

การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน
จากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์

DEVELOPMENT OF PHOTOELECTROCATALYSIS TECHNIQUE
FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM ORGANIC
DYE DEGRADATION

ภัทรานิตต์ ทองเทพ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน
จากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์

ภัทรานิตฐ์ ทองเทพ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีนวัตกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

| | |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ |
| ชื่อ – นามสกุล | นางสาวภัทรานิษฐ์ ทองเทพ |
| สาขาวิชา | เคมีนิวเคลียร์ |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเยี่ยม, D.Eng. |
| อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม | อาจารย์สมพร มุลมั่งมี, Ph.D. |
| ปีการศึกษา | 2558 |

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ด้วยขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ 2 ชนิด ที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทดภายใต้การเร่งปฏิกิริยาการทำงานด้วยแสงและค่าศักย์ไฟฟ้า การทดลองแบ่งออกเป็นสามขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่หนึ่ง เป็นการพัฒนาเทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition (CVD) สำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped Tin Oxide (FTO) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน พร้อมทั้งทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ทั้งด้านกายภาพ การตอบสนองต่อแสง ลักษณะทางไฟฟ้า โครงสร้างผลึกและสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ขั้นตอนที่สอง คือ การศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ สำหรับกำจัดสีย้อมอินทรีย์ โดยเลือกเมทิลีนบลู (Methylene blue ; MB) ที่ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นตัวแทนของสีย้อมอินทรีย์ ขั้นตอนสุดท้าย คือ การศึกษาการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O และขั้วไฟฟ้า FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ภายใต้สภาวะการเร่งด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าและแสงวิลิเบิล

ผลจากการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้เทคนิค Cyclic Voltammetry Deposition (CVD) คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.5 โวลต์ ถึง 0.5 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ที่ค่า Scan rate 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวน 20 รอบ และอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ 55 องศาเซลเซียส โดยไม่ต้องปรับค่า pH ขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากขึ้นภายใต้สภาวะเร่ง

ด้วยแสงวิสิเบิล นอกจากนี้สามารถเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่มีประสิทธิภาพสูง แสดงสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการกำจัดสีข้อมอินทรีย์ได้เป็นอย่างดี ที่สำคัญคือการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิด สามารถกำจัดสีข้อมอินทรีย์ได้ถึง 95 เปอร์เซ็นต์ สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีข้อมอินทรีย์คือ ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ภายใต้สภาวะแสงวิสิเบิล 75 วัตต์ โดยไม่ต้องปรับค่า pH ภายในเวลา 150 นาที และสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 95 ไมโครลิตรต่อนาที

คำสำคัญ: เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส การผลิตก๊าซไฮโดรเจน การกำจัดสีข้อมอินทรีย์



| | |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Thesis Title | Development of Photoelectrocatalysis Technique for Hydrogen Production from Organic Dye Degradation |
| Name-Surname | Miss Pattranit Thongthep |
| Program | Innovative Chemistry |
| Thesis Advisor | Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng. |
| Thesis Co-advisor | Lect. Somporn Moonmangmee, Ph.D. |
| Academic Year | 2015 |

ABSTRACT

This research aims to develop the use of Photoelectrocatalysis (PEC) technique to produce hydrogen gas from organic dye degradation. The electrodes utilized in this study were divided into anode electrode and cathode electrode and further subjected under the catalytic condition of applied potential and visible irradiation. The study was categorized into three parts as follows:

The first part was the Cyclic Voltammetry Deposition (CVD) technique essential for the preparation of Cu_2O deposition on F-doped Tin Oxide glass (FTO) to enhance the hydrogen production efficiency. The FTO/ Cu_2O electrode was characterized in either of physical properties, photo-responds, morphology, crystalline structure or photoelectrocatalytic activity for hydrogen production. The second part was the preparation of FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrode intended for organic dye degradation. Methylene blue (MB) at 5 mg/L was used as organic dye sample. The final part was incorporation of FTO/ Cu_2O electrode and FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrode for hydrogen production from organic dye degradation under catalytic condition of applied potential and visible irradiation.

The results of this study showed that the optimum condition for FTO/ Cu_2O electrode from hydrogen production to fabrication by Cyclic Voltammetry Deposition (CVD) technique has applied potential range of -0.5 V to 0.5 V vs. Ag/AgCl, scan rate of 50 mV/s for 20 cycles and temperature level of electrolyte at 55°C without adjusted pH value. The FTO/ Cu_2O electrode can be enhanced by hydrogen production of photoelectrocatalytic activity under visible light. Moreover, the FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrode showed high efficiency of photoelectrocatalytic activity for MB

degradation. Finally, the collaboration of two electrodes can be degraded into methylene blue (MB) up to 95 % with applied potential of 0.4 V vs. Ag/AgCl under visible irradiation 75 W without the adjusted pH value for 150 min and was able to generate hydrogen of 95 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Keywords: photoelectrocatalysis technique, hydrogen production, methylene blue degradation



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.สิงห์โต สกุลเขมฤทัย ประธานกรรมการ รศ.ดร.ครรชิต จุดประสงค์ กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิ ดร.สมพร มูลมั่งมี อาจารย์ที่ปรึกษา ร่วม และ ผศ.ดร.ฉัตรชัย พลเชื้อว อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษา ตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุนห้องปฏิบัติการ โฟโตอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการทำการวิจัย และขอขอบคุนสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย (วว.) ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุนอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิประสาทวิชา ความรู้ คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำการวิจัย จนกระทั่งมีวันนี้ และขอขอบคุนสมาชิกกลุ่มโฟโตอิเล็กทรอนิกส์ทุกคนที่เป็นกำลังใจจนประสบความสำเร็จตามที่คาดหวังไว้

ภัทรานิษฐ์ ทองเทพ

สารบัญ

| | หน้า |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | (3) |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | (5) |
| กิตติกรรมประกาศ..... | (7) |
| สารบัญ..... | (8) |
| สารบัญตาราง..... | (12) |
| สารบัญรูป..... | (13) |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 19 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 19 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย..... | 20 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 21 |
| 1.4 กรอบแนวคิดของการวิจัย..... | 21 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 23 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 24 |
| 2.1 พลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน..... | 24 |
| 2.2 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน..... | 26 |
| 2.2.1 กระบวนการทางความร้อน (Thermal processes)..... | 26 |
| 2.2.2 กระบวนการทางแสง (Photolytic processes)..... | 28 |
| 2.2.3 กระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolytic processes)..... | 29 |
| 2.3 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... | 29 |
| 2.4 การพัฒนาสารกึ่งตัวนำสำหรับแยกน้ำด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... | 31 |
| 2.4.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสงให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดใน แสงธรรมชาติ..... | 31 |
| 2.4.2 การพัฒนาการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า..... | 33 |
| 2.4.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าขั้วไฟฟ้า..... | 34 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2.5 | สีย้อมอินทรีซ์..... 35 |
| 2.5.1 | ประเภทของสีย้อม.....35 |
| 2.5.2 | เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB).....36 |
| 2.6 | การบำบัดน้ำเสียจากสารอินทรีซ์..... 36 |
| 2.6.1 | กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (Biological process).....36 |
| 2.6.2 | กระบวนการบำบัดทางกายภาพ (Physical process).....37 |
| 2.6.3 | กระบวนการบำบัดทางเคมี (Chemical process).....37 |
| 2.6.4 | กระบวนการบำบัดทางกายภาพ-เคมี (Physical-chemical process)..... 38 |
| 2.7 | กระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีซ์โดยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... 38 |
| 2.8 | งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 41 |
| บทที่ 3 | วิธีดำเนินการวิจัย.....45 |
| 3.1 | อุปกรณ์และสารเคมี..... 45 |
| 3.1.1 | สารเคมี.....45 |
| 3.1.2 | เครื่องมือและอุปกรณ์.....47 |
| 3.2 | การทดลอง..... 50 |
| 3.2.1 | การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu_2O เพื่อใช้ในการผลิต ก๊าซไฮโดรเจน (FTO/ Cu_2O) 50 |
| 3.2.2 | การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสีย้อมอินทรีซ์ (FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) 53 |
| 3.2.3 | การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า สำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจน..... 55 |
| บทที่ 4 | ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....60 |
| 4.1 | ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (FTO/ Cu_2O electrode fabrication) 60 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4.1.1 ผลการศึกษาผลของช่วงศักย์ไฟฟ้า (Effect of applied potential range) | 60 |
| 4.1.2 ผลการศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Effect of pH of electrolyte solution) | 63 |
| 4.1.3 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Effect of electrolyte temperature) | 65 |
| 4.1.4 ผลการศึกษาผลของ Scan rate (Effect of scan rate)..... | 68 |
| 4.1.5 ผลการศึกษาผลของจำนวนรอบ (Effect of number of cycle scan)..... | 75 |
| 4.1.6 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน | 77 |
| 4.2 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสี้อมอินทรีย์ (FTO/ WO_3 / $BiVO_4$) | 82 |
| 4.2.1 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / $BiVO_4$ | 82 |
| 4.2.2 สมบัติการดูดกลืนแสง..... | 82 |
| 4.2.3 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... | 83 |
| 4.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า สำหรับกระบวนการกำจัดสี้อมอินทรีย์และการผลิตก๊าซไฮโดรเจน..... | 85 |
| 4.3.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสี้อมอินทรีย์..... | 85 |
| 4.3.2 ผลการเปรียบเทียบกลไกการกำจัดสี้อมอินทรีย์..... | 90 |
| 4.3.3 ผลการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทด..... | 91 |
| 4.3.4 ผลการวิเคราะห์ COD..... | 93 |
| 4.3.5 ผลการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน..... | 93 |
| 4.3.6 ผลการเปรียบเทียบแหล่งจ่ายศักย์ไฟฟ้าโดยการประยุกต์กับ เซลล์สุริยะ (Solar cell) | 94 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... | 97 |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย..... | 97 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---------------------------------------|------|
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 98 |
| บรรณานุกรม..... | 99 |
| ภาคผนวก..... | 105 |
| ภาคผนวก ก ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ..... | 106 |
| ประวัติผู้เขียน..... | 113 |



สารบัญตาราง

| | หน้า |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี..... | 45 |
| ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์..... | 47 |
| ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานและค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O..... | 75 |
| ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้..... | 93 |
| ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะ..... | 96 |



สารบัญรูป

| | หน้า |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 1.1 แสดงแบบจำลองการผลิตกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... | 22 |
| รูปที่ 1.2 แสดงค่า Energy band gap (E_g) ของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด..... | 23 |
| รูปที่ 2.1 แสดงหลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน..... | 24 |
| รูปที่ 2.2 แสดงการแยกน้ำด้วยหลักการ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... | 30 |
| รูปที่ 2.3 แสดงปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์..... | 31 |
| รูปที่ 2.4 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง..... | 32 |
| รูปที่ 2.5 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ..... | 33 |
| รูปที่ 2.6 แสดงการเร่งการส่งผ่านประจุ ของสารกึ่งตัวนำ (a) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) และ (b) การเร่งการส่งผ่านช่องว่าง (h^+)..... | 34 |
| รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างเมทิลีนบลู..... | 36 |
| รูปที่ 2.8 แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ..... | 39 |
| รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมอินทรีย์..... | 40 |
| รูปที่ 2.10 แสดงการผลิตไฮโดรเจนจากการกำจัดสีย้อมอินทรีย์โดยการประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ..... | 41 |
| รูปที่ 3.1 แสดงการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเครื่อง Potentiostat..... | 50 |
| รูปที่ 3.2 แสดงการตรวจวัดการเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากค่ากระแสด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส..... | 52 |

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

| | | |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| รูปที่ 3.3 | แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O (a) เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) และ (b) เทคนิค Amperometry deposition (FPD) | 53 |
| รูปที่ 3.4 | แสดงการเตรียมสารละลาย 0.1 M WO ₃ | 54 |
| รูปที่ 3.5 | แสดงการเตรียมสารละลาย 0.1 M BiVO ₄ | 54 |
| รูปที่ 3.6 | แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ด้วยเทคนิค Spin coating | 55 |
| รูปที่ 3.7 | แสดงการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทด สำหรับกระบวนการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจน..... | 56 |
| รูปที่ 3.8 | แสดงการตรวจวัดก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยใช้หลักการแทนที่น้ำในบิวเรต..... | 58 |
| รูปที่ 3.9 | แสดงการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีข้อมอินทรีย์โดยการ ประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ (Solar cell) | 59 |
| รูปที่ 4.1 | แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition โดยใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ (a) -0.4 V ถึง 0.5 V, (b) -0.5 V ถึง 0.5 V, (c) -0.6 V ถึง 0.5 V, (d) -0.5 V ถึง 0.3 V, (e) -0.5 V ถึง 0.5 V และ (f) -0.5 V ถึง 0.7 V..... | 61 |
| รูปที่ 4.2 | แสดง Absorption spectra ของการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าด้านบวกในการเตรียม ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยเทคนิค CVD | 62 |
| รูปที่ 4.3 | แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากการศึกษาค่าศักย์ ไฟฟ้าด้านบวกด้วยเทคนิค CVD เพื่อเปรียบเทียบค่า photocurrent จากการผลิต ก๊าซไฮโดรเจนภายใต้สภาวะให้แสง (light)และไม่ให้แสง (dark)..... | 63 |
| รูปที่ 4.4 | แสดงลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สภาวะค่า pH ต่างๆ..... | 64 |
| รูปที่ 4.5 | แสดงลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สภาวะค่า pH ต่างๆ..... | 64 |
| รูปที่ 4.6 | แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่สภาวะค่า pH ที่แตกต่างกัน..... | 65 |

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

| | | |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| รูปที่ 4.7 | แสดง Absorption spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ (a) 15°C (b) 25°C (c) 35°C (d) 45°C และ (e) 55°C ด้วยเทคนิค CVD..... | 66 |
| รูปที่ 4.8 | แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ (a) 15°C (b) 25°C (c) 35°C (d) 45°C และ (e) 55°C ด้วยเทคนิค CVD..... | 67 |
| รูปที่ 4.9 | แสดง Absorption spectra ของการศึกษาค่า Scan rate ที่ (a) 50 mV/s,(b) 100 mV/s และ (c) 200 mV/s ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ด้วยเทคนิค CVD..... | 69 |
| รูปที่ 4.10 | แสดง Amperograms จากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการศึกษาค่า Scan rate ที่ (a) 50 mV/s, (b) 100 mV/s และ(c) 200 mV/s ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ด้วยเทคนิค CVD ภายใต้สภาวะให้แสง (light) และไม่ให้แสง (dark)..... | 70 |
| รูปที่ 4.11 | แสดง XRD pattern ของ (a) กระดาษนำไฟฟ้า FTO, ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมจากเทคนิค CVD ที่ค่า Scan rate (b) 100 mV/s และ (c) 50 mV/s..... | 71 |
| รูปที่ 4.12 | แสดงภาพ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD ที่ค่า Scan rate (a) 100 mV/s และ (b) 50 mV/s..... | 72 |
| รูปที่ 4.13 | แสดง XPS spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ค่า Scan rate (a) 100 mV/s และ (b) 50 mV/s..... | 73 |
| รูปที่ 4.14 | แสดงกราฟ Nyquist plots ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ภายใต้สภาวะที่มีแสง และ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ภายใต้สภาวะที่มีแสง..... | 74 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| | หน้า |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 4.15 แสดง Absorption spectra ของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ในการเตรียมชั้นไฟฟ้า จำนวน (a) 10 รอบ, (b) 20 รอบ และ (c) 30 รอบ ด้วยเทคนิค CVD..... | 76 |
| รูปที่ 4.16 แสดง Amperograms ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ใช้จำนวนรอบที่ (a) 10 รอบ, (b) 20 รอบ และ (c) 30 รอบ ด้วยเทคนิค CVD..... | 77 |
| รูปที่ 4.17 แสดง Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD..... | 78 |
| รูปที่ 4.18 แสดง Amperograms จากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จาก (a) เทคนิค FPD และ (b) เทคนิค CVD..... | 79 |
| รูปที่ 4.19 แสดง XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD..... | 80 |
| รูปที่ 4.20 แสดงภาพ SEM กำลังขยายต่ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้ จากเทคนิค CVD, ภาพ SEM กำลังขยายสูงของ (a') กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b') ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD (c') ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, ภาพ SEM แสดง Cross section ของ (d) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ (e) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD..... | 81 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Spin coating..... | 82 |
| รูปที่ 4.22 แสดง Absorption spectra ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO และ (b) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ | 83 |
| รูปที่ 4.23 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (a) Pt และ (b) FTO/Cu ₂ O ในสารละลาย 5 ppm MB ละลายใน 0.1 M Na ₂ SO ₄ | 84 |
| รูปที่ 4.24 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ที่ความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้า ภายในระยะเวลา 150 นาที..... | 86 |
| รูปที่ 4.25 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาผลของขนาดพื้นที่ผิว (a) 4 cm ² และ (b) 8 cm ² ภายในระยะเวลา 150 นาที..... | 87 |
| รูปที่ 4.26 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาผลของความเข้มแสง..... | 88 |
| รูปที่ 4.27 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์..... | 89 |
| รูปที่ 4.28 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาผลไกสำหรับการกำจัด..... | 91 |
| รูปที่ 4.29 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทด (a) ขั้วไฟฟ้า Pt, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD..... | 92 |
| รูปที่ 4.30 แสดงเปอร์เซ็นต์ของค่า COD ของการกำจัดสารละลาย MB..... | 93 |
| รูปที่ 4.31 แสดงประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย MB โดยการประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ..... | 94 |
| รูปที่ 4.32 แสดงการกำจัดสารละลาย MB โดยการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะ ด้วยแสงตามธรรมชาติ..... | 95 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| | หน้า |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 4.33 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB โดยการประยุกต์ใช้กับ เซลล์สุริยะด้วยแสงตามธรรมชาติ..... | 95 |



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เชื้อเพลิงฟอสซิลถือเป็นพลังงานหลักที่สำคัญของโลก เนื่องจากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ของพลังงานที่เราใช้กันอยู่ในปัจจุบัน อาทิเช่น ถ่านหิน (Coal) น้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum oil) และก๊าซธรรมชาติ (Natural gas) ล้วนแล้วมาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuel) ซึ่งพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานที่มีขีดจำกัดในการใช้งานและมีความต้องการตามจำนวนประชากรที่เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นพลังงานเหล่านี้อาจจะหมดไปในอนาคตได้ นอกจากนี้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลยังคงมีการปล่อยมลพิษแก่สิ่งแวดล้อม ทำให้เป็นอีกสาเหตุหนึ่งในการเกิดสภาวะโลกร้อน ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องเร่งรัดพัฒนา เพื่อให้เกิดพลังงานทดแทนที่เป็นแนวทางเลือกใหม่ เพื่อให้ได้มาซึ่งพลังงานที่สะอาด (Clean energy) และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกหนึ่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ คือเป็นเชื้อเพลิงที่มีการเผาไหม้แล้วให้พลังงานสูง ได้พลังงานที่สะอาดและสามารถใช้หมุนเวียนได้ ที่สำคัญคือเป็นพลังงานที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพราะผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้คือพลังงานและน้ำ พลังงานที่กล่าวถึงนั้นคือ พลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel energy) ซึ่งใช้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นเพื่อป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าว (Hydrogen fuel cell) ปกติแล้วก๊าซออกซิเจนนั้นสามารถป้อนจากอากาศเข้าสู่เซลล์ได้โดยตรง แต่ก๊าซไฮโดรเจนไม่สามารถพบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนดังกล่าว ปัจจุบันมีวิธีการที่หลากหลายในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรเคมีและไลซิสเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่กำลังได้รับความนิยมสนใจ นำมาพัฒนาเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถทำได้ง่าย และที่สำคัญใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ โดยอาศัยการตรึงสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ลงบนกระจกนำไฟฟ้า เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในการแยกน้ำให้เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนภายใต้สภาวะการเร่งร่วมของแสงและค่าศักย์ไฟฟ้า

อีกหนึ่งปัญหาที่ทางผู้วิจัยได้ตระหนักถึงคือปัญหามลภาวะแวดล้อมเป็นพิษ ซึ่งถือว่าเป็นอีกหนึ่งปัญหาที่ควรริบหาทางแก้ในปัจจุบัน ทางผู้วิจัยได้สังเกตเห็นถึงปัญหาที่สำคัญของทางอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมประเภทสิ่งทอ ที่มีการปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ โดยน้ำเสียดังกล่าวจะมีปริมาณของเศษซากสารอินทรีย์ที่มาจาก แป้ง เศษผ้า เศษด้าย และแกนกระดาษ เป็นต้น ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้แหล่งน้ำนั้นมีค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

และค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand, COD) สูงเกินมาตรฐาน ส่งผลให้แหล่งน้ำดังกล่าวเกิดภาวะขาดออกซิเจนที่ละลายน้ำได้ (Dissolved Oxygen, DO) ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำนั้นๆ และทำให้เกิดภาวะน้ำเน่าเสียตามมาอีกด้วย รวมไปถึงปัญหาที่เกิดจากสีข้อม ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีพิษและย่อยสลายได้ยาก ทำให้ค่าซีโอดีสูงขึ้นเกินมาตรฐาน ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานดังกล่าวนั้นทำได้ยากและมีค่าใช้จ่ายสูง ทำให้ผู้ผลิตต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดสูงซึ่งค่าใช้จ่ายเหล่านี้ก็จะส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตโดยรวมอีกด้วย ดังนั้นสถานประกอบการจึงจำเป็นต้องติดตั้งระบบบำบัดน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพ เพื่อทำให้น้ำทิ้งที่ปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน สามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้ต่อไปและที่สำคัญคือต้องใช้ต้นทุนต่ำในกระบวนการบำบัดน้ำเสียดังกล่าวนี้ด้วย

โดยงานวิจัยที่ผ่านมาผู้วิจัยได้พัฒนาชุดบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมดังกล่าว โดยเน้นการเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดและลดค่าใช้จ่ายในการใช้งานได้จริง ซึ่งอาศัยหลักการด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ใช้พลังงานแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติให้เป็นประโยชน์ด้วยการพัฒนาขั้วไฟฟ้า โดยการตรึงอนุภาคโลหะขนาดนาโนเมตรลงบนสารกึ่งตัวนำ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์จากสีข้อมในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม จากการศึกษาดังกล่าวพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ใช้มีประสิทธิภาพในการกำจัดเป็นอย่างดีในระดับหนึ่ง หากได้มีการพัฒนาต่อยอดโดยการพัฒนาในส่วนการเติมสารกึ่งตัวนำเข้าไปจะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดเพิ่มมากขึ้นและที่สำคัญที่สุดจากกระบวนการกำจัดสีข้อมอินทรีย์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode electrode) นั้น ทำให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode electrode) ซึ่งสามารถรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดได้ โดยที่เราจะได้ประโยชน์สองต่อ คือ การกำจัดสารอินทรีย์ที่ทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำ และการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นทางเลือกหนึ่งของการหาพลังงานทดแทนในอนาคตต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนาระบบเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดสีข้อมอินทรีย์

1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดสีข้อมอินทรีย์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

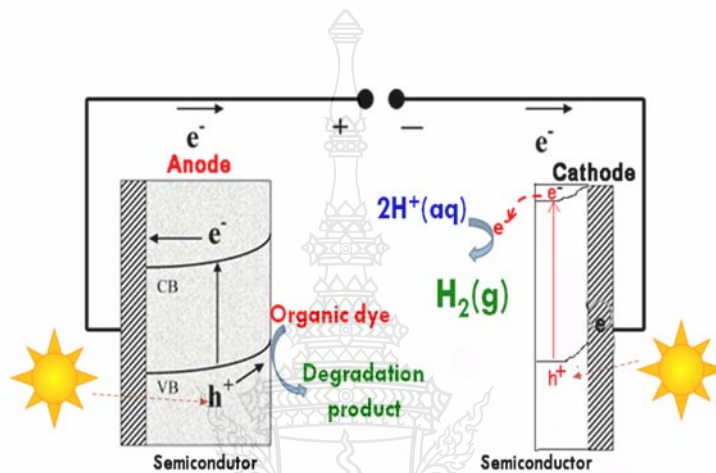
1.3.1 ศึกษาและพัฒนาระบบเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทดโดยการตรึงสารกึ่งตัวนำเพื่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยการตรึงสารกึ่งตัวนำเพื่อกำจัดสีย้อมอินทรีย์

1.3.2 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

1.4 กรอบแนวความคิดของการวิจัย

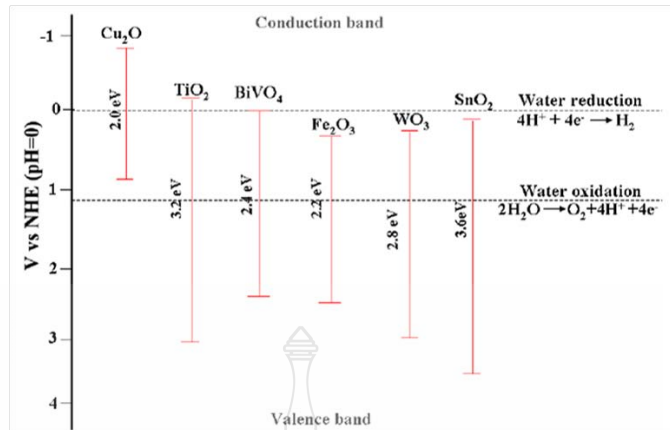
กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีค่าของแถบช่องว่างระหว่างระดับพลังงานที่เรียกว่า Energy band gap; E_g (ระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) และแถบการนำ (Conduction band; CB)) ที่แตกต่างกันไป เมื่อแสงที่มีค่าพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงาน E_g มากระตุ้นที่สารกึ่งตัวนำ ก็จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ และจะเกิดช่องว่าง (hole; h^+) ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่แถบวาเลนซ์ ประจุบวกดังกล่าวมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ ทำให้เกิดกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ (Organic degradation process) ได้เป็นอย่างดีที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ส่วนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่แถบการนำจะถูกเหนี่ยวนำด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเพื่อทำให้เกิดการไหลจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดเป็นลำดับต่อไป ซึ่งจะช่วยเร่งการไหลของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดีและที่สำคัญช่วยป้องกันการกลับมารวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและช่องว่างที่เรียกว่า Recombination effect ซึ่งเราเรียกกระบวนการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่สารกึ่งตัวนำด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้านี้ว่า กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis; PEC) ฉะนั้นจะได้ประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ จากกระบวนการดังกล่าว สารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้ตรงที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ตัวอย่างเช่น TiO_2 [1,2,3], WO_3 [4,5,6], $BiVO_4$ [5,7,8] เป็นต้น จากกระบวนการดังกล่าว เมื่อเกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด อิเล็กตรอนจะไหลไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดที่ได้ทำการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการดูดกลืนแสง และทำให้เกิดช่องว่าง (h^+) ที่ชั้นแถบวาเลนซ์ ซึ่งรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่มาจากขั้วไฟฟ้าแอโนด ในขณะที่เดียวกันก็จะเกิดอิเล็กตรอนที่ชั้นแถบการนำ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงมากในการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ตรงขั้วไฟฟ้าแคโทด

ตัวอย่างเช่น ZnO [9,10,11], Cu₂O [12,13,14] เป็นต้น ดังนั้นระบบดังกล่าวนี้จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้สองต่อ คือสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดและยังสามารถกำจัดสารอินทรีย์ โดยเฉพาะสีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์อันตรายได้ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ดังแสดงแบบจำลองของระบบในรูปที่ 1.1 ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก คือสามารถใช้ทรัพยากรที่มีอยู่ในธรรมชาติคือแสงอาทิตย์ เพื่อนำมากำจัดสารมลพิษในน้ำและยังสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้อีกด้วย



รูปที่ 1.1 แสดงแบบจำลองการผลิตกระแสไฟฟ้าจากกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกสารกึ่งตัวนำ WO₃ และ BiVO₄ ในการตรึงลงกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์สีย้อมในน้ำเสีย และเลือกสารกึ่งตัวนำ Cu₂O มาตรึงลงบนกระจก FTO เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดในการรีดิวซ์น้ำให้เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากสารกึ่งตัวนำดังกล่าวมีค่า E_g ที่แคบ (E_g < 3.0 eV) ทำให้สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงวิสิเบิลที่มีมากที่สุดในช่วงธรรมชาติ และมีค่าพลังงานที่แถบวาเลนซ์ (VB) และแถบการนำ (CB) เหมาะสมกับการออกซิไดซ์สารอินทรีย์และรีดิวซ์น้ำเป็นก๊าซไฮโดรเจนตามลำดับ ดังแสดงค่าแถบพลังงาน (Energy band gap (E_g)) ในรูปที่ 1.2 ทำให้ชุดบำบัดน้ำเสียดังกล่าวสามารถใช้ได้กับแสงอาทิตย์ตามธรรมชาติได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 1.2 แสดงค่า Energy band gap (E_g) ของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

