66	24.33
ZnO-500	78.60	0.91	0.78	19.71
ZnO-600	78.90	0.44	0.85	19.81
ZnO-700	78.30	1.12	0.78	19.80
ZnO-800	78.80	0.80	0.64	19.76



### 4.2.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี ด้วยเทคนิค FTIR ของตัวอย่าง ZnO-600 ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งให้เห็นว่าตัวอย่าง ZnO-600 ประกอบไปด้วยพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ C=C ที่ตำแหน่ง 1576 และ 1492  $\text{cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังพบพีคการสั่นแบบงอของพันธะ C=C ที่ตำแหน่ง 1112 และ 984  $\text{cm}^{-1}$  และพีคการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ที่ตำแหน่ง 884 ถึง 1440  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งพีคการสั่นของพันธะในแต่ละตำแหน่งที่กล่าวไปข้างต้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารเติมแต่งในผงข้าวแอนด์ อาจจะยังหลงเหลืออยู่บ้างเล็กน้อยในผงตัวอย่าง ZnO-600

ดังนั้นจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี ด้วยเทคนิค FTIR ของตัวอย่าง ZnO-600 จึงเป็นการบ่งบอกว่าสารตัวอย่างอาจจะยังมีสารอินทรีย์หลงเหลืออยู่ แต่การศึกษาการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน O-H ในการอธิบายความเป็นประจุที่พื้นผิว ควรได้รับการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป



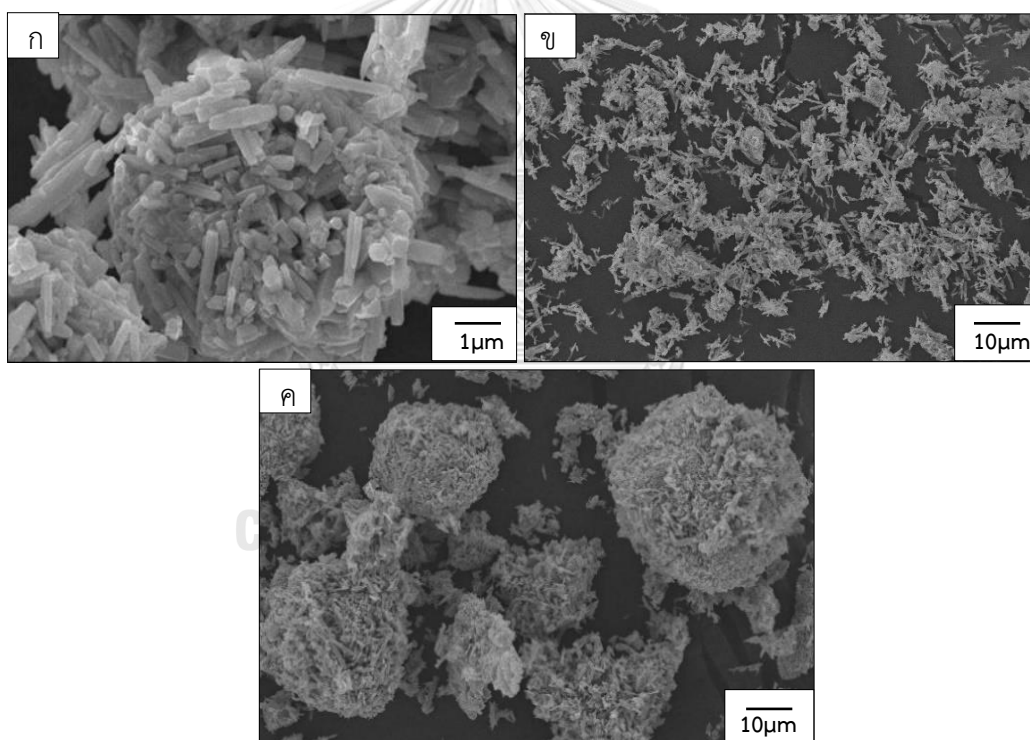
รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะเคมี ด้วยเทคนิค FTIR ของตัวอย่าง ZnO-600

ตารางที่ 4.3 รูปแบบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของตัวอย่าง ZnO-600

Vibration modes	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
C=C Stretching	1576, 1492
C-H Bending	1440, 1376, 1352, 884, 841
C=C Bending	1112, 984

#### 4.2.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน การกระจายขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะ

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานจากภาพ SEM ในรูปที่ 4.8 พบว่าตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์มีรูปร่างผลึกรูปแท่ง (rod structure) โดยอนุภาคของตัวอย่าง ZnO-600 มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ในขณะที่ตัวอย่าง ZnO-800 แสดงอนุภาคที่เกาะเป็นก้อนมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการกระจายขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วย DLS ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่า ตัวอย่าง ZnO-600 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กที่สุดในบรรดาตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ทั้งหมดเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้ว เป็นผลเนื่องจากการสลายตัวของสารยึดเกาะที่อุณหภูมิประมาณ 400-500 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่สูงขึ้นอาจส่งผลให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคขึ้นอีกครั้ง

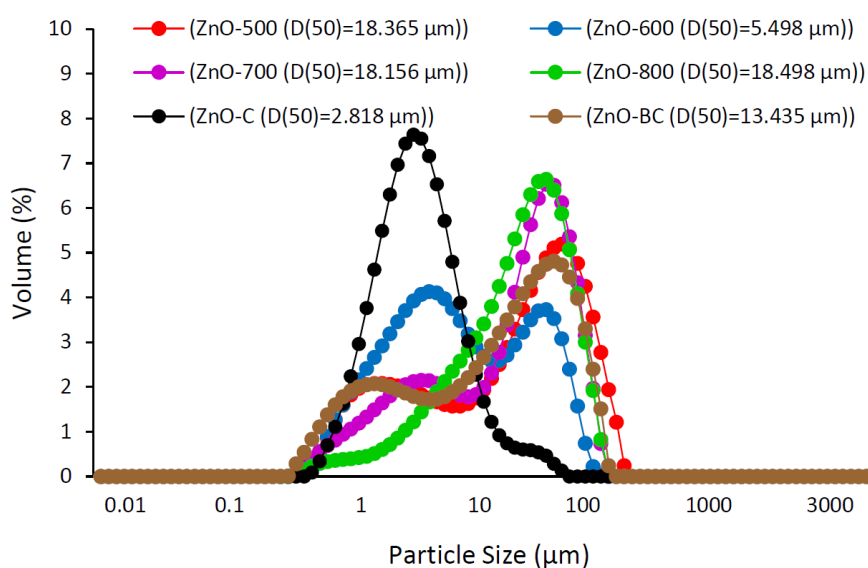


รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (ก) ตัวอย่าง ZnO-BC (ข) ตัวอย่าง ZnO-600 (ค) ตัวอย่าง ZnO-800

ผลของการกระจายขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ทางการค้า (ZnO-C) และซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ZnO-500 ถึง ZnO-800) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าตัวอย่าง ZnO-C มีค่าการกระจายขนาดอนุภาคในช่วง 1-10  $\mu\text{m}$  ในขณะที่ตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์จะแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบ bimodal โดยแบ่งการกระจายตัวเป็น 2 ช่วงคือ 1-10  $\mu\text{m}$  และช่วง 10-100  $\mu\text{m}$  เช่นเดียวกับซิงก์ออกไซด์ก่อนทำการเผาแคลไซน์ (ZnO-BC)

จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวพบว่า ZnO-500 มีค่า 50<sup>th</sup> percentile อยู่ที่ 18.365  $\mu\text{m}$  นั่นคือซิงก์ออกไซด์จะมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 18.365  $\mu\text{m}$  อยู่ 50% และใหญ่กว่า 18.365  $\mu\text{m}$  อีก 50% อาจเป็นผลเนื่องมาจากสารยึดเกาะอาจจะมีหลงเหลืออยู่ในผงตัวอย่างจึงทำให้อนุภาคเกิดการยึดเกาะรวมตัวกันมากขึ้น และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สารยึดเกาะอาจเกิดการสลายตัวไปจนหมด จึงส่งผลให้มีค่า 50<sup>th</sup> percentile ต่ำลงอยู่ที่ 5.498  $\mu\text{m}$  แต่เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป อาจส่งผลให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคขึ้นอีกครั้ง จึงส่งผลให้มีค่า 50<sup>th</sup> percentile สูงขึ้นมาอยู่ที่ประมาณ 18  $\mu\text{m}$  ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมซิงก์ออกไซด์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ไม่ต่ำจนเกินไปจนทำให้สารยึดเกาะเกิดการสลายตัวออกไปไม่หมด และเป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงจนเกินไปในการทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวได้กันอีกครั้ง

นอกจากนี้จะเห็นว่าสัดส่วนของยอดที่ 2 เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ซึ่งหมายความว่ายอดที่ 2 น่าจะเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคหลังการเผา ดังนั้นกระบวนการเผาแคลไซน์ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคมากขึ้นจึงเป็นข้อเสียอย่างหนึ่งในการเตรียมซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีการนี้ เพราะเหตุนี้พื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จึงมีค่าต่ำ ซึ่งอยู่ในช่วง 2.15-2.76  $\text{m}^2/\text{g}$  โดยมีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง ZnO-C ที่มีค่าอยู่ที่ 33.95  $\text{m}^2/\text{g}$  ดังแสดงในตารางที่ 4.4 อย่างไรก็ตาม แม้ว่า ZnO-600 จะมีสัดส่วนของอนุภาคในช่วง 1-10  $\mu\text{m}$  ที่สูงกว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำอื่น แต่ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยเฉลี่ยยังไม่มีความแตกต่างอย่างชัดเจน เนื่องจากสัดส่วนของอนุภาคที่มีขนาดในช่วงยอดที่ 2 เป็นสัดส่วนหลักของน้ำหนักรวมของอนุภาคทั้งหมด จึงทำให้มีค่าพื้นที่ผิวเฉลี่ยต่อน้ำหนักที่ทุกอุณหภูมิการเผาที่มีค่าที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.9 ผลการกระจายขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

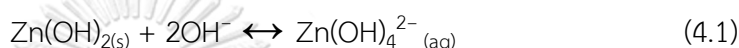
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ตัวอย่าง	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ZnO-C	33.95
ZnO-BC	3.42
ZnO-500	2.76
ZnO-600	2.31
ZnO-700	2.57
ZnO-800	2.15

#### 4.2.5 ผลการวิเคราะห์ Zeta potential

เมื่อพิจารณาความเป็นประจุที่ผิวซึ่งน่าจะเป็นปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดึงดูดสารละลายเมทิลีนบลูมาที่ผิวของอนุภาค เนื่องจากสีย้อมเมทิลีนบลูมีประจุเป็นบวก จึงศึกษาผลของค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคเพื่อเปรียบเทียบระหว่างซิงก์ออกไซด์ที่มาจากทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ โดยเลือกตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากให้ประสิทธิภาพ

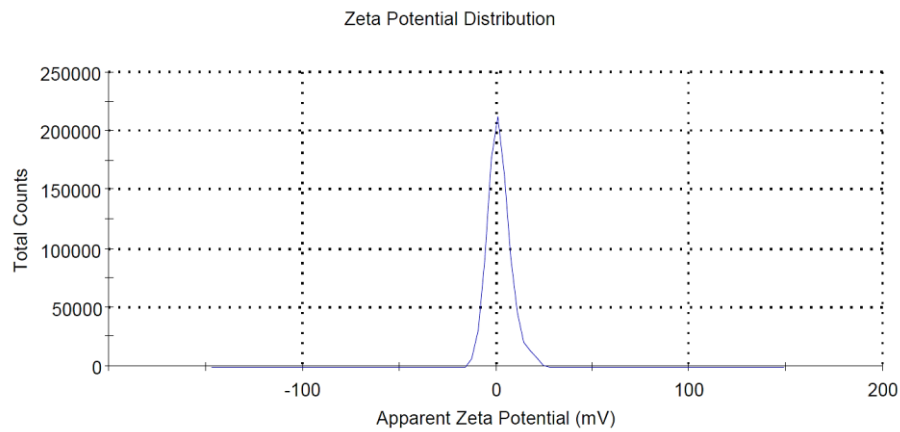
ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุดมีค่าเทียบเท่ากับซิงก์ออกไซด์ทางการค้าซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 4.2.6 เมื่อนำตัวอย่าง ZnO-C และตัวอย่าง ZnO-600 มาวัดค่า Zeta potential ที่ pH เท่ากับ 5.5 ซึ่งเป็น pH ของน้ำปราศจากไอออนที่ใช้เป็นตัวกลางในการทดสอบแทนสารละลายสีย้อมที่มี pH ใกล้เคียงกัน ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ทดสอบซ้ำ 3 ครั้ง ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าตัวอย่าง ZnO-C มีค่าเป็นบวกโดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 1.55 mV ในขณะที่ตัวอย่าง ZnO-600 มีค่าเป็นลบโดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ -20.63 mV โดยการที่พื้นผิวของ ZnO-600 มีค่าประจุที่พื้นผิวเป็นลบอาจเนื่องมาจากซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้มาจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยมีความเป็นด่างสูง ส่งผลให้พื้นผิวมีสปีชีส์ประจุลบที่เด่นในปฏิกิริยานี้ ตามที่ได้กล่าวรายงานไปแล้วให้หัวข้อ 2.6 ดังแสดงในสมการ (4.1)



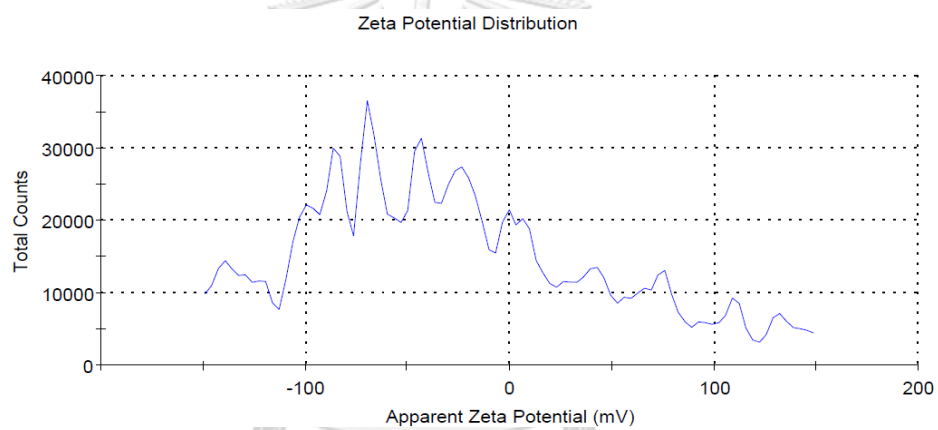
นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันได้ว่าตัวอย่าง ZnO-600 มีค่าประจุที่พื้นผิวมีความเป็นลบเนื่องมาจากอิเล็กโทรไลต์ จากผลของการทดสอบหาประจุที่พื้นผิวของตัวอย่าง ZnO-BC ที่พบว่าประจุที่พื้นผิวของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วนั้น มีค่าความเป็นลบตั้งแต่เริ่มต้นก่อนการเผาแคลไซน์ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 โดยที่การกระจายค่า Zeta potential ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 จะมีการกระจายค่าอยู่ในช่วงค่าเดียว คือ ตัวอย่าง ZnO-C มีการกระจายค่า Zeta potential อยู่ในช่วงค่าบวก ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และตัวอย่าง ZnO-600 มีการกระจายค่า Zeta potential อยู่ในช่วงค่าลบ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 แต่สำหรับตัวอย่าง ZnO-BC มีการกระจายค่าค่อนข้างกว้าง คือ มีค่าประจุบนพื้นผิวตั้งแต่ -50 จนถึง +100 ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งอาจจะเกิดเนื่องมาจากในตัวอย่าง ZnO-BC ยังคงมีสารยึดเกาะ, สารเติมแต่ง, หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ปะปนอยู่ ซึ่งไม่ได้ถูกกำจัดหรือสลายตัวไปทางความร้อน จึงทำให้มีค่าประจุบนพื้นผิวที่หลากหลายและมีค่าอยู่ในช่วงที่กว้างกว่า ZnO-600

ตารางที่ 4.5 Zeta potential ของตัวอย่าง ZnO-C, ZnO-BC และ ZnO-600

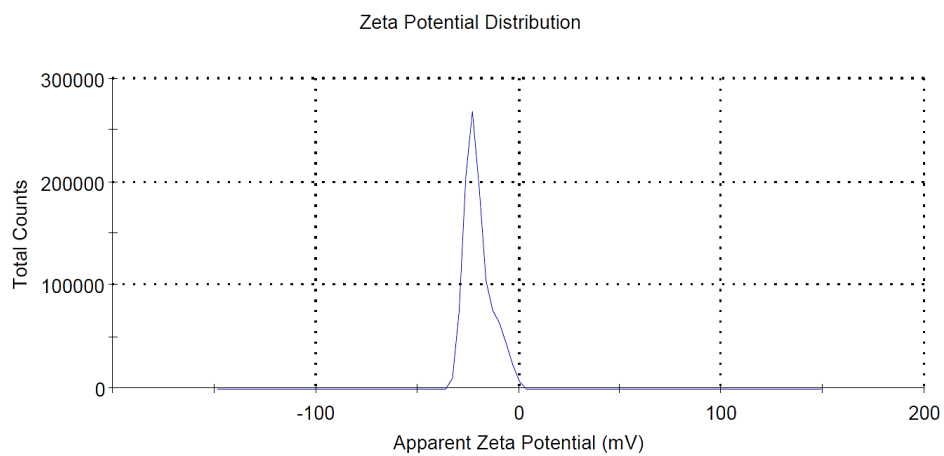
ตัวอย่าง	Zeta potential (mV)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
ZnO-C	1.53	1.54	1.58	1.55±(0.03)
ZnO-BC	-21.00	-20.30	-20.30	-20.53±(0.40)
ZnO-600	-20.10	-20.80	-21.00	-20.63±(0.47)



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ Zeta Potential Distribution ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ของตัวอย่าง ZnO-C



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ Zeta Potential Distribution ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ของตัวอย่าง ZnO-BC



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ Zeta Potential Distribution ด้วยเทคนิค Electrophoretic Light Scattering ของตัวอย่าง ZnO-600

#### 4.2.6 ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง UV

เมื่อนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้มาศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที และหาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูจะมีความเข้มข้นคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือสลายตัวไป ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าสีย้อมเมทิลีนบลูมีความเสถียรภายใต้แสง UV แต่เมื่อเติมผงตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ลงในสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงตามเวลาที่ถูกรังแสง ซึ่งเป็นการบ่งบอกได้ว่าการย่อยสลายของสีย้อมเมทิลีนบลูมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.13

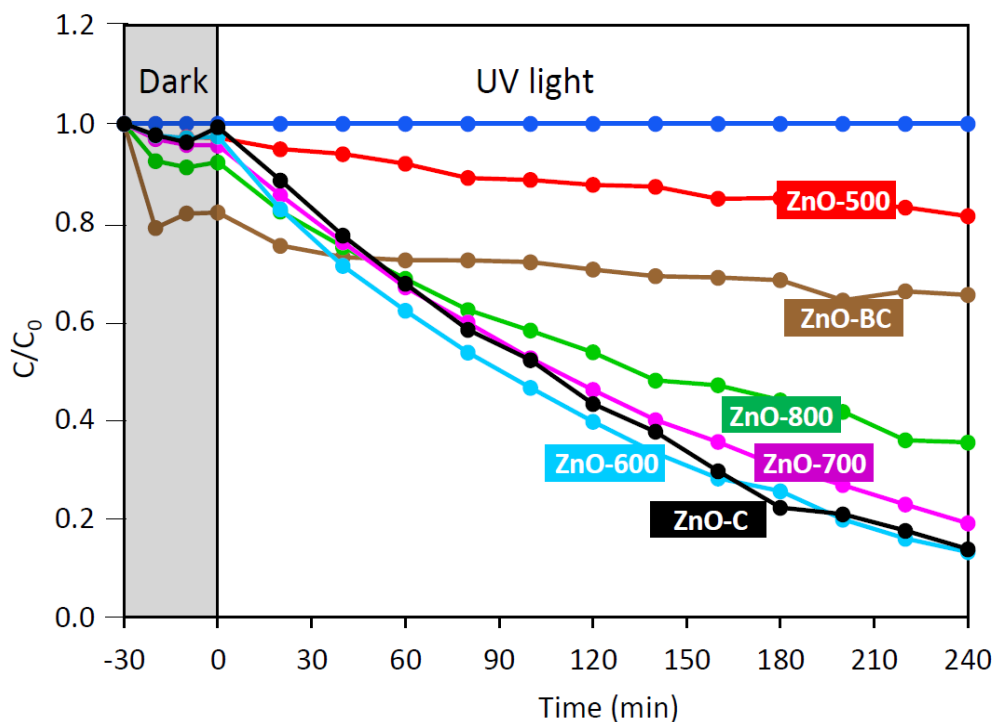
เมื่อมีการเติมผงตัวอย่าง ของตัวอย่าง ZnO-BC, ZnO-500, ZnO-600, ZnO-700 และ ZnO-800 มีประสิทธิภาพการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Adsorption Efficiency (AE%)) อยู่ที่ 18, 3, 3, 4, และ 8% ตามลำดับ, ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Degradation Efficiency (DE%)) อยู่ที่ 17, 16, 84, 77 และ 57% ตามลำดับ และมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Removal Efficiency, (RE%)) อยู่ที่ 35, 19, 87, 81 และ 65% ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.14

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า ZnO- BC มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูเทียบสูงกว่า ZnO-500 โดยมีค่าอยู่ที่ 35% แต่ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมนั้นมาจากประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมซึ่งมีค่าสูงถึง 18 % ไม่ได้มาจากประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโดยแท้จริง ผลการทดลองนี้สามารถอธิบายได้โดยผลการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว ดังที่ได้การรายงานไปแล้วในหัวข้อ 4.2.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ZnO-BC มีค่าประจุที่พื้นผิวในช่วงที่กว้างตั้งแต่ -50 จนถึง +100 เนื่องมาจากว่าผงตัวอย่างมีสารประกอบขององค์ประกอบอื่นปนอยู่ ทำให้พื้นผิวแสดงประจุที่หลากหลาย ดังนั้นจึงอาจจะเป็นไปได้ว่าบางสารประกอบอาจจะมีความสามารถในการดึงดูดโมเลกุลของสีย้อมที่สูง แต่การดึงดูดนี้ไม่ได้ช่วยทำให้เกิดการสลายของสีย้อมเมทิลีนบลู ซึ่งคาดว่าเกิดจากการมีสารเติมแต่งปิดกั้นพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว จึงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูต่ำสุด อยู่ที่  $0.001 \text{ min}^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.15

เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง อยู่ที่ 3% เนื่องมาจากสารเติมแต่งบางส่วนเกิดการสลายตัวออกไป แต่ไม่ได้สลายตัวออกไปอย่างสมบูรณ์ ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูไม่ได้เพิ่มขึ้น โดยมีประสิทธิภาพอยู่ที่ 19% เนื่องจากยังมีบางส่วนปิดกั้นพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของซิงก์ออกไซด์อยู่ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูคงที่ อยู่ที่  $0.001 \text{ min}^{-1}$

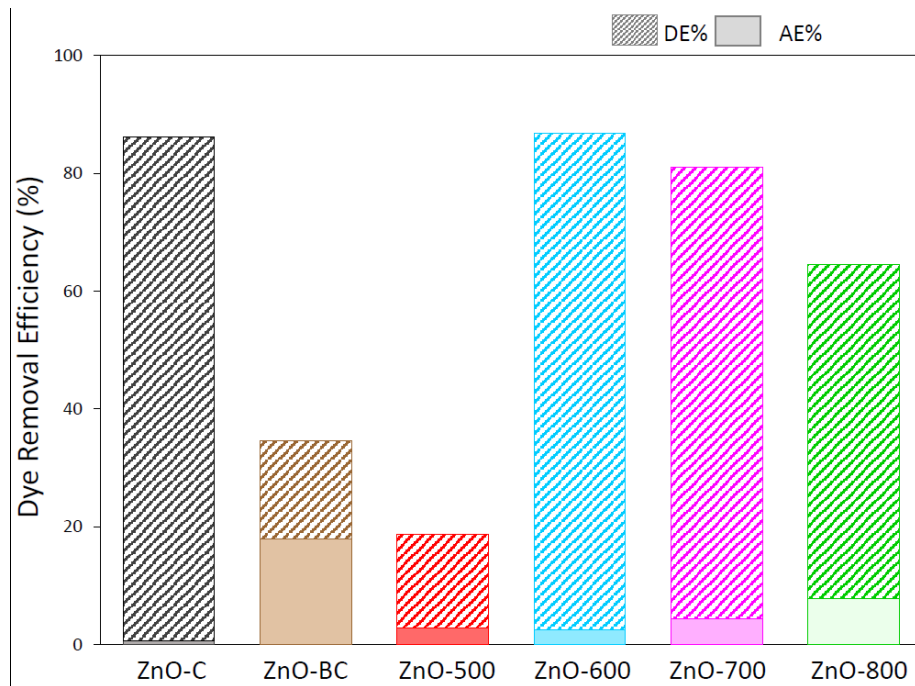
เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุด คือ 87% เนื่องจากสารเติมแต่งที่ปนอยู่ตั้งแต่แรก เกิดการสลายตัวออกไปอย่างสมบูรณ์จึงทำให้พื้นผิวของซิงก์ออกไซด์ไม่ได้ถูกปิดกั้นจากองค์ประกอบอื่นและสามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นสูงสุด อยู่ที่  $0.008 \text{ min}^{-1}$  นอกจากนี้พบว่ายังมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูเทียบเท่ากับตัวอย่าง ZnO-C ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน ผลการทดลองจึงชี้ให้เห็นว่าถึงแม้ตัวอย่าง ZnO-C จะมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าและพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าแต่กลับให้ประสิทธิภาพเทียบเท่ากับ ZnO-600 เนื่องจาก ZnO-600 มีค่าประจุที่พื้นผิวมีค่าเป็นลบ คือ  $-20.63 \text{ mV}$  ตามที่ได้รายงานไปแล้วในหัวข้อที่ 4.2.5 ทำให้มีความสามารถในการดึงดูดโมเลกุลเมทิลีนบลูที่มีประจุตรงข้ามมาที่พื้นผิวอนุภาคสูงขึ้นและช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ผิวได้ดีขึ้น ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงหลังฉายแสง ดังแสดงภาพจำลองในรูปที่ 4.16

เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอยู่ที่ 700-800 องศาเซลเซียส พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงเหลือ คือ 81% และ 65% ตามลำดับ เนื่องจากอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันอีกครั้ง จึงส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงเป็น  $0.006$  และ  $0.004 \text{ min}^{-1}$  ตามลำดับ

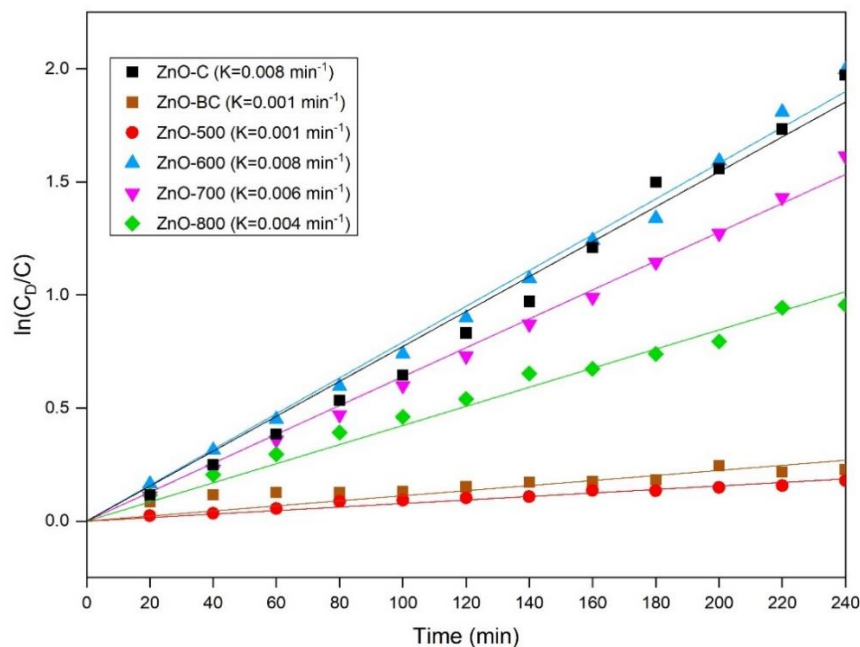


รูปที่ 4.13 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

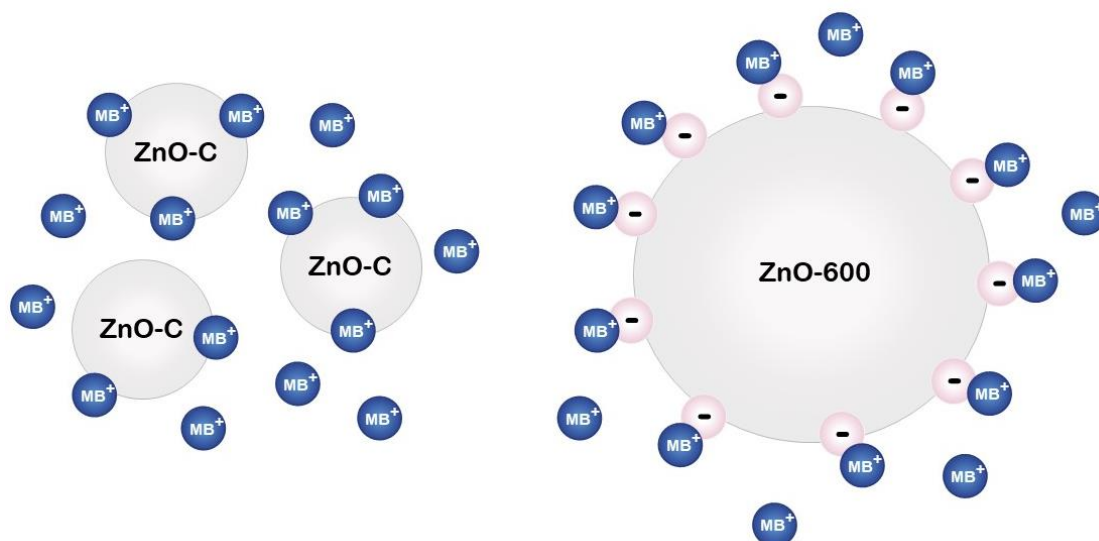




รูปที่ 4.14 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.15 แผนภาพแสดง  $\ln(C_0/C)$  เปรียบเทียบกับเวลาและผลของการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

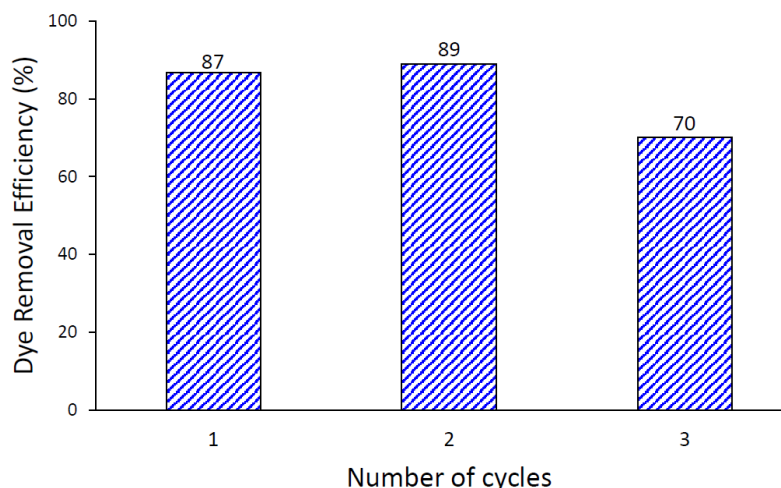


รูปที่ 4.16 ภาพจำลองเปรียบเทียบความสามารถในการดึงดูดโมเลกุลเมทิลีนบลูบนพื้นผิวซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์

ตารางที่ 4.6 ผลของค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของซิงก์ออกไซด์ทางการค้าและซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์

ตัวอย่าง	Dye Adsorption Efficiency (AE%)	Dye Degradation Efficiency (DE%)	Dye Removal Efficiency (RE%)	Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K, min <sup>-1</sup> )
ZnO-C	1	85	86	0.008
ZnO-BC	18	17	35	0.001
ZnO-500	3	16	19	0.001
ZnO-600	3	84	87	0.008
ZnO-700	4	77	81	0.006
ZnO-800	8	57	65	0.004

ความเสถียรและความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่เป็นอีกหนึ่งข้อพิจารณาที่สำคัญในการนำไปใช้งานจริง ดังนั้นจึงศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง ZnO-600 ในการทดลองซ้ำ 3 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู มีค่าอยู่ที่ 87, 89, และ 70% ตามลำดับ



รูปที่ 4.17 ประสิทธิภาพการกำจัดเมทิลีนบลูของตัวอย่าง ZnO-600 เมื่อทำการกักคืนซ้ำ เป็นจำนวน 3 ครั้ง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

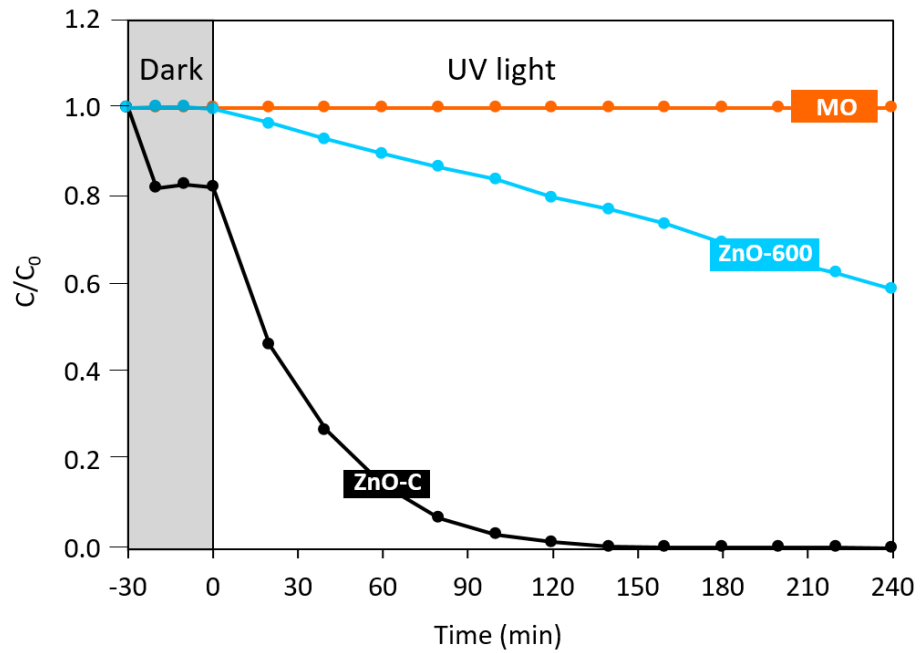
จะเห็นได้ว่าหลังจากการนำผงกลับมาใช้ซ้ำรอบที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูโดยรวมลดลง เป็นผลเนื่องมาจากเกิดการสูญเสียผงตัวอย่างในระหว่างขั้นตอนการกักคืนนำกลับมาใช้ใหม่ และเมื่อคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัมพบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้มีค่าลดลงจากเดิม ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ดังนั้นแสดงว่าประสิทธิภาพของวัสดุไม่ได้ลดลงจากการใช้ซ้ำ แต่เกิดจากความสามารถเก็บรวบรวมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ยังต้องได้รับการปรับปรุง เพื่อลดการสูญเสียวัสดุดังกล่าวต่อรอบ การนำกลับมาใช้ใหม่ จึงต้องทำการปรับปรุงกระบวนการนำมาใช้ใหม่ดังกล่าวเพิ่มเติมต่อไป

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบเริ่มต้นและน้ำหนักที่กักคืนได้, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Removal Efficiency (RE%)) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม ของตัวอย่าง ZnO-600 เมื่อกักคืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง

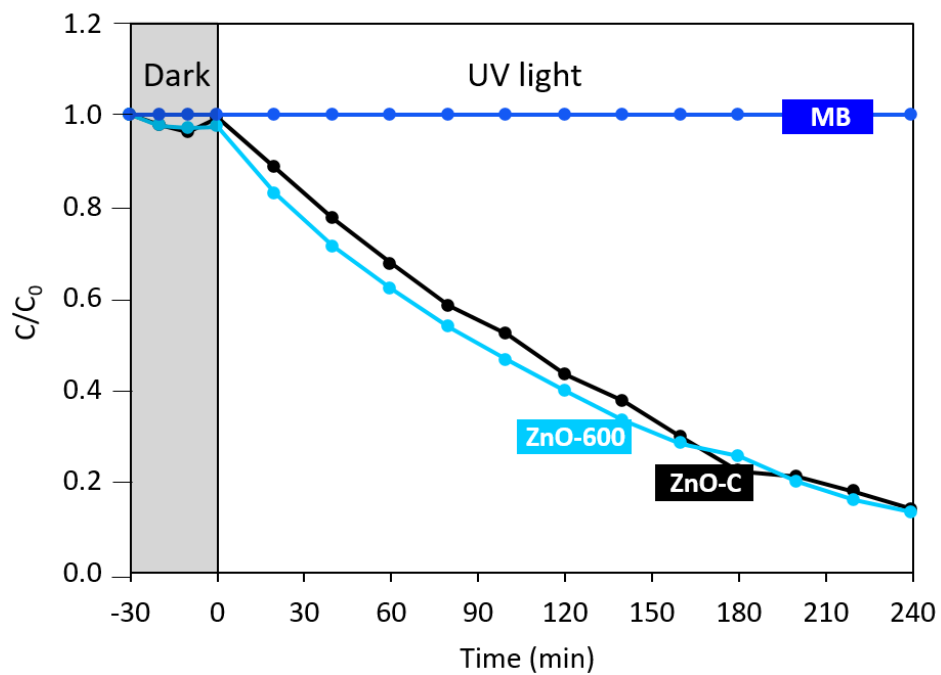
ZnO-600	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
น้ำหนักของผงตัวอย่าง (mg)	60	26	15
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (RE%)	87	89	70
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม (mg/L)	0.015	0.034	0.047

จากผลการศึกษาศักยภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของซิงก์ออกไซด์จากผงข้าวแอนด์ของแบดเตอร์รีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์ ผู้วิจัยคาดว่าปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง มาจากค่าความเป็นประจุที่ผิวที่มีความเป็นลบตามที่ได้กล่าวรายงานไปแล้ว ดังนั้นเพื่อยืนยันสมมติฐานดังกล่าวให้มีความชัดเจนมากยิ่งขึ้น ผู้วิจัยจึงได้ทำการเปลี่ยนสีย้อมต้นแบบในการทดสอบ จากสีย้อมเมทิลินบลูที่มีประจุเป็นบวกเป็นสีย้อมเมทิลออเรนจ์ซึ่งมีประจุเป็นลบ โดยเลือกศึกษาผงตัวอย่าง ZnO-600 ในการเปรียบเทียบกับตัวอย่าง ZnO-C

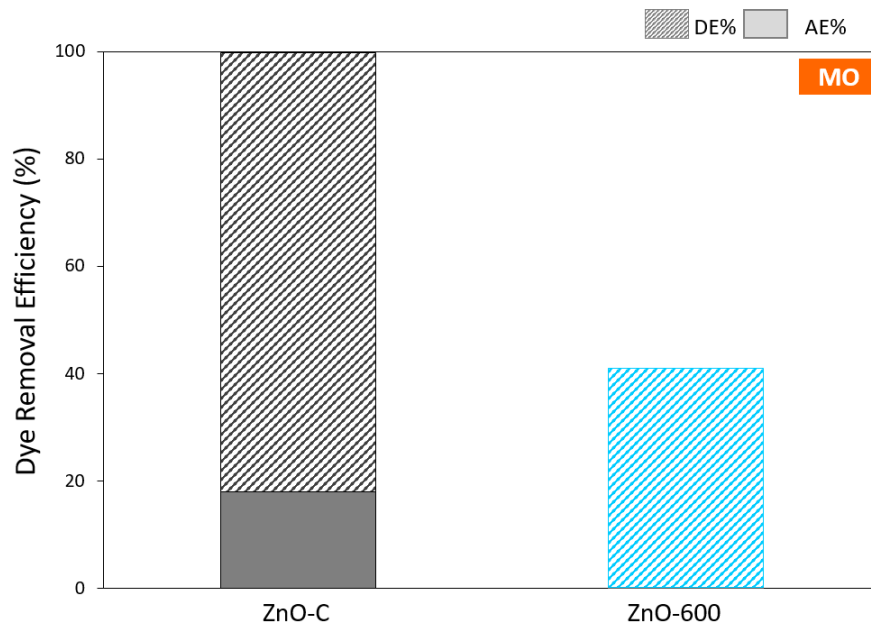
จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งให้เห็นได้ว่า ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลออเรนจ์เมื่อใช้ตัวอย่าง ZnO-C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีการลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากความเป็นประจุที่พื้นผิวของตัวอย่างดังกล่าวมีความเป็นบวกจึงดึงดูดโมเลกุลของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ที่มีความเป็นลบ จึงเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลออเรนจ์เมื่อใช้ตัวอย่าง ZnO-600 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างช้า ๆ เนื่องจากความเป็นประจุที่พื้นผิวของตัวอย่างดังกล่าวมีความเป็นลบสูงจึงอาจส่งผลต่อการเกิดการผลักกันของโมเลกุลของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ที่มีความเป็นลบ ซึ่งให้ผลการทดลองที่ต่างกัน เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลินบลูที่มีความเป็นบวก ดังแสดงในรูปที่ 4.19 จึงเป็นการยืนยันได้ว่าความเป็นประจุที่พื้นผิวน่าจะเป็นปัจจัยหลักในการดึงดูดสีย้อม ซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยที่ตัวอย่าง ZnO-C มีประสิทธิภาพการดูดซับของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (AE%) อยู่ที่ 18 % มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (DE%) อยู่ที่ 82% และมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (RE%) อยู่ที่ 100% ในขณะที่ตัวอย่าง ZnO-600 มีประสิทธิภาพการดูดซับของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (AE%) อยู่ที่ 0.1% มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (DE%) อยู่ที่ 41% จึงทำให้มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (RE%) อยู่ที่ 41% ดังแสดงในรูปที่ 4.20



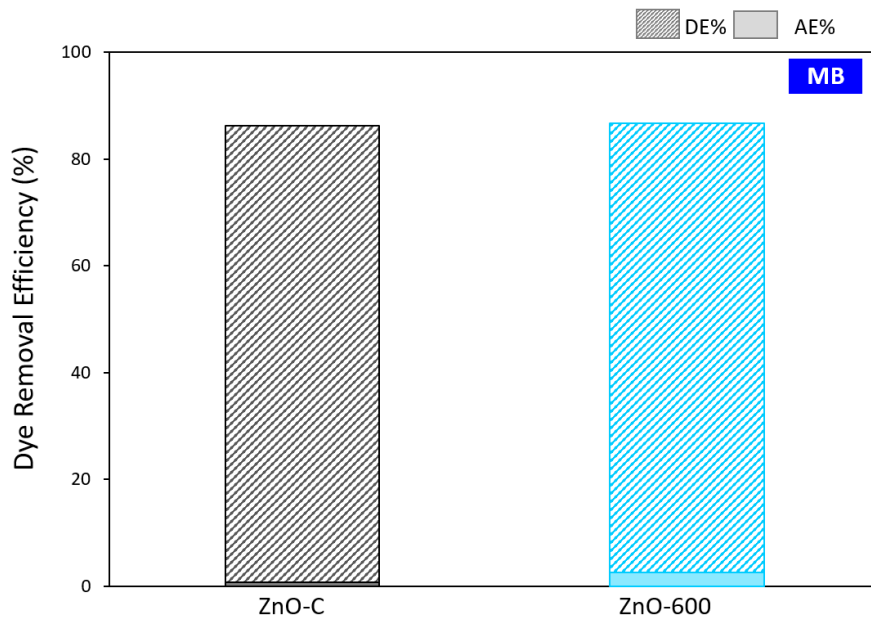
รูปที่ 4.18 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที



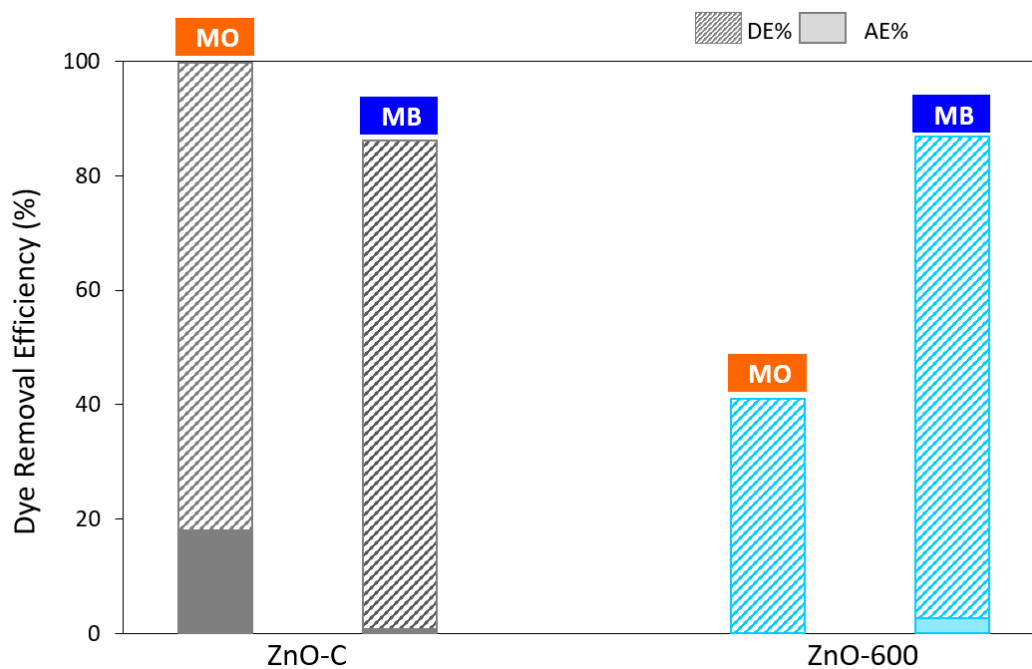
รูปที่ 4.19 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลินบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที



รูปที่ 4.20 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที



รูปที่ 4.21 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที



รูปที่ 4.22 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูและสีย้อมเมทิลออเรนจ์ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600 ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

ตารางที่ 4.8 ผลของค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของตัวอย่าง ZnO-C และ ZnO-600

	ตัวอย่าง	Dye Adsorption Efficiency (AE%)	Dye Degradation Efficiency (DE%)	Dye Removal Efficiency (RE%)	Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K, min <sup>-1</sup> )
MO	ZnO-C	18	82	100	0.027
MB		1	85	86	0.008
MO	ZnO-600	0.1	41	41	0.002
MB		3	84	87	0.008