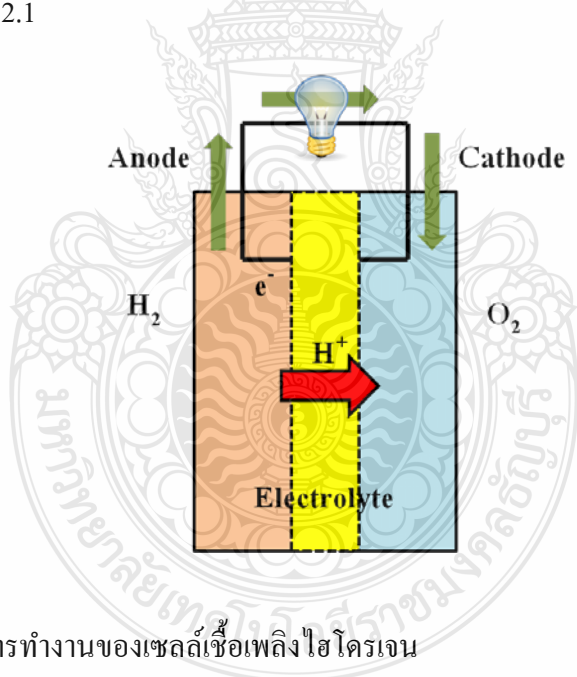
- 1.5.1 ได้ข่าวไฟฟ้าที่มีสมบัติที่ดีในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดสีข้อมอินทรีย์
- 1.5.2 ได้สภาวะที่เหมาะสมและเข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดสีข้อมอินทรีย์จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส
- 1.5.3 ได้องค์ความรู้เพื่อไปพัฒนาระบบการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดสีข้อมอินทรีย์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้จริงต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

พลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนหรือเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel cell) เป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจและกำลังเป็นที่นิยมในการพัฒนาในปัจจุบัน เนื่องจากพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานที่สะอาด สามารถใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ ที่สำคัญเป็นพลังงานที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพราะพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะไม่มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม การทำงานของพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนนั้น มีการเติมก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตพลังงาน โดยเติมก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนดและเติมก๊าซออกซิเจนที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด เกิดเป็นน้ำและพลังงานที่สามารถนำไปใช้งานได้มีประสิทธิภาพ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน

การเกิดพลังงานจากการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทดของพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการที่ (1) และเกิดปฏิกิริยรีดักชันของก๊าซออกซิเจนที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด ดังสมการที่ (2) เมื่อรวมปฏิกิริยาที่ (1) และ (2) จะเกิดเป็นน้ำและพลังงาน ดังสมการที่ (3)



ข้อดีของพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนนั้นมีมากมายหลากหลายด้าน ตัวอย่างเช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ ช่วยลดการเกิดสภาวะเรือนกระจกที่เป็นสาเหตุทำให้โลกร้อน และยังสามารถช่วยผลิตกระแสไฟฟ้าได้อีกด้วย นอกจากนี้ข้อดีทางอ้อมของพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน คือช่วยทางด้านเศรษฐกิจ โดยลดการขึ้นตรงของเศรษฐกิจกับราคาน้ำมันจากประเทศผู้ผลิตและส่งออกน้ำมันนั่นเอง

ไฮโดรเจน (Hydrogen) มีสัญลักษณ์ในตารางธาตุ คือ H มีเลขอะตอมเท่ากับ 1 เป็นธาตุเคมีธาตุแรกและเป็นธาตุที่เบาที่สุดของตารางธาตุ มักจะลอยอยู่ในชั้นบรรยากาศ โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนมี 2 อะตอม ลักษณะโดยทั่วไปของก๊าซไฮโดรเจน ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความหนาแน่น 0.0899 g/dm^3 จุดหลอมเหลว -259.14°C และมีจุดเดือด -252.77°C มีคุณสมบัติคล้ายพลังงานฟอสซิล เนื่องจากสามารถติดไฟได้ง่าย ทำให้มีคุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงที่ดี ถือได้ว่าเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง เป็นพลังงานทางเลือกอีกหนึ่งทางเลือกที่สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพราะผลผลิตจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนนี้จะมีเพียงน้ำ ซึ่งต่างจากพลังงานเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่จะปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ส่งผลทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและมีผลโดยตรงคือทำให้ภาวะโลกร้อนขึ้นนั่นเอง ดังนั้นเพื่อรักษาสีเขียวและโลกของเรา จึงควรเลือกใช้พลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนในการเป็นพลังงานทดแทน ซึ่งสารตั้งต้นในการเกิดพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนคือก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน เราสามารถพบก๊าซออกซิเจนได้ทั่วไปตามธรรมชาติ แต่ไม่สามารถพบก๊าซไฮโดรเจนได้ตามธรรมชาติ จึงจำเป็นที่จะต้องทำการผลิตก๊าซไฮโดรเจนขึ้นมา เพื่อเติมไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนด ดังนั้นกระบวนการในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจึงถือได้ว่าเป็นปัจจัยสำคัญเพื่อให้ได้มาซึ่งพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ซึ่งในปัจจุบันก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากหลากหลายเทคโนโลยี ซึ่งแต่ละกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนนั้นจะแตกต่างกันไป

2.2 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

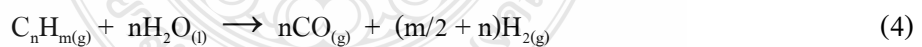
ปัจจุบันวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมีมากมายหลากหลายวิธี สามารถแบ่งเทคโนโลยีการผลิตได้เป็น 3 กระบวนการหลัก ได้แก่ กระบวนการทางความร้อน (Thermal processes) กระบวนการทางแสง (Photolytic processes) และกระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolytic processes) ซึ่งแต่ละกระบวนการมีประสิทธิภาพและข้อดีข้อเสียในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแตกต่างกันไป โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2.1 กระบวนการทางความร้อน (Thermal processes)

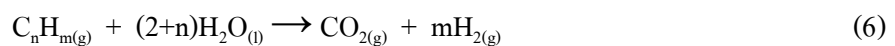
การผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นพลังงานตามกระบวนการทางความร้อนนั้น เป็นการให้ความร้อนกับแหล่งพลังงาน โดยใช้วัตถุดิบหลักที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (H-C) เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เป็นต้น เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยกระบวนการความร้อนมีหลากหลายวิธี ดังต่อไปนี้

2.2.1.1 การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนี้เป็นกระบวนการที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ถือได้ว่าเป็นกระบวนการที่ใหญ่ที่สุดสำหรับการผลิตพลังงานไฮโดรเจน เนื่องจากมีการนำกระบวนการนี้ไปใช้งานทางการค้าแล้ว การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำสามารถให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงถึง 70-85 เปอร์เซ็นต์ หลักการของการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนั้น จะอาศัยการดึงธาตุไฮโดรเจนออกมาจากวัตถุดิบไอน้ำและสารไฮโดรคาร์บอนจากก๊าซธรรมชาติ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน บิวเทน เป็นต้น จากกระบวนการผลิตให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนให้ได้มากที่สุด ซึ่งวิธีนี้ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซสังเคราะห์ จากนั้นคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ (4) และ (5)



เมื่อรวมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของทั้ง 2 ขั้นตอน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ (6)



อย่างไรก็ตามการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ถือได้ว่าเป็นวิธีการที่ยังคงก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เพราะผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากกระบวนการผลิตยังคงมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นก๊าซพิษต่อสิ่งแวดล้อมออกมาอีกด้วย

2.2.1.2 การแปรสภาพเป็นก๊าซ (Gasification)

การแปรสภาพเป็นก๊าซ คือ การเปลี่ยนรูปของสสารที่มีสารคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น สารชีวมวล ถ่านหิน พีโตรเลียม เป็นต้น ให้เกิดเป็นก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับน้ำที่อุณหภูมิสูง เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ทำปฏิกิริยากับน้ำอีกครั้ง จนเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนดังสมการที่ (7) และ (8)



เมื่อรวมปฏิกิริยาที่ (7) และ (8) จะเกิดผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการที่ (9)



วิธีนี้ก็เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เพราะมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา เนื่องจากมีการให้ความร้อนสูงแก่สสารที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก จึงทำให้เกิดการเผาไหม้และเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย

2.2.1.3 การออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

การออกซิเดชันบางส่วนเป็นการนำเอาสารไฮโดรคาร์บอนไปทำการเผาไหม้กับออกซิเจน ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ (10)



การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากวิธีการออกซิเดชันบางส่วนยังคงมีข้อเสียอยู่ เนื่องจากผลิตภัณฑ์สุดท้ายยังคงมีการปล่อยก๊าซพิษที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งนั่นคือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

2.2.2 กระบวนการทางแสง (Photolytic processes)

กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการทางแสงนั้นจำเป็นต้องใช้แสงเป็นองค์ประกอบหลัก โดยใช้แสงทำงานร่วมกับสิ่งมีชีวิตที่มีขนาดเล็ก เช่น สาหร่าย แบคทีเรีย จุลินทรีย์ เป็นต้น ประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของกระบวนการทางแสงนั้น มีประสิทธิภาพต่ำกว่ากระบวนการทางความร้อน เนื่องจากขีดจำกัดของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กนั่นเอง และความบริสุทธิ์ของก๊าซที่เกิดขึ้น ยังคงมีการปะปนของก๊าซอื่นๆอยู่ ทำให้เสียเวลาในการนำก๊าซไปทำให้เกิดความบริสุทธิ์ซึ่งในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการทางแสงสามารถจำแนกได้ดังต่อไปนี้

2.2.2.1 กระบวนการหมักแบบใช้แสง (Photo-fermentation)

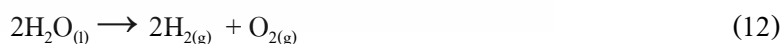
กระบวนการหมักแบบใช้แสงเป็นวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้แบคทีเรีย ซึ่งจะผลิตก๊าซไฮโดรเจนผ่านเอนไซม์ในโตรจีเนส ภายใต้สภาวะที่ใช้แสง แบบไร้อากาศ และใช้สารอินทรีย์ชีวมวล เพื่อให้ก๊าซไฮโดรเจนเกิดจากกรดแลคติก ดังสมการที่ (11)



การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการหมักแบบใช้แสงยังคงมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาและกระบวนการนี้ยังคงอยู่ในขั้นตอนของการวิจัย

2.2.2.2 การแยกสลายด้วยแสงแบบทางตรง (Direct photolysis)

การแยกสลายด้วยแสงแบบทางตรงเป็นวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยสาหร่ายภายใต้สภาวะแสงในการแยกน้ำและดูดซับพลังงานแสงให้เกิดเป็นก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการที่ (12)



วิธีการนี้ถือได้ว่าไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เพราะไม่มีการปล่อยก๊าซพิษออกมา ผลิตภัณฑ์สุดท้ายมีเพียงก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน แต่ยังมีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนน้อย และยังคงอยู่ในขั้นตอนของการพัฒนาทำการวิจัยต่อไป

2.2.3 กระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolytic processes)

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการทางไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า โดยจะมีการผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน เกิดเป็นก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน ตามลำดับ ซึ่งวิธีนี้ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในระดับหนึ่ง แต่ต้นทุนในการผลิตยังคงมีค่าใช้จ่ายที่มาก

แต่ยังมีอีกหนึ่งเทคนิคที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ที่สำคัญใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ นั่นคือ กระบวนการทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis; PEC) ซึ่งกำลังเป็นที่นิยมพัฒนากันอยู่ขณะนี้

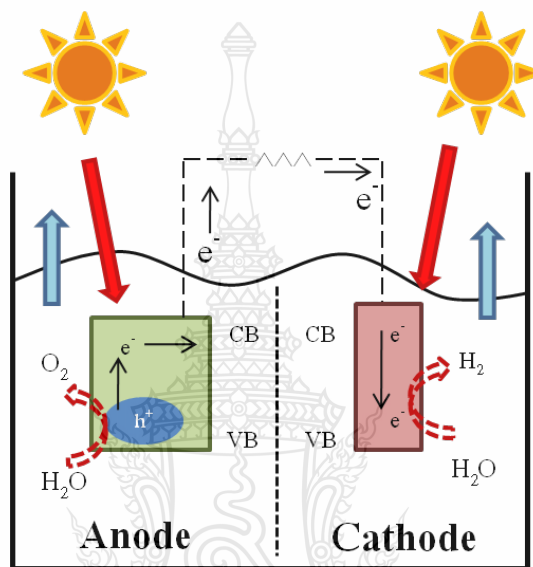
2.3 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis; PEC) เป็นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำ เช่นเดียวกับกระบวนการทางไฟฟ้าและกระบวนการทางแสง ซึ่งกระบวนการนี้เป็นการนำเอาทั้ง 2 กระบวนการมาทำงานร่วมกัน โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในการเปลี่ยนน้ำ (H_2O) ให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซออกซิเจน (O_2) ภายใต้ค่าพลังงานอิสระกิบส์ที่เป็นค่าบวก ($\Delta G > 0$) ซึ่งการแยกน้ำเป็นปฏิกิริยาเคมีที่ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ จำเป็นต้องให้พลังงานจากภายนอกแก่ระบบนั่นเอง ดังสมการที่ (13)



โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้สารกึ่งตัวนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายใต้สภาวะการเร่งด้วยแสงและค่าศักย์ไฟฟ้า ซึ่งคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะแตกต่างกันไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าของแถบช่องว่างระหว่างระดับพลังงานที่เรียกว่า Energy band gap; E_g (ระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) และแถบการนำ (Conduction band; CB)) เมื่อสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดได้รับการกระตุ้นจากแสงที่มีค่าพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่า E_g ของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ จะส่งผลทำให้อิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำ ทำให้เกิดช่องว่างที่เรียกว่า โฮล (h^+) แทนที่อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ ทำให้น้ำถูกออกซิไดซ์กลายเป็นก๊าซออกซิเจน จากนั้นอิเล็กตรอนที่

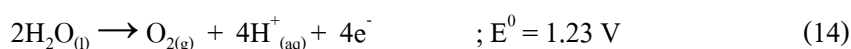
แถบการนำจะถูกเหนี่ยวนำเข้าขั้วไฟฟ้าแอโนดด้วยค่าศักย์ไฟฟ้า ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถไปรวมตัวกับโฮลได้ หรือที่เรียกว่าปรากฏการณ์ Recombination ส่งผลให้เกิดการทำงานที่มีประสิทธิภาพสูง จากนั้นอิเล็กตรอนจะไหลจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่าการแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (Photoelectrocatalysis for water splitting) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของแต่ละขั้วไฟฟ้ามีความสัมพันธ์กันกับค่ามาตรฐานศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (E^0) ตามสมการที่ (14) และ (15) โดยเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (Normal Hydrogen Electrode; NHE) ในสมการที่ (16) เป็นการรวมสมการที่ (14) และ (15) ซึ่งได้ค่า ΔE^0 เครื่องหมายเป็นลบ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดังกล่าวไม่สามารถเกิดได้เองโดยธรรมชาติ จึงสามารถยืนยันได้ว่ากระบวนการแยกน้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง จำเป็นที่จะต้องมีการให้พลังงานจากภายนอกเข้าไปแก่ระบบ

การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด



การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด



รวมปฏิกิริยา

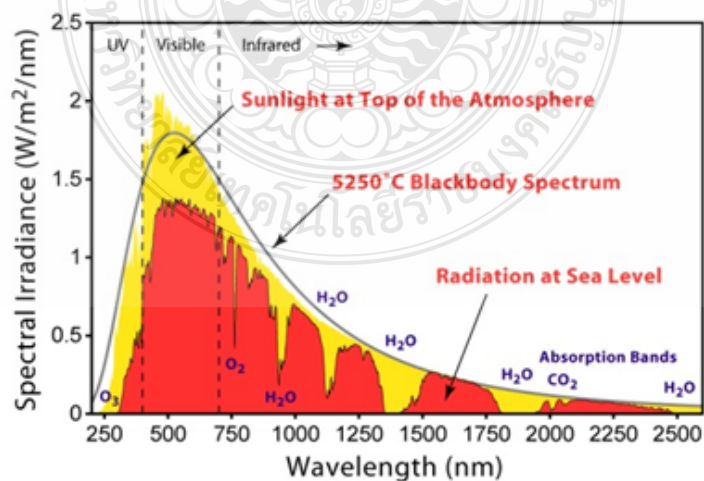


ทางเลือกหนึ่งที่ได้รับคามสนใจอย่างมากในปัจจุบัน คือการให้พลังงานภายนอกในรูปของแสงและค่าศักย์ไฟฟ้า เพื่อเร่งกระบวนการแยกน้ำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน โดยการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ n-type เพื่อเร่งการออกซิไดซ์น้ำให้เป็นก๊าซออกซิเจน ตัวอย่างเช่น TiO_2 [1,2,3], WO_3 [4,5,6], BiVO_4 [5,7,8], Fe_2O_3 [15,16] เป็นต้น โดยพิจารณาจากแถบวาเลนซ์ (VB) ต้องมีค่าไปทางบวกมากกว่าค่าศักย์ออกซิเดชันของน้ำที่สามารถเกิดเป็นก๊าซออกซิเจนได้ คือ $E^0 = 1.23 \text{ V}$ เช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิด p-type ก็ควรได้รับการพัฒนาเพื่อเร่งการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน ตัวอย่างเช่น ZnO [9,10,11], Cu_2O [12,13,14], CaFe_2O_4 [17] เป็นต้น โดยการพิจารณาจากแถบการนำ (CB) จะต้องมีค่าของแถบการนำไปด้านลบมากกว่าค่าศักย์รีดักชันของน้ำที่เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ $E^0 = 0.00 \text{ V}$ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้จะเป็นออกไซด์ของสารโลหะ

2.4 การพัฒนาสารกึ่งตัวนำสำหรับแยกน้ำด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

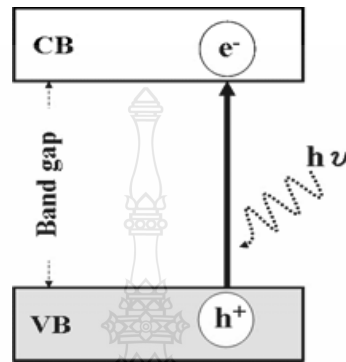
2.4.1 การพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสงให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในแสงธรรมชาติ

แสงธรรมชาติที่ถูกกล่าวถึงในที่นี้คือแสงอาทิตย์ โดยแสงในช่วงที่ตาสามารถมองเห็น (Visible light) หรือแสงที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400-700 nm จะมีปริมาณมากที่สุด ในแสงธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.3 ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดกลืนแสง การเลือกใช้สารกึ่งตัวนำต้องมีความสามารถในการดูดกลืนในช่วงแสงที่ตามองเห็น



รูปที่ 2.3 แสดงปริมาณแสงในแต่ละช่วงความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์

อีกหนึ่งสิ่งที่เป็นปัจจัยสำคัญในการพิจารณาว่าสารกึ่งตัวนำมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นใด คือค่าแถบพลังงาน (Band gap energy, E_g) ซึ่งเป็นค่าความต่างของชั้นพลังงานของแถบการนำ (Conduction band, CB) กับแถบวาเลนซ์ (Valence band, VB) ของสารกึ่งตัวนำ



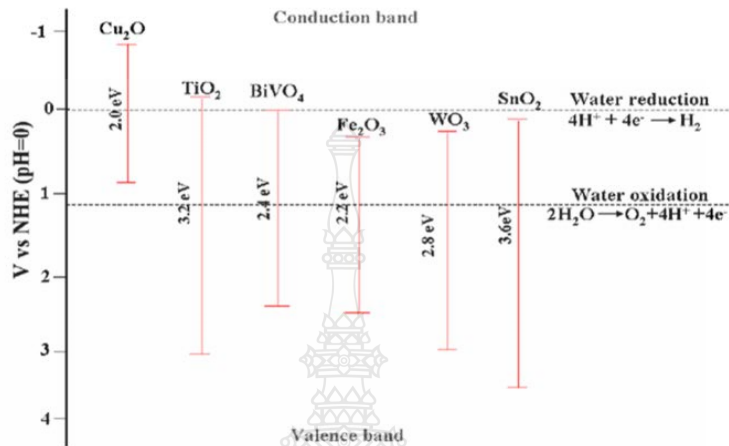
รูปที่ 2.4 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะเรืองด้วยแสง

จากรูปที่ 2.4 ความสามารถที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ (VB) ให้ขึ้นไปยังแถบการนำ (CB) จะต้องใช้ค่าพลังงานค่าหนึ่ง ซึ่งในที่นี้คือพลังงานแสงอาทิตย์ โดยหลักการคือค่าพลังงานแสงจะต้องมากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ โดยสมการที่ (17) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแถบพลังงาน (E_g) ของสารกึ่งตัวนำกับค่าความยาวคลื่น (λ) ของแสงอาทิตย์ ซึ่งเราสามารถใส่สมการดังกล่าวเพื่อมาทำนายความสามารถในการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดในช่วงความยาวคลื่นแสงต่างๆ ได้

$$E_g \text{ (eV)} = 1,240/\lambda \text{ (nm)} \quad (17)$$

จากสมการข้างต้นเราสามารถทำนายได้ว่าสารกึ่งตัวนำใดที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นได้ (400-700 nm) ซึ่งควรมีค่าแถบพลังงานน้อยกว่า 3.1 eV ($E_g < 3.1 \text{ eV}$) นอกจากนี้ระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์กับแถบการนำก็มีความสำคัญในการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วย ดังรูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของน้ำ โดยหลักการ คือสารกึ่งตัวนำควรมีระดับแถบการนำที่สูงกว่าหรือไปด้านลบมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ (0.00 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน) เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน

และระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์ควรต่ำกว่าหรือใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ เกิดเป็นก๊าซออกซิเจน (1.23 V เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน)

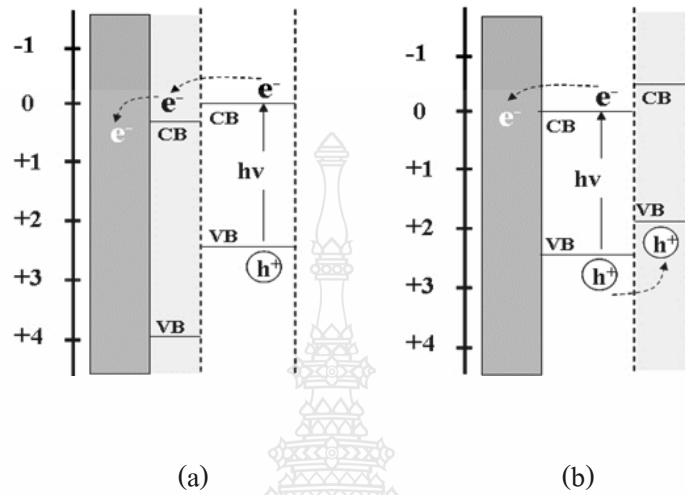


รูปที่ 2.5 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ

2.4.2 การพัฒนาการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงจนสามารถทำให้เกิดการแยกกันของกลุ่มประจุ คือ อิเล็กตรอน (e^-) ไปที่ชั้นการนำและช่องว่าง (h^+) ที่ชั้นวาเลนซ์ ตามลำดับ หากไม่มีการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นไปที่อื่น ประจุทั้งสองจะกลับมารวมกันอีกครั้ง เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า Recombination effect ดังนั้นการพัฒนากระบวนการส่งผ่านประจุที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าถือว่ามีความสำคัญอย่างยิ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาให้มากที่สุด สำหรับสารกึ่งตัวนำสามารถพัฒนากระบวนการส่งผ่านประจุดังกล่าวได้ โดยการเพิ่มสารกึ่งตัวนำที่มีค่าพลังงานที่แถบการนำและแถบวาเลนซ์ที่เหมาะสมควบคู่กับสารกึ่งตัวนำที่มีอยู่เดิม ในกระบวนการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนสามารถกระทำได้โดยการเพิ่มสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงานที่แถบการนำต่ำกว่าสารกึ่งตัวนำเดิม ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (a) เมื่อสารกึ่งตัวนำเดิมได้รับพลังงานแสงมากระตุ้นอิเล็กตรอนขึ้นไปยังแถบการนำแล้ว อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายเทไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำที่ได้เติมเข้าไป ทำให้เกิดการแยกระหว่างอิเล็กตรอนและช่องว่างได้ดียิ่งขึ้น สำหรับการเร่งการส่งผ่านช่องว่าง (h^+) จะสามารถทำได้โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีค่าระดับพลังงานที่แถบวาเลนซ์สูงกว่าแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำเดิม ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (b) เมื่อสารกึ่งตัวนำเดิมเกิดการแยกช่องว่าง (h^+) จากกระบวนการเร่ง

ด้วยแสง ช่องว่างดังกล่าวจะถูกถ่ายโอนไปยังแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำที่เดิมเข้าไป ทำให้เกิดการแยกกันของช่องว่างกับอิเล็กตรอนและลดผลของการเกิด Recombination effect ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 2.6 แสดงการเร่งการส่งผ่านประจุ ของสารกึ่งตัวนำ (a) การเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน (e^-) และ (b) การเร่งการส่งผ่านช่องว่าง (h^+)

2.4.3 การพัฒนาลักษณะผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

การพัฒนาการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ลักษณะของพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ามีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากเป็นบริเวณที่สารเป้าหมายจะมาเกาะติดและเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับขั้วไฟฟ้า ลักษณะผิวหน้าที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าจะเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดของน้ำได้ดีเป็นอย่างดี ในกระบวนการพัฒนาลักษณะผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการตรึงอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดเล็กลงบนผิวของสารกึ่งตัวนำเดิม เช่น การตรึงอนุภาคขนาดเล็กของ WO_3 ลงบน TiO_2 [18,19] ทำให้สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น แต่ทว่าหากตรึงอนุภาคขนาดเล็กลงไปมากเกินไปจนไปปิดบังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า อาจส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานลดลงได้ ดังนั้นจึงควรตรึงอนุภาคขนาดเล็กให้มีปริมาณที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพการทำงานสูงสุด

2.5 สีย้อมอินทรีย์

สารอินทรีย์ในน้ำเสียจำนวนมากไม่น้อยที่ปะปนอยู่ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้สีย้อมผ้า หากน้ำเสียเหล่านี้ไม่ได้รับการบำบัดก่อนถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ อาจส่งผลกระทบต่อความสวยงามของธรรมชาติ ทำให้ขาดสมดุลทางธรรมชาติและทำให้สิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ตามแหล่งน้ำธรรมชาตินั้นๆ ตายได้ หากสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในแหล่งน้ำตายก็จะส่งกลิ่นเหม็นอีกเช่นกัน ยังไม่เพียงแต่ส่งผลกระทบต่อธรรมชาติและสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำเท่านั้น ยังส่งผลกระทบต่อความเป็นอยู่ของประชาชนที่อยู่อาศัยในบริเวณแหล่งน้ำนั้นอีกด้วย ทำให้ไม่สามารถนำน้ำมาใช้เพื่อทำการอุปโภคและบริโภคได้ ดังนั้นน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้สีย้อม โดยเฉพาะสีย้อมประเภทสารอินทรีย์ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องได้รับการบำบัดก่อนถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยการคำนึงถึงค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand; BOD) ค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand; COD) หรือค่าทีโอซี (Total Organic Carbon; TOC) ให้เป็นไปตามมาตรฐานน้ำทิ้ง เพื่อสิ่งแวดล้อมที่น่าอยู่และยั่งยืน