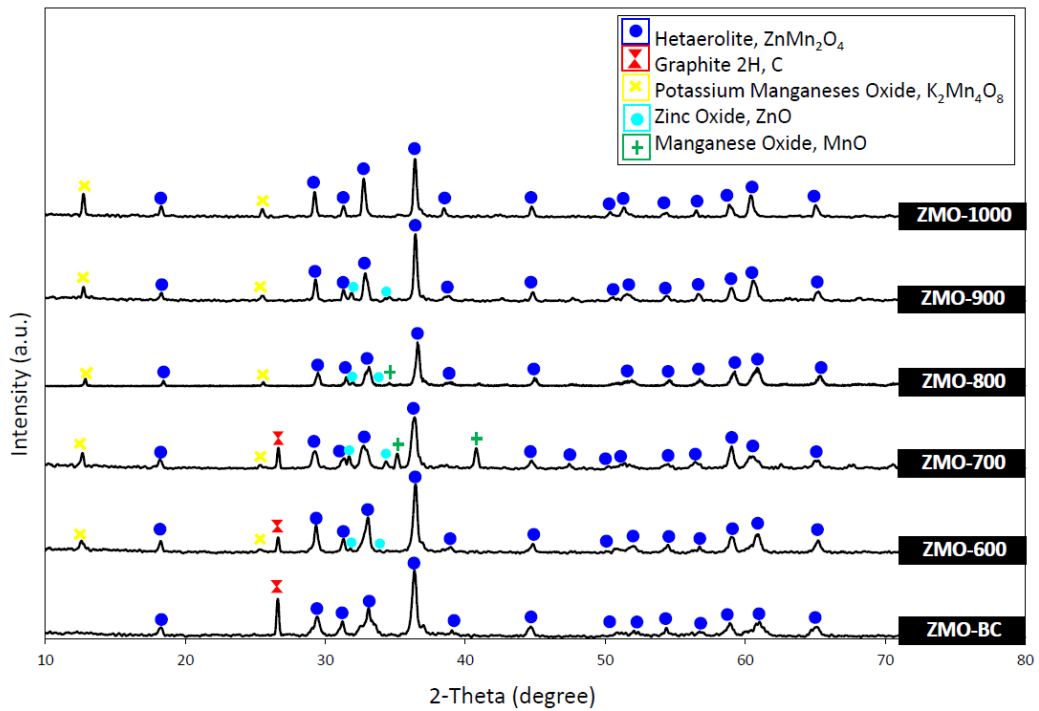
### 4.3 ผลของการเตรียมผงตัวอย่างจากข้าวแคโทดและผงรวมข้าวแบคทีเรียแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์

#### 4.3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟส

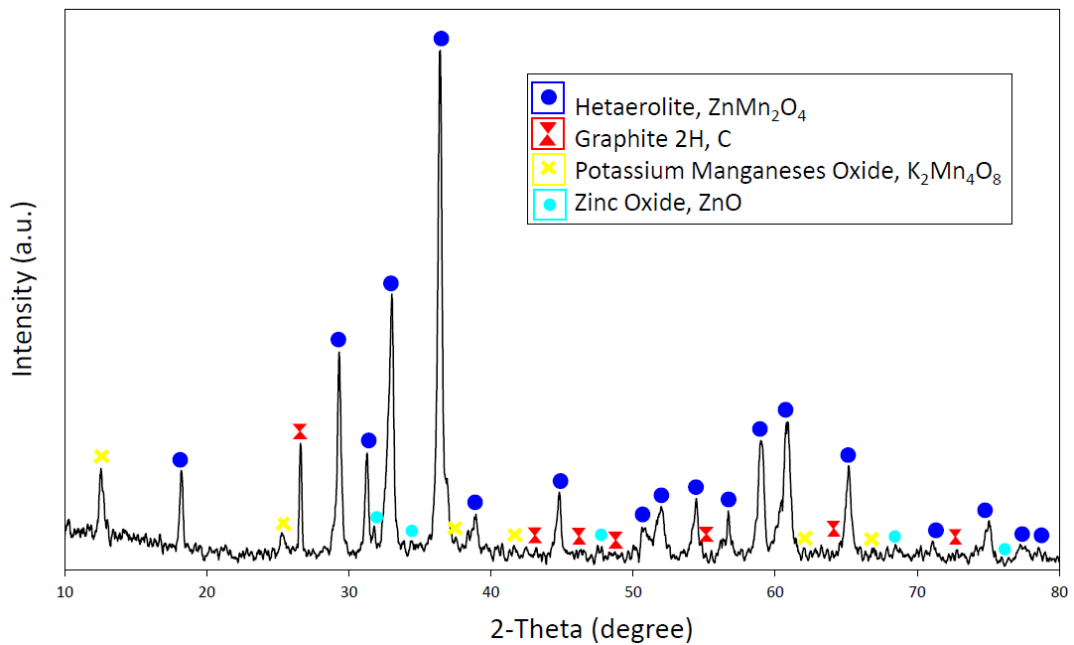
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของผง ZMO-AC ดังแสดงในรูปที่ 4.23-4.28 พบว่ายังคงเกิดเฟสซิงก์แมงกานีสออกไซด์ ( $ZnMn_2O_4$ ) เป็นเฟสหลักเช่นเดียวกับผง ZMO-BC ซึ่งกล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1 นอกจากนี้พบว่าเมื่อเผาแคลไซน์จะเกิดเฟสที่ซับซ้อนเพิ่มขึ้น ได้แก่ เฟสโพแทสเซียมแมงกานีสออกไซด์ ในรูปของ  $K_2Mn_4O_8$  โดยเฟสนี้อาจจะเกิดเนื่องมาจากโพแทสเซียมที่มาจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์เกิดปฏิกิริยากับแมงกานีสออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของผงแคโทดระหว่างกระบวนการเผาแคลไซน์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA พบว่าเกิดปฏิกิริยา exothermic ที่อุณหภูมิประมาณ 560 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าผง ZMO-AC จะไม่พบเฟสคาร์บอนตั้งแต่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเนื่องมาจากคาร์บอนได้เริ่มเกิดกระบวนการสันดาปตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส และพบว่ายังพบเฟสแมงกานีสออกไซด์ ( $MnO$ ) ที่อุณหภูมิ 700-800 องศาเซลเซียส และพบเฟสซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะเกิดจากเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้น คาร์บอนเกิดการรีดิวซ์ซิงก์แมงกานีสออกไซด์ ทำให้เกิดเป็นแมงกานีสออกไซด์และซิงก์ออกไซด์

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของผง ZnZMO-AC ดังแสดงในรูปที่ 4.29-4.34 พบเฟสซิงก์แมงกานีสออกไซด์ ( $ZnMn_2O_4$ ), ซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ ), โพแทสเซียมแมงกานีสออกไซด์ ในรูปของ  $K_2Mn_4O_8$  ทุกอุณหภูมิในช่วง 600-1000 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบเฟสโพแทสเซียมแมงกานีสออกไซด์ ในรูปของ  $KMn_8O_{16}$  ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และไม่พบเฟสคาร์บอนตั้งแต่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งเนื่องมาจากคาร์บอนได้เริ่มเกิดกระบวนการสันดาปตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส จึงทำให้ไม่พบเฟสคาร์บอนตั้งแต่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เกิดการระเหยของซิงก์ จึงทำให้สัดส่วนของเฟสซิงก์ออกไซด์ค่อย ๆ ลดลง

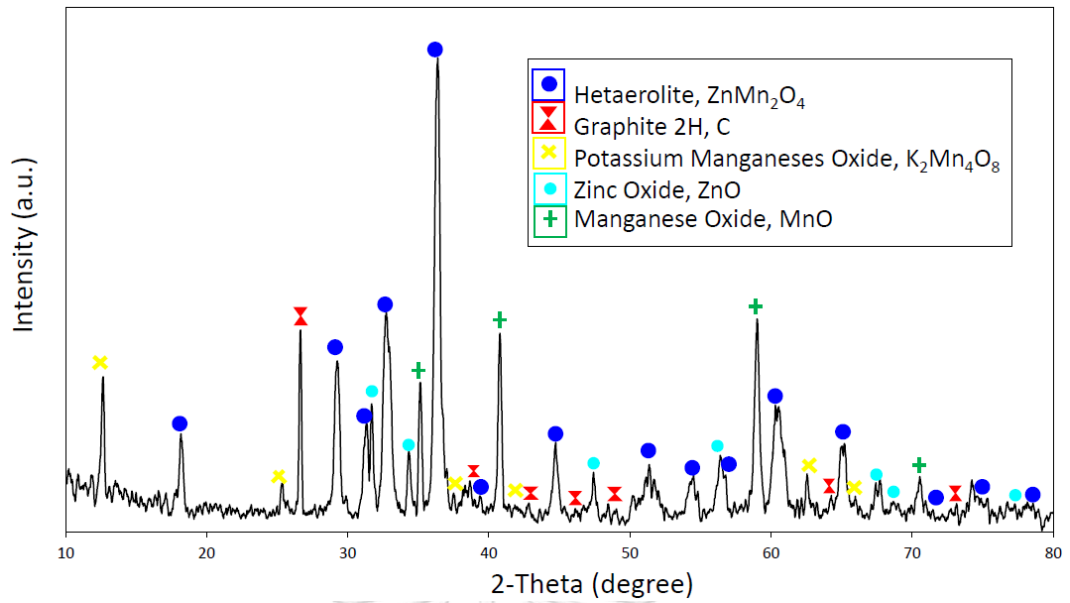




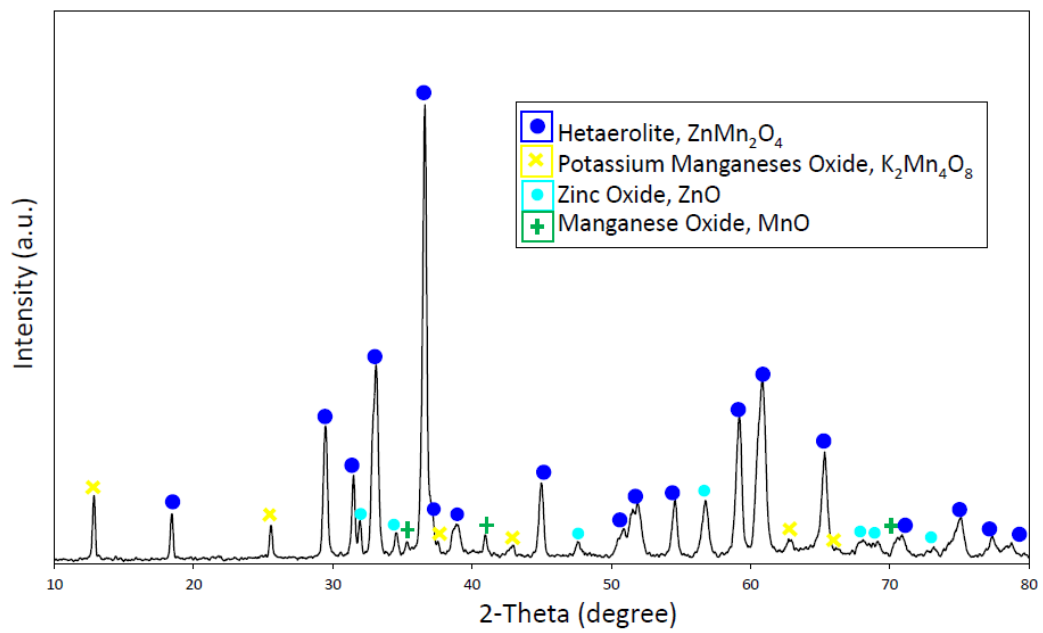
รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-BC และ ZMO-AC



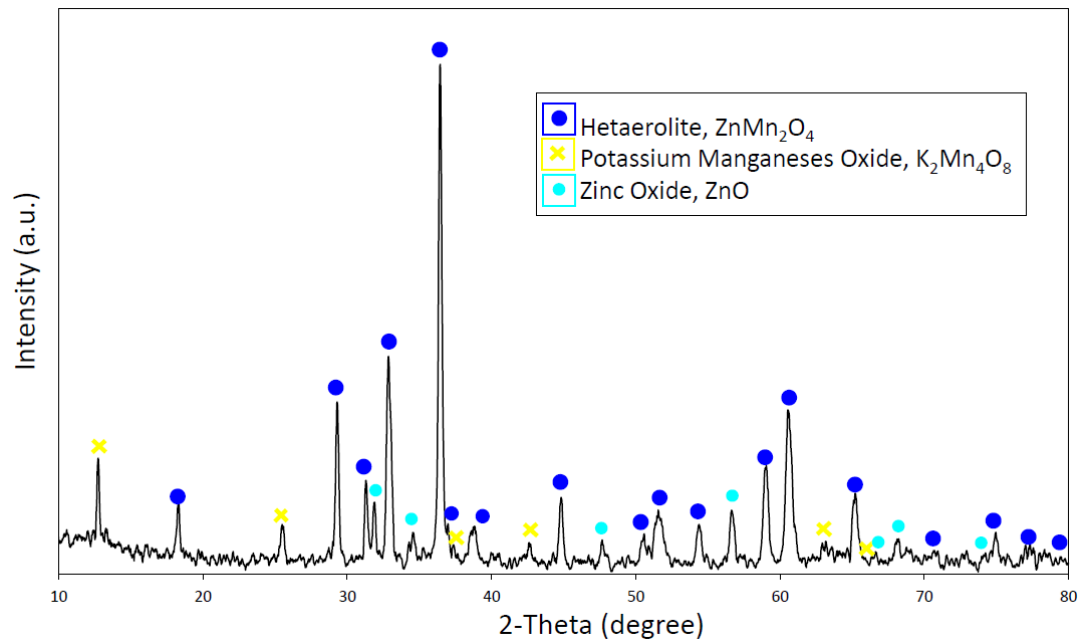
รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-600



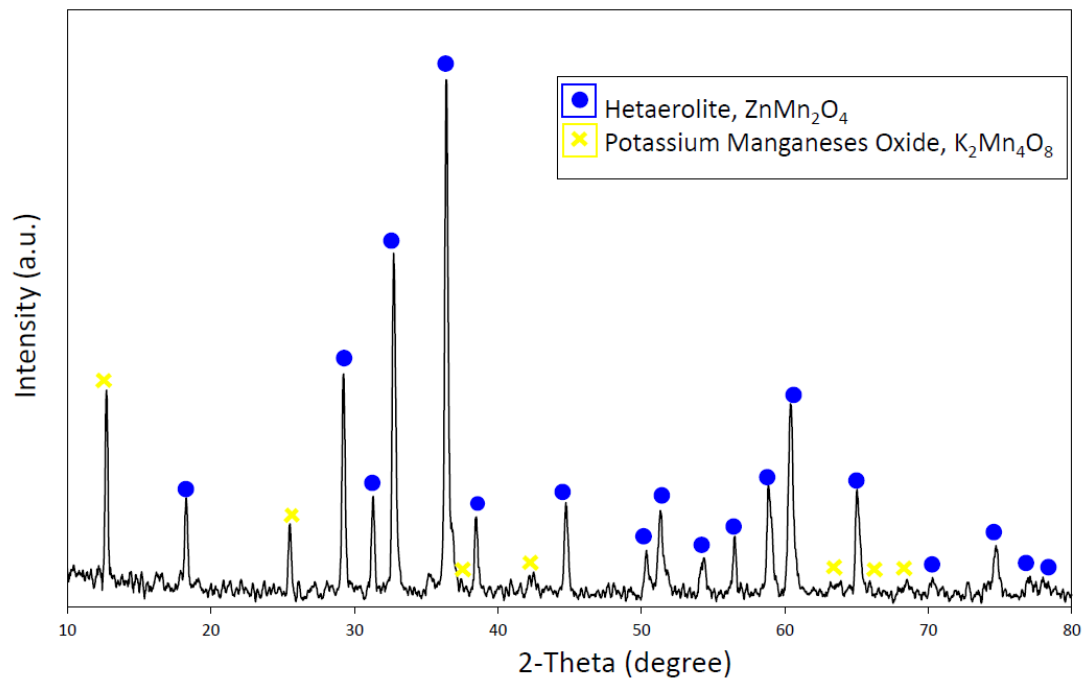
รูปที่ 4.25 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-700



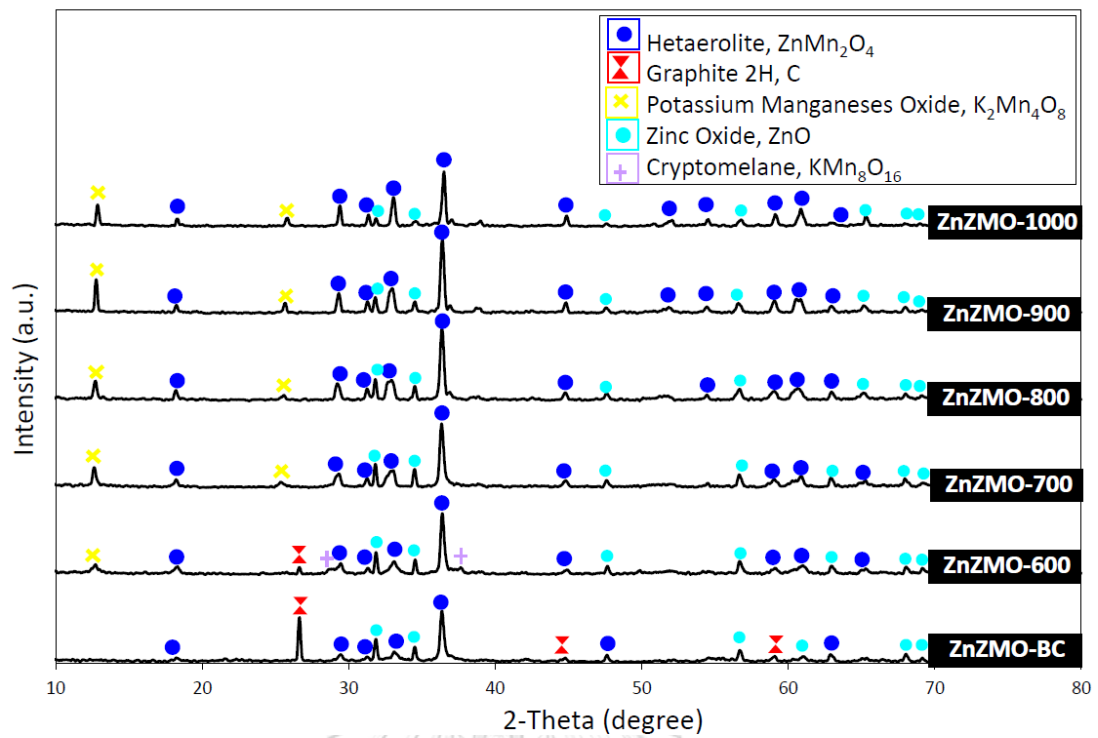
รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-800



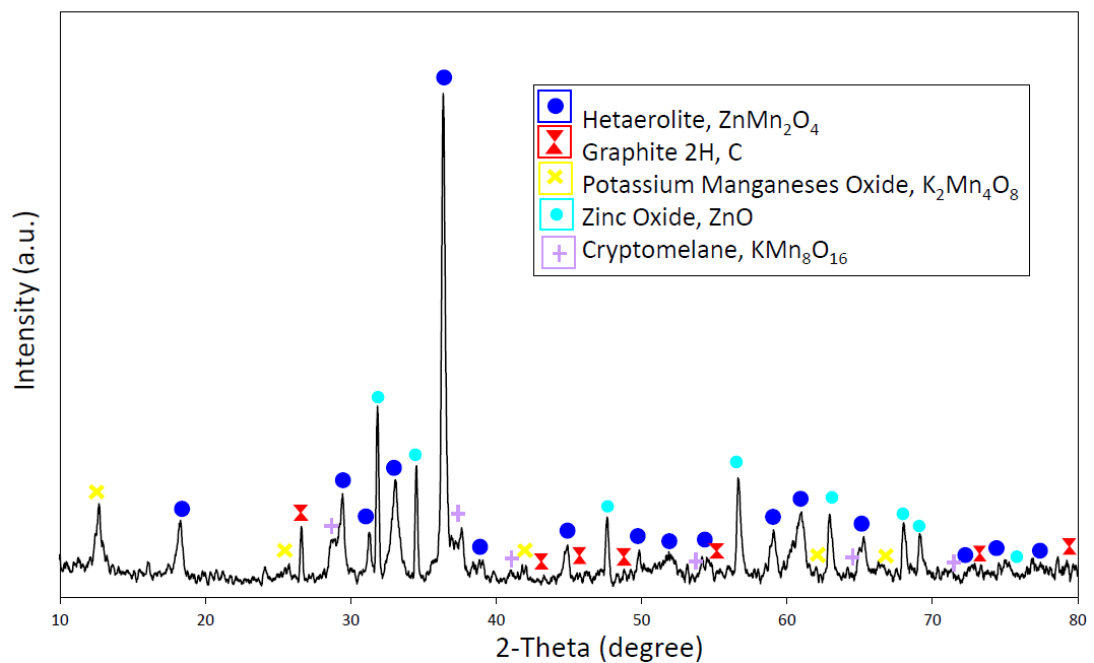
รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-900



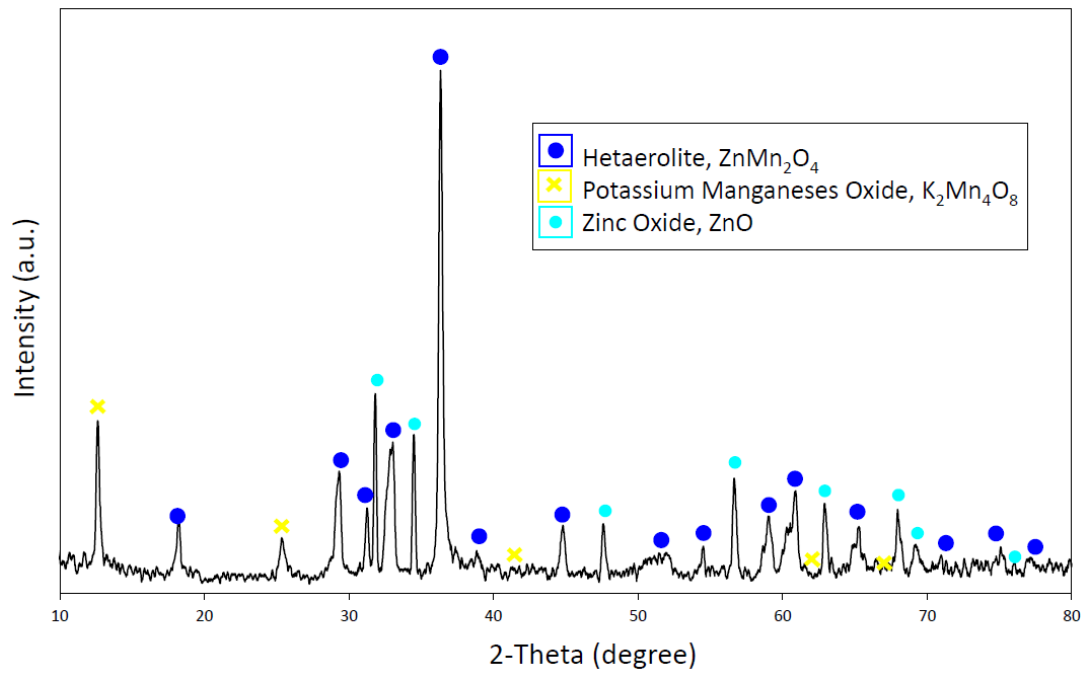
รูปที่ 4.28 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZMO-1000



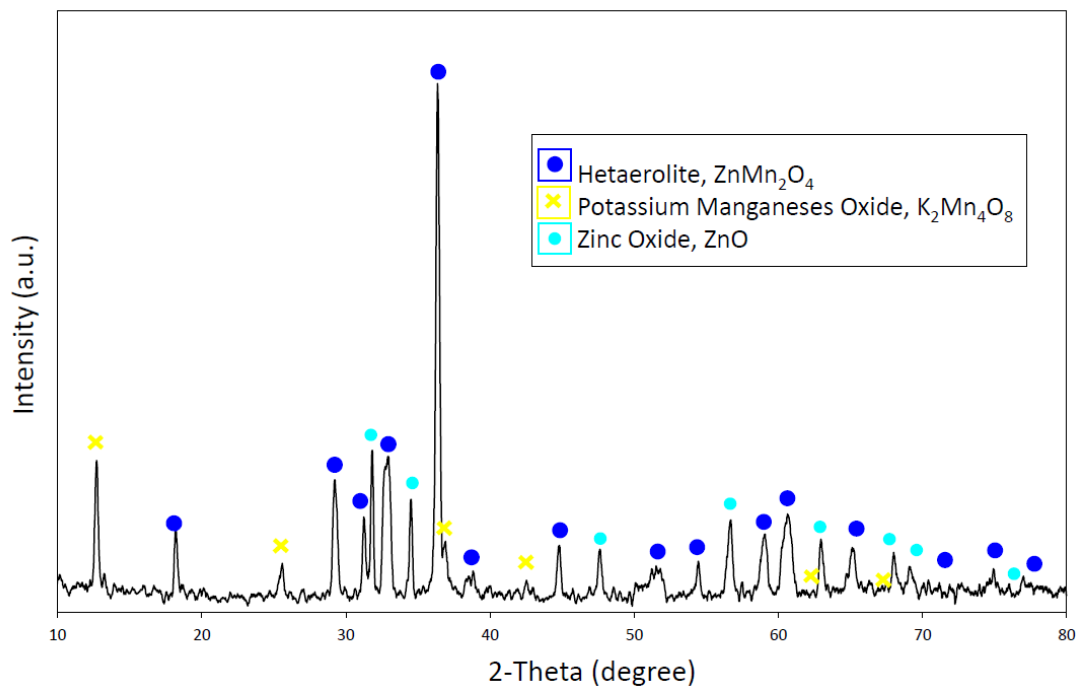
รูปที่ 4.29 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-AC



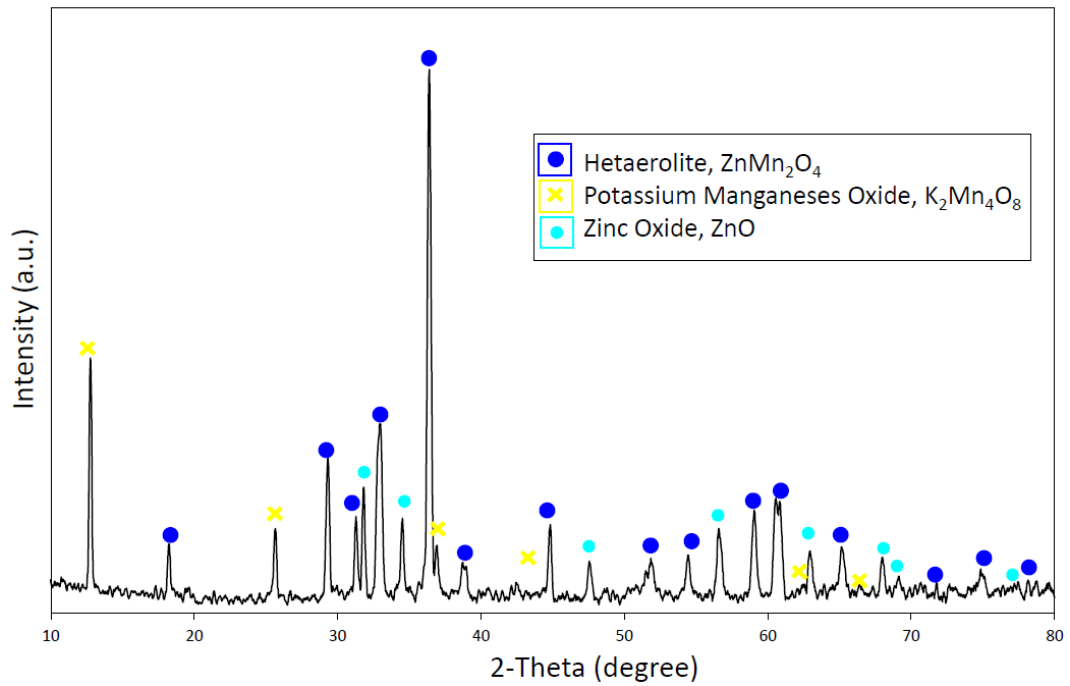
รูปที่ 4.30 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-600



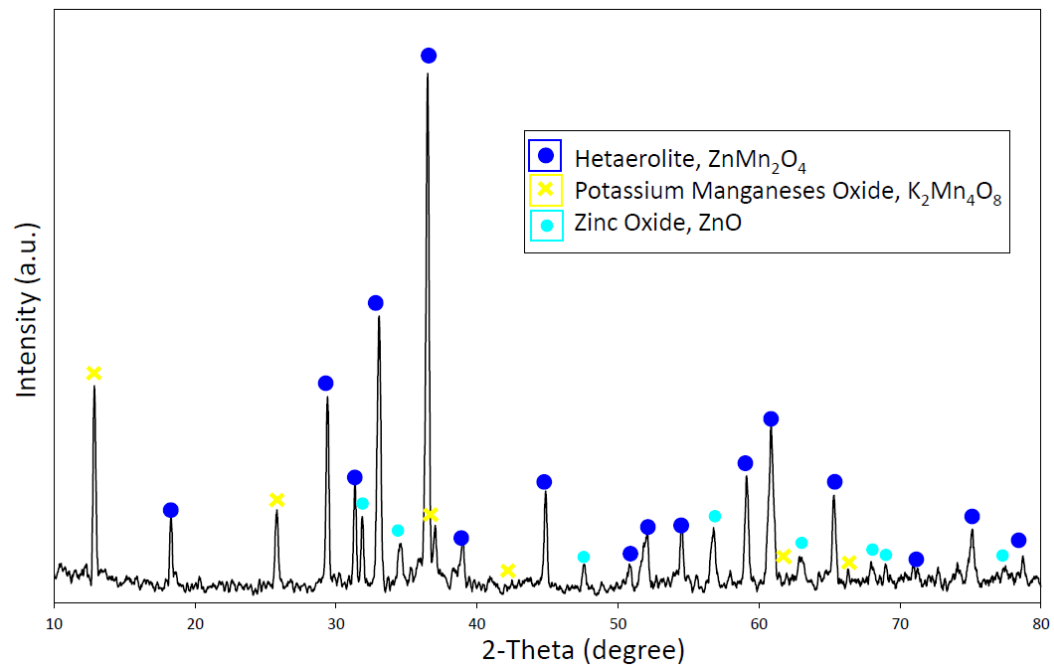
รูปที่ 4.31 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-700



รูปที่ 4.32 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-800



รูปที่ 4.33 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-900

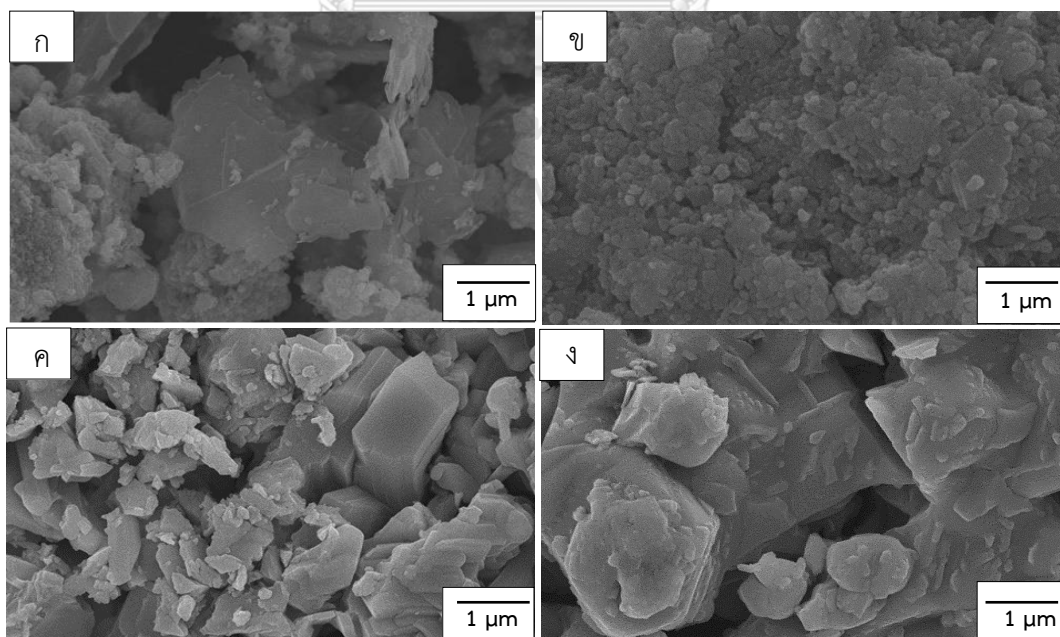


รูปที่ 4.34 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง ZnZMO-1000

#### 4.3.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน และองค์ประกอบทางเคมี

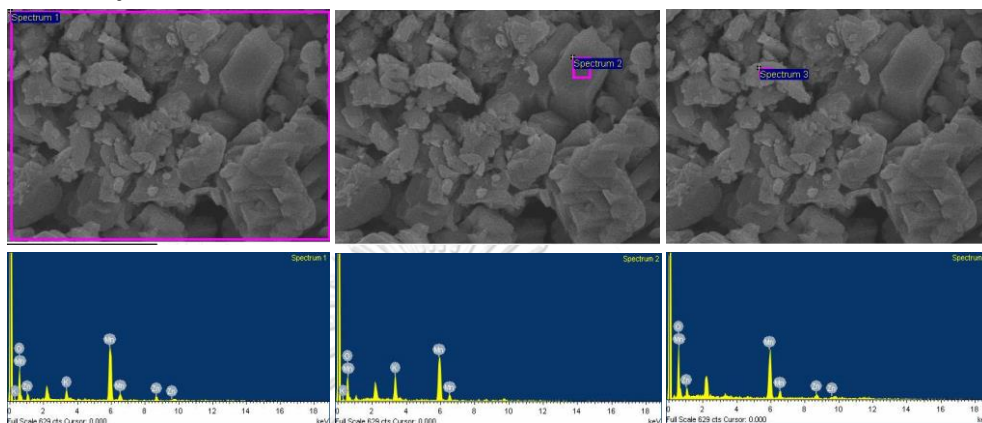
การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานจากภาพ SEM ของผงซั้วแคโทดและผงรวมซั้วเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ ผู้วิจัยได้เลือกตัวอย่าง ZMO-1000 สำหรับผงซั้วแคโทด และ ZnZMO-1000 สำหรับผงรวมซั้ว ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐาน และองค์ประกอบทางเคมี เนื่องจากเป็นอนุภาคนิวที่มีเหมาะสมในการสลายตัวของคาร์บอนในผงตัวอย่าง เพื่อป้องกันการรบกวนของคาร์บอนในผลการทดลอง เนื่องจากปริมาณคาร์บอนในผงตัวอย่างอาจจะแสดงผลรวมร่วมกับปริมาณคาร์บอนของคาร์บอนเทปที่ใช้ในการติดตั้งตัวอย่างสำหรับการทดลอง ซึ่งทำให้ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีเกิดความคลาดเคลื่อนได้ และจากการเลือกศึกษาตัวอย่าง ZMO-1000 และ ZnZMO-1000 ผู้วิจัยคาดว่าผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน จะสามารถใช้อธิบายอนุภาคนิวอื่นได้ เนื่องจากอนุภาคนิวมีขนาดค่อนข้างใหญ่ จึงมีความเสถียรในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อได้รับความร้อน แต่สำหรับผลขององค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง ZMO-1000 และ ZnZMO-1000 ไม่สามารถใช้อธิบายผลของตัวอย่างอื่นได้ เนื่องจากที่อนุภาคนิวยังมีองค์ประกอบของธาตุที่เปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีอาจจะเกิดการคลาดเคลื่อนได้ ดังนั้นการทดลองนี้ควรได้รับการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อให้สามารถมีผลการวิเคราะห์ที่ชัดเจนได้

จากผลการวิเคราะห์พบว่า ZMO-1000 มีรูปร่างเป็นอนุภาคก้อนใหญ่ (bulk shape) โดยที่มีพื้นผิวที่มีลักษณะเรียบและมีความขรุขระบางบริเวณ เกิดจากอนุภาคเล็ก ๆ มาเกาะกระจายอยู่บนอนุภาคขนาดใหญ่ และ ZnZMO-1000 มีอนุภาคเล็ก ๆ มาเกาะกระจายอยู่บนพื้นผิวเป็นส่วนใหญ่



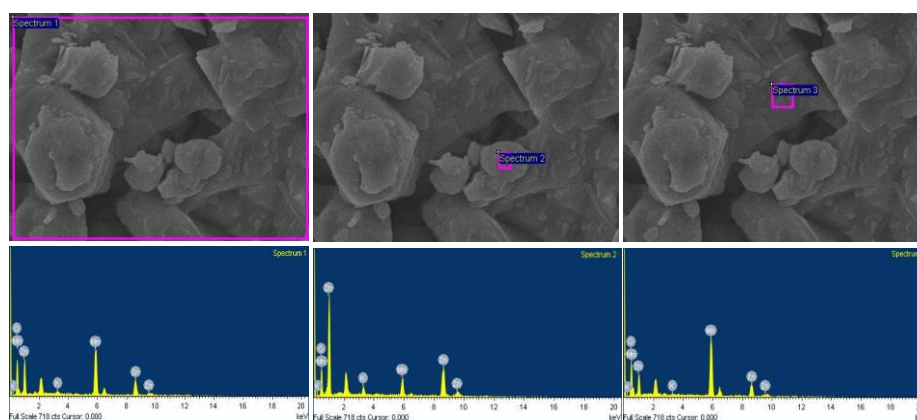
รูปที่ 4.35 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของ (ก) ตัวอย่าง ZMO-BC (ข) ZnZMO-BC (ค) ตัวอย่าง ZMO-1000 (ง) ตัวอย่าง ZnZMO-1000

เมื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่าง ZMO-1000 พบธาตุแมงกานีส ซิงก์ และออกซิเจน นอกจากนี้ยังพบธาตุโพแทสเซียมตำแหน่งที่ 1 และ 2 โดยเมื่อวิเคราะห์พื้นผิวของอนุภาคขนาดใหญ่ในตำแหน่งที่ 2 พบว่ามีแมงกานีสเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อวิเคราะห์อนุภาคขนาดเล็กที่มาเกาะบนพื้นผิวอนุภาคขนาดใหญ่ พบธาตุแมงกานีสและมีซิงก์รวมอยู่ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.36



รูปที่ 4.36 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่าง ZMO-1000 ทั้ง 3 ตำแหน่ง

ในทำนองเดียวกันเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวอย่าง ZnZMO-1000 พบธาตุแมงกานีส ซิงก์ และออกซิเจน นอกจากนี้ยังพบธาตุโพแทสเซียมทั้ง 3 ตำแหน่ง โดยเมื่อวิเคราะห์อนุภาคขนาดเล็กที่มาเกาะบนพื้นผิวอนุภาคขนาดใหญ่ พบธาตุซิงก์เป็นส่วนใหญ่ และเมื่อวิเคราะห์พื้นผิวของอนุภาคขนาดใหญ่ในตำแหน่งที่ 3 พบว่ามีแมงกานีสเป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 4.37 โดยปริมาณของธาตุในแต่ละตำแหน่ง ดังแสดงในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.37 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่าง ZnZMO-1000 ทั้ง 3 ตำแหน่ง



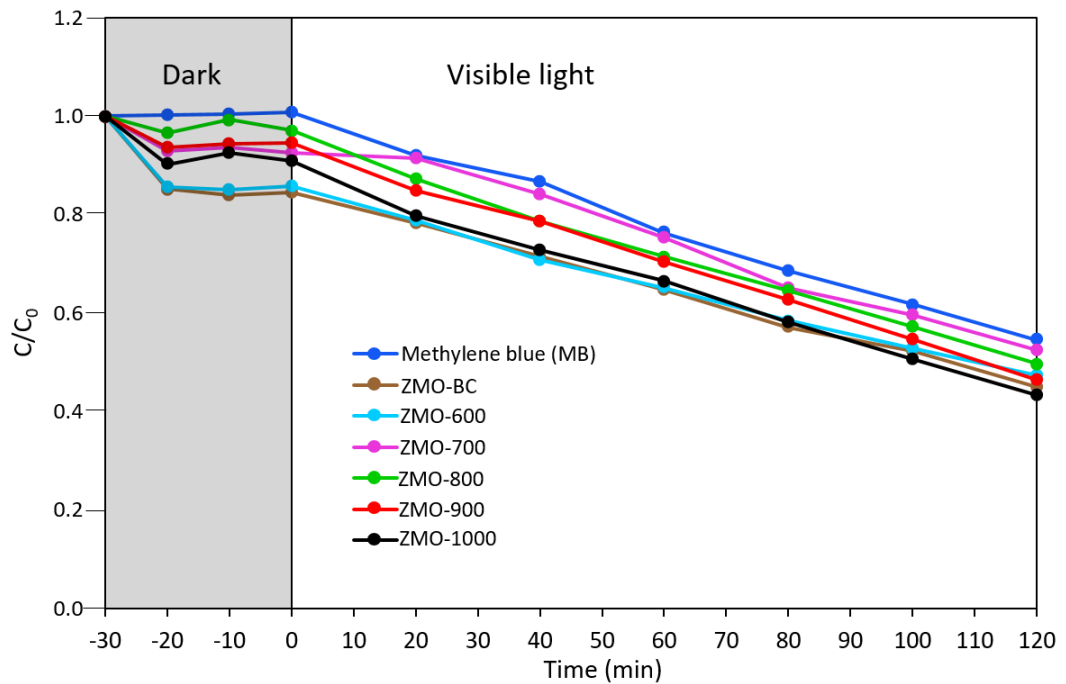
ตารางที่ 4.9 องค์ประกอบของธาตุของตัวอย่าง ZMO-1000 และ ZnZMO-1000 ด้วยเทคนิค EDS

ธาตุ (wt%)	ZMO-1000			ZnZMO-1000		
	ตำแหน่งที่ 1	ตำแหน่งที่ 2	ตำแหน่งที่ 3	ตำแหน่งที่ 1	ตำแหน่งที่ 2	ตำแหน่งที่ 3
Mn	59.79	59.80	31.27	42.15	12.46	48.61
O	22.91	28.17	57.52	21.05	19.85	19.42
Zn	13.62	-	11.21	36.33	65.18	31.67
K	3.68	12.03	-	0.46	2.52	0.30

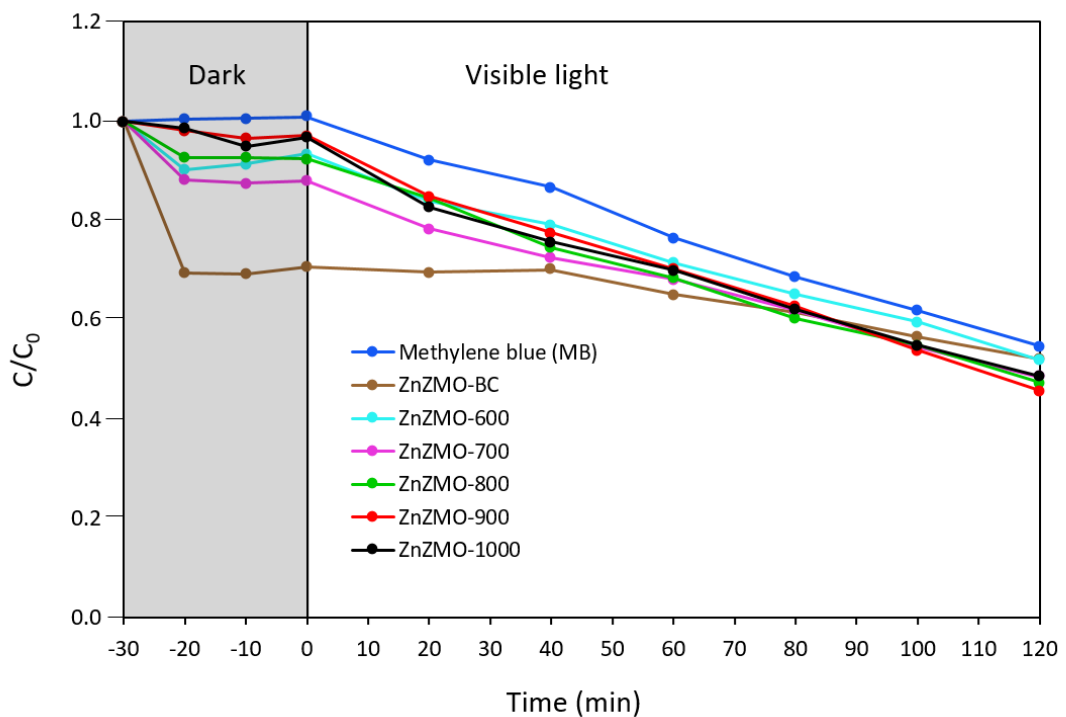
#### 4.3.3 ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง Visible

เนื่องจากผงซัลไฟด์แคโทดและผงรวมซัลไฟด์ซิงก์แมงกานีสเป็นเฟสหลัก และจากการรายงานของ L. Alcaraz และคณะ พบว่าซิงก์แมงกานีสออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบ คือ ประมาณ 1.38 eV ซึ่งต้องใช้ความยาวคลื่นแสงในช่วง Visible ในการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ผู้วิจัยจึงเปลี่ยนแหล่งต้นกำเนิดแสงเป็นหลอดซีนอน (300 วัตต์ ภายใต้ฟิลเตอร์ตัดแสงในช่วง UV)

เมื่อนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้มาศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที และหาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูเกิดการเปลี่ยนแปลง คือ เมทิลีนบลูเกิดการสลายตัวบางส่วนเมื่อได้รับการฉายแสง ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าสีย้อมเมทิลีนบลูไม่มีความเสถียรภายใต้แสง Visible ดังแสดงในรูปที่ 4.38-4.39 และเมื่อกระจายผงตัวอย่างลงในสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าไม่แตกต่างกันในแต่ละตัวอย่างและมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อไม่ได้มีการเติมผงตัวอย่าง (Photolysis) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการเติมผงซัลไฟด์แคโทดและผงรวมซัลไฟด์ซิงก์แมงกานีสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ไม่ได้เกิดจากการใช้ผงซัลไฟด์แคโทดและผงรวมซัลไฟด์ซิงก์แมงกานีสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

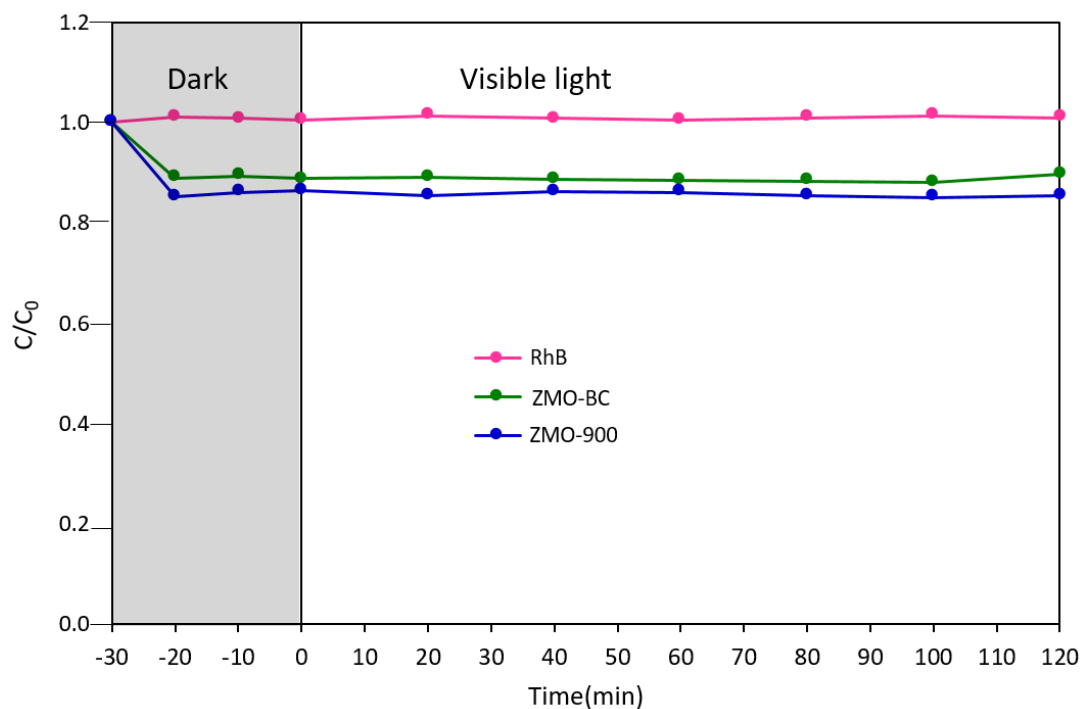


รูปที่ 4.38 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงซั้วแคโทดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที