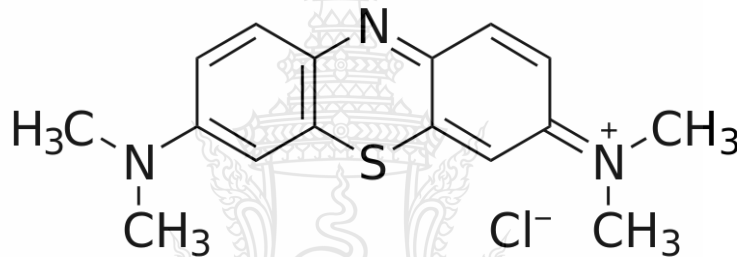
2.5.1 ประเภทของสีย้อม

สีย้อมอินทรีย์มีการจำแนกประเภทอยู่หลายแบบ การจำแนกที่เป็นที่นิยมมากที่สุดคือการจำแนกตามการนำไปใช้งาน ในกลุ่มของโรงงานอุตสาหกรรมได้จำแนกชนิดของสีย้อมเป็น 11 ประเภท ซึ่งแต่ละประเภทจะมีสูตร โครงสร้างทางเคมีและคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไปดังต่อไปนี้

- 1) สีเอซิด (Acid dye) เกิดจากสารประกอบอินทรีย์มีประจุลบ ละลายน้ำได้ดี
- 2) สีอะโซอิก (Azoic dye) ไม่ละลายน้ำ ทนต่อการซัก แต่ไม่ทนต่อการขัดถู
- 3) สีเบสิก (Basic dye) เกือบของเบสอินทรีย์ให้ประจุลบ ละลายน้ำได้ดี ทน
- 4) สีไคเร็กต์ (Direct dye) สารที่มีหมู่กรดซัลโฟนิคมีที่ประจุลบ ละลายน้ำได้ดี
- 5) สีดีสเพอร์ส (Disperse dye) เป็นสีที่มีสมบัติการกระจายได้ดี แต่ไม่ละลายน้ำ
- 6) สีอินเกรน (Ingrain dye) เมื่อละลายกับน้ำจะเกิดเป็นคอลลอยด์
- 7) สีโลหะ (Metallic Dye) เป็นสารประกอบอินทรีย์ ไม่ละลายน้ำ
- 8) สีมอร์ดนต์ (Mordant dye) ละลายน้ำได้ดีต่อเมื่อหลายโมเลกุลจับกับโลหะ
- 9) สีรีแอกทีฟ (Reactive dye) มีประจุลบ สามารถละลายน้ำได้ดี
- 10) สีซัลเฟอร์ (Sulfur dye) สีซัลเฟอร์ที่อยู่ในรูปรีดิวซ์จะสามารถละลายน้ำได้ดี
- 11) สีแวร์ต์ (Vat dye) ไม่ละลายน้ำ จะถูกรีดิวซ์ให้เป็นเกลือ แล้วซึมเข้าเส้นใย

2.5.2 เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB)

ชื่อ IUPAC ของเมทิลีนบลู คือ 3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride สูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $C_{16}H_{18}N_3SCl$ น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 319.85 g/mol ลักษณะทางกายภาพเป็นผลึกสีน้ำเงิน เป็นสีย้อมที่จัดอยู่ในประเภทของสีเบสิกหรือบางครั้งเรียกสีประเภทนี้ว่าสีแคทไอออนิก (Cationic dye) เนื่องจากโครงสร้างของเมทิลีนบลูมีประจุบวกหรือแคทไอออน (Cation) สามารถละลายน้ำได้ แสดงดังรูปที่ 2.7 เมทิลีนบลูเป็นสีที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เพราะเป็นหนึ่งในสามของแม่สีนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามสีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ดังนั้นก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียที่มีสีย้อมอินทรีย์ควรได้รับการบำบัดหรือกำจัดเสียก่อน



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างเมทิลีนบลู [20]

2.6 การบำบัดน้ำเสียจากสารอินทรีย์

เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาหรือมลพิษทางแหล่งน้ำ น้ำเสียที่มีสีย้อมปะปนมานั้นจะต้องได้รับการบำบัดให้ผ่านมาตรฐานน้ำทิ้งก่อนจะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่ในการบำบัดน้ำเสียมากมายหลากหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีนั้นจะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดที่แตกต่างกัน วิธีการบำบัดน้ำเสียมีดังต่อไปนี้

2.6.1 กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (Biological process)

กระบวนการทางชีวภาพเป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่อาศัยสิ่งมีชีวิตที่มีขนาดเล็ก เช่น จุลินทรีย์ แบคทีเรีย เป็นต้น มาเป็นตัวช่วยในการเปลี่ยนสภาพของน้ำเสียให้อยู่ในสภาวะที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหาหรือมลพิษต่อแหล่งน้ำ ก่อนที่จะทำการปล่อยลงสู่ธรรมชาติ แต่ปัญหาของกระบวนการนี้ คือสภาวะแวดล้อมที่จุลินทรีย์หรือสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กนี้จะสามารถดำรงอยู่และทำงาน

ได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งจุลินทรีย์หรือสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กบางชนิด ไม่สามารถทนต่อสภาวะแวดล้อมที่น้ำเสียมีความเป็นพิษสูงได้ จึงเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน

2.6.2 กระบวนการบำบัดทางกายภาพ (Physical process)

เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียเบื้องต้น โดยจะแยกหรือคัดกรองของแข็งที่ไม่สามารถละลายในน้ำได้ เป็นการลดความสกปรกของน้ำ ทำให้ค่าบีโอดี (BOD) ลดลง ซึ่งกระบวนการบำบัดทางกายภาพมีหลากหลายวิธี เช่น การดักหรือแยกเศษขยะที่มากับน้ำเสีย โดยการดักด้วยตะแกรง (Screening) การใช้เครื่องตัดทำลายเศษขยะที่มีขนาดใหญ่มาให้มีขนาดเล็กลง เพื่อความสะดวกต่อการแยกและจัดเก็บ โดยการตัดย่อย (Combination) การกำจัดไขมันหรือน้ำมันออกจากน้ำเสียก่อน โดยการกวาด (Skimming) ถือว่าเป็นการช่วยบำบัดน้ำเสียได้ดีเช่นกัน ซึ่งกระบวนการนี้ยังไม่สามารถที่จะบำบัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้หมด เป็นการทำบำบัดเบื้องต้นเท่านั้น

2.6.3 กระบวนการบำบัดทางเคมี (Chemical process)

เป็นกระบวนการที่มีการใช้สารเคมีไปทำปฏิกิริยาทางเคมี เพื่อช่วยในการบำบัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ซึ่งจะมีวิธีการบำบัดดังต่อไปนี้

2.6.3.1 การทำให้เกิดตะกอน (Precipitation)

โดยจะอาศัยการเติมสารเคมีลงไปทำปฏิกิริยาทำให้เกิดการจับตัวหรือรวมตัวกันเกิดเป็นกลุ่มของตะกอนตกลงมา การบำบัดโดยวิธีนี้จะให้ประสิทธิภาพสูง แต่จะมีค่าใช้จ่ายที่สูงเช่นกัน ส่วนมากสารเคมีที่ใช้ทำให้เกิดการตกตะกอนจะเป็นเกลือของสารประกอบต่างๆ เช่น เกลืออะลูมิเนียมซัลเฟตหรือสารส้ม ($Al_2(SO_4)_3$) เป็นต้น

2.6.3.2 การเกิดออกซิเดชันทางเคมี (Chemical oxidation)

วิธีนี้จะอาศัยหลักการในการให้อิเล็กตรอนของอะตอมของสารอินทรีย์ในน้ำเสียแก่สารเคมีที่เติมลงไป ซึ่งสารเคมีที่ทำการเติมลงไปนั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) สลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียที่มีความเป็นพิษมากให้กลายเป็นสารที่มีความเป็นพิษน้อยลงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งก็ต้องคำนึงถึงความสามารถในการออกซิไดซ์ สารเคมีที่เติมลงไปต้องไม่มีพิษ เพื่อไม่ทำลายระบบต่อสิ่งแวดล้อมเช่นกัน

2.6.3.3 การเกิดรีดักชันทางเคมี (Chemical reduction)

วิธีการนี้จะตรงกันข้ามกับการเกิดออกซิเดชันทางเคมี โดยจะเกิดปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนของสารเคมีในน้ำเสีย สารเคมีที่เติมลงไปจะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) เพื่อเปลี่ยนสารที่มีความเป็นพิษมากให้กลายเป็นสารที่มีความเป็นพิษน้อยลงเช่นกัน

2.6.3.4 การสะเทิน (Neutralization)

เป็นวิธีที่อาศัยหลักการของความเป็นกรด-ด่าง (ค่า pH) ของน้ำเสีย โดยการทำให้ น้ำเสียมีสถานะที่เป็นกลาง (pH=7) ซึ่งน้ำเสียที่มีสถานะเป็นกรด (ค่า pH < 7) อาจทำการปรับสถานะเป็นกลางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่วนน้ำเสียที่มีสถานะเป็นด่าง (ค่า pH > 7) สามารถทำการปรับสถานะให้เป็นกลางด้วยกรดซัลฟิวริก

2.6.4 กระบวนการบำบัดทางกายภาพ-เคมี (Physical-chemical process)

กระบวนการนี้ส่วนใหญ่จะเป็นขั้นตอนสุดท้ายในการบำบัดน้ำเสียก่อนที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ ซึ่งจำเป็นจะต้องมีอุปกรณ์หรือเครื่องมือมาเสริม เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัด ซึ่งจะมีวิธีการดังต่อไปนี้

2.6.4.1 การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon adsorption)

เป็นการอาศัยบริเวณพื้นผิวหน้าของถ่านกัมมันต์ที่มีความเป็นรูพรุนจำนวนมากในการดูดซับสารอินทรีย์ที่เจือปนในน้ำเสีย เข้าไปเก็บสะสมไว้ในรูพรุนดังกล่าว เมื่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกินปริมาณของรูพรุน ต้องนำเอาถ่านกัมมันต์นี้ไปแปรสภาพที่อุณหภูมิสูงๆ ซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่สูงมาก เพื่อให้สามารถนำถ่านกัมมันต์นี้กลับมาใช้งานได้อีกครั้ง

2.6.4.2 การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange)

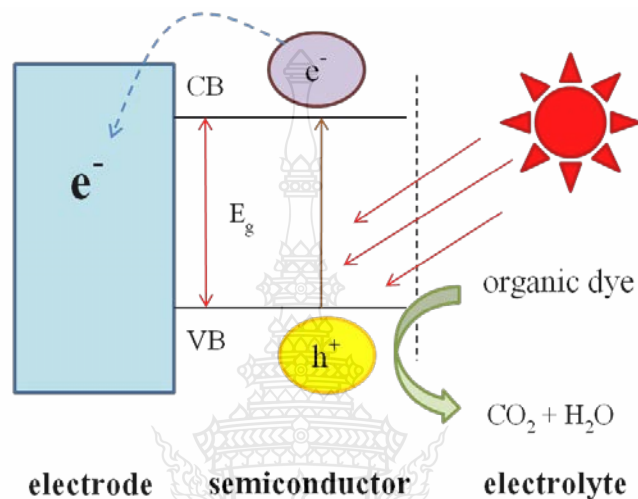
วิธีนี้เป็นวิธีการอาศัยหลักการในการแลกเปลี่ยนประจุบวกและประจุลบระหว่างสารอินทรีย์ในน้ำเสียนับกับตัวกลาง เพื่อเป็นการช่วยในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

อีกหนึ่งวิธีที่ทางผู้วิจัยได้เลือกใช้เพื่อเป็นวิธีการในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม คือเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส (PEC) ซึ่งใช้สารละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) เป็นตัวแทนของสีย้อมอินทรีย์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

2.7 กระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์โดยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

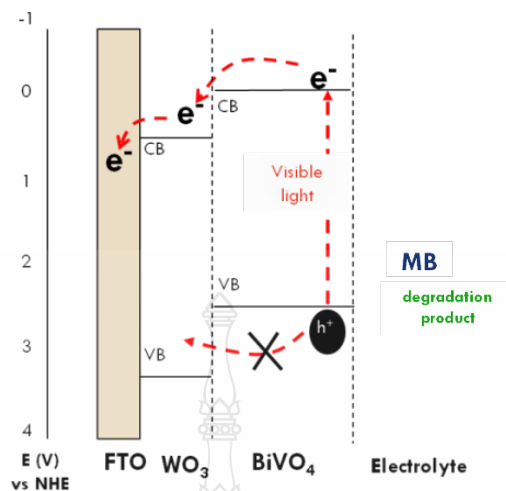
ในการกำจัดสารอินทรีย์โดยเทคนิคนี้จะเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดที่มีการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีความสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ โดยจะทำการให้ศักย์ไฟฟ้าทางบวกแก่ขั้วไฟฟ้าแอโนด เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับการกระตุ้นจากแสงที่มีค่าพลังงานมากกว่าค่าแถบพลังงาน (E_g) อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำ (CB) ทำให้เกิดช่องว่าง (hole; h^+) ที่แถบวาเลนซ์ (VB) ซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดส์สีย้อมอินทรีย์ในน้ำเสียได้

อย่างมีประสิทธิภาพและป้องกันการเกิด Recombination effect ได้อย่างแน่นอน เพราะ อิเล็กตรอนจะถูกเหนี่ยวนำเข้าสู่ไฟฟ้าที่มีการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางบวกอยู่ ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงไหลเข้าสู่ไฟฟ้าแอโนด ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งเทคนิคนี้ถือว่าเป็นวิธีที่ง่ายและประหยัดค่าใช้จ่ายในการกำจัดสีข้อมอินทรีย์ในน้ำเสียที่สำคัญไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.8 แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ

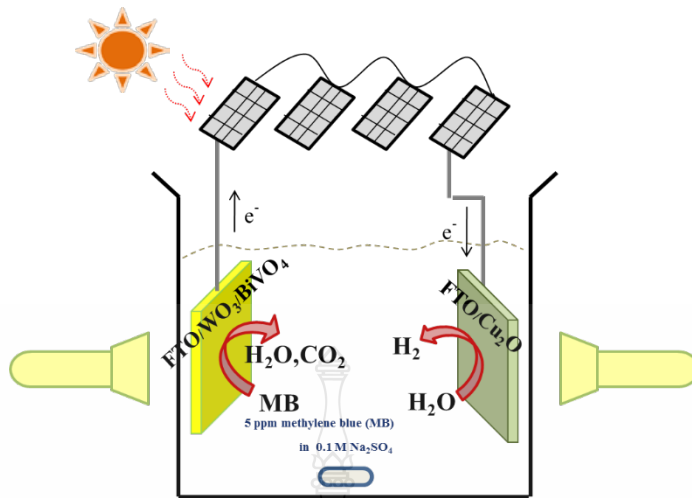
จากการศึกษาของกลุ่มงานวิจัยของ Dr. Chatchai ponchio และคณะ [5] พบว่าสารกึ่งตัวนำที่ได้เลือกใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ภายใต้สภาวะที่มีการเร่งด้วยแสงที่เป็นแสงในช่วงของวิสิเบิล (Visible) และเร่งด้วยค่าศักย์ไฟฟ้า คือ WO_3 และ BiVO_4 โดยทำการตรึงการกึ่งตัวนำชนิดแรก คือ WO_3 ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนและตามด้วยสารกึ่งตัวนำ BiVO_4 เพื่อช่วยเร่งการส่งผ่านของอิเล็กตรอนและทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสลายสารอินทรีย์เพิ่มมากขึ้น ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีของอินทรี

จากรูปที่ 2.9 จากงานวิจัยสามารถสรุปกลไกการส่งผ่านประจุได้ดังนี้ คือค่าแถบการนำของ WO_3 จะมีค่าเป็นบวกมากกว่าแถบการนำของ BiVO_4 ทำให้เห็นแนวโน้มอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าจาก BiVO_4 ไป WO_3 และเข้าสู่ขั้วไฟฟ้า เกิดการไหลของอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น ในทางกลับกันโฮล (h^+) จะชอบไหลจากที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่าไปยังที่เป็นบวกน้อยกว่า เมื่อแถบวาเลนซ์ของ WO_3 มีศักย์เป็นบวกมากกว่าแถบวาเลนซ์ของ BiVO_4 ทำให้โฮล (h^+) ไม่สามารถไหลมายังขั้วไฟฟ้าได้ จึงมีปริมาณของ h^+ ชั้นแถบวาเลนซ์ของ BiVO_4 จำนวนมาก ทำให้เกิดประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้อย่างเต็มที่

เมื่อเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสามารถทำได้ทั้งการผลิตไฮโดรเจนจากขั้วไฟฟ้าแคโทดและยังสามารถสลายสีของอินทรีได้จากขั้วไฟฟ้าแอโนด ทางผู้วิจัยจึงนำเอาขั้วไฟฟ้าทั้งสองมาทำงานร่วมกันในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการสลายสีของอินทรีภายใต้แสง visible light) เพื่อเป็นการประหยัดพลังงานทำให้สามารถใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์มาทำงานให้เกิดประสิทธิภาพได้และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ เพื่อเป็นการประหยัดการใช้พลังงานได้อีกด้วย ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงการผลิตไฮโดรเจนจากการกำจัดสีย้อมอินทรีย์โดยการประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันงานวิจัยทางด้านเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสได้เข้ามามีบทบาทมากขึ้น ซึ่งเป็นการพัฒนาทางด้านพลังงานและทางด้านสิ่งแวดล้อมและยังสามารถทำงานร่วมกันได้อีกด้วย เพื่อให้เกิดการรักษาสิ่งแวดล้อมไปพร้อมๆกับการกำเนิดพลังงานทางเลือกทดแทนได้ จากการศึกษาพบว่ามีการศึกษาของโลหะออกไซด์หลายชนิดที่นิยมนำมาใช้ในการศึกษาและพัฒนาการเกิดปฏิกิริยาแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ในปี ค.ศ. 1972 ศาตราจารย์ ฟุจิซึมาและ สอนด้าได้ริเริ่มศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของ TiO_2 [21] แต่อย่างไรก็ตามสารกึ่งตัวนำ TiO_2 สามารถตอบสนองได้เฉพาะรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ซึ่งมีปริมาณน้อยในธรรมชาติ จึงทำให้ได้ประสิทธิภาพไม่มากนักเมื่อนำไปใช้งานจริงกับแสงอาทิตย์ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสงของ TiO_2 ด้วยการเติมธาตุบางตัว เช่น N, C, S ลงไปที่สามารถช่วยในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ กลุ่มงานของมูรากามิได้ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของการเติม S ลงบนฟิล์มของ TiO_2 [22] ซึ่งให้ผลการทดลองที่แตกต่างกันระหว่าง TiO_2 เฟสอนาเทสและรูไทน์ กลุ่มงานของ ทาคาบายาชิได้พัฒนาฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำผสมของ Si/TiO_2 สำหรับแยกน้ำ [23] กลุ่มงานของ ยามาตะและคณะได้ตรึง CdS ลงบนผิวขั้วไฟฟ้าของฟิล์มระดับนาโนเมตรของไททาเนียสำหรับแยกน้ำภายใต้แสงวิสิเบิล [24] แต่ CdS จะถูกกัดกร่อนได้ง่ายในสารละลายน้ำ นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการพัฒนาสมบัติการแยกน้ำของ TiO_2 ด้วยคาร์บอนโดยกลุ่มงานวิจัยของชู [25] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนทำให้เกิดระดับพลังงานใหม่เหมาะสำหรับการแยกน้ำ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นศึกษาสมบัติพิเศษของอนุภาคระดับนาโนเมตรในการดูดกลืนแสงด้วยการสัณฟุ้งที่เรียกว่า

Surface plasmon resonance เมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับสารกึ่งตัวนำจะทำให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลดีขึ้น หลายกลุ่มงานวิจัยได้ใช้หลักการดังกล่าวนี้ในการพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสง โดยเฉพาะโลหะอนุภาคนาโนทองที่ได้ถูกนำมาใช้พัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำกัน อย่างแพร่หลาย [26] ศาสตราจารย์ทิมมะได้รายงานว่าคุณสมบัติการดูดกลืนแสงวิสิเบิลจากกระบวนการ Surface plasmon resonance แล้วถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับ TiO_2 ได้เป็นอย่างดี [27] อย่างไรก็ตามสมบัติ ขนาด รูปร่าง และความเป็นแม่เหล็ก ของอนุภาคระดับนาโนเมตรก็ยังคงต้องพิจารณา เพราะเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อคุณสมบัติการดูดกลืนแสง [28] ดังนั้นการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการควบคุมสมบัติการดูดกลืนแสง

ถึงแม้จะมีเทคนิคการพัฒนาสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานกว้างซึ่งสามารถดูดกลืนได้เฉพาะแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต แต่การใช้สารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานแคบที่สามารถดูดกลืนได้ในช่วงวิสิเบิลก็ยังเป็นทางเลือกที่ดีกว่าในแง่ของความเสถียร และการนำไปใช้งานจริง มีรายงานเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานแคบเพื่อใช้ในการแยกน้ำกันหลากหลาย เช่น กลุ่มงานของยากิได้รายงานที่ WO_3 ซึ่งมีแถบพลังงานเท่ากับ 2.8 eV สามารถแสดงสมบัติที่ดีในการแยกน้ำด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสในช่วงแสงวิสิเบิล [29] ในการพัฒนาสมบัติการดูดกลืนแสงการพิจารณาสารกึ่งตัวนำที่มีแถบการนำยิ่งแคบยิ่งทำให้ประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงวิสิเบิลได้ดียิ่งขึ้น BiVO_4 ที่มีแถบพลังงานเท่ากับ 2.4 eV จึงเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีรายงานการนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย [30] โดยสารดังกล่าวมีระดับของแถบวาเลนซ์ที่เป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ ศาสตราจารย์คูดได้ศึกษาสมบัติของ BiVO_4 ว่าโครงสร้างผลึกโมโนคลินิกมีสมบัติโฟโตคะตะไลซิสมากที่สุด [31] ดังนั้น BiVO_4 จึงได้รับความสนใจกันอย่างแพร่หลายในการพัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับออกซิไดซ์น้ำเป็นก๊าซออกซิเจน นอกจากนี้ Cu_2O เป็นสารกึ่งตัวนำอีกหนึ่งตัวที่ได้รับความสนใจนำมาประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับรีดิวซ์น้ำเป็นก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากมีแถบพลังงานแคบ (ประมาณ 2.0 - 2.2 eV) เหมาะกับการดูดกลืนคลื่นแสงช่วงวิสิเบิล [12] และระดับพลังงานของแถบการนำสูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของน้ำ [32] อย่างไรก็ตามสารกึ่งตัวนำ BiVO_4 และ Cu_2O อย่างเดียว ยังมีประสิทธิภาพไม่มากนักเนื่องจากกระบวนการแยกประจุระหว่างอิเล็กตรอนกับช่องว่างยังไม่ดีพอ ดังนั้นการพัฒนากระบวนการถ่ายโอนประจุของสารกึ่งตัวนำจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพในการแยกน้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

ส่วนการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ในเบื้องต้นจะมีการใช้สารกึ่งตัวนำจำพวก TiO_2 กันอย่างแพร่หลาย [33] เนื่องจากมีสมบัติที่ดี

ในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และยังมี ความคงทนต่อสิ่งแวดลอม แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์จะมีปริมาณแสงอัลตราไวโอเล็ต น้อยมาก เมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ดังนั้นประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ ด้วยสารกึ่งตัวนำเฉพาะ TiO_2 จึงมีจำกัด ดังนั้นจึงต้องมีการเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตา มองเห็นให้กับสารกึ่งตัวนำดังกล่าว โดยการเติมสารอื่นที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น หรือการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีช่วงแถบพลังงานแคบๆ เช่น WO_3 [34] BiVO_4 [35] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียวจะยังมีข้อด้อยในเรื่องการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้า เนื่องจากเกิดปัญหาการรวมกันของอิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่างโฮล (h^+) ที่เรียกว่า Recombination effect นั่นเอง ฉะนั้นการใช้สารกึ่งตัวนำผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ ขั้วไฟฟ้า ซึ่งได้มีตัวอย่างการนำสารกึ่งตัวนำผสมเพื่อใช้ในการแยกน้ำโดยการนำเอา WO_3 และ BiVO_4 มาผสมกัน ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำ แค่ตัวเดียว [36] นอกจากนี้ยังได้มีการเพิ่มพื้นที่ผิวสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดของ สารที่ขั้วไฟฟ้าด้วยการตรึงอนุภาคขนาดนาโนเมตรของโลหะ เช่น ทองคำ [5,37] เป็นต้น จากหลักการ ดังกล่าวได้มีการศึกษาประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำผสมนี้กับการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นสีข้อม ซึ่งประสบ ผลสำเร็จในการทำลายสีข้อมประเภทเมทิลีนบลูได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังได้เพิ่มประสิทธิภาพการ ไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด โดยการตรึง Cu_2O ที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อทำให้อิเล็กตรอนเกิดการรีดิวซ์สารที่อยู่ในสารละลายได้ดีมากขึ้น อย่างไรก็ตามขั้วไฟฟ้างกล่าว ยังต้องมีการพัฒนาทั้งด้านการส่งผ่านอิเล็กตรอนและความเสถียรของขั้วไฟฟ้า เพื่อให้มีประสิทธิภาพ สูงสุดในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ สำหรับขั้วไฟฟ้าแคโทดซึ่งเป็นที่เกิดปฏิกิริยรีดักชันของน้ำและ สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้นั้น ยังมีรายงานการวิจัยที่ใช้ร่วมด้วกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนด สำหรับการกำจัดสารอินทรีย์ไม่มากนัก ตัวอย่างเช่น จากงานวิจัยของ Park และคณะ [38] ได้ศึกษาการ กำจัดสารประกอบฟีนอลด้วย $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดและใช้ Stainless steel เป็นขั้วไฟฟ้า แคโทด กลุ่มงานของ Gong ศึกษาการกำจัดสีข้อม Rhodamine B (*RhB*) โดยใช้ W-TiO_2 เป็นขั้วไฟฟ้า แอโนด และ Pt เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด [39] กลุ่มงานของ Antoiadou และคณะ [40] ได้ศึกษาการผลิต ก๊าซไฮโดรเจนและผลิตกระแสไฟฟ้า จากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรเคมีคอลในการย่อยสลาย เอทานอล โดยใช้อ่อนุภาคระดับนาโนเมตรของ TiO_2 ซึ่งจากระบบดังกล่าวจะทำงานได้ดีต้องมีทั้งการ ให้ความแสงและศักย์เข้าไป นอกจากนี้เขายังได้ศึกษาการตรึง CaS บนผิวไททานเนียมเพื่อใช้ในการกำจัด สารอินทรีย์และผลิตกระแสไฟฟ้ากับก๊าซไฮโดรเจน [34] อย่างไรก็ตามระบบดังกล่าวต้องใช้แสง เฉพาะแสง UV อย่างเดียวจึงทำให้ได้ประสิทธิภาพไม่มากนักเมื่อมาใช้กับแสงธรรมชาติ

งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่ตอบสนองกับแสงตามมองเห็น (visible light) ซึ่งมีปริมาณมากที่สุดแสงอาทิตย์ โดยเฉพาะขั้วไฟฟ้าแอโนดซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานซึ่งเป็นที่เกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของสีย้อมอินทรีย์ โดยศึกษาทั้งเทคนิคการตรึงและสมบัติของขั้วไฟฟ้าให้มีความสามารถในการเกาะติดของสารอินทรีย์และการออกซิไดซ์สีย้อมอินทรีย์ สมมติฐานของงานคือการใส่สารกึ่งตัวนำผสมที่มีระดับพลังงานของแถบการนำและแถบวาเลนซ์ที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการผลิตร่องว่าง (hole; h^+) จำนวนมาก ๆ ก็จะมีประสิทธิภาพสูงสุดในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ นอกจากนี้การเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะหรือทำให้อนุภาคสารกึ่งตัวนำมีขนาดเล็กกลงจะทำให้สารอินทรีย์มาเกาะได้มากขึ้นเช่นกัน ส่วนอีกด้านหนึ่งคือขั้วไฟฟ้าแคโทด ทำหน้าที่ช่วยให้อิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าไหลครบวงจร มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าแคโทดด้วยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยจะพัฒนาสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงานที่เหมาะสมในการรีดิวซ์น้ำ ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดมายังขั้วไฟฟ้าแคโทด นอกจากนี้ในส่วนของสารละลายจะศึกษาสารที่มีสมบัติช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดและปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนอีกทางหนึ่งส่วนสุดท้ายของงานวิจัย คือการออกแบบระบบของเซลล์โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการกำจัดสารอินทรีย์และการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นจากสมมติฐานที่ตั้งไว้ ผู้วิจัยมั่นใจเป็นอย่างยิ่งว่าจะสามารถสร้างระบบที่มีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสได้เป็นอย่างดี