รูปที่ 4.39 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงรวมซั้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที

เพื่อเป็นการยืนยันผลให้มีความชัดเจนมากยิ่งขึ้น ผู้วิจัยได้เปลี่ยนสีย้อมต้นแบบในการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยการเปลี่ยนจากสีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมโรดามีนบี ซึ่งมีความเสถียรในแสง Visible โดยได้ทำการทดลองผงข้าวแคโทดบางตัวอย่าง ได้แก่ ตัวอย่าง ZMO-BC และตัวอย่าง ZMO-900 ผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบี เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อใช้ผงข้าวแคโทดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง Visible ดังแสดงในรูปที่ 4.40

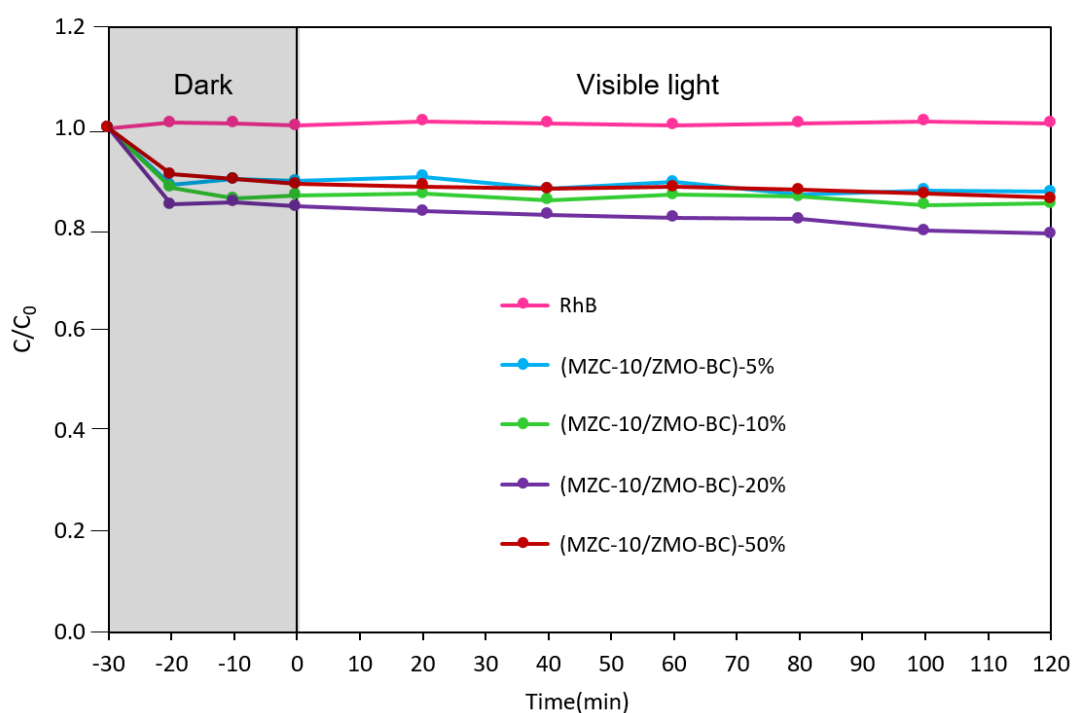


รูปที่ 4.40 ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงข้าวแคโทดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที

## CHULALONGKORN UNIVERSITY

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้เตรียมผสมผงข้าวแอนโดและผงข้าวแคโทดในอัตราส่วนต่าง ๆ ตามเป้าหมายของงานวิจัยที่ได้วางแผนไว้ คือ นำผงข้าวไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วทั้ง 2 ส่วน (แอนโดและแคโทด) มาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งจากงานวิจัยของ Z. Zhao และคณะ ที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 2.7 นั้นพบว่า  $Zn_xMn_{1-x}O$  สามารถปรับปรุงสมบัติในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ  $TiO_2$  ให้อยู่ในช่วงแสง Visible ได้ และยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลไม่ให้เกิดการรวมตัวกันได้อย่างรวดเร็วอีกด้วย ผู้วิจัยจึงได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบ  $ZnO/Zn_xMn_{1-x}O$  โดยที่  $ZnO$  เตรียมได้จากผงข้าวแอนโดและ  $Zn_xMn_{1-x}O$  เตรียมได้จากผงข้าวแคโทด สำหรับผงข้าวแอนโดผู้วิจัยได้เลือกตัวอย่าง MZC-10 ซึ่งเป็นตัวอย่างผงข้าวแอนโดที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติโดยการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เหลือทิ้งมาแล้ว ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 4.4 ผสมกับตัวอย่าง ZMO-BC ซึ่งเป็นผงข้าวแคโทดที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการ

เผาแคลไซน์ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของผงซั้วแคโทด 5%, 10%, 20% และ 50% โดยน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบี เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยและมีค่าใกล้เคียงกันในแต่ละอัตราส่วน เมื่อใช้ผงวัสดุเชิงประกอบ ZnO/Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O ที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง Visible ดังแสดงในรูปที่ 4.41

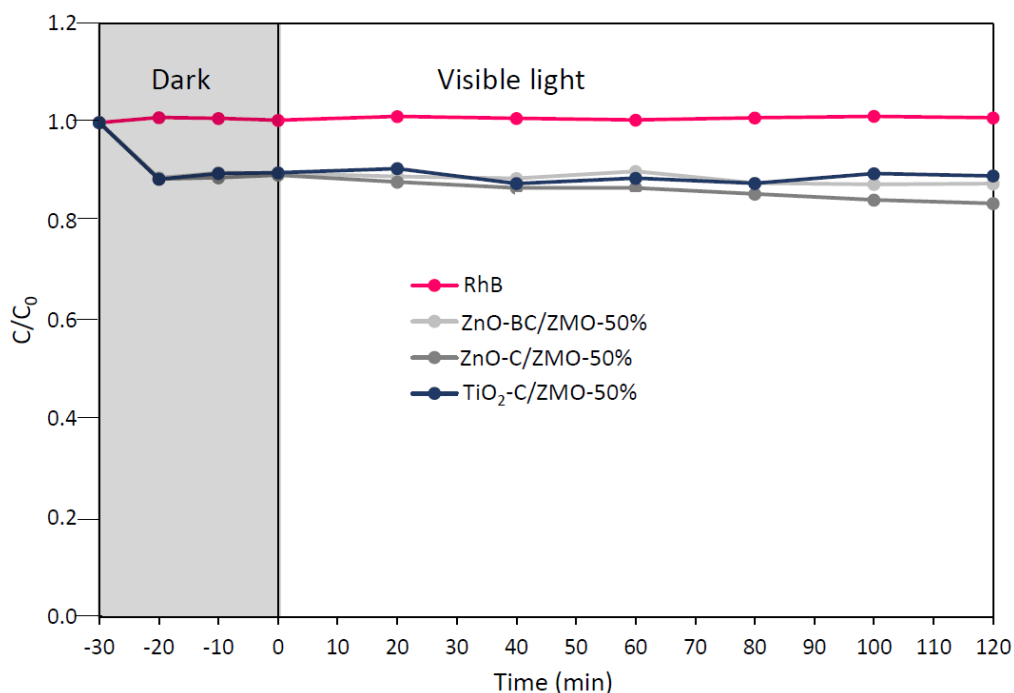


รูปที่ 4.41 ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ผงวัสดุเชิงประกอบ ZnO/Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที

### จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

และสุดท้าย ผู้วิจัยได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบของผงซั้วแคโทดกับผงตัวอย่างจาก 3 แหล่งด้วยกัน ได้แก่ ผงซั้วแอโนดจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์, ZnO ทางการค้า และ TiO<sub>2</sub> ทางการค้า ในอัตราส่วน 50% ของผงซั้วแคโทด โดยอ้างอิงอัตราส่วนดังกล่าวจากการทดลองของ Z. Zhao และคณะ ซึ่งพบว่าที่อัตราส่วน 50% ของ Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O โดยน้ำหนัก ของตัวอย่าง TiO<sub>2</sub>@Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O ให้ประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงสุด เมื่อเตรียมวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวและนำมาทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.42 ซึ่งให้เห็นว่าความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบี เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยและมีค่าไม่แตกต่างกันในแต่ละตัวอย่าง กล่าวคือ การศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ ไม่พบสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Alcaraz และคณะ ตามที่ได้กล่าวรายงานไปก่อนหน้านี้ในหัวข้อ 2.7 นอกจากนี้งานวิจัยดังกล่าวได้เสนอแนวทางการใช้งานของ Zn<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> อาจจะ

ต้องได้รับการกระตุ้นในช่วงแสง IR แต่อย่างไรก็ตามสมมติฐานเหล่านี้อยู่นอกเหนือขอบเขตการศึกษา งานวิจัยในครั้งนี้ ดังนั้น แนวคิดดังกล่าวจึงควรได้รับการพัฒนาและศึกษาต่อไป



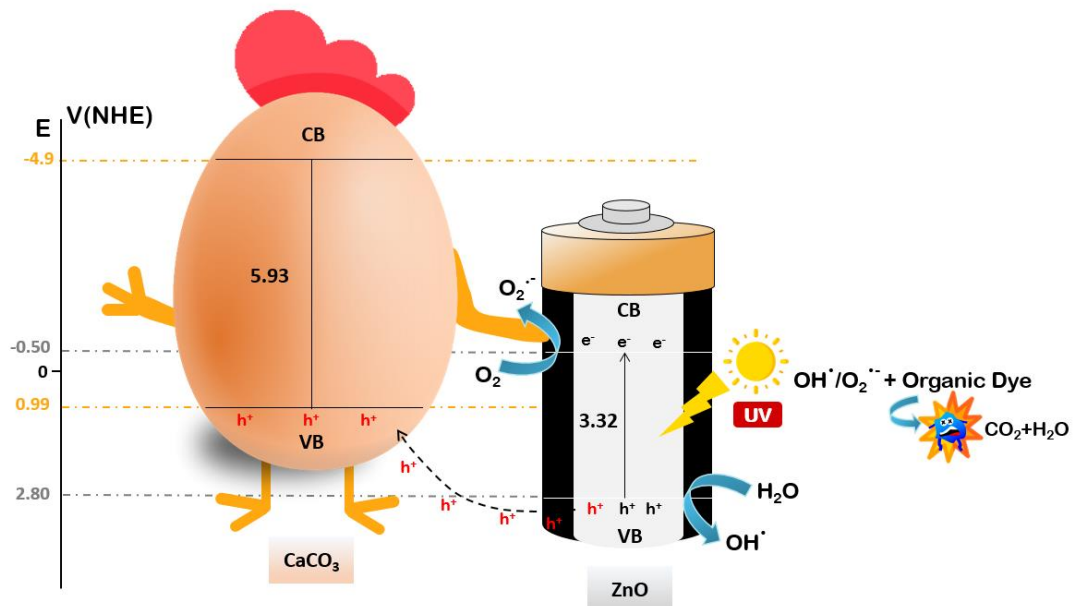
รูปที่ 4.42 ความเข้มข้นของสีย้อมโรดามีนบีที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา เมื่อใช้ผงวัสดุเชิงประกอบ ZnO-BC/ZMO, TiO<sub>2</sub>-C/ZMO และ ZnO-C/ZMO ในอัตราส่วน 50 % โดยน้ำหนักของผงซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible เป็นเวลา 120 นาที

#### 4.4 ผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ด้วยวิธีการบดผสม

เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้ดียิ่งขึ้นได้ ตามที่ได้กล่าวรายงานไปแล้วในหัวข้อที่ 2.7 ในหัวข้อนี้ ผู้วิจัยจึงได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> จากการผสม ZnO-600 และ CaCO<sub>3</sub>-600 และกำหนดชื่อสารตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ตามปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แตกต่างกันโดยน้ำหนักว่า MZC-5, MZC-10, MZC-15, MZC-20, MZC-40, MZC-60 และ MZC-90 ตามลำดับ และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟส ลักษณะทางสัณฐาน การกระจายตัวของขนาดอนุภาค การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลและกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dynamic Light Scattering (DLS), Fluorescence Spectroscopy และ UV-VIS Spectroscopy (UV-Vis) ตามลำดับ

กลไกที่เป็นไปได้ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> ดังแสดงในรูปที่ 4.43 สามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อ ZnO ถูกกระตุ้นและดูดกลืนแสงภายใต้การฉายแสง UV ทำให้ e<sup>-</sup> ถูกกระตุ้นจากชั้น valence band ไปยังชั้น conduction band เกิดเป็น h<sup>+</sup> ที่ชั้น valence band จึงเกิดคู่ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> ที่ผิวของ ZnO เนื่องจาก valence band ของ CaCO<sub>3</sub> มีระดับพลังงานสูงกว่าของ ZnO h<sup>+</sup> จึงสามารถเปลี่ยนระดับพลังงานจาก valence band ของ ZnO ไปยัง valence band ของ CaCO<sub>3</sub> เพื่อลดการรวมตัวกันของ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> (recombination) สำหรับ e<sup>-</sup> ใน conduction band ของ ZnO จะสามารถทำปฏิกิริยากับ O<sub>2</sub> เพื่อสร้างเป็น superoxide radical anion (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) เนื่องจาก E<sub>CB</sub> ของ ZnO (-0.50 V Vs NHE) มีความเป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของ O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (-0.046 V Vs NHE) และสำหรับ h<sup>+</sup> ใน valence band ของ ZnO จะสามารถทำปฏิกิริยากับ H<sub>2</sub>O เพื่อสร้างเป็น hydroxyl radical (OH<sup>•</sup>) เนื่องจาก E<sub>VB</sub> ของ ZnO (+2.80 V Vs NHE) มีความเป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของ H<sub>2</sub>O/OH<sup>•</sup> (+2.7 V Vs NHE) ซึ่ง O<sub>2</sub><sup>•-</sup> และ OH<sup>•</sup> เป็นตัว reducing และ oxidizing ที่แรง สามารถกำจัดหรือเปลี่ยนสารอินทรีย์หลากหลายชนิดให้กลายเป็น H<sub>2</sub>O และ CO<sub>2</sub> ได้

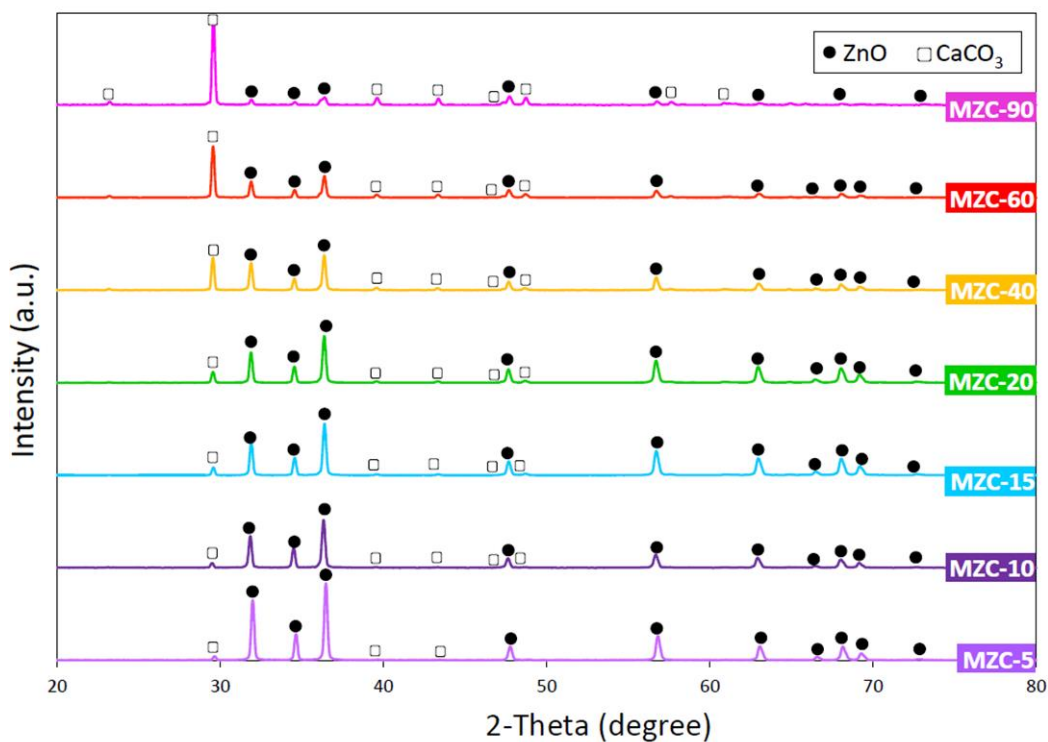
แคลเซียมคาร์บอเนตจึงช่วยส่งเสริมการเปลี่ยนระดับพลังงานของโฮลเมื่อเทียบกับซิงก์ออกไซด์ จึงช่วยลดการรวมตัวกลับของอิเล็กตรอนกับโฮลที่ถูกเหนี่ยวนำด้วยแสงได้ ดังนั้นวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> จึงมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสง UV ที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.43 กลไกที่เป็นไปได้ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง (ระดับพลังงานสีส้มแสดงระดับพลังงานของแถบพลังงานของ CaCO<sub>3</sub> และระดับพลังงานสีเทาแสดงระดับพลังงานของ ZnO)

#### 4.4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ดังแสดงในรูปที่ 4.44 พบว่าทุกตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ประกอบด้วย เฟส wurtzite (ZnO) และเฟส calcite (CaCO<sub>3</sub>) โดยไม่มีเฟสอื่นเจือปน

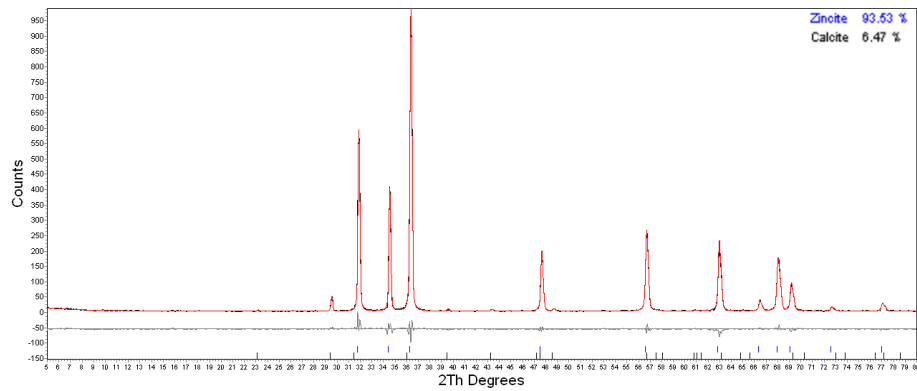


รูปที่ 4.44 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)

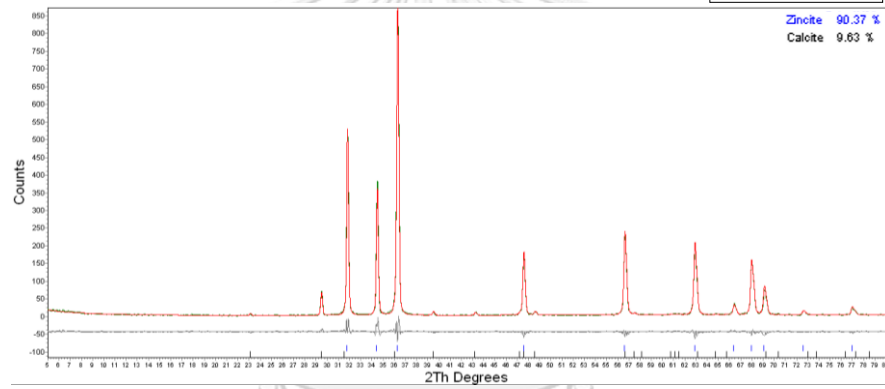
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ผลการวิเคราะห์สัดส่วนเฟสเชิงปริมาณด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) แสดงในรูปที่ 4.45 และสรุปในตารางที่ 4.10 ซึ่งผลวิเคราะห์ที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าสามารถเตรียม ZnO/CaCO<sub>3</sub> ได้ที่อัตราส่วนของ CaCO<sub>3</sub> 5-90 % โดยน้ำหนักใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ต้องการตามลำดับ

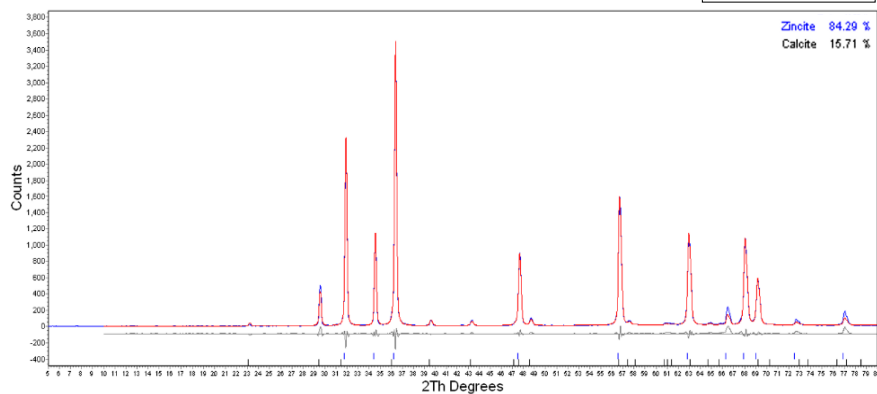
(ก) MZC-5



(ข) MZC-10

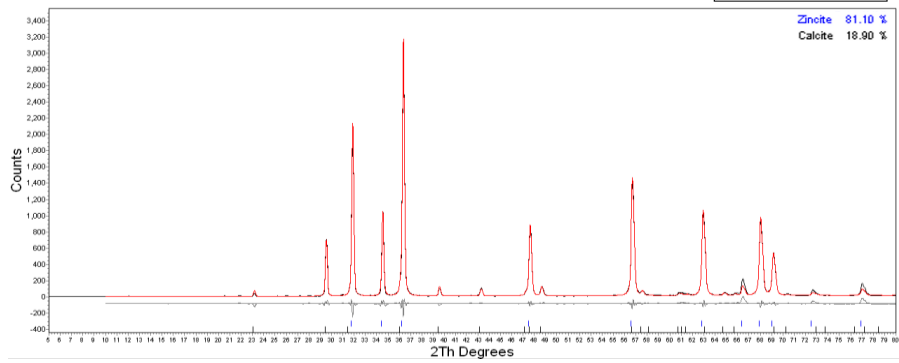


(ค) MZC-15

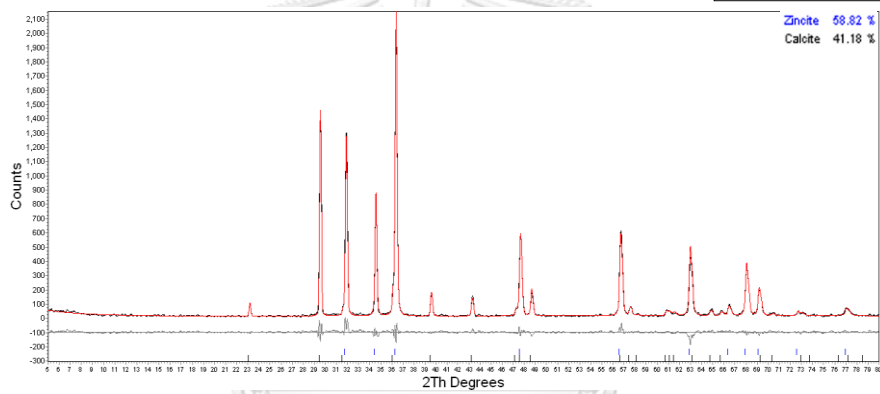




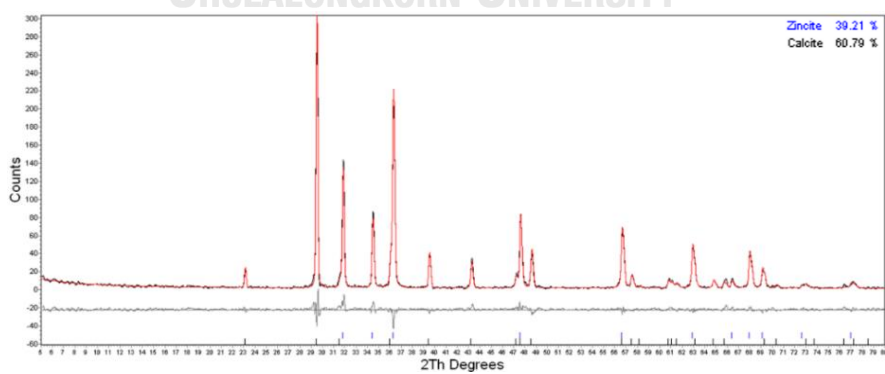
(จ) MZC-20

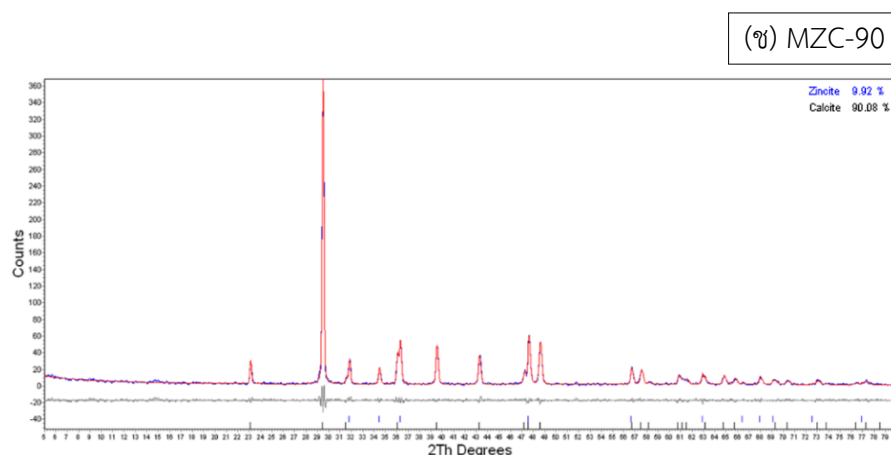


(ข) MZC-40



(ค) MZC-60





รูปที่ 4.45 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่าง (ก) MZC-5, (ข) MZC-10, (ค) MZC-15, (ง) MZC-20, (จ) MZC-40, (ฉ) MZC-60 และ (ช) MZC-90

ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนเฟสเชิงปริมาณด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)

ตัวอย่าง	สัดส่วนเฟสซิงก์ออกไซด์ (wt%)	สัดส่วนเฟสแคลเซียมคาร์บอเนต (wt%)
MZC-5	93.53	6.47
MZC-10	90.37	9.63
MZC-15	84.29	15.71
MZC-20	81.10	18.90
MZC-40	58.82	41.18
MZC-60	39.21	60.79
MZC-90	9.92	90.08

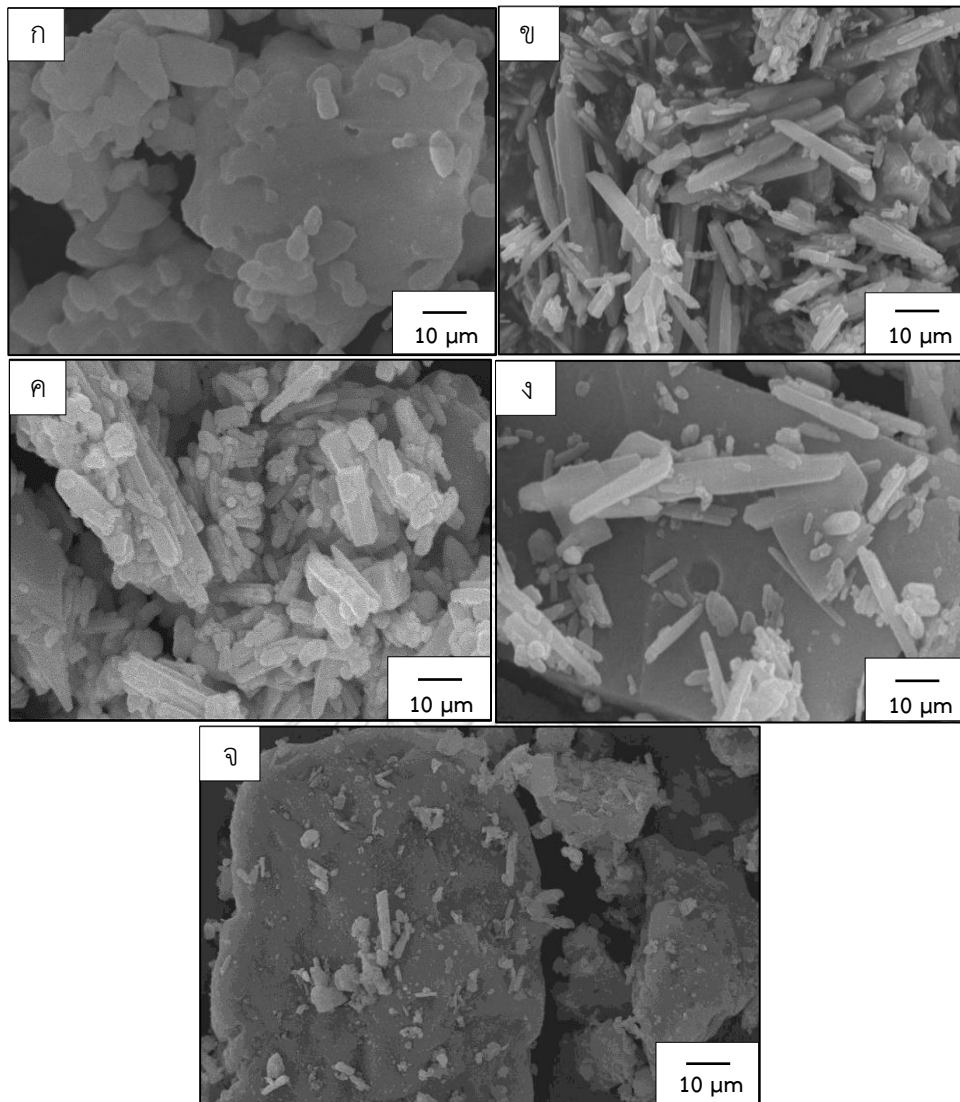
#### 4.4.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน และการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานจากภาพ SEM ของผงตัวอย่าง CaCO<sub>3</sub>-600, ZnO-600 และ MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ดังแสดงในรูปที่ 4.46 ภาพ SEM ของ CaCO<sub>3</sub>-600 แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีอนุภาคขนาดใหญ่ (Bulk shape) (รูปที่ 4.46ก) ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.47 ซึ่งให้เห็นว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีการกระจายขนาดอนุภาคแบบ bimodal distribution และมีค่าอยู่ในช่วง 1-20  $\mu\text{m}$  และ 50-100  $\mu\text{m}$

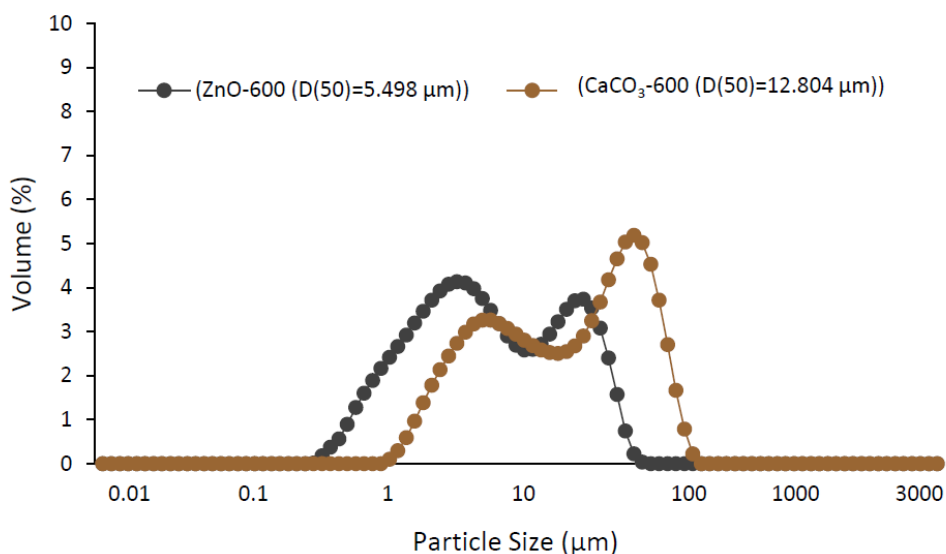
ซึ่งช่วงการกระจายตัวในช่วง 50-100  $\mu\text{m}$  น่าจะเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตหลังการเผา

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO-600 แสดงให้เห็นว่าซิงก์ออกไซด์มีรูปร่างผลึก รูปแท่ง (rod-structure) (รูปที่ 4.46ข) โดยมีการกระจายขนาดอนุภาคแบบ bimodal distribution เช่นเดียวกัน โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.5-10  $\mu\text{m}$  และ 10-50  $\mu\text{m}$  ซึ่งช่วงการกระจายตัวในช่วง 10-50  $\mu\text{m}$  น่าจะเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคซิงก์ออกไซด์หลังการเผา

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานของ MZC-20 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน 20% โดยน้ำหนักของแคลเซียมคาร์บอเนต อนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตถูกปกคลุมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์กระจายตัวกันอย่างหนาแน่นและจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (รูปที่ 4.46ค) ในขณะที่ MZC-40 ที่อัตราส่วน 40% โดยน้ำหนักของแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีซิงก์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตบางบริเวณโดยไม่มีการเกาะกลุ่มที่หนาแน่น (รูปที่ 4.46ง) และผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานของ MZC-90 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน 90% โดยน้ำหนักของแคลเซียมคาร์บอเนต อนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตถูกปกคลุมด้วยด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์เพียงเล็กน้อย พื้นที่ผิวส่วนใหญ่ของแคลเซียมคาร์บอเนตจะว่างเปล่า (รูปที่ 4.46จ)



รูปที่ 4.46 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของ (ก) ตัวอย่าง  $\text{CaCO}_3$ -600 (ข) ตัวอย่าง  $\text{ZnO}$ -600 (ค) ตัวอย่าง MZC-20 (ง) ตัวอย่าง MZC-40 (จ) ตัวอย่าง MZC-90

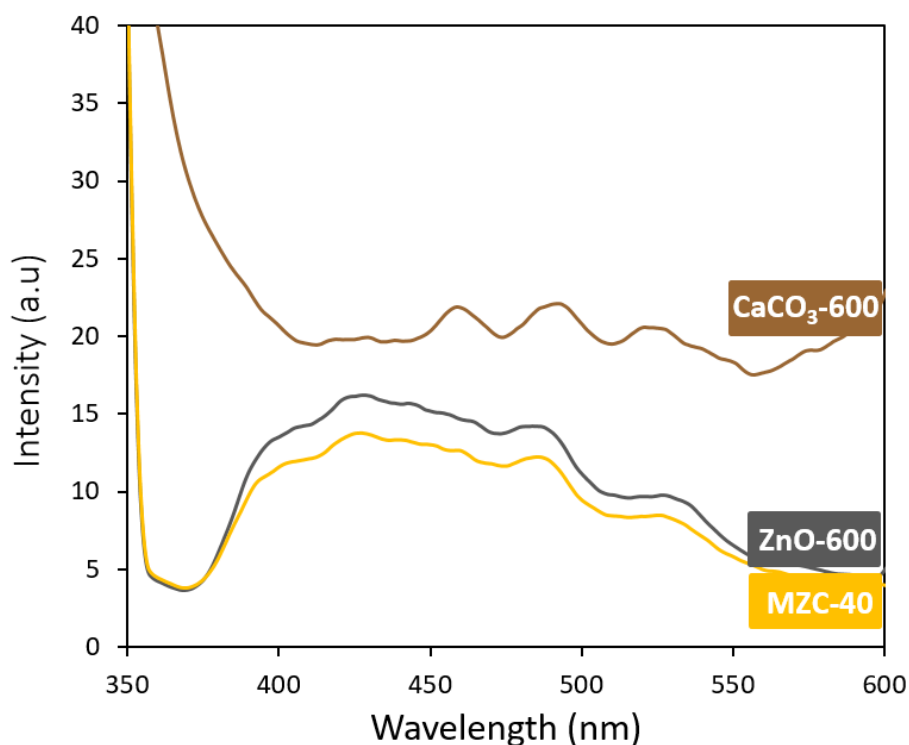


รูปที่ 4.47 ผลการกระจายขนาดอนุภาคของตัวอย่าง ZnO-600 และ CaCO<sub>3</sub>-600 ที่เตรียมได้จากแบบเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานและเปลือกไข่เหลือทิ้ง

#### 4.4.3 ผลการวิเคราะห์การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลจากการคายพลังงาน ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม

ผลการวิเคราะห์การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลจากการคายพลังงาน ด้วยเทคนิค Fluorescence Spectroscopy ของผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ดังแสดงในรูปที่ 4.48 แสดงให้เห็นว่า สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค Fluorescence Spectroscopy จะบ่งบอกถึงข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติของแสงและสมบัติเคมีแสงของตัวอย่าง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจะสร้างคู่อิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นเมื่อถูกกระตุ้นภายใต้แสง UV และการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลบางชนิดสามารถปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของการเปล่งแสงเรืองแสง ซึ่งความเข้มของการเปล่งแสงเรืองแสงที่ต่ำกว่าหมายถึงอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ต่ำ และความเข้มของการเปล่งแสงเรืองแสงที่สูงกว่าหมายถึงอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลสูง<sup>[36]</sup>

จากการทดลอง ตัวอย่างทั้งหมดถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร จากรูปจะเห็นได้ว่าตัวอย่าง MZC-40 จะมีสเปกตรัมการเปล่งแสงเรืองแสงที่ต่ำที่สุด ซึ่งต่ำกว่าตัวอย่าง ZnO-600 และ ตัวอย่าง CaCO<sub>3</sub>-600 บ่งบอกถึงอัตราการรวมตัวกันที่ต่ำ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจะช่วยส่งเสริมการแยกอิเล็กตรอนกับโฮลและป้องกันการรวมตัวกลับได้



รูปที่ 4.48 ผลการวิเคราะห์การรวมกันของอิเล็กทรอนิกส์และโฮลจากการคายพลังงาน ด้วยเทคนิค Fluorescence Spectroscopy ของผงตัวอย่าง ZnO-600, CaCO<sub>3</sub>-600 และ MZC-40

#### 4.4.4 ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง UV ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม

เมื่อนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้มาศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที และหาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูจะมีค่าความเข้มข้นคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือสลายตัวไป ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าสีย้อมเมทิลีนบลูมีความเสถียรภายใต้แสง UV แต่เมื่อเติมผงตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม ลงในสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูพบว่าความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงตามเวลาที่ถูกรับแสง ซึ่งเป็นการบ่งบอกได้ว่าการย่อยสลายของสีย้อมเมทิลีนบลูมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.49

เมื่อมีการเติมผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ได้แก่ MZC-5, MZC-10, MZC-15, MZC-20, MZC-40, MZC-60 และ MZC-90 มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Adsorption Efficiency (AE%)) อยู่ที่ 7, 19, 25, 33, 26, 21 และ 22% ตามลำดับ, ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Degradation Efficiency (DE%)) อยู่ที่ 81, 74, 70, 60, 73,

74 และ 40% ตามลำดับ และมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลู (Dye Removal Efficiency (RE%)) ภายใต้แสง UV อยู่ที่ 88, 93, 95, 93, 99, 95 และ 62% ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.50

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 15% ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูเพิ่มขึ้นจากตัวอย่าง ZnO-600 ซึ่งมีประสิทธิภาพอยู่ที่ 87% เพิ่มขึ้นมาเป็น 95% เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยส่งเสริมในการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลู โดยมีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมเพิ่มจาก 3% ขึ้นมาอยู่ในช่วง 19-25% ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูสูงขึ้นจาก  $0.008 \text{ min}^{-1}$  เป็น  $0.012 \text{ min}^{-1}$  จึงมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูเพิ่มขึ้น

เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจนถึงอัตราส่วน 20% โดยน้ำหนัก ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูลดลงเหลือ 93% ในขณะที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมสูงสุดอยู่ที่ 33% เนื่องจากอนุภาคของซิงก์ออกไซด์เกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกันมากขึ้น จึงส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูลดลงเป็น  $0.009 \text{ min}^{-1}$  แต่การเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันในลักษณะซ้อนขึ้นไปบนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ดังแสดงในรูปที่ 4.46 (ค) ที่ได้กล่าวรายการไปแล้วก่อนหน้านี้ จึงทำให้มีพื้นที่แคลเซียมคาร์บอเนตว่างเปล่าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลู จึงทำให้ค่าของประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมมีค่าสูงสุดในบรรดาตัวอย่างทั้งหมด

เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นในอัตราส่วน 40% ตามน้ำหนัก พบว่าให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูสูงสุดอยู่ที่ 99% ในขณะที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมอยู่ที่ 26% เนื่องจากเป็นอัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เหมาะสมในการทำให้อนุภาคของซิงก์ออกไซด์กระจายได้สม่ำเสมอ ทั่วพื้นผิวบนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต จึงช่วยส่งเสริมในการทำปฏิกิริยาของซิงก์ออกไซด์ได้ดีขึ้น ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู มีค่าสูงสุดอยู่ที่  $0.017 \text{ min}^{-1}$

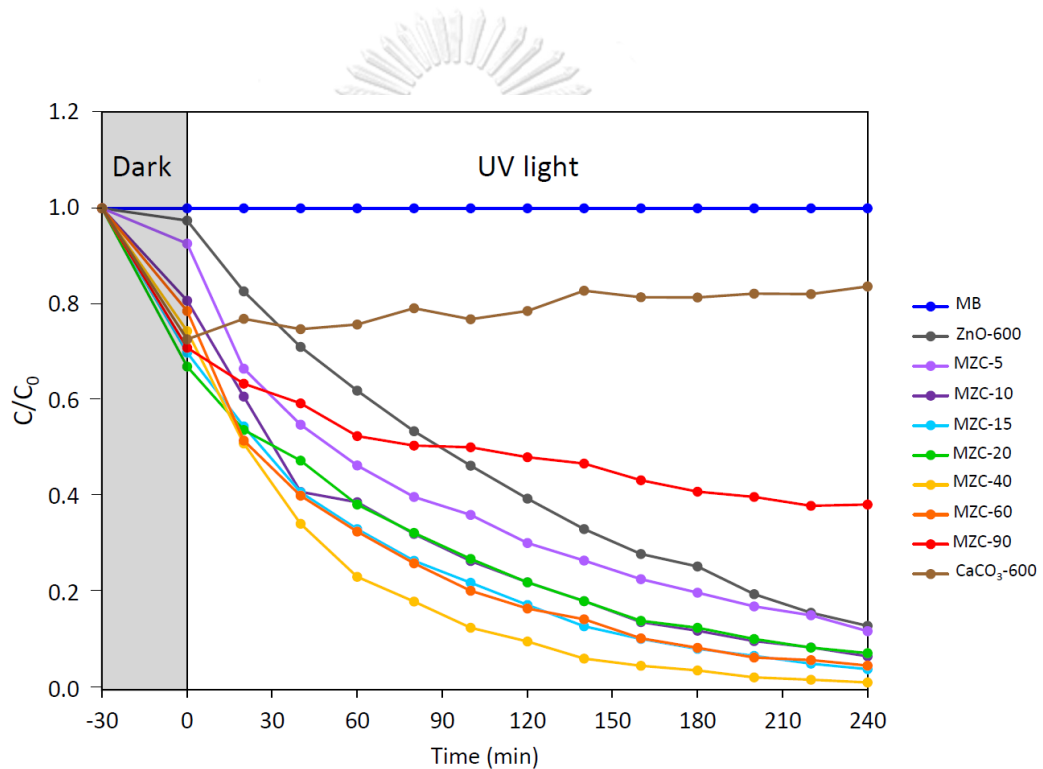
เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นในอัตราส่วน 60% ตามน้ำหนัก พบว่าให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูลดลง อยู่ที่ 95% ในขณะที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมอยู่ที่ 21% เนื่องจากที่อัตราส่วนนี้ส่งผลทำให้ซิงก์ออกไซด์บางส่วนอาจเกิดการรวมตัวมากขึ้นบางบริเวณ และมีซิงก์ออกไซด์ต่อน้ำหนักลดลง จึงส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู อยู่ที่  $0.014 \text{ min}^{-1}$

เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นในอัตราส่วน 90% ตามน้ำหนัก พบว่าให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลินบลูลดลงต่ำสุดอยู่ที่ 62% ในขณะที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมอยู่ที่ 22% เนื่องจากมีอัตราส่วนของซิงก์ออกไซด์ซึ่งเป็นส่วนหลักในการเกิดปฏิกิริยามีปริมาณเพียง

เล็กน้อย พื้นที่ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งไม่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม จึงส่งผลทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูต่ำสุดอยู่ที่  $0.004 \text{ min}^{-1}$

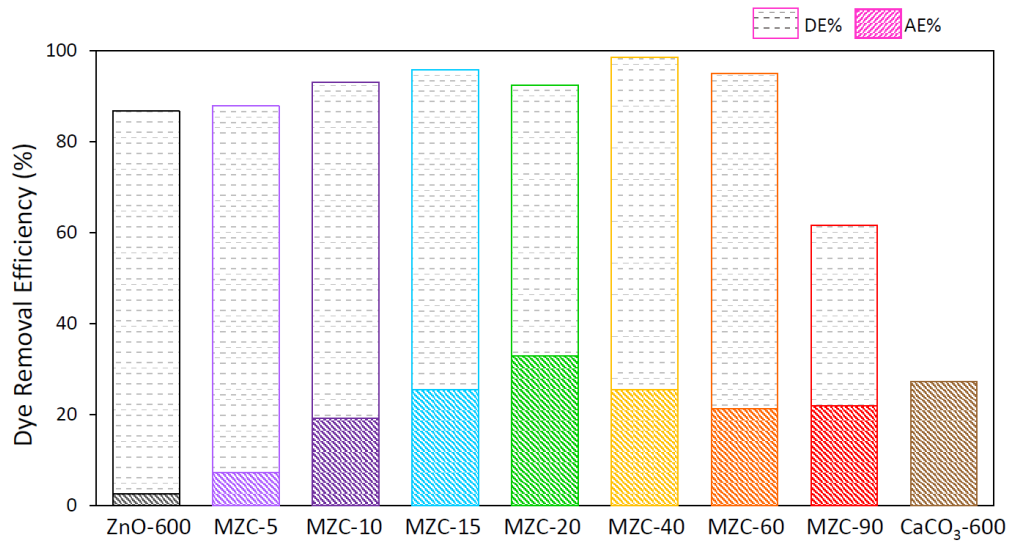
ดังนั้น ผลการทดลองนี้จึงชี้ให้เห็นว่าแคลเซียมคาร์บอเนตไม่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลู แต่เมื่อเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบควบคู่กับซิงก์ออกไซด์ ในอัตราส่วนแคลเซียมคาร์บอเนตที่เพิ่มขึ้นโดยน้ำหนัก ทำให้ซิงก์ออกไซด์มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูที่สูงขึ้น เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยส่งเสริมในการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลู และมีบทบาทช่วยในการแยกอิเล็กตรอนกับโฮลไม่ให้เกิดการรวมตัวกันอย่างรวดเร็ว ซึ่งได้กล่าวไปแล้วในบทนำหัวข้อที่

#### 4.4

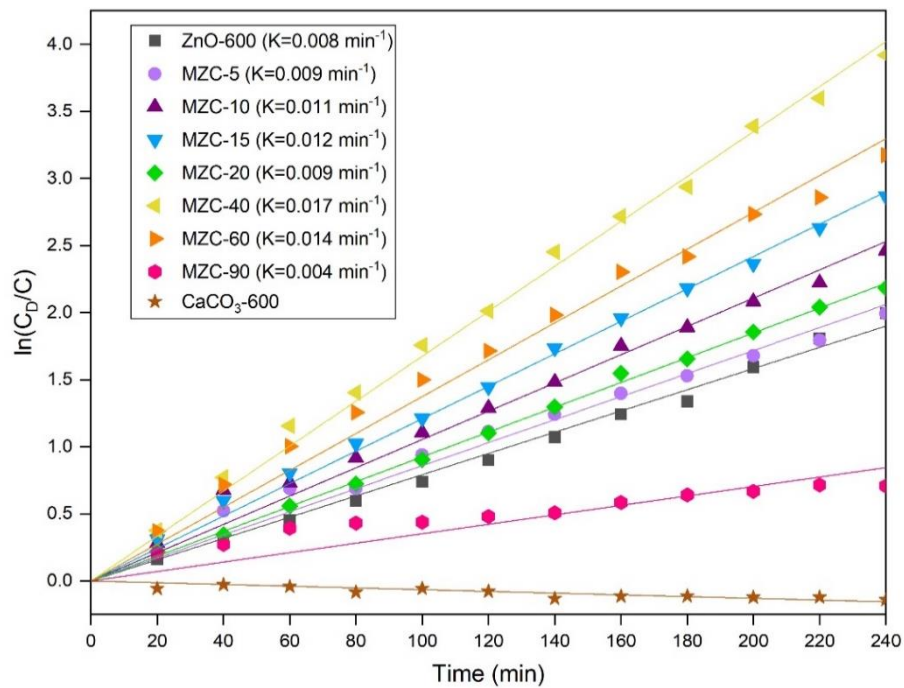


รูปที่ 4.49 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลินบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ของผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที





รูปที่ 4.50 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของผงตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

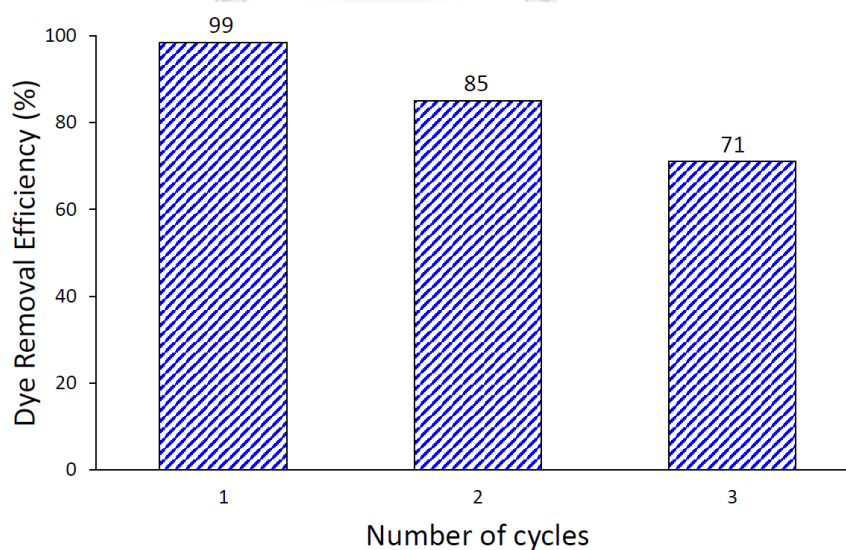


รูปที่ 4.51 แผนภาพแสดง  $\ln(C_0/C)$  เปรียบเทียบกับเวลาและผลของการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง MZC (Mixed-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)

ตารางที่ 4.11 ผลของการคำนวณค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม

ตัวอย่าง	Dye Adsorption Efficiency (AE%)	Dye Degradation Efficiency (DE%)	Dye Removal Efficiency (RE%)	Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K,min <sup>-1</sup> )
MZC-5	7	81	88	0.009
MZC-10	19	74	93	0.011
MZC-15	25	70	95	0.012
MZC-20	33	60	93	0.009
MZC-40	26	73	99	0.017
MZC-60	21	74	95	0.014
MZC-90	22	40	62	0.004

ผลการทดสอบความเสถียรและความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ ของตัวอย่าง MZC-40 ในการทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ซ้ำ 3 รอบ ดังแสดง ในรูปที่ 4.52 พบว่าให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู มีค่าอยู่ที่ 99, 85, และ 71% ตามลำดับ



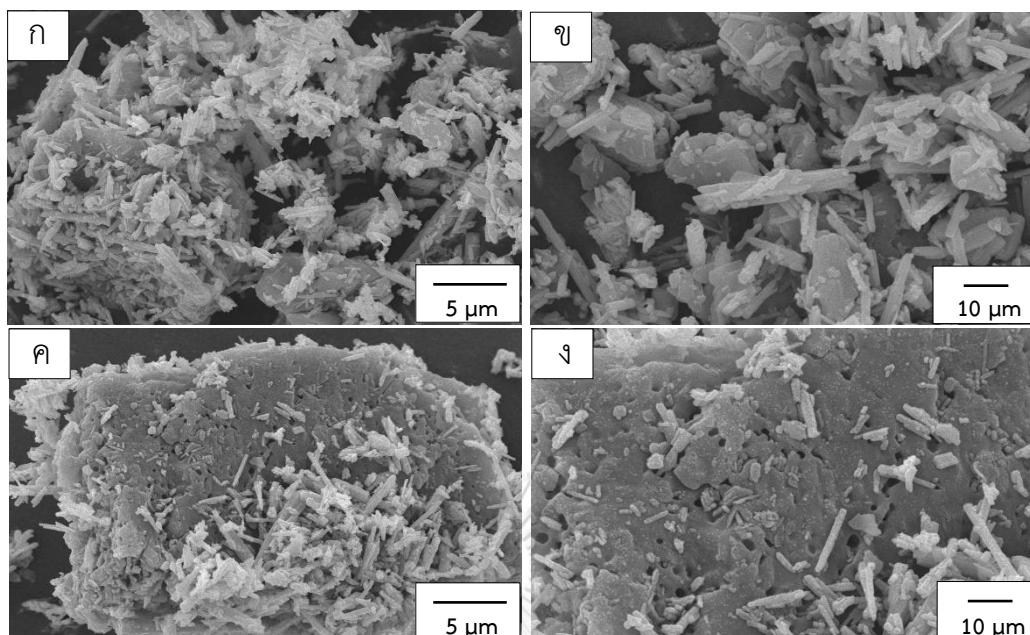
รูปที่ 4.52 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง MZC-40 เมื่อถูกคืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

จากผลการทดลองที่ได้ จะเห็นว่าหลังจากการนำผงกลับมาใช้ซ้ำในแต่ละรอบ ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากเกิดการสูญเสียผงตัวอย่างในระหว่างขั้นตอนการกักคืนน้ำกลับมาใช้ใหม่ และเมื่อคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ไม่ได้มีประสิทธิภาพที่ลดลงเมื่อนำกลับมาใช้งานใหม่ ดังแสดงในตารางที่ 4.12 เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเชิงประกอบหลังการนำกลับมาใช้ซ้ำ จะเห็นว่าอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูซ้ำ จะมีความพรุนตัวมากขึ้น ซึ่งน่าจะช่วยเอื้อในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูมากยิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.53

ดังนั้นจากผลการทดลองที่ได้จึงสรุปได้ว่าประสิทธิภาพของวัสดุไม่ได้ลดลงจากการใช้ซ้ำ แต่เกิดจากความสามารถเก็บรวบรวมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ยังต้องได้รับการปรับปรุงเพื่อลดการสูญเสียวัสดุดังกล่าวต่อรอบการนำกลับมาใช้ใหม่ จึงต้องทำการปรับปรุงกระบวนการนำมาใช้ใหม่ดังกล่าวเพิ่มเติมต่อไป

ตารางที่ 4.12 น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบเริ่มต้นและน้ำหนักที่กักคืนได้, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Removal Efficiency (RE%)) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม ของตัวอย่าง MZC-40 เมื่อกักคืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง

MZC-40	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
น้ำหนักของผงตัวอย่าง (mg)	60	30	14
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (RE%)	99	85	71
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ต่อกรัม (mg/L)	0.017	0.028	0.051



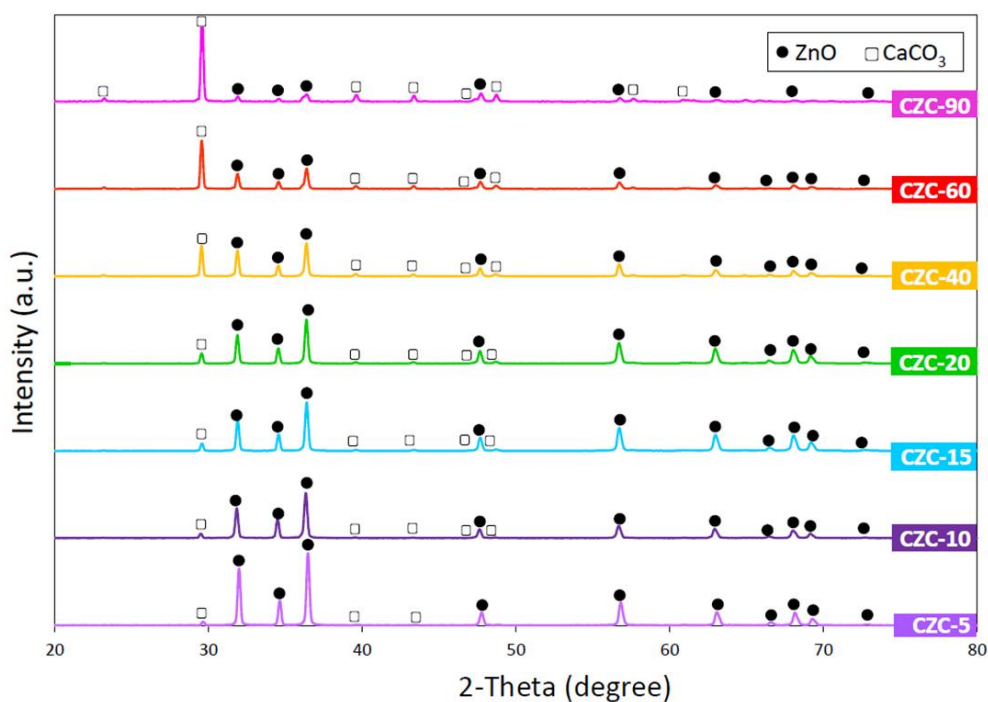
รูปที่ 4.53 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่าง MZC-40 ก่อนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (ก) กำลังขยาย 5000 (ข) กำลังขยาย 10000 และเมื่อผ่านการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมาแล้ว 1 ครั้ง (ค) กำลังขยาย 5000 (ง) กำลังขยาย 10000

#### 4.5 ผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> จากแบคทีเรียแอคคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง ด้วยวิธีการเผาแคลไซน์ร่วม

งานวิจัยในหัวข้อนี้ เน้นผลการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> จากผงแอโนดของแบคทีเรียแอคคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้งด้วยวิธีการเผาแคลไซน์ร่วมกัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยนำตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ก่อนเผาแคลไซน์ (ZnO-BC) และแคลเซียมคาร์บอเนตก่อนเผาแคลไซน์ (CaCO<sub>3</sub>-BC) มาเผาแคลไซน์ร่วมกันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที และกำหนดชื่อสารตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ตามปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตที่แตกต่างกันโดยน้ำหนักว่า CZC-5, CZC-10, CZC-15, CZC-20, CZC-40, CZC-60 และ CZC-90 ตามลำดับ โดยศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟส ลักษณะทางสัณฐาน และสมบัติการระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), และ UV-VIS Spectroscopy (UV-Vis) ตามลำดับ

#### 4.5.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) พบว่าทุกตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ประกอบด้วย เฟส wurtzite (ZnO) และเฟส Calcite (CaCO<sub>3</sub>) โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสหลังการเผาแคลไซน์ร่วมกันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และไม่มีการเจือปนของเฟสอื่น ดังแสดงในรูปที่ 4.54

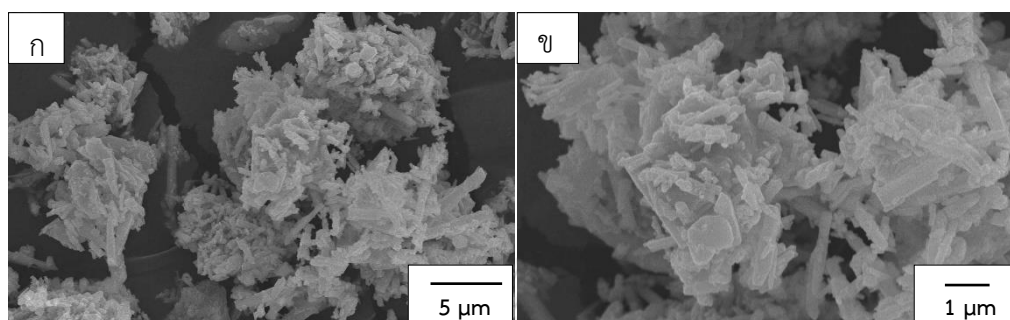


รูปที่ 4.54 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)

#### 4.5.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐาน และการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานจากภาพ SEM ของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) โดยเลือกศึกษาเพียง 1 ตัวอย่าง นั่นคือตัวอย่าง CZC-10 ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูสูงที่สุดในบรรดาตัวอย่างของ CZC ทั้งหมด เพื่อศึกษา ลักษณะทางสัณฐานโดยรวมของผงตัวอย่างเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ร่วมกัน จากรูปที่ 4.55 แสดงให้เห็นว่า อนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผลึกรูปแท่งมีการเกาะกลุ่มก้อนกันหนาแน่นบนพื้นผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต และไม่ได้กระจายตัวบนพื้นผิวอย่างสม่ำเสมอเหมือนกับตัวอย่างที่ผ่านการปั่นผสม ดังนั้นวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> ด้วยวิธีการเผาแคลไซน์ร่วม

อาจจะมีข้อดีในส่วนของการเพิ่มรอยต่อระหว่างเฟสของซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต แต่มีข้อเสียอย่างหนึ่ง คือส่งผลให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งการรวมตัวกันของอนุภาคเป็นปัจจัยหนึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง โดยจะอภิปรายต่อไปในหัวข้อที่ 4.5.3



รูปที่ 4.55 ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่าง CZC-10 (ก) กำลังขยาย 5000 (ข) กำลังขยาย 10000

#### 4.5.3 ผลการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสง UV ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม

เมื่อนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้มาศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที และหาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูจะมีค่าความเข้มข้นคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือสลายตัวไป ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าสีย้อมเมทิลีนบลูมีความเสถียรภายใต้แสง UV แต่เมื่อเติมผงตัวอย่างของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม ลงในสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่าความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงตามเวลาที่ถูกรังแสง ซึ่งเป็นการบ่งบอกได้ว่าการย่อยสลายของสีย้อมเมทิลีนบลูมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.56

เมื่อมีการเติมผงตัวอย่าง CZC-5, CZC-10, CZC-15, CZC-20, CZC-40 CZC-60, และ CZC-90 ในสารละลายพบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อม (Dye Adsorption Efficiency, AE%) อยู่ที่ 32, 30, 29, 31, 26, 24 และ 26% ตามลำดับ, ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Degradation Efficiency, DE%) อยู่ที่ 59, 65, 64, 59, 67, 67 และ 32% ตามลำดับ และมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Dye Removal Efficiency, RE%) อยู่ที่ 91, 95, 93, 90, 93, 91 และ 58% ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.57

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเมื่อเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลซ์ร่วม จะส่งผลทำให้อนุภาคซิงก์ออกไซด์เกิดการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น แต่การเกาะกลุ่มกันของซิงก์ออกไซด์มีการเกาะกลุ่มกันในลักษณะซ้อนขึ้นไปบนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ดังแสดงในรูปที่ 4.55 ที่ได้กล่าวรายการไปแล้วก่อนหน้า จึงทำให้มีพื้นที่แคลเซียมคาร์บอเนตว่างเปล่าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ 5% ประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมมีค่า 32% แต่การรวมตัวกันของซิงก์ออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูอยู่ที่ 91% และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงเล็กน้อยอยู่ที่ 0.008 min<sup>-1</sup> (รูปที่ 4.58) เมื่อเทียบกับ MZC-5 ที่มีค่าอยู่ที่ 0.009 min<sup>-1</sup>

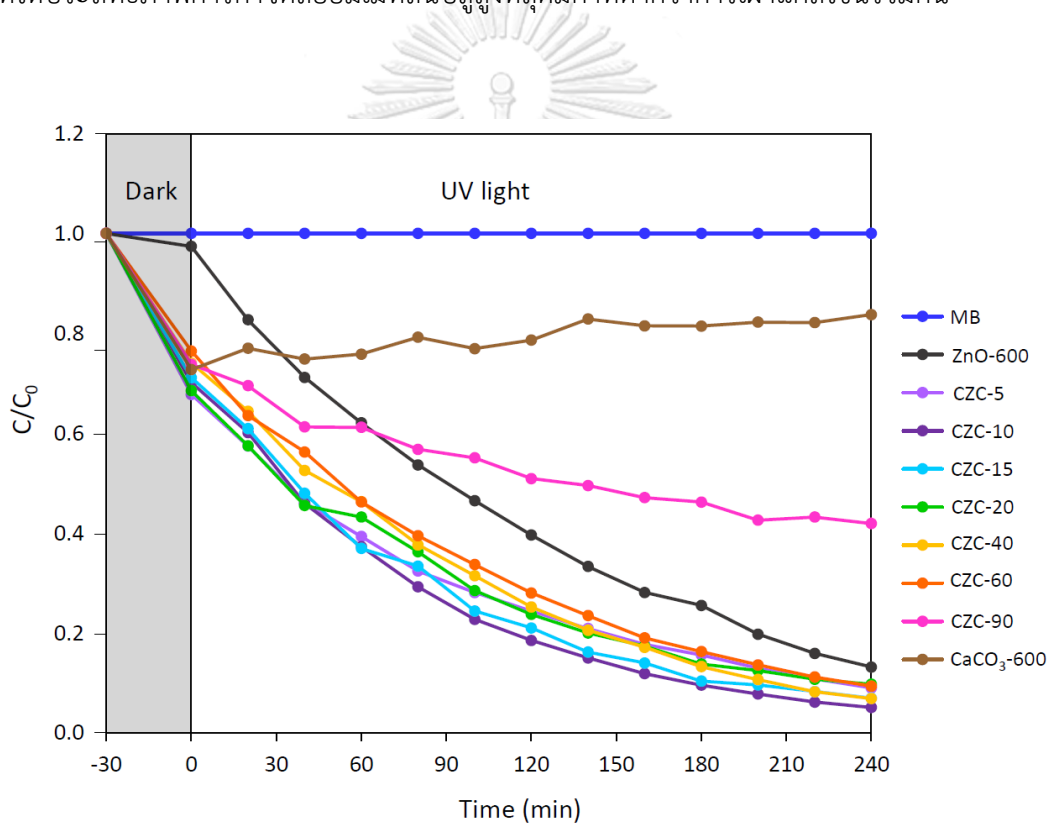
เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจนถึงอัตราส่วน 10% โดยน้ำหนัก เป็นอัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เหมาะสมในการทำให้อนุภาคของซิงก์ออกไซด์กระจายได้สม่ำเสมอทั่วพื้นผิวบนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ส่งผลทำให้มีพื้นที่ของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูลดลง ประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมจึงลดลงเล็กน้อย อยู่ที่ 30% ในขณะที่กระจายตัวของซิงก์ออกไซด์ที่มีความสม่ำเสมอมากขึ้น ช่วยส่งเสริมในการทำปฏิกิริยาของซิงก์ออกไซด์ได้ดีขึ้น ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู มีค่าสูงสุดอยู่ที่ 0.011 min<sup>-1</sup> และมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุด อยู่ที่ 95%

เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นในอัตราส่วน 15-60% ตามน้ำหนัก พบว่าให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงอีกครั้งอยู่ที่ 93, 90, 93 และ 91% ตามลำดับ และมีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมอยู่ที่ 29, 31, 26 และ 24% ตามลำดับ เนื่องมาจากช่วงอัตราดังกล่าว ส่งผลทำให้ซิงก์ออกไซด์บางส่วนอาจเกิดการรวมตัวมากขึ้นบางบริเวณและมีซิงก์ออกไซด์ต่อน้ำหนักลดลง จึงส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู อยู่ที่ 0.010, 0.008, 0.009 และ 0.008 min<sup>-1</sup> ตามลำดับ

เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นในอัตราส่วน 90% ตามน้ำหนัก พบว่าให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงต่ำสุดอยู่ที่ 58% ในขณะที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมอยู่ที่ 26% เนื่องมาจากมีอัตราส่วนของซิงก์ออกไซด์ซึ่งเป็นส่วนหลักในการเกิดปฏิกิริยามีปริมาณเพียงเล็กน้อย พื้นที่ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งไม่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม จึงส่งผลทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูต่ำสุดอยู่ที่ 0.003 min<sup>-1</sup>

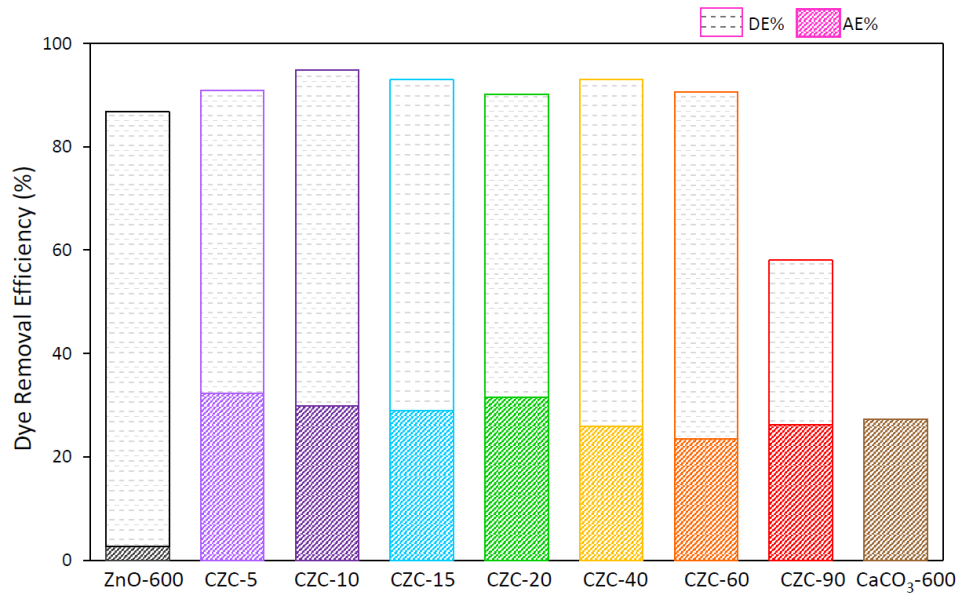
ผลการทดลองจึงชี้ให้เห็นว่าการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน ยังคงทำให้วัสดุเชิงประกอบที่ได้มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูที่สูงขึ้น นอกจากนี้พบว่า