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 แสดงสารเคมี

| สารเคมี | เกรด | ยี่ห้อ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| 1. คอปเปอร์(II) ไนเตรท (Copper(II) nitrate; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) | Analytical reagent | Univar |
| 2. โพแทสเซียมไนเตรต (Potassium nitrate; KNO_3) | Analytical reagent | Univar |
| 3. กรดทังสติก (Tungstic acid; H_2WO_4) | Analytical reagent | Sigma-aldrich |
| 4. บิสมัท(III) ไนเตรท (Bismuth(III) nitrate; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) | Analytical reagent | Univar |
| 5. วานาเดียม(IV) ออกไซด์ อะซิetylอะซิโตน (Vanadium(IV) oxide acetylacetonate; $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$) | Analytical reagent | Merck |
| 6. กรดอะซิติก (Acetic acid; CH_3COOH) | Analytical reagent | RCI Labscan |
| 7. อะซิetyl อะซิโตน (Acetyl acetone; $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) | Analytical reagent | Panreac |

| สารเคมี | เกรด | ยี่ห้อ |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| 8. แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide; NH_4OH) | Analytical reagent | Panreac |
| 9. โซเดียม ไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) | Analytical reagent | Univar |
| 10. โซเดียม ซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4) | Analytical reagent | Univar |
| 11. เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) | Analytical reagent | Sigma-Aldrich |
| 12. เอทานอล (Ethanol; $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$) | Analytical reagent | ACI Labscan |
| 13. คอปเปอร์(II) ซัลเฟต (Copper(II) sulfate; $\text{Cu}(\text{SO}_4)$) | Analytical reagent | Univar |
| 14. กรดทาร์ทาริก (Tartaric acid; $(\text{CHOHCOOH})_2$) | Analytical reagent | Univar |

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์

| เครื่องมือและอุปกรณ์ | รุ่น | ยี่ห้อ |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------|
| 1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide; FTO) | 735191-1EA | SIGMA-ALDRICH |
| 2. สายไฟ (Copper wire) | - | - |
| 3. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin) | DURO 20 | Pettex |
| 4. เครื่องสปิน โคทติง (Spin coating) | - | - |
| 5. ตู้อบ (Oven) | - | Wisd |
| 6. เตาเผา (Furnace) | Models 30-750 | Memmert |
| 7. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) | UV-2401PC | SHIMADZU |
| 8. เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat) | Polarization unit PS 07 | - |
| 9. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl (Reference electrode) | - | - |

| เครื่องมือและอุปกรณ์ | รุ่น | ยี่ห้อ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------|
| 10. ขั้วไฟฟ้าช่วย Pt (Counter electrode) | - | - |
| 11. หลอด LED (LED lamp) | 25W Light Capsule | Panasonic |
| 12. หลอดทังสเตน (Tungsten lamp) | 60W Standard bulb | Philips |
| 13. เซลล์สุริยะ (Solar cell) | - | - |
| 14. เครื่องวัดค่า pH (pH meter) | FG2-I | Mettler Toledo |
| 15. ตู้สำหรับการทดลอง (Experimental box) | - | - |
| 16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) | JSM6510 | JEOL |
| 17. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) | SU8230 | HITACHI |
| 18. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction Analyzer; XRD) | X Pert Pro MPD | PANalytical |

| เครื่องมือและอุปกรณ์ | รุ่น | ยี่ห้อ |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------|
| 19. เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) | JPS-9010TR | JEOL |
| 20. เครื่องวัดอิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy; EIS) | VersaSTAT3 | AMETEK |



3.2 การทดลอง

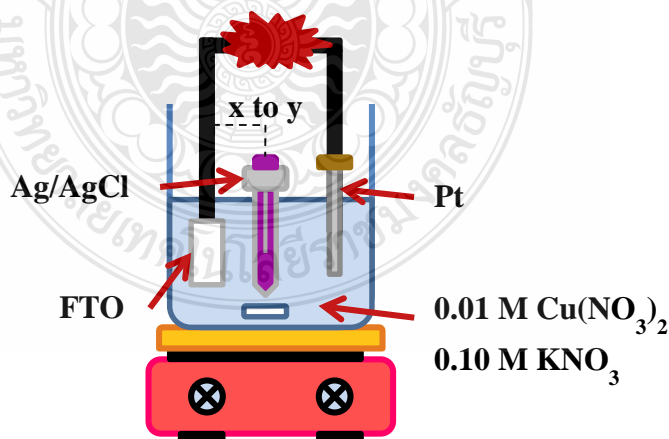
3.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu_2O เพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (FTO/ Cu_2O)

การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อม ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่เลือกมาใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนนี้คือ Cu_2O โดยทำการตรึงลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.1.1 ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มีขนาดความกว้าง 2 cm และยาว 3 cm โดยนำไป Sonicate ในสารละลาย 10 %v/v Ethanol เป็นเวลา 15 min จากนั้นนำมาเช็ดทำความสะอาดให้แห้ง

3.2.1.2 นำเอากระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ทำความสะอาดแล้ว ไปต่อขั้วไฟฟ้ากับสายไฟและปิดทับรอยต่อด้วย Epoxy resin ขนาดกว้าง 2 cm ยาว 1 cm จากนั้นรอกจนกว่า Epoxy resin แข็งสนิท จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO

3.2.1.3 ตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ต่อขั้วไฟฟ้าแล้ว โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ด้วยเครื่อง Potentiostat ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) นำขั้วไฟฟ้าทั้งสามจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ผสมกับ 0.1 M KNO_3 โดยปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 50 mL ด้วยน้ำกลั่น ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเครื่อง Potentiostat

จากนั้นทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้าแคโทดเพื่อให้มีสมบัติที่ดีด้านโพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ โดยทำการศึกษาหาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นปัจจัยในการเตรียมชั้นไฟฟ้า ดังต่อไปนี้

(1) ศึกษาผลของช่วงศักย์ไฟฟ้า (Effect of applied potential range) ในการศึกษาช่วงศักย์ไฟฟ้านี้ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวกและศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบ ที่ทำให้สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนชั้นไฟฟ้า FTO ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ซึ่งในการทดลองได้ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบก่อน ทำการศึกษาที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.4 V , -0.5 V และ -0.6 V กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าด้านบวกไว้ที่ 0.5 V เมื่อได้สภาวะค่าศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าด้านบวกต่อ โดยศึกษาที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.3 V , 0.5 V และ 0.7 V กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่ได้จากการทดลองข้างต้น เมื่อได้ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ดีที่สุดแล้ว นำเอาช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้นั้น ไปใช้ในการศึกษาต่อในพารามิเตอร์ต่อไป

(2) ศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (Effect of pH of electrolyte solution) ในการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ทำการศึกษาทั้งในสภาวะกรด กลางและเบส โดยทำการศึกษาที่ค่า pH 3-9 เพื่อศึกษาว่าสภาวะใดของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่มีผลทำให้สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO เหมาะสมที่สุดและมีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงสุด เพื่อนำไปใช้งานและศึกษาต่อในพารามิเตอร์ต่อไป

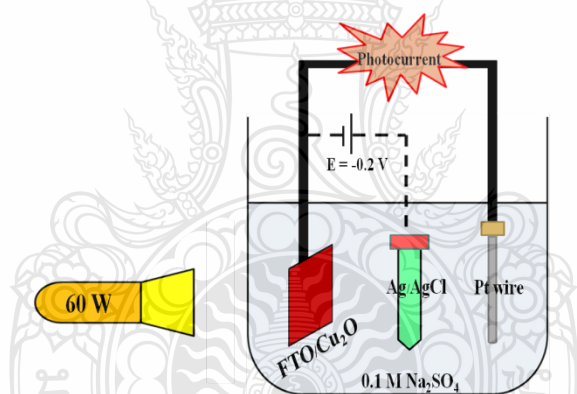
(3) ศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ (Effect of electrolyte temperature) ในการศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 15°C , 25°C , 35°C , 45°C , 55°C และ 65°C เพื่อให้ได้ค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมชั้นไฟฟ้าแคโทดสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

(4) ศึกษาผลของค่า Scan rate (Effect of scan rate) ในการศึกษาค่า Scan rate ของเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยทำการศึกษาค่า Scan rate ที่ 25 mV/s , 50 mV/s , 100 mV/s และ 200 mV/s เพื่อให้ได้ค่า Scan rate ที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมชั้นไฟฟ้าแคโทดสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

(5) ศึกษาผลของจำนวนรอบของการสแกนศักย์ไฟฟ้า (Effect of number of cycle scan) ในการศึกษาจำนวนรอบสำหรับการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) โดยทำการศึกษาจำนวนรอบที่ 10 รอบ, 20 รอบและ 30 รอบ เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมชั้นไฟฟ้าแคโทดสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ซึ่งแต่ละพารามิเตอร์ที่ได้ทำการศึกษาจะนำไปตรวจวัดการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งติดตามจากค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าภายใต้กระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสด้วยเครื่อง Potentiostat และศึกษาค่า Band gap energy ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ของแต่ละพารามิเตอร์ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ดังรายละเอียดต่อไปนี้

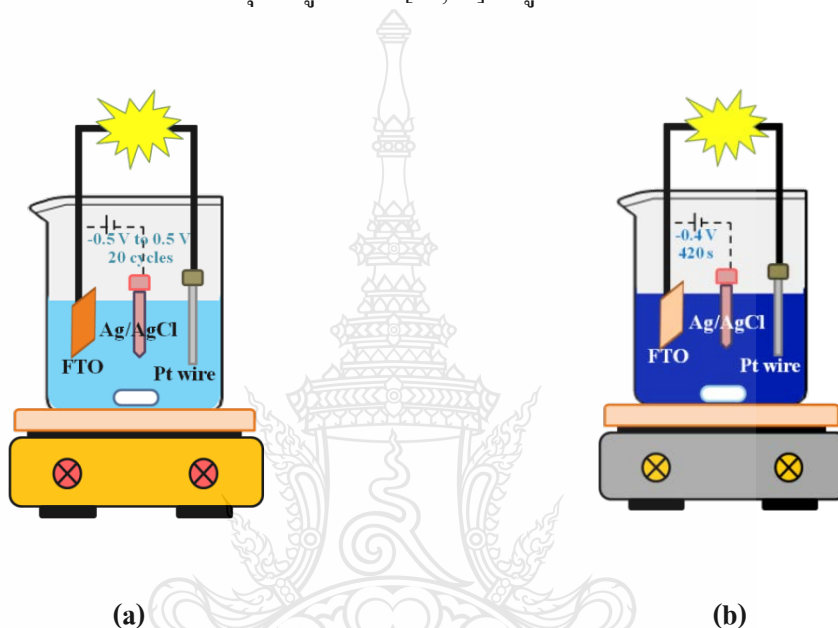
3.2.1.4 นำขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เตรียมได้ (FTO/Cu₂O) มาตรวจวัดการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสด้วยเครื่อง Potentiostat ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.2 V vs. Ag/AgCl ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M Na₂SO₄ ปริมาตร 50 mL ทำการให้แสงแก่ระบบโดยใช้หลอดทังสเตน 60 W จำนวน 1 หลอด เป็นเวลา 10 s สลับกับไม่ให้แสงแก่ระบบอีก 10 s จนครบ 90 s เพื่อศึกษาความแตกต่าง ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงการตรวจวัดการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากค่ากระแสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

3.2.1.5 นำขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เตรียมได้ (FTO/Cu₂O) มาตรวจวัดการดูดกลืนแสงเพื่อคำนวณหาค่าแถบพลังงาน (Band gap energy) ของขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ช่วงความยาวคลื่น 200-1000 nm

3.2.1.6 นำขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) มาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry deposition หรือ Fix potential deposition (FPD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ที่มีวิธีการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -0.4 V vs. Ag/AgCl เป็นระยะเวลา 420 s ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย 0.1 M Cu(SO)₄ และ 0.1 M tartaric acid ปรับค่า pH เท่ากับ pH 9 ด้วยสารละลาย 3 M NaOH ที่อุณหภูมิ 80°C [37,38] ดังรูปที่ 3.3

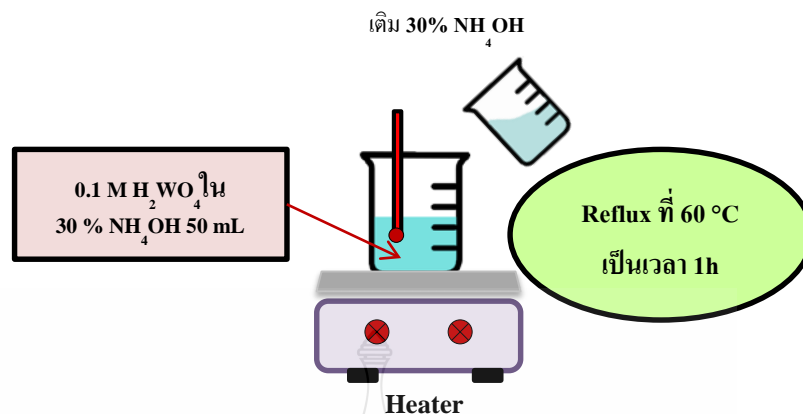


รูปที่ 3.3 แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค (a) เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) และ (b) เทคนิค Amperometry deposition (FPD)

3.2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ (FTO/WO₃/BiVO₄)

การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสีย้อมอินทรีย์โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่เลือกใช้ คือ WO₃ และ BiVO₄ โดยทำการตรึงลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยวิธี Spin coating [5] โดยทำการตรึง WO₃ ไว้ชั้นในจำนวน 1 ชั้น และตรึง BiVO₄ ไว้ชั้นนอกจำนวน 5 ชั้น ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.2.1 เตรียมสารละลาย 0.1 M WO₃ จาก H₂WO₄ 1.2492 g ละลายใน 30% v/v NH₄OH ปริมาตร 50 mL จากนั้นนำสารละลายไป Reflux โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 h (เติมสารละลาย 30% v/v NH₄OH ให้มีปริมาตรคงที่ที่ 50 mL) ดังรูปที่ 3.4

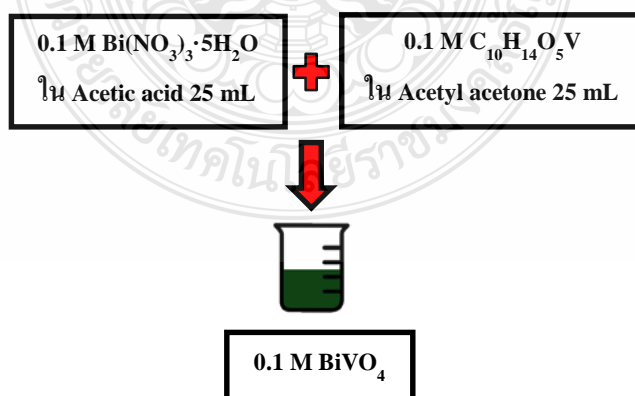


รูปที่ 3.4 แสดงการเตรียมสารละลาย 0.1 M WO₃

3.2.2.2 เตรียมสารละลาย 0.1 M BiVO₄ จาก 0.1 M Bi(NO₃)₃·5H₂O 2.4254 g ละลายใน Acetic acid ปริมาตร 25 mL คนสารละลายประมาณ 30 min เพื่อให้สารละลายเข้ากัน จะได้สารละลายใส

3.2.2.3 เตรียมสารละลาย 0.1 M C₁₀H₁₄O₅V จาก C₁₀H₁₄O₅V 1.3244 g ละลายใน Acetyl acetone ปริมาตร 25 mL คนสารละลายประมาณ 30 min เพื่อให้สารละลายเข้ากัน จะได้สารละลายสีเขียวเข้ม

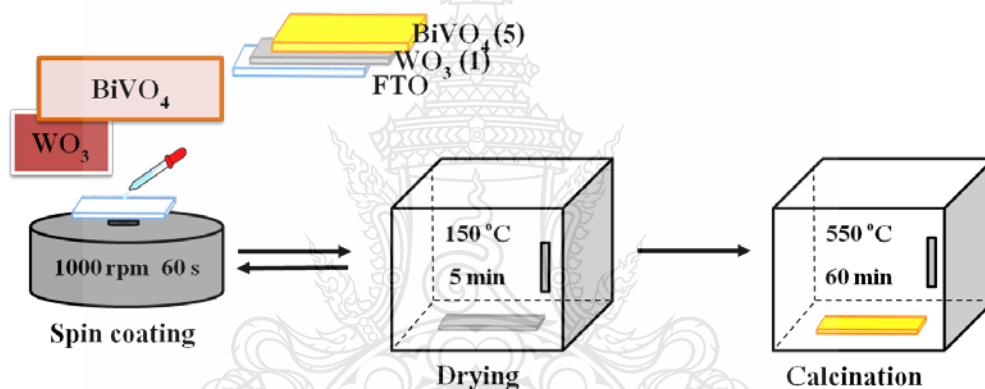
3.2.2.4 นำสารละลายจากข้อ 3.2.2.2 ผสมกับสารละลายจากข้อ 3.2.2.3 คนสารละลายให้เข้ากัน ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงการเตรียมสารละลาย 0.1 M BiVO₄

3.2.2.5 นำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วไปติดลงบนเครื่อง Spin coating จากนั้นหยดสารละลาย 0.1 M WO_3 (จากข้อ 3.2.2.1) ให้ทั่วผิวหน้ากระจกนำไฟฟ้า FTO จากนั้นทำการ Spin ด้วยความเร็ว 1,000 rpm เป็นเวลา 1 min แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 min ดังรูปที่ 3.3 จากนั้นทิ้งไว้ให้ขี้ไฟฟ้าเย็นลง

3.2.2.6 นำขี้ไฟฟ้าที่เย็นลงแล้ว (จากข้อ 3.2.2.5) กลับมาติดลงบนเครื่อง Spin coating จากนั้นหยดสารละลาย 0.1 M BiVO_4 (จากข้อ 3.2.2.4) ให้ทั่วผิวหน้ากระจกนำไฟฟ้า FTO เป็นชั้นที่ 2 ต่อจากชั้นของ WO_3 จากนั้นทำการ Spin ด้วยความเร็ว 1000 rpm เป็นเวลา 1 min แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 min จากนั้นทิ้งไว้ให้ขี้ไฟฟ้าเย็นลงทำซ้ำอีก 4 ครั้ง จนครบ 5 ชั้น (ไม่รวมชั้นของ WO_3) แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 60 min ดังรูปที่ 3.6 [5]



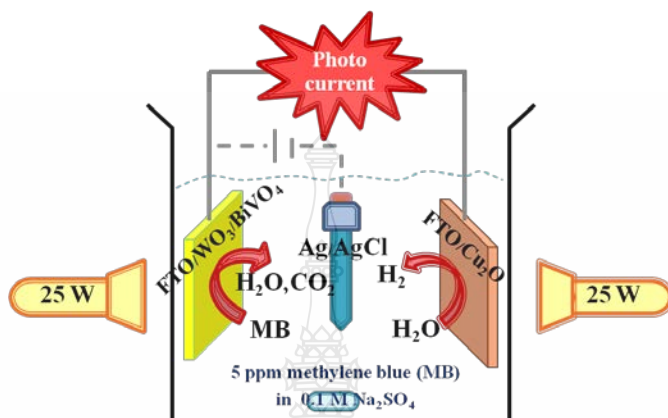
รูปที่ 3.6 แสดงวิธีการเตรียมขี้ไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 ด้วยเทคนิค Spin coating

3.2.2.7 ต่อขี้ไฟฟ้าที่เย็นลงจากการเผาแล้ว โดยต่อกับสายไฟและปิดทับด้วย Epoxy resin หรือให้ Epoxy resin แห้ง ก็สามารถนำขี้ไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 ไปใช้งานได้

3.2.3 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขี้ไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

เมื่อได้สถานะที่ดีที่สุดในการเตรียมขี้ไฟฟ้าแคโทดสำหรับผลิตไฮโดรเจนแล้ว จากนั้นนำมาทำงานร่วมกับขี้ไฟฟ้าแอโนดสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีข้อมอินทรีย์ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลาย Methylene blue (MB) เป็นตัวแทนของสีข้อมอินทรีย์ ซึ่งในการทดลองได้ทำการทดลองในตู้ที่มีด (Experimental box) โดยขี้ไฟฟ้าแอโนดและขี้ไฟฟ้า

แคโทดถูกจุ่มอยู่ในสารละลาย MB ความเข้มข้น 5 ppm ในสารละลาย 0.1 M Na_2SO_4 และใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ทำการ คณิตลอดเวลา ใช้หลอดทั้งสแตนความเข้มแสง 25 W เป็นแหล่งกำเนิดแสง (ตัวแทนแสงวิสิเบิล) ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์และการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

จากนั้นทำการหาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจนดังต่อไปนี้

3.2.3.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อม

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อมจากการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด คือ ขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ และขั้วไฟฟ้าแคโทด คือ ขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}$ โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย MB ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm ตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงทุกๆ 30 min จนครบ 150 min และคำนวณเปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมอินทรีย์

ทำการศึกษหาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นปัจจัยในกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ (สารละลาย MB) ดังต่อไปนี้

(1) ศึกษาผลของค่าศักย์ไฟฟ้า (Effect of applied potential) ในการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้า ได้ทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V, 0.8 V และ 1.0 V vs. Ag/AgCl เพื่อให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สามารถกำจัดสีย้อมอินทรีย์และการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิลที่มีประสิทธิภาพและประหยัดพลังงานมากที่สุด

(2) ศึกษาผลของขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า(Effect of surface area of electrode) ในการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำการศึกษาที่ 4 cm^2 และ 8 cm^2 เพื่อให้ทราบว่าขนาดของพื้นที่ผิวมีผลต่อการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิลหรือไม่ อย่างไร

(3) ศึกษาผลของความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ (Effect of intensity for light source) ในการศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบทำการทดลองในระยะห่างจากแหล่งกำเนิดแสงที่เท่ากัน โดยศึกษาความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบที่ 25 W, 50 W และ 75 W เพื่อให้ทราบว่าผลของความเข้มแสงมีผลต่อการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิลหรือไม่ อย่างไร

(4) ศึกษาผลของค่า pH ของสารละลาย MB (Effect of pH of electrolyte solution) ในการศึกษาหาค่า pH ของสารละลาย MB ได้ศึกษาค่า pH ของสารละลายที่ค่า pH 5, pH 7, pH 9 และค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย เพื่อให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมกับการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิล

3.2.3.2 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ได้ทำการศึกษากลไกทั้งหมด 5 กลไก ได้แก่ Photoelectrocatalysis (PEC), Photocatalysis (PC), Electrocatalysis (EC), Light และ Dark ซึ่งกลไกของ PEC นั้นมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า กลไก PC ทำการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพียงอย่างเดียว แต่ต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสองลงในระบบ ส่วนกลไก EC ทำการเร่งปฏิกิริยาด้วยศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว สภาวะ Light มีการให้แสงแก่ระบบเพียงอย่างเดียว โดยไม่มีการใช้ขั้วไฟฟ้า และสุดท้ายสภาวะ Dark ไม่มีการใช้ขั้วไฟฟ้าและไม่มีการปฏิกิริยาทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบ จากนั้นทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานในการกำจัดสีข้อมอินทรีย์

3.2.3.3 การศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับกระบวนการกำจัดสีข้อมและการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

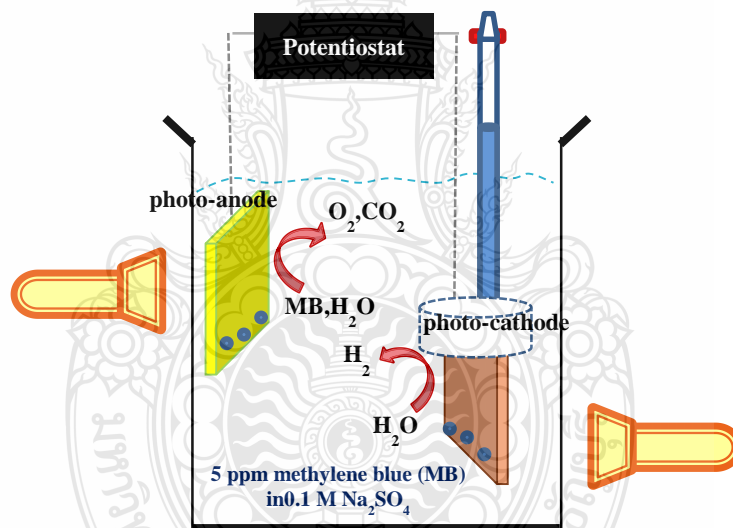
ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าเป็นการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าทางด้านแคโทดที่มีความสามารถในการช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนและรีดิวซ์น้ำให้เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และขั้วไฟฟ้า Pt เพื่อยืนยันประสิทธิภาพของการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 และขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O สำหรับการกำจัดสีข้อมอินทรีย์และผลิตก๊าซไฮโดรเจน

3.2.3.4 การศึกษาค่าCOD (Chemical oxygen demand)

ทำการศึกษาค่า COD เพื่อยืนยันประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำทั้งสองขั้วไฟฟ้าในการกำจัดสี้อมอินทรีย์

3.2.3.5 การศึกษาปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดจากกระบวนการกำจัดสี้อมอินทรีย์

การวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนั้นใช้หลักการแทนที่ของน้ำ โดยในการทดลองได้นำบิวเรตมาใช้ในการติดตามปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 3.8 ก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดจะเข้าไปแทนที่น้ำในบิวเรต ทำให้สามารถวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นได้ และปรับขั้วไฟฟ้าแอโนดให้อยู่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อป้องกันไม่ให้ฟองก๊าซที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดมารบกวนปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งขั้วไฟฟ้าแอโนดคือขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้าแคโทด คือขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ภายใต้สภาวะแสงวิสิเบิลที่ความเข้มแสง 75 W

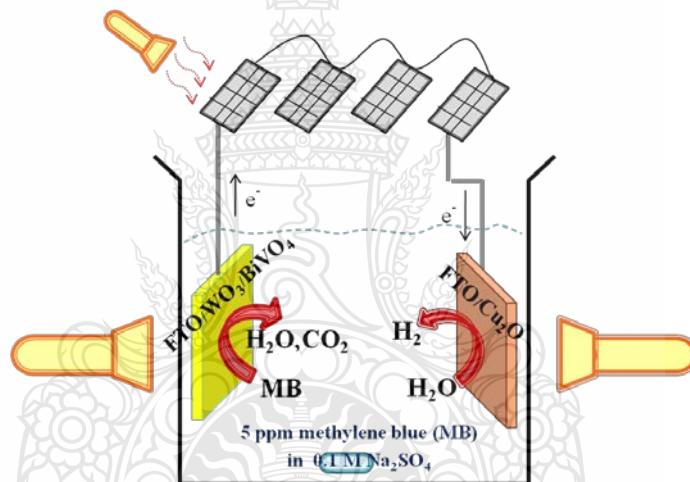


รูปที่ 3.8 แสดงการตรวจวัดก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยใช้หลักการแทนที่น้ำในบิวเรต

3.2.3.6 การศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสี้อมอินทรีย์โดยการใช้เซลล์สุริยะ (Solar cell)

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสี้อมอินทรีย์และสภาวะการกำจัดสี้อมอินทรีย์ จากการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat จากนั้นนำเอาสภาวะดังกล่าวมาประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดค่าศักย์ไฟฟ้าแทนเครื่อง

Potentiostat โดยทำการต่อขั้วบวกของเซลล์สุริยะเข้ากับขั้วไฟฟ้าแอโนดและต่อขั้วลบของเซลล์สุริยะเข้ากับขั้วไฟฟ้าแคโทด โดยไม่มีการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เนื่องจากไม่ต้องการวัดค่ากระแสที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 3.9 ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจุ่มอยู่ในสารละลาย MB ความเข้มข้น 5 ppm ใช้แสงในช่วงวิสิเบิลเป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยทำการให้ทั้งแสงและค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยเซลล์สุริยะ ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดและขั้วไฟฟ้าแคโทด ตามลำดับ จากนั้นศึกษาประสิทธิภาพการทำงานในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการตรวจวัดปริมาตรน้ำที่ถูกแทนที่ในบิวเรตและศึกษาประสิทธิภาพการทำงานในการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายทุกๆ 30 นาที ด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy ที่ช่วงความยาวคลื่น 400 - 800 nm และเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานระหว่างแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้าจากเครื่อง Potentiostat และเซลล์สุริยะ นอกจากนี้ยังทำการประยุกต์ใช้กับแสงจริงในธรรมชาติ เพื่อยืนยันระบบการกำจัดน้ำที่สามารถนำไปใช้งานได้จริงกับแสงในธรรมชาติ