ตัวอย่าง CZC-10 จะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุดอยู่ที่ 95% โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู มีค่าอยู่ที่  $0.011 \text{ min}^{-1}$  จะเห็นได้ว่าสัดส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนต ที่ 10% โดยน้ำหนักเป็นสัดส่วนที่ดีที่สุดสำหรับวิธีการเตรียมโดยการเผาแคลไซน์ร่วม ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม จะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุดอยู่ที่ 99% เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนต 40% โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเกิดรอยเชื่อมต่อระหว่างพื้นที่ผิวของซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตจากการเตรียมแบบการปั่นผสม และแบบการเผาแคลไซน์ร่วมกันจะมีความแตกต่างกัน การเผาแคลไซน์ร่วมกันอาจเกิด interface ที่เชื่อมต่อระหว่างซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มากกว่าทำให้สัดส่วนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงที่สุดมีค่าที่ต่ำกว่าการเผาแคลไซน์ร่วมกัน

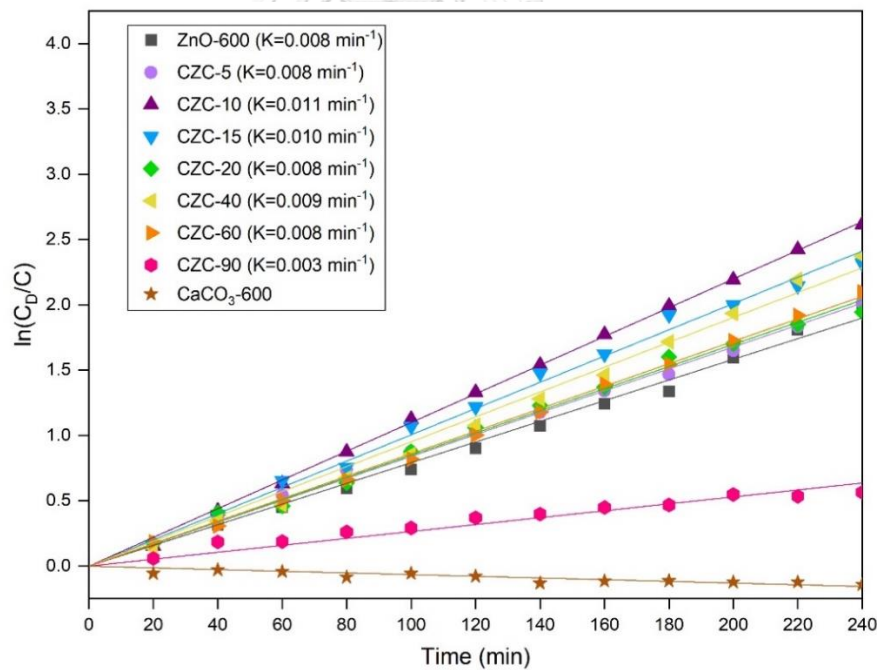


รูปที่ 4.56 ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเมื่อใช้ของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที





รูปที่ 4.57 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>) ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

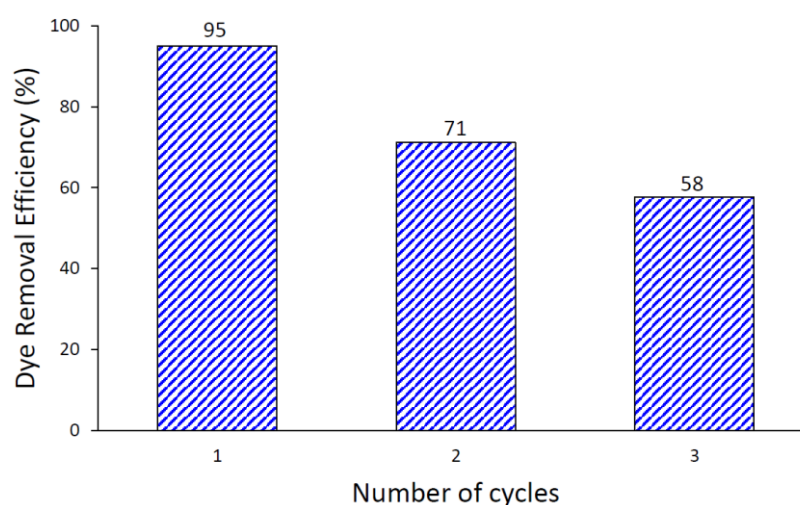


รูปที่ 4.58 แผนภาพแสดง  $\ln(C_0/C)$  เปรียบเทียบกับเวลาและผลของการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของผงตัวอย่าง CZC (Co-calcined-ZnO/CaCO<sub>3</sub>)

ตารางที่ 4.13 ผลการคำนวณค่า Dye Adsorption Efficiency (AE%), Dye Degradation Efficiency (DE%), Dye Removal Efficiency (RE%) และ Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K) ของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาเคลือบร่วม

ตัวอย่าง	Dye Adsorption Efficiency (AE%)	Dye Degradation Efficiency (DE%)	Dye Removal Efficiency (RE%)	Kinetic rate of the photocatalytic degradation (K,min <sup>-1</sup> )
CZC-5	32	59	91	0.008
CZC-10	30	65	95	0.011
CZC-15	29	64	93	0.010
CZC-20	31	59	90	0.008
CZC-40	26	67	93	0.009
CZC-60	24	67	91	0.008
CZC-90	26	32	58	0.003

ผลการทดสอบความเสถียรและความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ ของตัวอย่าง CZC-10 ในการทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู ซ้ำ 3 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.59 พบว่าให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู มีค่าอยู่ที่ 95, 71, และ 58% ตามลำดับ



รูปที่ 4.59 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง CZC-10 เมื่อทำการกู้คืนซ้ำ เป็นจำนวน 3 ครั้ง ภายใต้การฉายแสง UV เป็นเวลา 240 นาที

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าหลังจากการนำผงกลับมาใช้ซ้ำรอบที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของ CZC-10 ลดลง เป็นผลเนื่องมาจากเกิดการสูญเสียผงตัวอย่างในระหว่างขั้นตอนการกู้คืนนำกลับมาใช้ใหม่ และเมื่อคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อน้ำหนักพบว่า ไม่ได้มีประสิทธิภาพที่ลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.14 ดังนั้น แสดงว่าประสิทธิภาพของวัสดุไม่ได้ลดลงจากการใช้ซ้ำ แต่จะต้องทำการปรับปรุงกระบวนการนำมาใช้ใหม่

ตารางที่ 4.14 น้ำหนักของผงตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบเริ่มต้นและน้ำหนักที่กู้คืนได้, ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู Removal Efficiency (RE%) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม ของตัวอย่าง CZC-10 เมื่อกู้คืนซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง

CZC-10	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
น้ำหนักของผงตัวอย่าง (mg)	60	30	10
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (RE%)	95	71	58
ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูต่อกรัม (mg/L)	0.016	0.024	0.058

#### 4.6 ผลการเปรียบเทียบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสมและแบบเผาแคลไซน์ร่วม

วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม ส่งผลทำให้อนุภาคของซิงก์ออกไซด์เกิดการรวมตัวกันมากขึ้นในลักษณะซ้อนขึ้นไปบนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต จึงทำให้มีพื้นที่แคลเซียมคาร์บอเนตว่างเปล่าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู จึงทำให้ค่าของประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมมีค่าสูงตั้งแต่เริ่มต้น และการรวมตัวกันของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ ส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างลดลง ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วมมีค่าต่ำกว่าแบบปั่นผสม นอกจากนี้กระบวนการเตรียมแบบเผาแคลไซน์ร่วม วัสดุเกิด interface ที่เชื่อมต่อระหว่างซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มากกว่า จึงทำให้การกระจายตัวอย่างอิสระของซิงก์ออกไซด์บนพื้นผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตถูกจำกัด ส่งผลทำให้พื้นผิวของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ว่างเปล่า ไม่ได้แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วน ประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อมจึงมีค่าค่อนข้างคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนต และส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม วัสดุเกิด

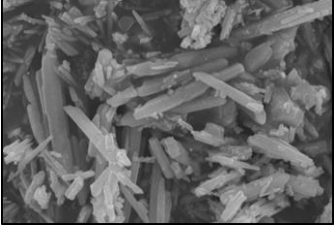
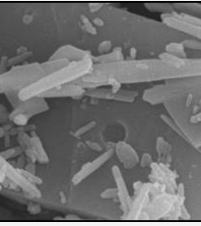
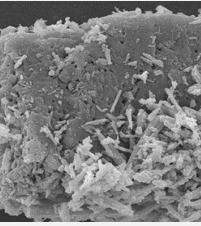
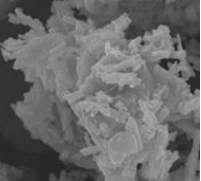
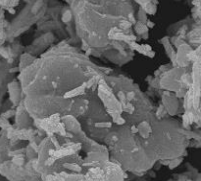
interface ที่เชื่อมต่อระหว่างซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่น้อยกว่า ทำให้ซิงก์ออกไซด์มีอิสระในการกระจายตัว จึงเห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของประสิทธิภาพในการดูดซับของสีย้อม และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูตามอัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการที่วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุดที่ 99% ที่อัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนต 40% โดยน้ำหนัก ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุดในอัตราส่วนแคลเซียมคาร์บอเนต 10% โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ น่าจะเกิดจากเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่ทำให้มี interface ระหว่างซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่เพียงพอที่ช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล และไม่เกิดการเกาะตัวกันเองของซิงก์ออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตมากเกินไปจนลดพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้พบว่าการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสมและแบบเผาแคลไซน์ร่วมเป็นวิธีการเตรียมได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากหลังจากผ่านการทดสอบมาแล้ว 1 ครั้ง อนุภาคซิงก์ออกไซด์ยังคงมีการกระจายอยู่บนอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต และพบว่าอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสม มีความพรุนตัวมากขึ้น หลังจากผ่านการทดสอบ

จากผลการทดลอง สามารถสรุปได้ว่า MZC-40 มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูอยู่ที่ 99% และ CZC-10 มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูอยู่ที่ 95% เนื่องจากกระบวนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> โดยการเผาแคลไซน์ร่วมกันส่งผลให้อนุภาคซิงก์ออกไซด์เกิดการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบเผาแคลไซน์ร่วม มีค่าต่ำกว่า นอกจากนี้พบว่าตัวอย่าง MZC มีอนุภาคซิงก์ออกไซด์กระจายอยู่บนอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตได้อย่างมีประสิทธิภาพ และอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต มีความพรุนตัวมากขึ้นหลังจากผ่านการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ดังนั้นจากการศึกษาผลของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> แบบปั่นผสมและแบบเผาแคลไซน์ร่วมในครั้งนี้ ผู้วิจัยแนะนำวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/CaCO<sub>3</sub> ด้วยวิธีการแบบปั่นผสมที่อัตราส่วนแคลเซียมคาร์บอเนต ที่ 40% โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีผลการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV ที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 4.15 ผลการคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู (AE%), ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (DE%), ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลู (RE%), อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู และโครงสร้างจุลภาคของ MZC และ CZC ก่อนและหลังการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ตัวอย่าง		AE%	DE%	RE%	K (min <sup>-1</sup> )	ลักษณะทางสัณฐาน	
ZnO-600		3	84	87	0.008		
MZC	MZC-5	7	81	88	0.009	ก่อนการทดสอบ	หลังการทดสอบ
	MZC-10	19	74	93	0.011		
	MZC-15	25	70	95	0.012		
	MZC-20	33	60	93	0.009		
	MZC-40	26	73	99	0.017		
	MZC-60	21	74	95	0.014		
	MZC-90	22	40	62	0.004		
CZC	CZC-5	32	59	91	0.008	ก่อนการทดสอบ	หลังการทดสอบ
	CZC-10	30	65	95	0.011		
	CZC-15	29	64	93	0.010		
	CZC-20	31	59	90	0.008		
	CZC-40	26	67	93	0.009		
	CZC-60	24	67	91	0.008		
	CZC-90	26	32	58	0.003		

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจากซิงก์ออกไซด์และซิงก์แมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เหลือทิ้ง โดยสามารถสรุปการทดลองตามหัวข้อการศึกษา ดังนี้

1. การเตรียมซิงก์ออกไซด์จากผงขั้วแอโนดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส พบว่าได้ซิงก์ออกไซด์เฟส wurtzite ในทุกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา มีรูปร่างผลึกเป็นรูปแท่ง โดยอนุภาคของตัวอย่าง ZnO-600 มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ มีการกระจายขนาดอนุภาคแบบ bimodal ในช่วง 5-50  $\mu\text{m}$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 2.15-2.76  $\text{m}^2/\text{g}$  และแสดงประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูสูงสุด คือ 87% ซึ่งเทียบเท่ากับประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูของตัวอย่าง ZnO-C แม้ว่าพื้นที่ผิวของ ZnO-600 จะต่ำกว่า ZnO-C มาก แต่ด้วยค่าประจุที่พื้นผิวของ ZnO-600 ที่มีค่าเป็นลบ ทำให้มีความสามารถในการดึงดูดโมเลกุลเมทิลีนบลูที่มีประจุตรงข้ามมาที่พื้นผิวอนุภาคสูงขึ้นและช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ผิวได้ดีขึ้น

2. การเตรียม ZMO และ ZnZMO จากผงขั้วแคโทดและผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าได้เฟส  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  เป็นเฟสหลัก มีรูปร่างผลึกเป็นอนุภาคก้อนใหญ่ แต่เมื่อนำมาทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้การฉายแสง Visible พบว่าไม่มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

3. การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $\text{CaCO}_3$  แบบปั่นผสม ที่เตรียมได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและเปลือกไข่เหลือทิ้ง มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูที่ดีกว่าวัสดุเชิงประกอบ ZnO/ $\text{CaCO}_3$  แบบเผาแคลไซน์ร่วมกัน เนื่องจากการเผาแคลไซน์ร่วมกันส่งผลให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันได้มากขึ้น โดยผลการวิเคราะห์ พบเฟส wurtzite และเฟส calcite โดยไม่มีเฟสอื่นเจือปน และแสดงประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสง UV สูงสุดอยู่ที่ 99% เนื่องมาจากแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยส่งเสริมในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู และมีบทบาทในการแยกอิเล็กตรอนกับโฮลไม่ให้เกิดการรวมตัวกันอย่างรวดเร็ว

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. วิธีการทดสอบความเสถียรและความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ควรได้รับการปรับปรุงในการออกแบบการทดลองให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

2. การเตรียมวัสดุเชิงประกอบควรได้รับการต่อยอดในการขึ้นแบบวัสดุ เพื่อให้ง่ายต่อการกู้คืนนำกลับมาใช้ใหม่ และมีประสิทธิภาพในการทำงานในระยะยาว

3. งานวิจัยนี้ควรได้รับการต่อยอดในการศึกษาสมมติฐานที่ผู้วิจัยได้ตั้งไว้ในแต่ละผลการทดลอง เพื่อสามารถอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นในแต่ละสมบัติต่าง ๆ ให้มีความชัดเจนมากยิ่งขึ้น

4. ผงขี้ไฟฟ้าที่เตรียมได้มาจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อทำให้บริสุทธิ์ ดังนั้นผงขี้ไฟฟ้าที่เตรียมได้ควรได้รับการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับสิ่งเจือปน trace metals ต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อสมบัติของผงขี้ไฟฟ้า

5. การศึกษางานวิจัยนี้ ผู้ที่ต้องการศึกษาต่อยอด ในขั้นตอนการเตรียมควรมีการควบคุมวัตถุประสงค์ตั้งต้นในการทดลอง โดยการกำหนดในแต่ละส่วนให้มีความชัดเจน เพื่อให้ในการเตรียมแต่ละครั้งมีความใกล้เคียงกันมากที่สุด ซึ่งได้แก่

- ชนิดของแบตเตอรี่ (แอลคาไลน์, ซิงค์คาร์บอน) และเปลือกไข่ (ไข่เป็ด, ไข่ไก่)
- ยี่ห้อของแบตเตอรี่ (พานาโซนิค, ซ่าง)
- ขนาดของแบตเตอรี่ (AA, AAA) และเปลือกไข่ไก่ (เบอร์ 1, เบอร์ 4)
- ปริมาณของแบตเตอรี่ และเปลือกไข่ ในการเตรียมแต่ละครั้ง
- การใช้งานของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ (ยังไม่ผ่านการใช้งาน, ผ่านการใช้งานแล้ว)
- จำนวนครั้งในการล้างทำความสะอาด รวมถึงเวลาที่ใช้
- อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ การเผาแคลไซน์
- เวลาที่ใช้ในการอบ การเผาแคลไซน์
- อัตราการให้ความร้อนในการเผาแคลไซน์
- เบอร์ของตะแกรงร้อน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



## บรรณานุกรม

1. Niu, Z., et al., *Metallic ions catalysis for improving bioleaching yield of Zn and Mn from spent Zn-Mn batteries at high pulp density of 10 %*. Journal of Hazardous Materials, 2015. 298: p. 170-177.
2. Dahiya, A. and B.K. Patel, *3 - Photocatalytic degradation of organic dyes using heterogeneous catalysts*, in *Photocatalytic Degradation of Dyes*, M. Shah, S. Dave, and J. Das, Editors. 2021, Elsevier. p. 43-90.
3. Guo, Y., et al., *Enhanced catalytic benzene oxidation over a novel waste-derived Ag/eggshell catalyst*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. 7(15): p. 8832-8844.
4. Hassan, T.A., V.K. Rangari, and S. Jeelani, *Value-Added Biopolymer Nanocomposites from Waste Eggshell-Based CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles as Fillers*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. 2(4): p. 706-717.
5. Tan, K.B., et al., *Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms*. Separation and Purification Technology, 2015. 150: p. 229-242.
6. Coresponenpã, A., A. Miculescu, and L. Wiklund, *Methylene blue, an old drug with new indications?* J Rom Anest Terap Int, 2010. 171: p. 35-41.
7. Britannica. *The Editors of Encyclopaedia*. "cell". [27 June 2022]; Available from: <https://www.britannica.com/technology/cell-electronics>.
8. Lee, K.M., et al., *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*. Water Research, 2016. 88: p. 428-448.
9. Alvi, N.u.H., *Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes (LEDs)*. 2011.
10. Morán-Lázaro, J.P., et al., *Synthesis of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by a Microwave-Assisted Colloidal Method and their Evaluation as a Gas Sensor of Propane and Carbon Monoxide*. Sensors (Basel), 2018. 18(3).
11. Deng, H., et al., *S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and n-type ZnO with improved photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity*. Chemical Engineering

- Journal, 2021. 409: p. 127377.
12. Zhang, N., et al., *Cation-Deficient Spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode in Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery*. Journal of the American Chemical Society, 2016. 138(39): p. 12894-12901.
  13. Panchal, D., A. Sharma, and S. Pal, 1 - *Novel photocatalytic techniques for organic dye degradation in water*, in *Photocatalytic Degradation of Dyes*, M. Shah, S. Dave, and J. Das, Editors. 2021, Elsevier. p. 1-22.
  14. ResearchGate, S.F.o. *Study and Analysis of Atomic Spectra* [27 Jun, 2022]; Available from: [https://www.researchgate.net/figure/The-electromagnetic-spectrum-with-the-visible-light-region-blown-up\\_fig1\\_346246668](https://www.researchgate.net/figure/The-electromagnetic-spectrum-with-the-visible-light-region-blown-up_fig1_346246668).
  15. Marlina, E., et al., *Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO<sub>2</sub>*. Sains Malaysiana, 2015. 44: p. 1011-1019.
  16. Miculescu, A., S. Basu, and L. Wiklund, *Methylene blue added to a hypertonic-hyperoncotic solution increases short-term survival in experimental cardiac arrest*. Crit Care Med, 2006. 34(11): p. 2806-13.
  17. Peter, C., et al., *Pharmacokinetics and organ distribution of intravenous and oral methylene blue*. Eur J Clin Pharmacol, 2000. 56(3): p. 247-50.
  18. Khan, I., et al., *Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation*. Water, 2022. 14(2): p. 242.
  19. Domingues, M.M. and N.C. Santos, *Laser light scattering approach to peptide-membrane interaction*. Membrane-active Peptides: Methods and Results on Structure and Function, ed. Castanho, MARB, International University Line, La Jolla, California, USA, 2010.
  20. Traiphol, *Measurement of zeta potential using light scattering technique*. 2019, lecture notes.
  21. Mohd Omar, F., H. Aziz, and S. Stoll, *Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects*. Journal of Colloid Science and Biotechnology, 2014. 3: p. 1-10.
  22. Deep, A., et al., *A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide nanoparticles from spent alkaline batteries*. Waste Manag, 2016. 51: p. 190-195.

23. Gallegos, M.V., et al., *Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries*. *Materials Research Bulletin*, 2018. 103: p. 158-165.
24. Qu, J., et al., *A new insight of recycling of spent Zn–Mn alkaline batteries: Synthesis of  $Zn_xMn_{1-x}O$  nanoparticles and solar light driven photocatalytic degradation of bisphenol A using them*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 622: p. 703-707.
25. Alcaraz, L., et al., *New photocatalytic materials obtained from the recycling of alkaline and Zn/C spent batteries*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019. 8(3): p. 2809-2818.
26. Lin, H., et al., *Degradation of bisphenol A by activating peroxymonosulfate with  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  fabricated from spent Zn-Mn alkaline batteries*. *Chemical Engineering Journal*, 2019. 364: p. 541-551.
27. Chen, C.-C., et al., *Characterizations of  $TiO_2 @Mn-Zn$  ferrite powders for magnetic photocatalyst prepared from used alkaline batteries and waste steel pickling liquor*. *Materials Research Bulletin*, 2014. 50: p. 178-182.
28. Zhao, Z., et al., *Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with  $TiO_2$  to construct a novel Z-scheme photocatalytic system*. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. 400: p. 123236.
29. Alcaraz, L., et al., *Photocatalytic Activity of  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries*. *Frontiers in Chemistry*, 2020. 8.
30. Wang, J., et al., *Preparation and Properties of  $CaCO_3$ -Supported Nano- $TiO_2$  Composite with Improved Photocatalytic Performance*. *Materials (Basel)*, 2019. 12(20).
31. Zhang, X., et al., *Waste Eggshell-Derived Dual-Functional CuO/ZnO/Eggshell Nanocomposites: (Photo)catalytic Reduction and Bacterial Inactivation*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019. 7(18): p. 15762-15771.
32. Baláž, M., et al., *State-of-the-Art of Eggshell Waste in Materials Science: Recent Advances in Catalysis, Pharmaceutical Applications, and Mechanochemistry*. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021. 8.
33. Zhang, X., et al., *NIR-triggered photocatalytic/photothermal/photodynamic*

- water remediation using eggshell-derived CaCO<sub>3</sub> / CuS nanocomposites.* Chemical Engineering Journal, 2020. 388: p. 124304.
34. Zhang, X., et al., *Eggshell-templated synthesis of PbS/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites for CO<sub>3</sub> – mediated efficient degradation of tetracycline under solar light irradiation.* Molecular Catalysis, 2020. 484: p. 110786.
35. Belardi, G., et al., *Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis.* Thermochimica Acta, 2011. 526(1): p. 169-177.
36. Chen, S., et al., *Preparation, characterisation and activity evaluation of CaCO<sub>3</sub>/ZnO photocatalyst.* Journal of Experimental Nanoscience, 2011. 6(3): p. 324-336.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ฉันทลีณี บัวเพชร
วัน เดือน ปี เกิด	13 ธันวาคม 2537
สถานที่เกิด	สงขลา
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปีการศึกษา 2560
ที่อยู่ปัจจุบัน	หมู่บ้านพฤษภาวิไลล์ รามคำแหง50/2 เลขที่ 273/204 ถ.ราษฎร์พัฒนา เขต สะพานสูง แขวง ราษฎร์พัฒนา กรุงเทพมหานคร 10240
ผลงานตีพิมพ์	การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง "PREPARATION OF ZINC OXIDE PHOTOCATALYST FROM SPENT ALKALINE BATTERY ELECTRODE" ในการประชุมทางวิชาการ The Pure and Applied Chemistry International Conference 2022 (PACCON2022) ระหว่างวันที่ 30 มิถุนายน -1 กรกฎาคม พ.ศ.2565 และ ได้รับการตีพิมพ์ผลงานในรูปแบบ E-proceeding