รูปที่ 3.9 แสดงการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์โดยการประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ (Solar cell)

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

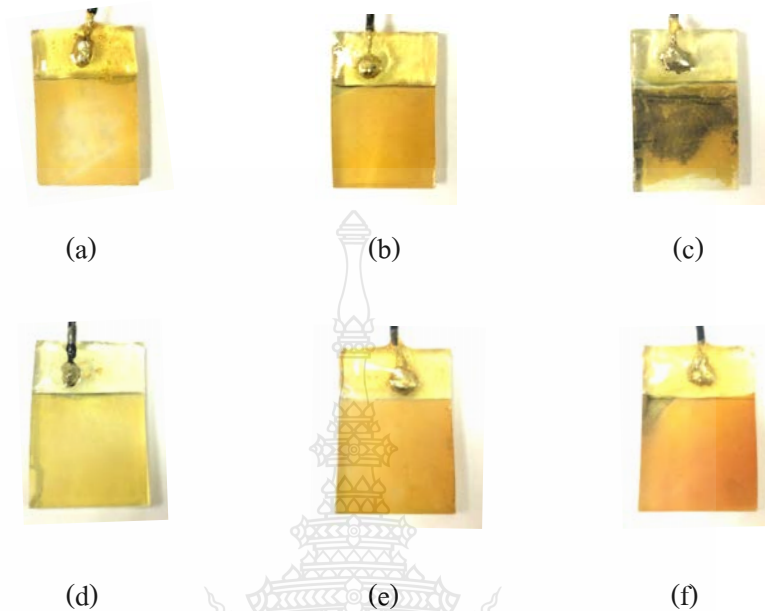
4.1 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (FTO/ Cu_2O electrode fabrication)

4.1.1 ผลการศึกษาผลของช่วงศักย์ไฟฟ้า (Effect of applied potential range)

การศึกษาช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าได้ทำการศึกษาทั้งค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวกและทางด้านลบด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO เพื่อให้ได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่มีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากยิ่งขึ้น โดยเริ่มจากการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบ ทำการศึกษาที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.4 V , -0.5 V และ -0.6 V กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าด้านบวกไว้ที่ 0.5 V จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 V ถึง 0.5 V การตรึงของสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ยังไม่สามารถครอบคลุมทั่วกระจกนำไฟฟ้า FTO ดังรูปที่ 4.1 (a) ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบยังไม่เพียงพอต่อการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.6 V ถึง 0.5 V เกิดการลัดวงจรของขั้วไฟฟ้า ทำให้ขั้วไฟฟ้าเกิดรอยไหม้เป็นสีดำ ดังรูปที่ 4.1 (c) เนื่องจากการใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบที่มากเกินไป ส่งผลให้เกิดความเสียหายของขั้วไฟฟ้าและทำให้ไม่สามารถนำเอาขั้วไฟฟ้างดงกล่าวไปใช้งานต่อได้ ส่วนขั้วไฟฟ้าที่ใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.5 V ถึง 0.5 V vs. Ag/AgCl สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ครอบคลุมทั่วกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้ อย่างสมบูรณ์และสามารถนำไปใช้งานต่อสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังรูปที่ 4.1 (b) ดังนั้นจึงทำการเลือกค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบที่ -0.5 V เพื่อใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยเทคนิค CVD จากการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าด้านลบมีความเฉพาะเจาะจงกับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Cu^{2+} ไปเป็น Cu_2O (Cu^+) ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าด้านลบถือเป็นตัวแปรสำคัญในการควบคุมการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิค CVD

จากนั้นทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวก โดยทำการศึกษาที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.3 V , 0.5 V และ 0.7 V กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าด้านลบที่ได้จากการศึกษาเมื่อข้างต้นไว้ที่ -0.5 V จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้ ทั้ง 3 สภาวะสามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลง

บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ ดังรูปที่ 4.1 (d – f) จึงนำไปทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป

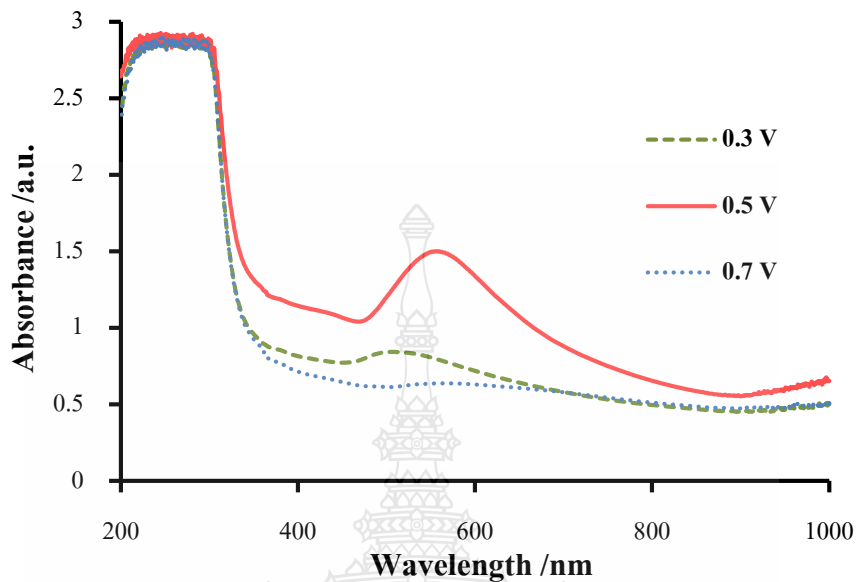


รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD โดยใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ (a) -0.4 V ถึง 0.5 V, (b) -0.5 V ถึง 0.5 V, (c) -0.6 V ถึง 0.5 V, (d) -0.5 V ถึง 0.3 V, (e) -0.5 V ถึง 0.5 V และ (f) -0.5 V ถึง 0.7 V

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

การทดสอบค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้านั้น ทำให้สามารถคำนวณหาค่าพลังงานระหว่างแถบพลังงานระหว่างแถบการนำ (CB) และแถบวาเลนซ์ (VB) หรือที่เรียกว่าค่า Band gap energy; E_g ถ้าหากขั้วไฟฟ้ามีค่า E_g น้อยหรือแคบก็จะส่งผลทำให้ขั้วไฟฟ้านั้นมีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ดี เพราะใช้พลังงานเพียงเล็กน้อยก็สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้หรือการใช้ค่าพลังงานเดียวกันเพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ขั้วไฟฟ้าใดที่มีค่า E_g ที่แคบที่สุดก็จะสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุดเช่นกัน โดยติดตามก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้ จากค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ PEC ดังนั้นขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพที่ดีสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนควรมีค่า E_g ที่แคบ จากการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวก พบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.5 V ถึง 0.5 V มีค่าการดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลมากที่สุด ดังรูปที่ 4.2 โดยเริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 860 nm เมื่อคำนวณค่า E_g มีค่าเท่ากับ 1.4 eV บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดกลืนแสงและทำให้เกิดการแยกกันของ e^- และ h^+ จำนวนมากที่ผิวหน้า

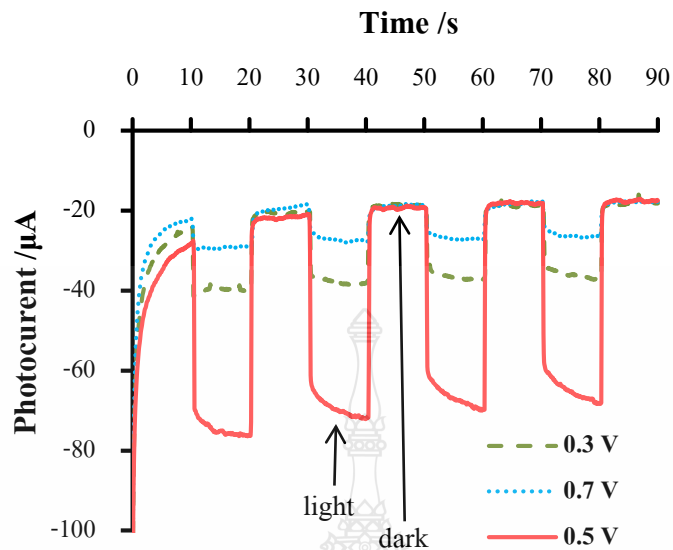
ขั้วไฟฟ้า ซึ่งผลการดูดกลืนแสงดังกล่าวสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 แสดง Absorption spectra ของการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าด้านบวกในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยเทคนิค CVD

2) สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

การศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่มีการเร่งด้วยแสงวิสิเบิลและค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.2 V vs. Ag/AgCl โดยติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์แปรผันตรงกับปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ถ้าหากเกิดค่ากระแสมากแสดงว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้นั้นสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มาก จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าด้านบวกที่ 0.5 V ในสถานะที่ให้แสงมีค่ากระแสจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงที่สุด ดังรูปที่ 4.3 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเป็นไปตามกระบวนการ PEC และผลที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกับสมบัติการดูดกลืนแสง ดังรูปที่ 4.2 ดังนั้นจึงเลือกค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวกสำหรับตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ 0.5 V ด้วยเทคนิค CVD



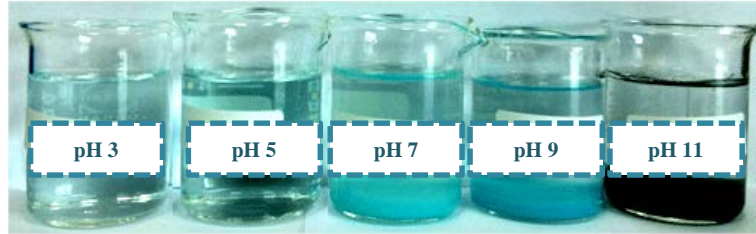
รูปที่ 4.3 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวกด้วยเทคนิค CVD เพื่อเปรียบเทียบค่า Photocurrent จากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนภายใต้สภาวะให้แสง (light) และไม่ให้แสง (dark)

จากการศึกษาช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry deposition สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านลบที่เหมาะสม คือ -0.5 V และค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวกที่เหมาะสม คือ 0.5 V ดังนั้นช่วงของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ -0.5 V ถึง 0.5 V vs. Ag/AgCl

4.1.2 ผลการศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Effect of pH of electrolyte solution)

1) ลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนประกอบด้วย 0.01 M Cu(NO₃)₂ และ 0.1 M KNO₃ ทำการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในสภาวะกรดอ่อน กลาง และเบสอ่อน โดยศึกษาที่ค่า pH 3, 5, 7 และ 9 จากผลการทดลองพบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH มากกว่า 7 เกิดการตกตะกอนของสารละลาย ซึ่งอาจเกิดจากผลของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ที่มีอยู่ในสารละลายที่สภาวะดังกล่าว สามารถรวมตัวกับคอปเปอร์ (II) ไอออน (Cu²⁺) เกิดเป็นตะกอนของ คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ (Cu(OH)₂) ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สภาวะค่า pH ต่างๆ

จึงทำการศึกษาเพิ่มเติมที่ค่า pH 4 และ 6 จากการทดลองพบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 6 ยังคงเกิดการตกตะกอนของสารละลาย ดังรูปที่ 4.5 แต่ที่ค่า pH 3-5 ไม่เกิดการตกตะกอนของสารละลาย จึงนำไปทำการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค CVD เพื่อหาสภาวะของค่า pH ที่เหมาะสมต่อไป

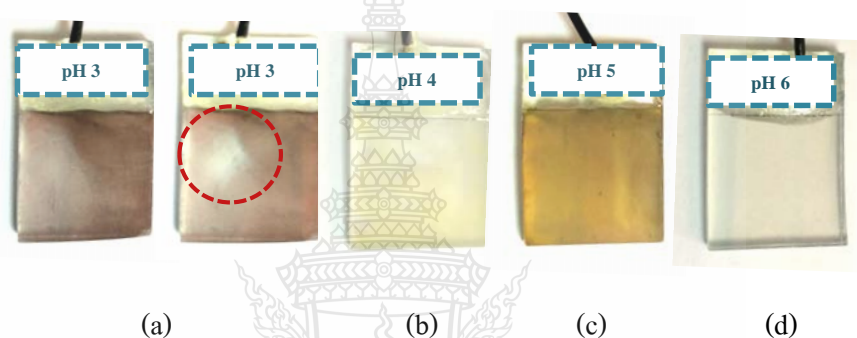


รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สภาวะค่า pH ต่างๆ

2) ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้

การศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ทำการปรับค่า pH ที่ 3, 4, 5 และ 6 จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 3 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าเป็นสีแดงและเกิดการหลุดลอกของสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ ดังรูปที่ 4.6 (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 4 สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้เพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.6 (b) การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 5 ซึ่งเป็นค่า pH เริ่มต้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ ดังรูปที่ 4.6 (c) และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 6 ได้นำเอาเฉพาะส่วนของ

สารละลายไฮโปไททาเนียมออกไซด์ไปทำการทดสอบ จากการทดลองพบว่า ไม่สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้แม้แต่น้อย ดังรูปที่ 4.6 (d) ดังนั้นจึงทำการเลือกค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ด้วยเทคนิค CVD สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ค่า pH 5 (pH เริ่มต้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์) ทำให้ไม่เสียเวลาในการปรับค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการทดลองเห็นได้ว่า ช่วงค่า pH ที่เป็นกรดอ่อนจะมีความเหมาะสมในการเตรียมสารละลายเพื่อใช้เตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ Cu_2O และค่า pH มีความเฉพาะเจาะจงมากกับสมบัติทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และฟิล์มบางที่เตรียมได้



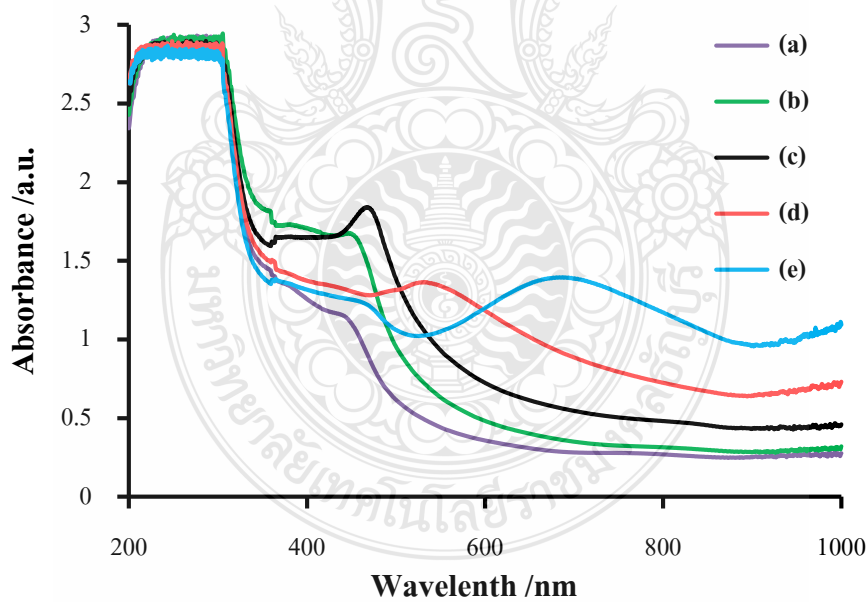
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะทางกายภาพของชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สภาพค่า pH ที่แตกต่างกัน

4.1.3 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Effect of electrolyte temperature)

การศึกษานอุณหภูมิที่เหมาะสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย 0.01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ 0.1 M KNO_3 ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C และ 65°C สำหรับการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ด้วยเทคนิค CVD เพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากการทดลองพบว่า ทุกสภาวะสามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำการเปรียบเทียบชั้นไฟฟ้าที่เตรียมได้ โดยการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติทางโพโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

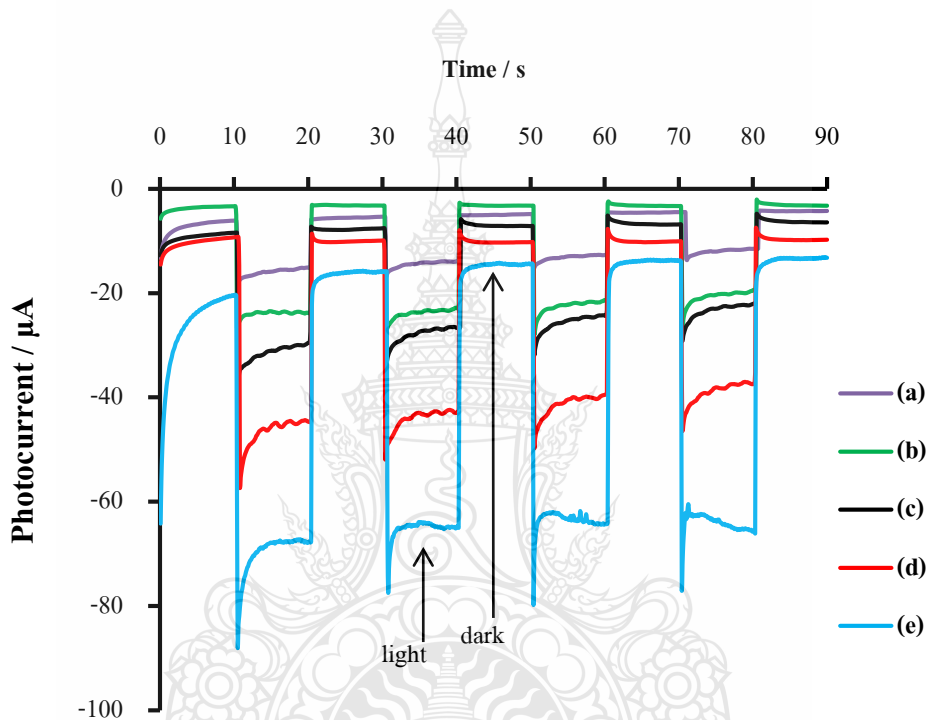
ค่าการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 4.7 จากการทดลองพบว่า อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ 55°C มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิลที่ดีที่สุด ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังรูปที่ 4.8 และเมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (Band gap energy; E_g) ของชั้นไฟฟ้าได้เท่ากับ 1.4 eV ซึ่งมีค่าที่แคบกว่าค่าแถบพลังงานโดยทั่วไปของสารกึ่งตัวนำ Cu₂O โดยทั่วไปค่า E_g ของสารกึ่งตัวนำ Cu₂O มีค่าเท่ากับ 1.9-2.1 eV [12] จากรูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลมากขึ้น ยืนยันได้ว่าปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมชั้นไฟฟ้านี้เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน แต่เมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 55°C ส่งผลทำให้เกิดการหลุดเป็นแผ่นฟิล์มของสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ออกจากกระจกนำไฟฟ้า FTO ขณะทำการตรึง ส่งผลทำให้ชั้นไฟฟ้าไม่สามารถใช้งานได้ จากนั้นจึงนำเอาชั้นไฟฟ้าที่เหลือไปทำการทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป



รูปที่ 4.7 แสดง Absorption spectra ของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ (a) 15°C (b) 25°C (c) 35°C (d) 45°C และ (e) 55°C ด้วยเทคนิค CVD

2) สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้ ดังรูปที่ 4.8 จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 55°C ภายใต้สภาวะที่ให้แสงมีค่ากระแสจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงสุด ซึ่งเป็นไปตามกระบวนการ PEC และผลการทดลองมีความสอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสงดังรูปที่ 4.7 เมื่ออุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดค่ากระแสเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.8 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ (a) 15°C (b) 25°C (c) 35°C (d) 45°C และ (e) 55°C ด้วยเทคนิค CVD

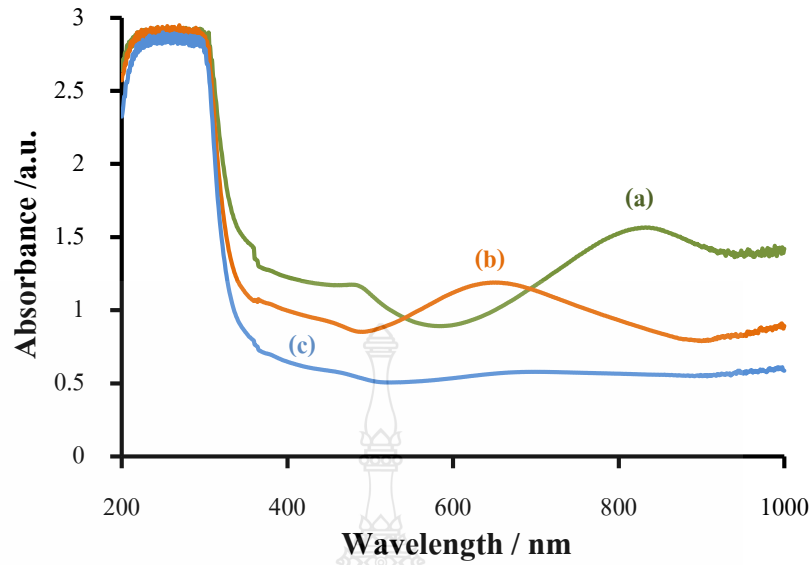
จากการเปรียบเทียบสมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกัน ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค CVD คือ ที่อุณหภูมิที่ 55°C

4.1.4 ผลการศึกษาผลของ Scan rate (Effect of scan rate)

การศึกษาค่า Scan rate ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค CVD ได้ทำการศึกษาค่า Scan rate ที่ 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s และ 200 mV/s จากการทดลองพบว่า ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s, 100 mV/s และ 200 mV/s สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ทั้ง 3 สภาวะ แต่ค่า Scan rate ที่ 25 mV/s ไม่สามารถนำไปใช้งานในการเตรียมชั้นไฟฟ้าได้ เนื่องจากเกิดการลัดวงจรของชั้นไฟฟ้าที่มีอัตราการส่งผ่านที่ช้าเกินไป ส่งผลให้ชั้นไฟฟ้าเกิดความเสียหายเป็นรอยไหม้ ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ จึงทำการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ชั้นไฟฟ้าที่เหลือต่อไป

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

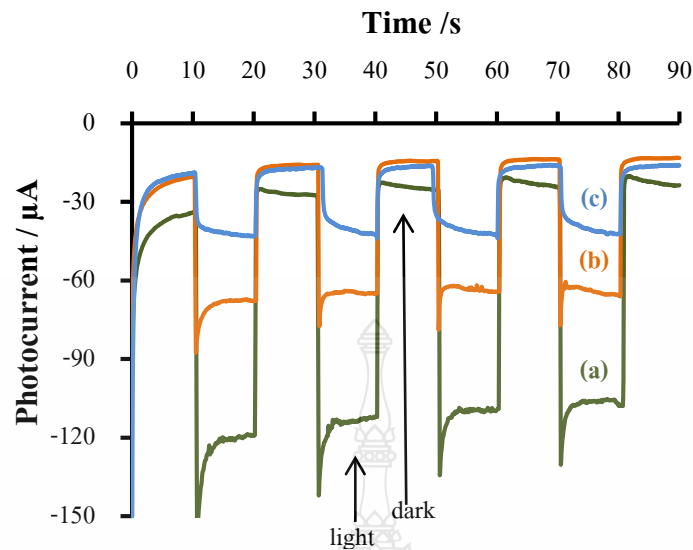
สมบัติการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu₂O ที่เตรียมได้จากค่า Scan rate ที่ 50 mV/s, 100 mV/s และ 200 mV/s ดังรูปที่ 4.9 จากผลการทดลองพบว่า ที่ค่า Scan rate 50 mV/s มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิลิเบิ้ลที่ดีที่สุด ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังรูปที่ 4.10 และเมื่อคำนวณค่า ของชั้นไฟฟ้าได้เท่ากับ 1.3 eV ซึ่งค่า E_g ลดลงกว่าการศึกษาอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แสดงให้เห็นว่าค่า Scan rate มีผลต่อการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu₂O ส่งผลต่อค่า E_g ของสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ที่เคลือบลง จากรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าเมื่อค่า Scan rate ลดลงส่งผลให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงวิลิเบิ้ลมากขึ้น แต่ยังคงมีขีดจำกัดของการลดค่า Scan rate ดังข้างต้น ค่า scan rate ที่ 25 mV/s มีผลทำให้ชั้นไฟฟ้าเกิดการลัดวงจร จากนั้นนำเอาชั้นไฟฟ้าไปทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป



รูปที่ 4.9 แสดง Absorption spectra ของการศึกษาค่า Scan rate ที่ (a) 50 mV/s, (b) 100 mV/s และ (c) 200 mV/s ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค CVD

2) สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

การศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นของขั้วไฟฟ้า จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ภายใต้อุณหภูมิให้แสงเกิดค่ากระแสในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด ดังรูปที่ 4.10 ซึ่งเป็นไปตามกระบวนการ PEC และค่ากระแสที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสง ดังรูปที่ 4.9 เมื่อมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิลิเบิลมาก แสดงให้เห็นถึงค่า E_g ที่แคบลง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนจากการใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เท่ากันที่ -0.2 V vs. Ag/AgCl ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ค่า Scan rate 50 mV/s เกิดค่ากระแสมากที่สุด

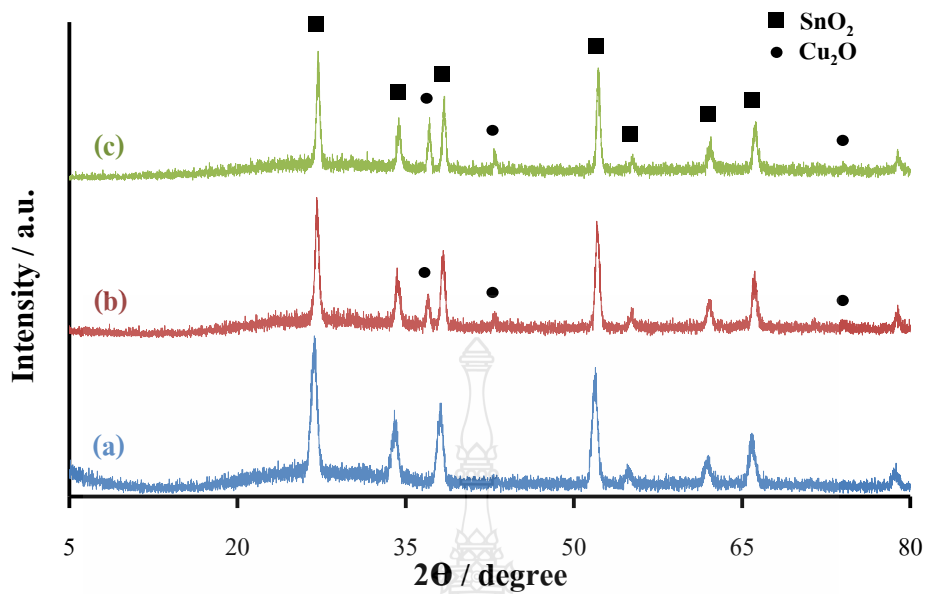


รูปที่ 4.10 แสดง Amperograms การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการศึกษาค่า Scan rate ที่ (a) 50 mV/s, (b) 100 mV/s และ(c) 200 mV/s ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค CVD ภายใต้สภาวะให้แสง (light) และไม่ให้แสง (dark)

เพื่อเป็นการยืนยันประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu₂O ที่เตรียมได้จากค่า Scan rate 50 mV/s จึงนำไปทดสอบโครงสร้างผลึก ฐานฐานวิทยา เลขออกซิเดชันและเชิงเคมีไฟฟ้าต่อไป โดยทำการเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s

3) โครงสร้างผลึก

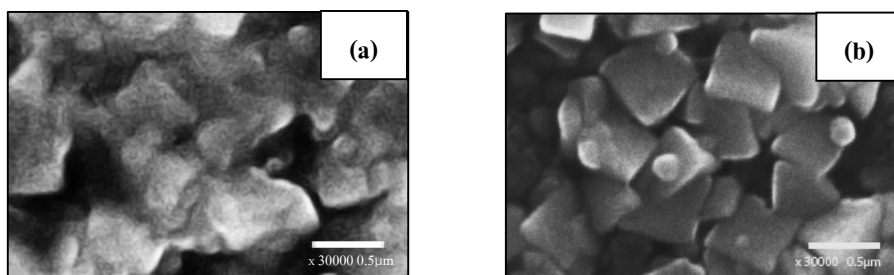
การศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu₂O ที่เตรียมได้จากผลการศึกษาค่า Scan rate ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) จากการทดลองพบว่า กระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มี SnO₂ เป็นองค์ประกอบมีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2θ เท่ากับ 26.1°, 34.1°, 38.2°, 52.0°, 55.0°, 62.0°, 65.6° และ 78.7° และการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Cu₂O โครงสร้าง Cubic พบที่ 2θ เท่ากับ 37.1°, 42.8° และ 73.2° ตรงกับ (111), (200) และ (311) ตามลำดับ (JCDs 78-2076) [41] ดังรูปที่ 4.11 ซึ่งขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้างผลึก Cu₂O ที่ตรงกันกับขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s และมีค่า Intensity ที่มากกว่า ซึ่งผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s มีค่ากระแสที่มากกว่า ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.11 แสดง XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค CVD ที่ค่า Scan rate (b) 100 mV/s และ (c) 50 mV/s

4) ลัทธิฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากศึกษาค่า Scan rate ที่เหมาะสมด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) จากการทดลองพบว่า ลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ดังรูปที่ 4.12 (b) มีลักษณะรูปร่างที่เหลี่ยมและมีอนุภาคทรงกลม มีความเป็นรูพรุนที่มากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ส่งผลทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่า ลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ดังรูปที่ 4.12 (a) พื้นที่ผิวมีการเกาะเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค ส่งผลทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่น้อยกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ซึ่งผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนดังรูปที่ 4.10 จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าความขรุขระหรือความเป็นรูพรุนของผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าส่งผลต่อการเกิดก๊าซไฮโดรเจนจากการรีดิวซ์น้ำ

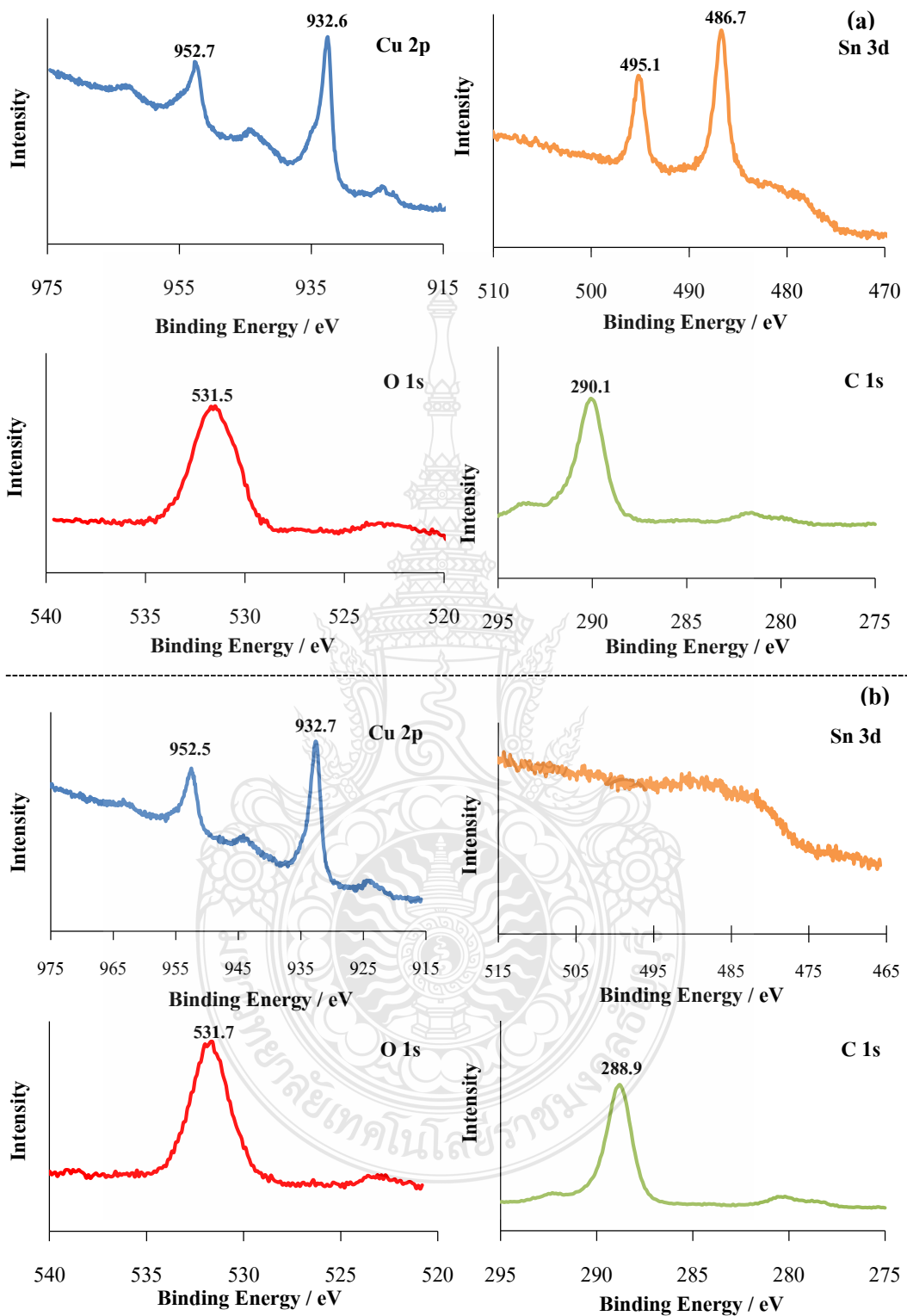


รูปที่ 4.12 แสดงภาพ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้ จากเทคนิค CVD ที่ค่า Scan rate (a) 100 mV/s และ (b) 50 mV/s

5) เลขออกซิเดชันของธาตุที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้า

การศึกษาเลขออกซิเดชันของธาตุที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากผลการศึกษาค่า Scan rate ที่เหมาะสมด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) จากผลการทดลองพบว่า ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ดังรูปที่ 4.13 (a) เกิดพีคของ Cu 2p ในช่วงพลังงานที่ 932.6 eV และ 952.6 eV ซึ่งตรงกับพีคของ Cu₂O ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น Cu⁺ [42,43,44] จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าชั้นไฟฟ้าที่เราได้ทำการพัฒนาเทคนิคการเตรียมขึ้นมาเป็นชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังเกิดพีค Sn 3d ในช่วงพลังงานที่ 486.7 eV และ 495.1 eV ซึ่งตรงกับพีคของ SnO₂ ที่เป็นองค์ประกอบของกระจกนำไฟฟ้า FTO เกิดพีคของ O 1s ในช่วงพลังงานที่ 531.5 eV ซึ่งตรงกับพีคออกซิเจนของน้ำที่มาเกาะที่พื้นผิวของชั้นไฟฟ้า และเกิดพีคของ C 1s ที่ 290.1 eV ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ดังรูปที่ 4.13 (b) เกิดพีคของ Cu 2p ในช่วงพลังงานที่ 932.7 eV และ 952.5 eV ตรงกับพีคของ Cu₂O มีเลขออกซิเดชันเป็น Cu⁺ เช่นเดียวกับชั้นไฟฟ้าที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s แต่ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s มีค่า Intensity ที่สูงกว่า ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังรูปที่ 4.10 และผลของโครงสร้างผลึก ดังรูปที่ 4.11 นอกจากนี้ยังเกิดพีคของ O 1s ในช่วงพลังงาน 531.7 eV ซึ่งตรงกับพีคของออกซิเจนบริเวณผิวหน้าชั้นไฟฟ้าและเกิดพีคของ C 1s ในช่วงพลังงานที่ 288.9 eV แต่ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ไม่ปรากฏพีคของ Sn 3d เนื่องจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO มีความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ที่มากกว่า 3 nm ทำให้บดบังชั้นของ SnO₂ ที่เป็นองค์ประกอบของกระจกนำไฟฟ้า FTO จึงไม่ปรากฏพีคของ Sn 3d

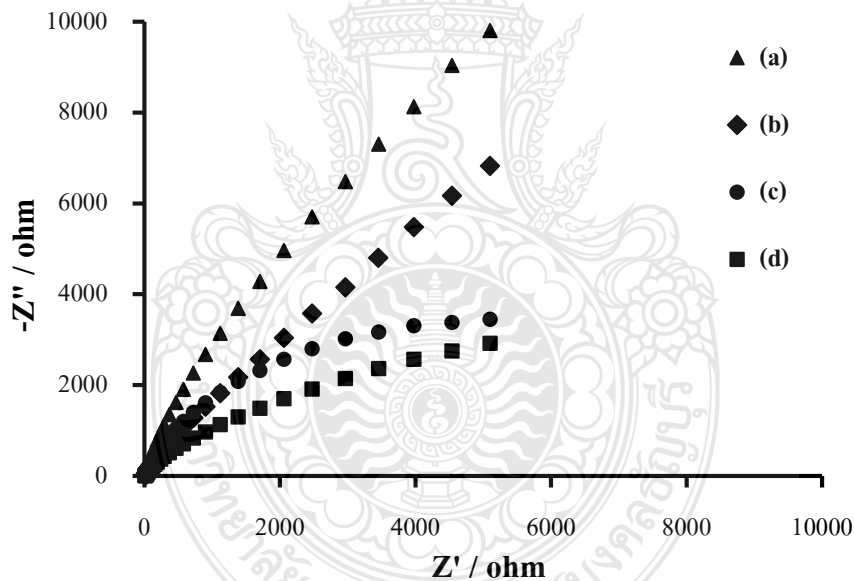
ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าเทคนิค CVD สามารถใช้ในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O สำหรับพัฒนาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้มีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 4.13 แสดง XPS spectra ของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ค่า Scan rate (a) 100 mV/s และ (b) 50 mV/s

6) ผลการศึกษาค่าเชิงเคมีไฟฟ้า

การศึกษาค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu₂O ที่เตรียมได้ จากการศึกษา ค่า Scan rate ที่เหมาะสมด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ภายใต้สภาวะที่ให้แสง ซึ่งเป็นไปตามกระบวนการ PEC มีค่าความต้านทานน้อยที่สุด ดังรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้างกล่าวมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ดีที่สุด จากผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังรูปที่ 4.10 ที่ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s มีค่ากระแสเกิดขึ้นมากที่สุด แต่เมื่อไม่ให้แสงแก่ระบบ พบว่า ขั้วไฟฟ้ามีค่าความต้านทานเพิ่มมากขึ้น ดังรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่ากระบวนการ PEC ที่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าและแสงวิสิเบิลมีผลทำให้ขั้วไฟฟ้ามีค่าความต้านทานลดลง ทำให้สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 4.14 แสดงกราฟ Nyquist plots ของ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ภายใต้สภาวะที่ไม่ให้แสง, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ภายใต้สภาวะที่ไม่ให้แสง, (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ค่า Scan rate ที่ 100 mV/s ภายใต้สภาวะที่ให้แสงและ (d) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ค่า Scan rate ที่ 50 mV/s ภายใต้สภาวะที่ให้แสง

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความต้านทานและค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O

| รายการ การวิเคราะห์ | ค่า Scan rate 100 mV/s | | ค่า Scan rate 50 mV/s | |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | มีแสง | ไม่มีแสง | มีแสง | ไม่มีแสง |
| ความต้านทาน | 9031 | 32759 | 7769 | 29982 |
| การเก็บประจุ | 1.8504×10^{-5} | 1.3221×10^{-5} | 3.3065×10^{-5} | 2.2638×10^{-5} |

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ค่า Scan rate 50 mV/s มีค่าความต้านทานการไหลของอิเล็กตรอนน้อยกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ค่า Scan rate 100 mV/s ทั้งในสถานะที่มีแสงและไม่มีแสง ยิ่งไปกว่านั้นคือค่าความสามารถของการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ค่า Scan rate 50 mV/s ภายใต้สถานะที่มีแสงมีค่ามากที่สุด แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าดังกล่าวมีความเป็นรูพรุนมากที่สุด ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลของภาพ SEM ดังรูปที่ 4.12 พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ค่า Scan rate 50 mV/s มีความขรุขระและเป็นรูพรุนมากกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ค่า Scan rate 100 mV/s ทำให้เกิดการเกาะติดของน้ำบริเวณหน้าขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด

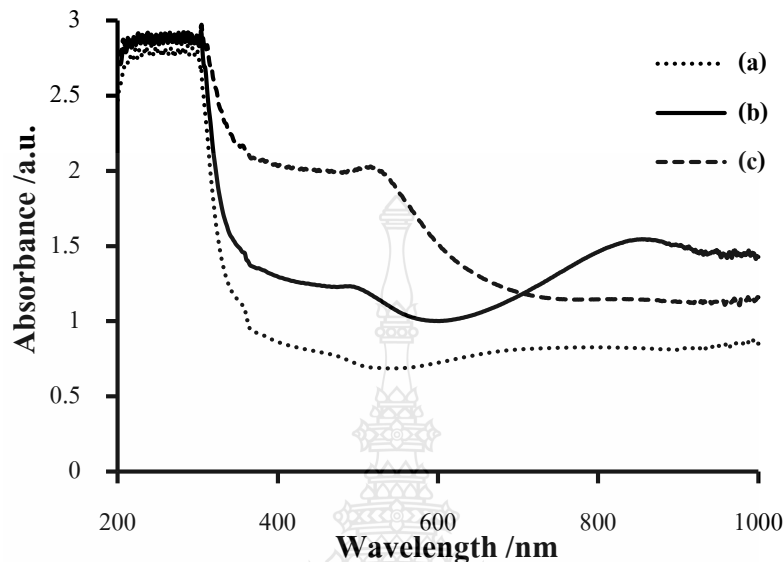
4.1.5 ผลการศึกษาผลของจำนวนรอบ (Effect of number of cycle scan)

การศึกษาจำนวนรอบสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยเทคนิค CVD ได้ทำการศึกษาผลของจำนวนรอบที่ 10 รอบ, 20 รอบ และ 30 รอบ จากผลการทดลองพบว่า ทั้ง 3 สถานะ สามารถตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ได้อย่างสมบูรณ์ โดยไม่เกิดลวดจอร์ของระบบ ส่งผลให้ไม่เกิดรอยไหม้ของขั้วไฟฟ้า จึงนำไปทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงจากการศึกษาจำนวนรอบเพื่อใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้จำนวนรอบที่ 20 รอบ ดังรูปที่ 4.15 มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลดีที่สูงสุดและมีความสอดคล้องกับค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังรูปที่ 4.16 ค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้จำนวนรอบที่ 10 รอบ ดังรูปที่ 4.15 สามารถดูดกลืนแสงได้เพียงเล็กน้อย เนื่องจากใช้จำนวนรอบของการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ที่น้อยเกินไป แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้จำนวนรอบที่ 30 รอบ มีค่าการดูดกลืนแสงที่สูงที่สุด เนื่องมาจากความ

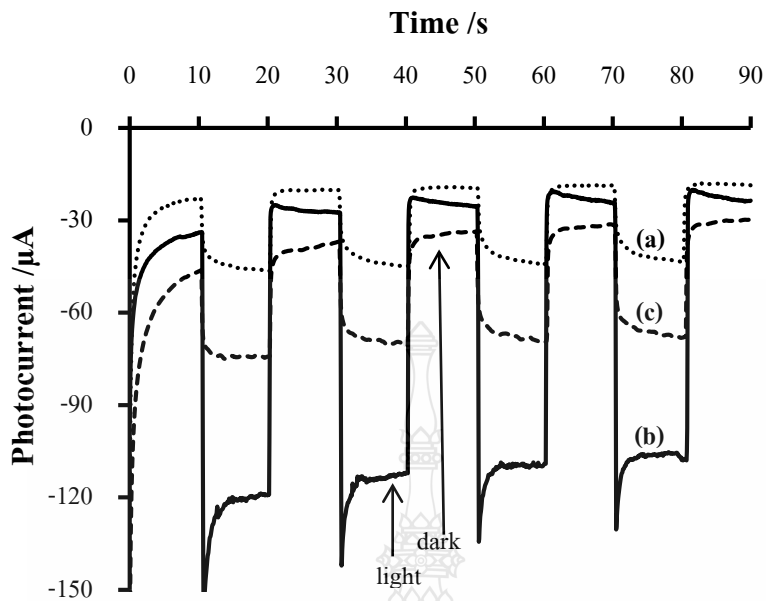
หนาของชั้นไฟฟ้าที่ใช้จำนวนรอบสูงที่สุด จากนั้นนำไปทำการทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป



รูปที่ 4.15 แสดง Absorption spectra ของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ในการเตรียมชั้นไฟฟ้าจำนวน (a) 10 รอบ, (b) 20 รอบ และ (c) 30 รอบ ด้วยเทคนิค CVD

2) สมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

การติดตามค่ากระแสที่เกิดจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการรีดิวซ์ของน้ำ สำหรับการศึกษานี้จำนวนรอบของการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O จากผลการทดลองพบว่า ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้จำนวนรอบที่ 20 รอบในการเตรียมชั้นไฟฟ้ามีค่ากระแสสูงที่สุด ดังรูปที่ 4.16 ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสง ดังรูปที่ 4.15 แต่อย่างไรก็ตามชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ใช้จำนวนรอบที่ 30 รอบมีค่ากระแสที่น้อยกว่าจำนวนรอบที่ 20 รอบ เนื่องจากชั้นไฟฟ้าที่ 30 รอบมีความหนาเกินไป ทำให้เกิดการส่งผ่านของอิเล็กตรอนจากการกระตุ้นจากแสงและค่า E_g ที่กว้างกว่า ทำให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้น้อยกว่าการใช้จำนวนรอบที่ 20 รอบ ส่งผลให้เกิดค่ากระแสจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่น้อยกว่า ยิ่งไปกว่านั้นคือที่สภาวะที่ไม่ให้แสงของชั้นไฟฟ้าที่ 30 รอบ เกิด dark current ที่สูงกว่าสภาวะอื่น ซึ่งถือว่าเป็นสมบัติด้อยของเทคนิค PEC



รูปที่ 4.16 แสดง Amperograms ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ใช้จำนวนรอบที่ (a) 10 รอบ, (b) 20 รอบ และ (c) 30 รอบ ด้วยเทคนิค CVD

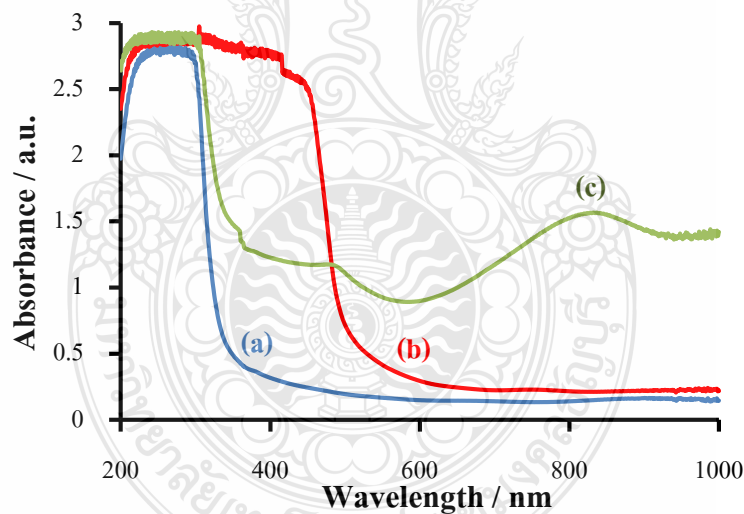
ดังนั้นจำนวนรอบที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิค CVD สำหรับใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน คือ 20 รอบ

4.1.6 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน นำมาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry deposition หรือ Fix potential deposition (FPD) ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป เทคนิคนี้จะเป็นการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ตามเวลาที่กำหนด [37] โดยได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติของขั้วไฟฟ้า ดังต่อไปนี้ สมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน โครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยา

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

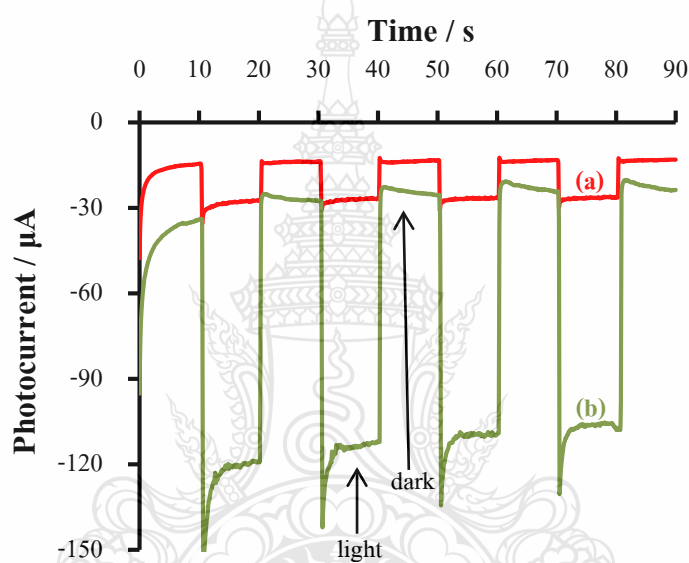
จากการทดลองเปรียบเทียบสมบัติการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากทั้ง 2 เทคนิค เพื่อให้ทราบถึงค่า E_g ของชั้นไฟฟ้า จากการทดลองพบว่า ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) มีค่าการดูดกลืนแสงมากกว่า 1,000 nm เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (Energy band gap; E_g) ได้น้อยกว่า 1.2 eV และชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry deposition (FPD) มีค่าการดูดกลืนแสงที่ 590 nm เมื่อคำนวณค่าแถบพลังงาน (Energy band gap) ได้เท่ากับ 2.1 eV ดังรูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่าชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาโดยใช้เทคนิค CVD ในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิลมากกว่าชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค FPD นอกจากนี้ ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค CVD มีค่า E_g ที่แคบกว่าชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค FPD ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนเป็นอย่างยิ่ง เพื่อเป็นการยืนยันประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จึงนำไปทดสอบสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่อไป



รูปที่ 4.17 แสดง Absorption spectra ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD

2) สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

การศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นของการศึกษาการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากทั้ง 2 เทคนิค จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD มีค่ากระแสในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค FPD กว่า 3 เท่า ดังรูปที่ 4.18 ภายใต้การใช้สภาวะการเร่งด้วยแสงและค่าศักย์ไฟฟ้าเดียวกันที่ -0.2 V vs. Ag/AgCl ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสงดังรูปที่ 4.17 อย่างชัดเจน

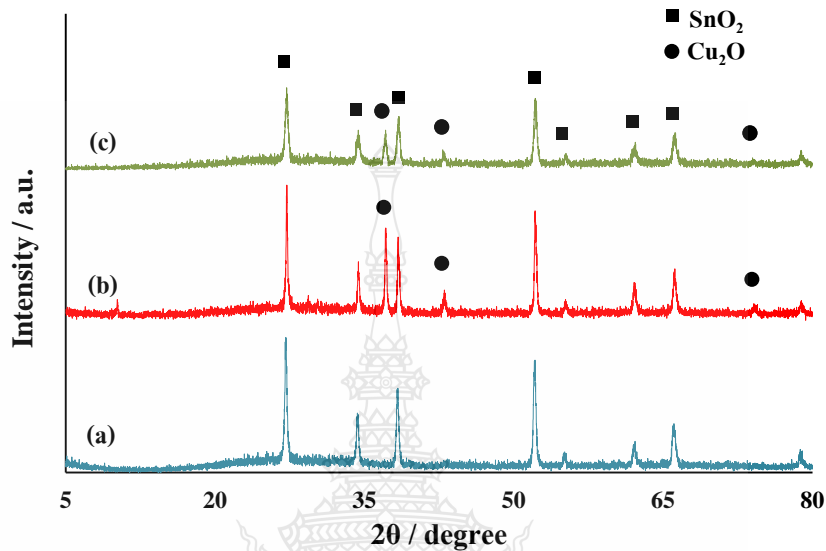


รูปที่ 4.18 แสดง Amperograms จากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จาก (a) เทคนิค FPD และ (b) เทคนิค CVD

3) โครงสร้างผลึก

การศึกษาโครงสร้างผลึกขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากทั้งสองเทคนิคพบว่า กระจกนำไฟฟ้า FTO ที่มี SnO₂ เป็นองค์ประกอบ พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ 2 θ ตรงกับ 26.1°, 34.1°, 38.2°, 52.0°, 55.0°, 62.0°, 65.6° และ 78.7° การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition พบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Cu₂O โครงสร้าง Cubic พบที่ 2 θ เท่ากับ 37.1°, 42.8° และ 73.2° ตรงกับ (111), (200) และ (311) ตามลำดับ (JCDs 78-2076) [41] ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกับขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry deposition แสดงให้เห็นว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry

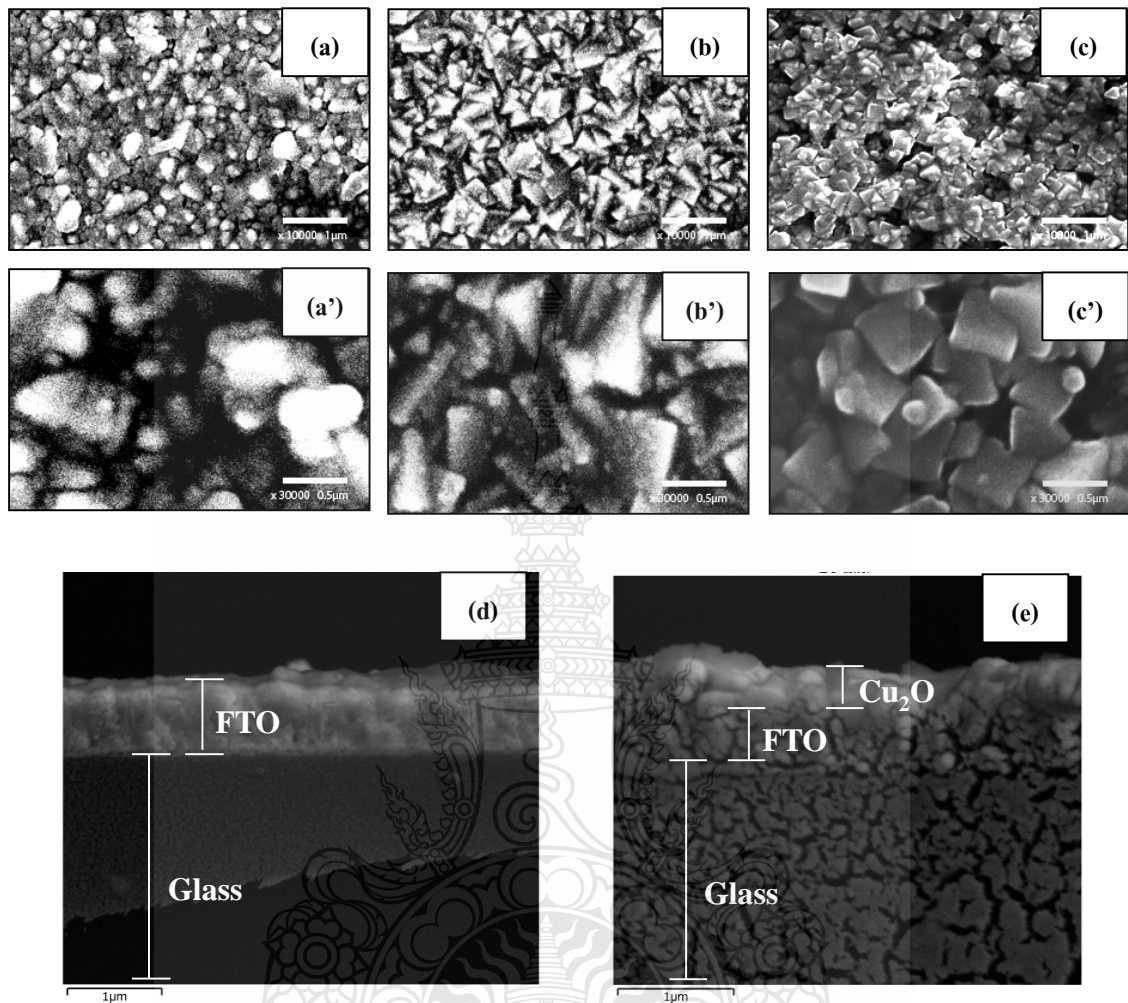
deposition ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาไม่ทำให้โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ Cu_2O เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ Cubic ที่มีสมบัติทางโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสที่ดี



รูปที่ 4.19 แสดง XRD pattern ของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD

4) ตัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะรูปร่าง พื้นที่ผิวของชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมได้จากทั้ง 2 เทคนิค พบว่า ลักษณะพื้นที่ผิวของกระจกนำไฟฟ้า FTO มีลักษณะพื้นที่ผิวเป็นอนุภาคทรงกลม มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 – 300 nm เมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu_2O ที่ใช้เทคนิค Amperometry deposition พบว่า ลักษณะพื้นที่ผิวของชั้นไฟฟ้ามีรูปร่างเป็นสามเหลี่ยมคล้ายพีระมิดที่เชื่อมติดกัน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 – 400 nm และลักษณะพื้นที่ผิวของชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition มีลักษณะพื้นที่ผิวเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีอนุภาคทรงกลม ซึ่งมีความขรุขระและความเป็นรูพรุนมากกว่าชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O ที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry deposition ดังรูป 4.20 ซึ่งส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่า ทำให้สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่า สอดคล้องกับค่ากระแสดังรูปที่ 4.18 และความหนาของชั้นไฟฟ้า FTO/ Cu_2O โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry deposition มีความหนาประมาณ 250 nm ดังรูป 4.18 (e)



รูปที่ 4.20 แสดงภาพ SEM กำลังขยายต่ำของ (a) กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD (c) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, ภาพ SEM กำลังขยายสูงของ (a') กระจกนำไฟฟ้า FTO, (b') ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD (c') ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD, ภาพ SEM แสดง Cross section ของ (d) กระจกนำไฟฟ้า FTO และ (e) ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD

4.2 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสีอะมอเนียม (FTO/WO₃/BiVO₄)

4.2.1 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

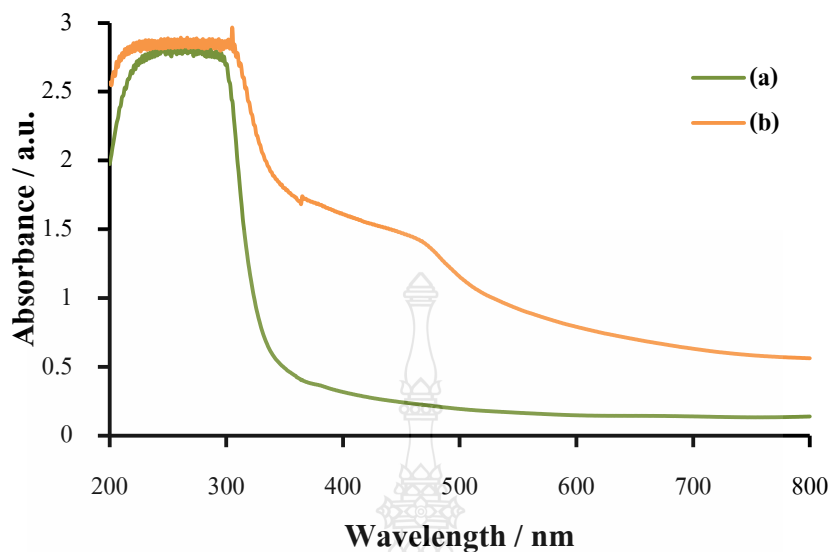
เมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ WO₃ จำนวน 1 ชั้นและตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ จำนวน 5 ชั้นลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิค Spin coating และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เรียบร้อยแล้วได้เป็นขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่มีลักษณะของขั้วไฟฟ้าเป็นสีเหลืองเขียว ดังรูป 4.21 เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับกำจัดสีอะมอเนียมต่อไป



รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Spin coating

4.2.2 สมบัติการดูดกลืนแสง

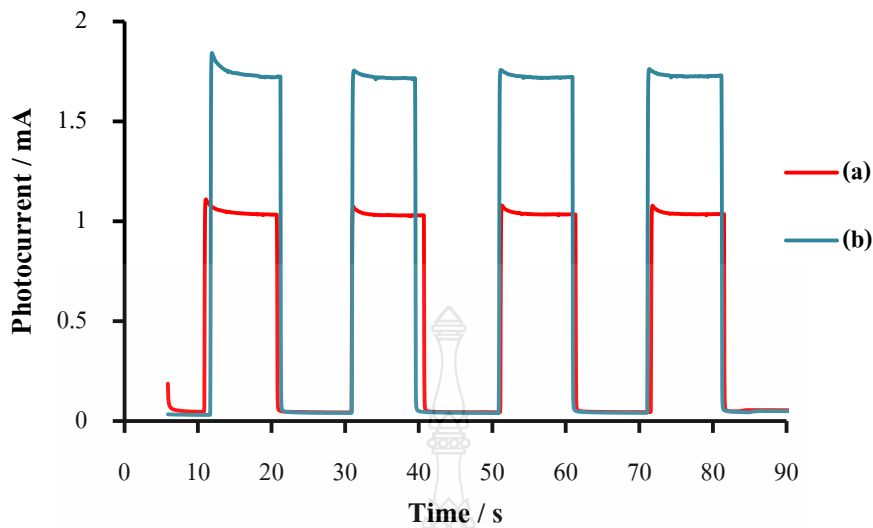
การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้จากเทคนิค Spin coating จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ มีค่าการดูดกลืนแสงที่ 515 nm ดังรูปที่ 4.22 เมื่อคำนวณค่า E_g ได้เท่ากับ 2.4 eV ซึ่งตรงกับค่า E_g โดยทั่วไปของสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ [45,46] แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ได้ สาเหตุที่สามารถตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงได้เฉพาะสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ เนื่องจากจำนวนชั้นของสารกึ่งตัวนำ BiVO₄ ที่มีจำนวนชั้นที่มากกว่าสารกึ่งตัวนำ WO₃ ซึ่งมีผลต่อปริมาณของ WO₃ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยจนไม่สามารถเห็นผลการดูดกลืนแสงได้ชัดเจน และที่สำคัญชั้น WO₃ อยู่ลึกเข้าไปด้านในจึงทำให้ไม่สามารถตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงได้นั่นเอง



รูปที่ 4.22 แสดง Absorption spectra ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO และ (b) FTO/WO₃/BiVO₄

4.2.3 สมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

การศึกษาสมบัติทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ที่เตรียมได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 5 ppm ละลายใน 0.1 M Na₂SO₄ จากผลการทดลองพบว่า ค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V vs. Ag/AgCl และใช้ค่าความเข้มแสงที่ 25 W สามารถเกิดค่ากระแสได้มากกว่า 1 mA ดังรูป 4.23 (a) และเมื่อเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าช่วยจากขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่ได้พัฒนาเทคนิคการเตรียมจากขั้นตอนที่ 1 และใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มแสงเดียวกัน พบว่า เกิดค่ากระแสมากกว่าการใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เกือบ 2 เท่า ดังรูป 4.23 (b) แสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 4.23 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (a) Pt และ (b) FTO/Cu₂O ในสารละลาย 5 ppm MB ละลายใน 0.1 M Na₂SO₄

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำเอาขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O มาทำงานร่วมกันสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในการออกซิไดซ์สีย้อมอินทรีย์และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดในการรีดิวซ์น้ำให้เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการทำงานร่วมกันของทั้ง 2 ขั้วไฟฟ้า จึงได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์และการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในขั้นตอนต่อไป

4.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์และการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

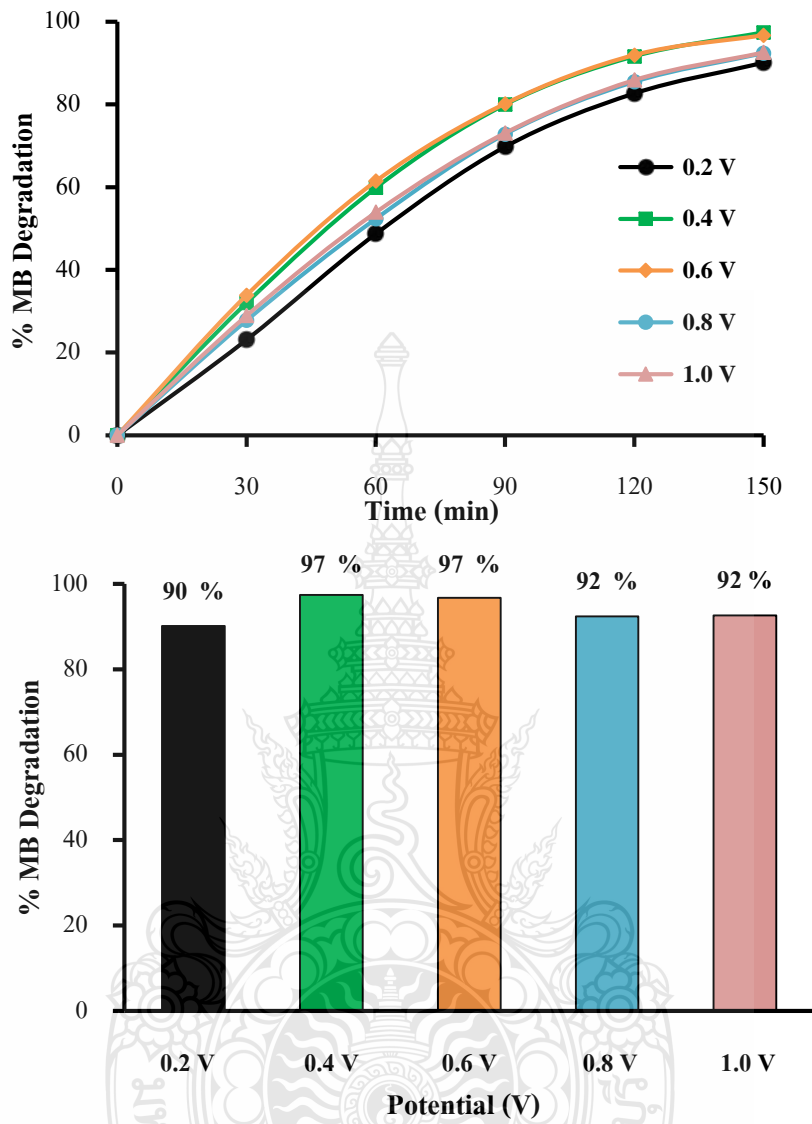
4.3.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมอินทรีย์

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ของการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ได้ทำการศึกษาสภาวะของค่าศักย์ไฟฟ้า ขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ความเข้มแสงและค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด โดยใช้เมทิลีนบลู (MB) ที่ความเข้มข้น 5 ppm ละลายใน 0.1 M Na₂SO₄ ปริมาตร 50 mL เป็นตัวแทนของสีย้อมอินทรีย์

4.3.1.1 ศักย์ไฟฟ้า

การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สำหรับกำจัดสีย้อมอินทรีย์ได้ทำการศึกษาที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V, 0.8 V และ 1.0 V vs. Ag/AgCl โดยใช้ความเข้มแสงที่ 75 W จากผลการทดลองพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.2 V สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 90 เปอร์เซ็นต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 V สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 97 เปอร์เซ็นต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.6 V สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 97 เปอร์เซ็นต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.8 V สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 92 เปอร์เซ็นต์และค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 92 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที ดังรูปที่ 4.24 แสดงให้เห็นว่าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.4 V และ 0.6 V มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB ดีที่สุด สาเหตุที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 V และ 1.0 V ความสามารถในการกำจัดสารละลาย MB ลดลง เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเหล่านี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเกิดเป็นก๊าซออกซิเจนด้วย ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB ลดลง

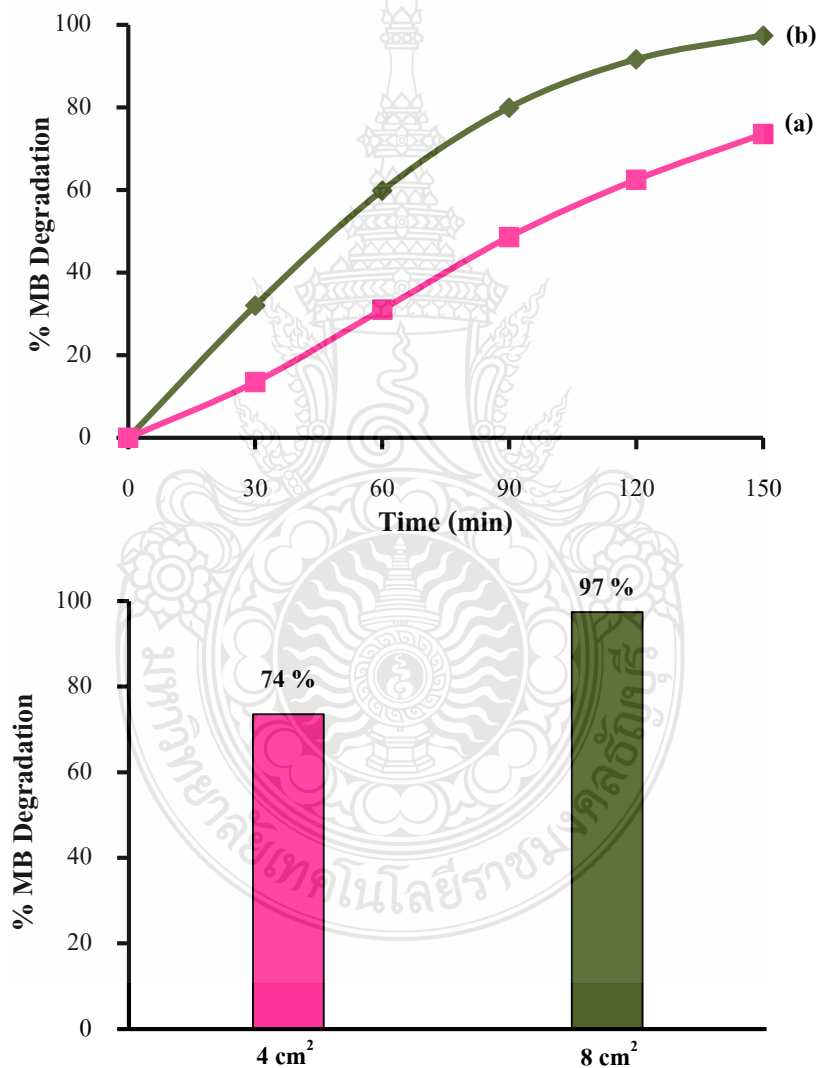
จากการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ได้เลือกใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 V vs. Ag/AgCl เพื่อเป็นการประหยัดพลังงาน



รูปที่ 4.24 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ที่ความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้า ภายในระยะเวลา 150 นาที

4.3.1.2 ขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

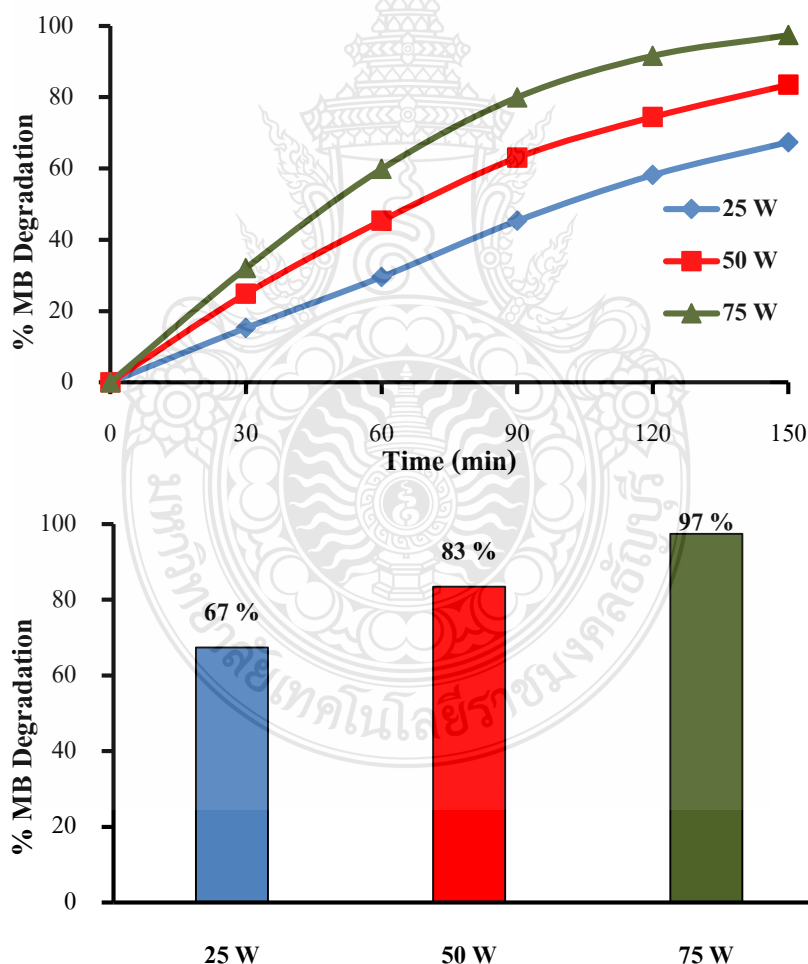
การศึกษาขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสำหรับการกำจัดสารละลาย MB ได้ ทำการศึกษาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ 4 cm^2 และ 8 cm^2 โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าเดียวกันที่ $0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ และใช้ความเข้มแสงที่ 75 W จากผลการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้าขนาด 4 cm^2 สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 74 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มขนาดของพื้นที่ผิวเป็น 8 cm^2 สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 97 เปอร์เซ็นต์ ดังรูป 4.25 แสดงให้เห็นว่าขนาดพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าแปรผันตรงกับประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย MB เมื่อเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวมากขึ้น เปอร์เซ็นต์การกำจัดก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.25 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาผลของขนาดพื้นที่ผิว (a) 4 cm^2 และ (b) 8 cm^2 ภายในระยะเวลา 150 นาที

4.3.1.3 ความเข้มแสง

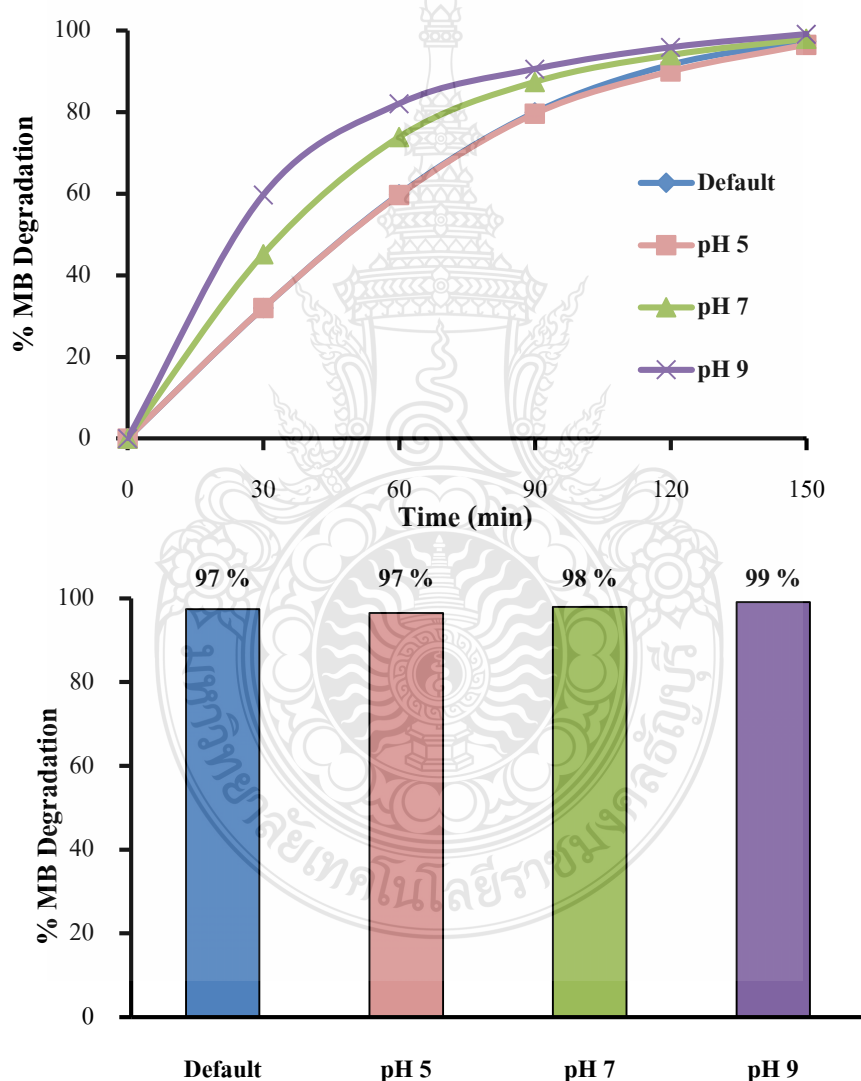
การศึกษาความเข้มแสงสำหรับการกำจัดสีข้อมอินทรีซ์ จากการทำงานร่วมกันระหว่างขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ได้ทำการศึกษาความเข้มแสงที่ 25 W, 50 W และ 75 W จากการทดลองพบว่า ความเข้มแสงที่ 25 W สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 67 เปอร์เซ็นต์ ความเข้มแสงที่ 50 W สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 83 เปอร์เซ็นต์ และความเข้มแสงที่ 75 W สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 97 เปอร์เซ็นต์ ดังรูป 4.26 แสดงให้เห็นว่าค่าความเข้มแสงแปรผันตรงกับเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB เมื่อเพิ่มค่าความเข้มแสงก็จะเพิ่มเปอร์เซ็นต์การกำจัด MB เช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มของแสงมากขึ้นก็ต้องคำนึงถึงผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าด้วย



รูปที่ 4.26 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาผลของความเข้มแสง

4.3.1.4 ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

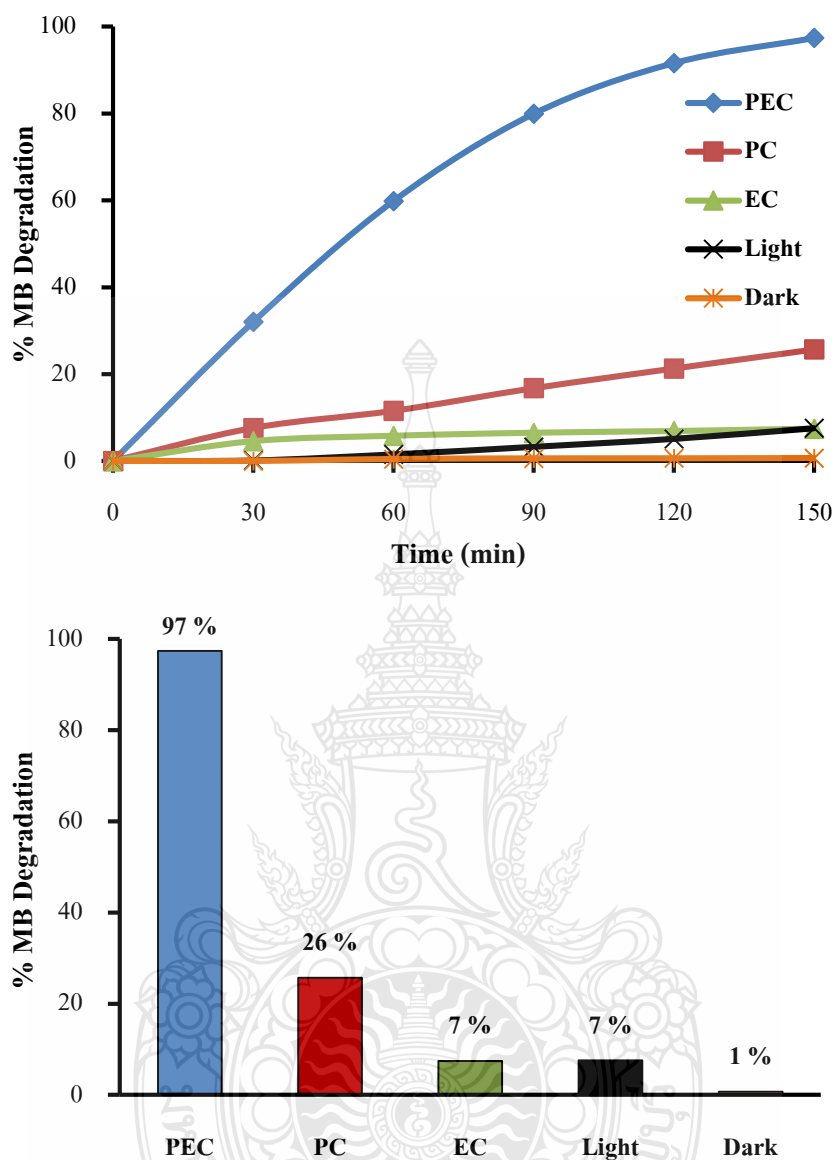
การศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (สารละลาย MB) ได้ทำการศึกษาที่ค่า pH 5, 7, 9 และค่า pH เริ่มต้น ซึ่งเป็นช่วงของค่า pH ตามมาตรฐานน้ำทิ้ง จากผลการทดลองพบว่า ทุกสภาพมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB ได้ใกล้เคียงกันภายในระยะเวลา 150 นาที ดังรูปที่ 4.27 ดังนั้นเพื่อไม่ให้เกิดการเสียเวลาในการปรับค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จึงทำการเลือกสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดสารละลาย MB ที่สภาวะเริ่มต้น ซึ่งที่สภาวะเริ่มต้นมีค่า pH เท่ากับ 6



รูปที่ 4.27 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษาค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

4.3.2 ผลการเปรียบเทียบกลไกการกำจัดสีย้อมอินทรีย์

การศึกษากลไกสำหรับการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ ได้ทำการศึกษาทั้งหมด 5 กลไก ได้แก่ 1) Photoelectrocatalysis (PEC) กลไกนี้ได้ใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดและใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและค่าศักย์ไฟฟ้า โดยใช้ความเข้มแสงที่ 75 W และใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับ 2) Photocatalysis (PC) กลไกนี้ได้ใช้ขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกันกับการศึกษากลไก PEC ภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 75 W เพียงอย่างเดียว 3) Electrocatalysis (EC) กลไกนี้ได้ใช้ขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกับการศึกษากลไก PEC และ PC แต่ใช้สภาวะการเร่งปฏิกิริยาด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 V vs. Ag/AgCl เพียงอย่างเดียว 4) Light กลไกนี้ได้ทำการให้แสง 75 W เพียงอย่างเดียว โดยไม่ใช้ขั้วไฟฟ้าใดๆทั้งสิ้น และ 5) Dark กลไกนี้ไม่ใช้ทั้งขั้วไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆทั้งสิ้น จากผลการทดลองพบว่า กลไก PEC สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 97 เปอร์เซ็นต์ กลไก PC สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 26 เปอร์เซ็นต์ กลไก EC สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 7 เปอร์เซ็นต์ กลไก Light สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 7 เปอร์เซ็นต์ และกลไก Dark สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 1 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 150 นาที ดังรูปที่ 4.28 แสดงให้เห็นว่ากลไก PEC ที่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าและแสงวิสิเบิล มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB ได้ดีที่สุด เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

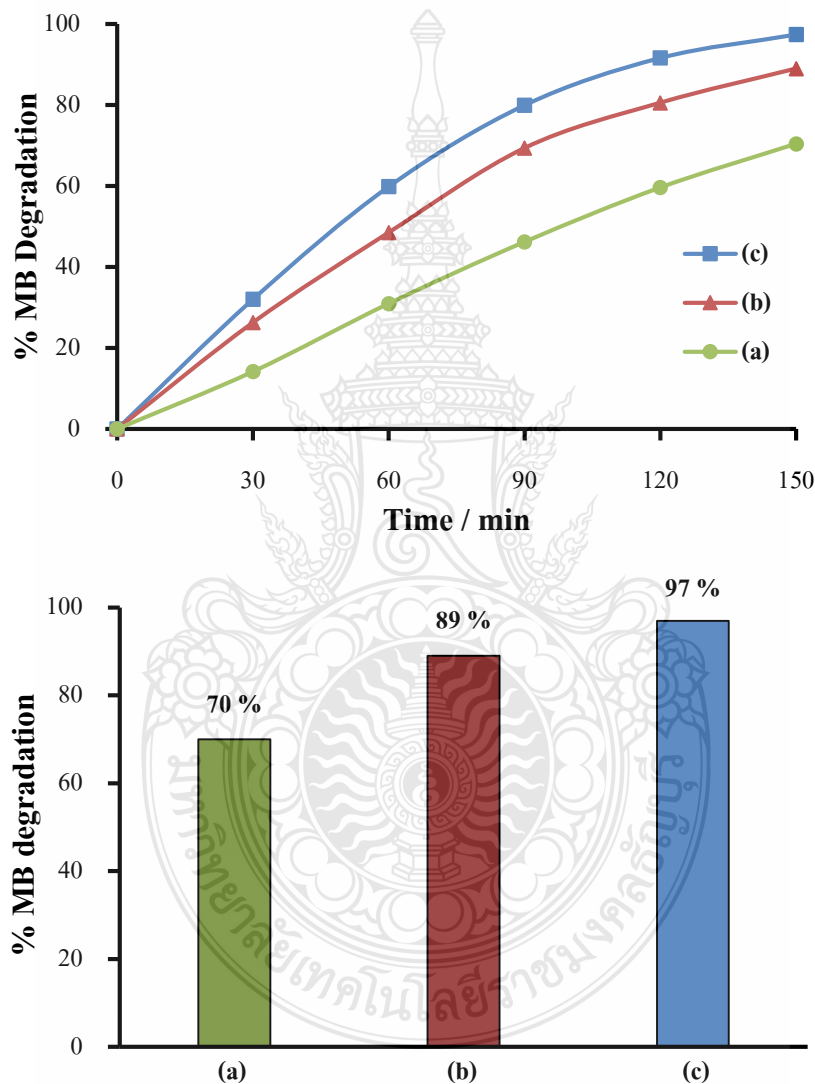


รูปที่ 4.28 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการศึกษากลไกสำหรับการกำจัด

4.3.3 ผลการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทด

การศึกษาผลของการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB ได้ทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า Pt ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD ภายใต้สภาวะค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 V vs. Ag/AgCl แสงวิสิเบิล 75 W ภายในระยะเวลา 150 นาที จากผลการทดลองพบว่า การใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดสามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 70 เปอร์เซ็นต์ การใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD เป็น

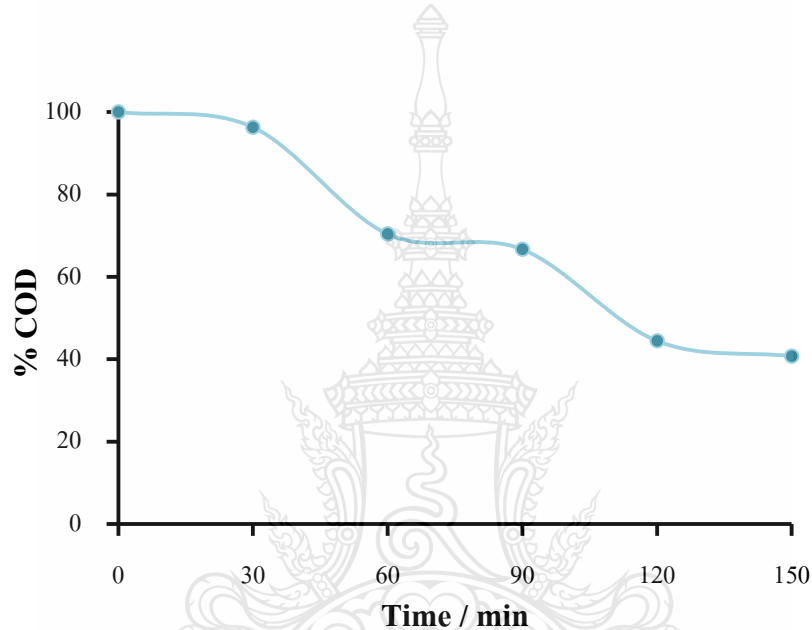
ขั้วไฟฟ้าแคโทด สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 89 เปอร์เซ็นต์และการใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 97 เปอร์เซ็นต์ ดังรูปที่ 4.29 แสดงให้เห็นว่าการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD ช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอน ช่วยให้ประสิทธิภาพกำจัดสารละลาย MB ดีที่สุด



รูปที่ 4.29 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB ของการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทด (a) ขั้วไฟฟ้า Pt, (b) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค FPD และ (c) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD

4.3.4 ผลการวิเคราะห์ COD

เพื่อเป็นการยืนยันประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB ว่าสีที่หายไปนั้นมีการสลายของสารอินทรีย์ทั้งหมดได้จริงหรือไม่ จากผลการทดลองพบว่า ค่า COD ลดลงกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที ดังรูปที่ 4.30 แสดงให้เห็นว่าสีที่หายไปยังคงมีสารอินทรีย์หลงเหลืออยู่ แต่อย่างไรก็ตามการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพและเป็นที่ยอมรับได้



รูปที่ 4.30 แสดงเปอร์เซ็นต์ของค่า COD ของการกำจัดสารละลาย MB

4.3.5 ผลการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

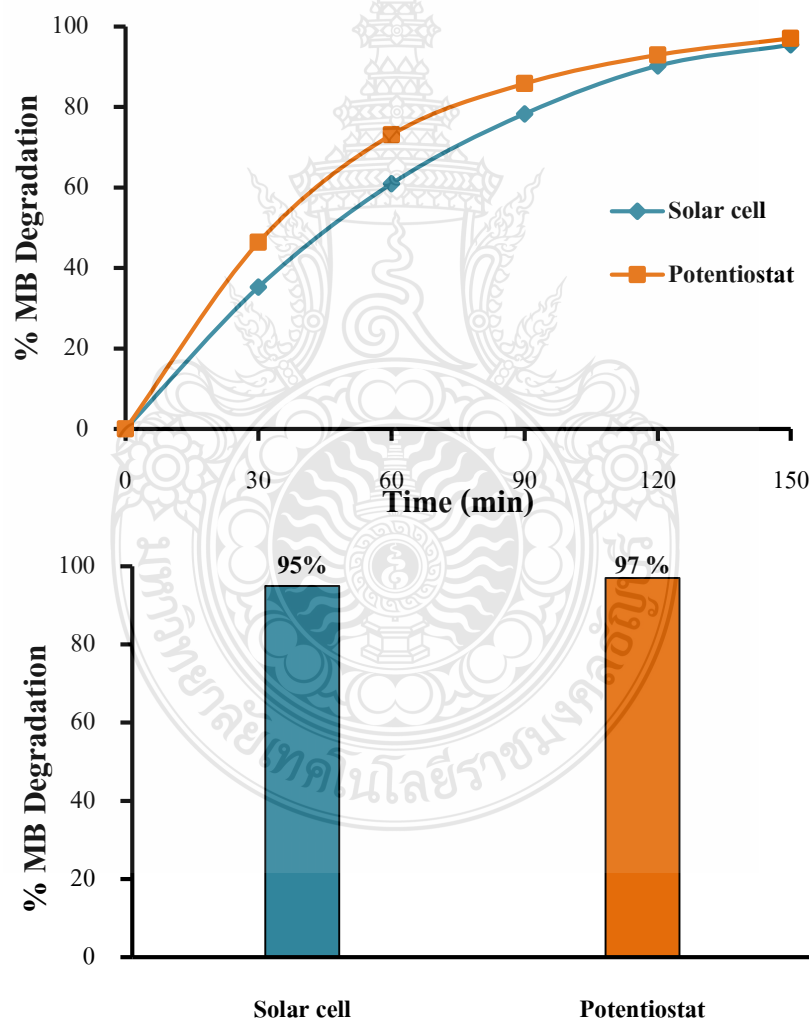
ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้

| เวลา (min) | ปริมาตรสุดท้าย (mL) | ปริมาตรก๊าซ ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (mL) | ปริมาตรรวมของ ก๊าซไฮโดรเจน (mL) |
|---------------|------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 20.50 | 0.00 | 0.00 |
| 30 | 18.50 | 2.00 | 2.00 |
| 60 | 15.50 | 3.00 | 5.00 |
| 90 | 12.40 | 3.10 | 8.10 |
| 120 | 9.10 | 3.30 | 11.40 |

จากตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้หลักการแทนที่ของน้ำในบิวเรต จากการทดลองพบว่าสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ 95 $\mu\text{L}/\text{min}$

4.3.6 ผลการเปรียบเทียบแหล่งจ่ายศักย์ไฟฟ้าโดยการประยุกต์กับเซลล์สุริยะ (Solar cell)

ในการศึกษาการประยุกต์ใช้งานกับเซลล์สุริยะ เพื่อเป็นการประหยัดพลังงานสามารถทำงานร่วมกับแสงตามธรรมชาติ ซึ่งได้ทำการศึกษเปรียบเทียบทั้งประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB และประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากผลการทดลองพบว่า ในการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะซึ่งให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 4 V และใช้แสงสังเคราะห์ด้วยหลอดทังสแตน 75 W สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ถึง 95 เปอร์เซ็นต์ ดังรูปที่ 4.31 ซึ่งถือได้ว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดใกล้เคียงกับการใช้เครื่อง Potentiostat

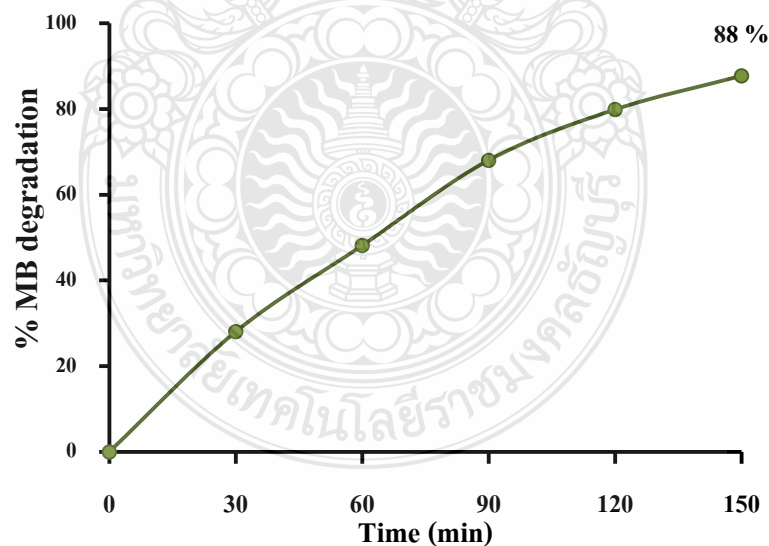


รูปที่ 4.31 แสดงประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย MB โดยการประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ

นอกจากนี้ยังทำการทดลองในการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะกับแสงจริงในธรรมชาติ โดยทำการต่อระบบเข้ากับเซลล์สุริยะซึ่งให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 4 V โดยไม่ใช่หลอดทั้งสแตนด์ แต่ใช้แสงจากดวงอาทิตย์ ดังรูปที่ 4.32 ใช้ช่วงเวลาเริ่มต้นที่ 11.30 น. และสิ้นสุดที่เวลา 14.00 น. รวมระยะเวลาเป็น 2 ชั่วโมงครึ่ง จากผลการทดลองพบว่า สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ 88 เปอร์เซ็นต์ แสดงดังรูปที่ 4.33 อย่างไรก็ตามที่ช่วงเวลานาทีที่ 90 มีฝนตกทำให้ความเข้มแสงลดลง ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการกำจัดสารละลาย MB ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดลดลง



รูปที่ 4.32 แสดงการกำจัดสารละลาย MB โดยการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะด้วยแสงตามธรรมชาติ

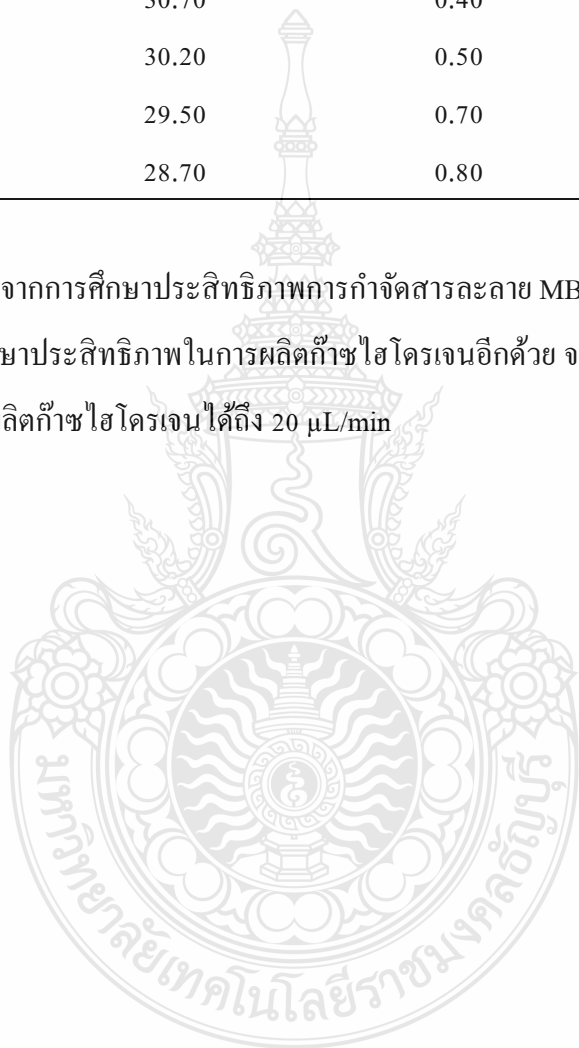


รูปที่ 4.33 แสดงเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารละลาย MB โดยการประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะด้วยแสงตามธรรมชาติ

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะ

| เวลา (min) | ปริมาตรสุดท้าย (mL) | ปริมาตรก๊าซ ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (mL) | ปริมาตรรวมของ ก๊าซไฮโดรเจน (mL) |
|---------------|------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 31.10 | 0.00 | 0.00 |
| 30 | 30.70 | 0.40 | 0.40 |
| 60 | 30.20 | 0.50 | 0.90 |
| 90 | 29.50 | 0.70 | 1.60 |
| 120 | 28.70 | 0.80 | 2.40 |

นอกจากการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย MB ในการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะแล้วยังทำการศึกษาประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนอีกด้วย จากผลการทดลอง ดังตารางที่ 4.3 พบว่า สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 20 $\mu\text{L}/\text{min}$



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสภายใต้สภาวะการเร่งปฏิกิริยาด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงวิสิเบิล ซึ่งอาศัยขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดได้แก่ ขั้วไฟฟ้าแอนโอดและขั้วไฟฟ้าแคโทด มาทำงานร่วมกันเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดสีย้อมอินทรีย์ โดยขั้วไฟฟ้าแอนโอดทำหน้าที่ออกซิไดซ์เพื่อกำจัดสีย้อมอินทรีย์และขั้วไฟฟ้าแคโทดทำหน้าที่ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการรีดิวซ์น้ำ

ขั้นตอนแรกเป็นการศึกษาพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.01 M Cu(NO₃)₂ และ 0.1 M KNO₃ ซึ่งเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) เป็นเทคนิคที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมาสำหรับตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้น ในขั้นตอนนี้ได้ทำการติดตามก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการรีดิวซ์น้ำ จากการทดลองได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O จากเทคนิค Cyclic voltammetry deposition (CVD) คือ ช่วงค่าศักย์ที่ -0.5 V ถึง 0.5 V ที่ค่า Scan rate 50 mV/s เป็นจำนวน 20 รอบ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH เริ่มต้น ที่อุณหภูมิ 55°C นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD ไปเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนกับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากเทคนิค Amperometry ซึ่งเป็นเทคนิคเดิมที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน พบว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้จากเทคนิค CVD เกิดค่ากระแสจากการรีดิวซ์น้ำเป็นก๊าซไฮโดรเจนมากกว่า 3 เท่า ถือได้ว่าในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนและนำเอาขั้วไฟฟ้านี้ไปทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอนโอดต่อไป

ขั้นตอนต่อมาเป็นการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแอนโอดสำหรับกำจัดสีย้อมอินทรีย์ จากเทคนิค Spin coating โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO₃ ลงบนกระจก

นำไฟฟ้า FTO เพียง 1 ชั้นและตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO_4 อีก 5 ชั้น จากการทดลองพบว่า สามารถเตรียม ชั้นไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ที่มีสมบัติทางด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ดีและสามารถนำเอาชั้นไฟฟ้า นี้ไปทำงานร่วมกับชั้นไฟฟ้าแคโทดได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ขั้นตอนสุดท้ายเป็นการศึกษาสถานะที่เหมาะสมและกลไกการทำงานร่วมกันระหว่างชั้นไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ และชั้นไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}$ สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการกำจัดสีข้อม อินทรีย์ โดยใช้สารละลายเมทิลีนบลู (MB) ความเข้มข้น 5 ppm เป็นตัวแทนสีข้อมอินทรีย์ ติดตาม ประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลาย MB จากค่าการดูดกลืนแสง จากผลการทดลองได้สถานะที่เหมาะสม ในการกำจัดสารละลาย MB คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.4 V vs. Ag/AgCl ขนาดพื้นที่ผิวของชั้นไฟฟ้าแต่ละชนิด ที่ 8 cm^2 ความเข้มแสงวิลิเบิลที่ 75 W และค่า pH ของสารละลาย MB ที่เริ่มต้น สามารถกำจัดสารละลาย MB ได้ถึง 97 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที และทำการติดตามก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากการ แทนที่น้ำในบิวเรต พบว่า สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง $95 \mu\text{L}/\text{min}$

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่มีการเร่งปฏิกิริยา ด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงวิลิเบิลสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดสีข้อมอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ (Solar cell) ได้อีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ในการตรวจวัดปริมาตรก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นยังสามารถใช้บิวเรตขนาด 25 mL เพื่อให้ สามารถตรวจวัดปริมาตรก๊าซไฮโดรเจนได้ละเอียดชัดเจนกว่าเดิม

บรรณานุกรม

- [1] Le, Y., Zhu, Y., Li, S., Shuai, Y., Yin, Z., Jianhui, F., & Wei, D. (2012). Photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotube arrays. **Applied Catalysis B: Environmental**, *113-114*, 318-325.
- [2] Yajun, W., Jie, L., Ruilong, Z., Jun, H., & Yongfa, Z. (2011). Enhanced photoelectric catalytic degradation of methylene blue via TiO₂ nanotube arrays hybridized with graphite-like carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, *349*, 13-19.
- [3] Zulin, H., Zhangyan, D., Xue, B., Zhengfang, Y., Peng, W., Haixin, G., & Xin, H. (2016). Copper nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation. **Chemical Engineering Journal**, *283*, 514-523.
- [4] Zhen, X., Xinjun, L., Juan, L., Liangpeng, W., Qingyi, Z., & Zhouyu, Z. (2013). Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO₃ nanorod array film. **Applied Surface Science**, *284*, 285-290.
- [5] Ponchio, C., Atsuko, Y.N., & Yoshio, N. (2013). Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation. **Electrochimica Acta**, *94*, 314-319.
- [6] Sapanbir, S.T., Kyle, R., Fumiaki, A., & Aicheng, C. (2015). Fabrication and photoelectrochemical study of WO₃-based bifunctional electrodes for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, *176-177*, 464-471.
- [7] Ligang, X., Jing, B., Jinhua, L., Qingyi, Z., Xuejin, L., & Baoxue, Z. (2016). A highly efficient BiVO₄/WO₃/W heterojunction photoanode for visible-light responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, *183*, 224-230.
- [8] Hyejin, J., Sang, Y.C., Honggon, K., Byoung, K.M., & Yun, J.H. (2016). Electrospun Mo-doped BiVO₄ photoanode on a transparent conductive substrate for solar water oxidation. **Catalysis Communications**, *75*, 18-22.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [9] Wei, C.L., Yuanxing, F., Rantej, K., Giacomo, E.C., Thomas, C.D., Zainab, T.Y.A.A., Sulaiman, M.A., Christopher, C.P., Heyong, H., & Qiao, C. (2015). Marangoni ring-templated vertically aligned ZnO nanotube arrays with enhanced photocatalytic hydrogen production. **Materials Chemistry and Physics**, *149-150*, 12-16.
- [10] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., & Sorrell, C.C. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, *27*, 991-1022.
- [11] Monika, G., Jaya, S., Vidhika, S., Anjana, S., Singh, A.P., Satsangi, V.R., Dass, S., & Rohit, S. (2009). Enhanced photoelectrochemical activity of 120 MeV Ag^{9+} irradiated nanostructured thin films of ZnO for solar-hydrogen generation via splitting of water. **Advanced Materials Research**, *67*, 95-102.
- [12] Enrique, C.A., Xiao, Q.B., Carlos, R.A., Cerqueira, M.F., Dmitri, Y.P., Lifeng, L., & Yury, V.K. (2015). Up-scaling the synthesis of Cu_2O submicron particles with controlled morphologies for solar H_2 evolution from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, *456*, 219-227.
- [13] Weina, S., Xiaofan, Z., Shaohui, L., Bingyan, Z., Mingkui, W., & Yan, S. (2015). Carbon coated Cu_2O nanowires for photo-electrochemical watersplitting with enhanced activity. **Applied Surface Science**, *358*, 404-411.
- [14] Ru, M.L., Yun, M.C., Pu, W.W., & Pang, L. (2010). Effect of annealing on the electrodeposited Cu_2O films for photoelectrochemical hydrogen generation. **Thin Solid Films**, *518*, 7191-7195.
- [15] Suzhen, R., Shaobo, M., Ying, Y., Qing, M., & Ce, H. (2015). Hydrothermal synthesis of Fe_2O_3 /polypyrrole/graphene oxide composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, *178*, 179-189.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [16] Alagappan, A., Pravin, S.S., Tae, H.J., Hyun, H.L., Hyun, G.K., Wonyong, C., & Jum, S.J. (2016). Fabrication of superior α -Fe₂O₃ nanorod photoanodes through ex-situ Sn-doping for solar water splitting. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, *144*, 247-255.
- [17] Shintaro, I., Keisuke, Y., Maki, M., Hidehisa, H., & Tatsumi, I. (2012). Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes. **Electrochimica Acta**, *82*, 397-401.
- [18] Li, P., Yi, S., & Zhen, L. (2015). Hydrothermal synthesis of WO₃ films on the TiO₂ substrates and their photochromic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, *40*, 479-483.
- [19] Thais, T.G., Thalita, B.Z., Susana, I.C.D.T., Vinicius, R.G., Guilherme, J.Z., Danielle, P.O., & Maria, V.B.Z. (2013). On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ ‘‘template’’: A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation. **Chemosphere**, *91*, 586-593.
- [20] โครงสร้างเมทิลีนบลู, รูปโครงสร้างเมทิลีนบลู (online), 2558, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue.svg. (25 ตุลาคม 2558)
- [21] Akira, F., & Kenichi, H. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **NATURE**, *238*, 37-38.
- [22] Yoshinori, M., Bunso, K., & Yoshio, N. (2007). Photoelectrochemical properties of the Sulfur-doped TiO₂ film electrodes: Characterization of the doped states by means of the photocurrent measurements. **Chemistry Letters**, *36*, 330-331.
- [23] Susumu, T., Ryuhei, N., & Yoshihiro, N. (2004). A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, *166*, 107-113.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [24] Soyoka, Y., Atsuko, Y.N., & Yoshio, N. (2005). Fabrication of CdS photoelectrodes coated with titania nanosheets for water splitting with visible light. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, *585*, 105-112.
- [25] Chengkun, X., Yasser, A.S., William, B.I.J., & Shahed, U.M.K. (2007). Nanotube enhanced photoresponse of carbon modified (CM)-n-TiO₂ for efficient water splitting. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, *91*, 938-943.
- [26] Zakrzewska, K., Radecka, M., Kruk, A., & Osuch, W. (2013). Noble metal/titanium dioxide nanocermets for photoelectrochemical applications. **Solid State Ionics**, *157*, 349-356.
- [27] Yang, T., & Tetsu, T. (2005). Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. **American Chemical Society**, *127*, 7632-7637.
- [28] Jong, E.P., Toshiyuki, M., & Tetsuya, O. (2007). Spectroelectrochemical phenomena on surface plasmon resonance of Au nanoparticles immobilized on transparent electrode. **Electrochimica Acta**, *52*, 5914-5923.
- [29] Masayuki, Y., Syou, M., Koji, S., Keiji, N., & Takayoshi, N. (2008). Preparation and photoelectrocatalytic activity of a nano-structured WO₃ platelet film. **Journal of Solid State Chemistry**, *181*, 175-182.
- [30] Baoping, X., Hanxia, Z., Peixiang, C., Rongliang, Q., & Ya, X. (2006). Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO₄ under visible light irradiation. **Chemosphere**, *63*, 956-963.
- [31] Akihiko, K., Keiko, O., & Hideki, K. (1999). A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. **American Chemical Society**, *121*, 11459-11467.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [32] Yasomane, J.P., & Bandara, J. (2008). Multi-electron storage of photoenergy using $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ thin film photocatalyst. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, *92*, 348-352.
- [33] Cham, K., Jong, T.K., Ki, S.K., Seonju, J., Ho, Y.K., & Yoon, S.H. (2009). Immobilization of TiO_2 on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant. **Electrochimica Acta**, *54*, 5715-5720.
- [34] Maria, H., & Sandra, H. (2005). Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO_3 electrodes. **Electrochimica Acta**, *50*, 5278-5291.
- [35] Wenzong, Y., Wenzhong, W., Lin, Z., Songmei, S., & Ling, Z. (2010). CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO_4 photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, *173*, 194-199.
- [36] Ponchio, C., Yoshinori, M., Shin, Y.K., Atsuko, Y.N., & Yoshio, N. (2009). Efficient photocatalytic activity of water oxidation over $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, *54*, 1147-1152.
- [37] Ponchio, C., Shin, Y.K., Yoshinori, M., Atsuko, Y.N., & Yoshio, N. (2010). Enhanced photoelectrocatalytic activity of $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, *55*, 592-596.
- [38] Hyunwoong, P., Ayoung, B., Yong, Y.A., Jina, C., & Michael, R.H. (2012). Photoelectrochemical performance of multi-layered $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ electrodes for degradation of phenol and production of molecular hydrogen in water. **Journal of Hazardous Materials**, *211-212*, 47- 54.
- [39] Jianyu, G., Wenhong, P., Changzhu, Y., & Jingdong, Z. (2013). Novel one-step preparation of tungsten loaded TiO_2 nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity for pollutant degradation and hydrogen production. **Catalysis Communications**, *36*, 89-93.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [40] Maria, A., Panagiotis, B., Nikoleta, S., & Panagiotis, L. (2008). Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania. **International Journal of Hydrogen Energy**, *33*, 5045-5051.
- [41] Xiangmao, D., Kun, W., Chongjun, Z., Xiuzhen, Q., Shi, C., Zhen, L., Huakun, L., & Shixue, D. (2014). Direct synthesis of RGO/Cu₂O composite films on Cu foil for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, *586*, 745-753.
- [42] Liang, Z., Wen, D., Fengang, Z., Liang, F., & Mingrong, S. (2012). Interrupted growth and photoelectrochemistry of Cu₂O and Cu particles on TiO₂. **Electrochimica Acta**, *80*, 354-361.
- [43] Ying, Y., Li, L.M., Wen, Y.H., Jia, L.L., Po, K.W., & Jimmy, C.Y., (2005). Coating MWNTs with Cu₂O of different morphology by a polyol process. **Journal of Solid State Chemistry**, *178*, 1488-1494.
- [44] Ignacio, M.B., Marc, C., Chen, S., & Denis, F. (2015). Controlling the nanomorphology of thin conformal Cu₂S overlayers grown on Cu₂O compact layers and nanowires. **Materials Letters**, *159*, 47-50.
- [45] Scott, S.D., Richard, J.H., & Kenneth, S.S. (2009). BiVO₄ as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis. **Physical Chemistry C**, *113*, 11980–11983.
- [46] Thalluri, S.R.M., Martinez, S.C., Virga, A., Russo, N., & Saracco, G. (2013). Insights from crystal size and band gap on the catalytic activity of monoclinic BiVO₄. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, *4*, 305-309.

ภาคผนวก





ภาคผนวก ก

ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ



Electrochemical Fabrication of Cu_2O Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction

Patranit Thongthep¹, Somporn Moonmangmee², Chatchai Ponchio^{1,a}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Phatumthani 12110, Thailand

² Bioscience Department, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, Khlongluang, Pathumthani, 12120, Thailand

^achatchai@rmutt.ac.th



Abstract

In this study, we can fabricate Cu_2O on F-doped SnO_2 coated glass (FTO) substrates as photocathode for hydrogen evolution reaction by electro-deposition techniques. Cyclic voltammetry as a new deposition method was studied to fabricate Cu_2O photocathode in a mixed solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and KNO_3 under a condition of low temperature and without pH value adjustment. Amperometry or fixed potential deposition technique as a previous method was used to compare for Cu_2O electrode fabrication under the situation of pH adjustment and higher temperature condition. A photocurrent from hydrogen evolution reaction was performed by keep potential at -0.2 V in 0.1 M Na_2SO_4 under visible irradiation comparing with both fabricated method. The Cu_2O photocathode from cyclic voltammetry deposition method presents photoelectrocatalytic activity higher than that of amperometry deposition method with the optimum conditions. This electro-deposition technique represents the excellent method with simple, fast and low cost of Cu_2O photocathode fabrication for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction.

Experiment

Electrodeposition of Cu_2O films

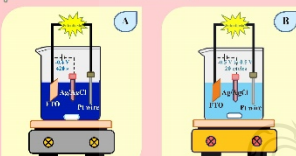


Fig.1. Experimental set-up for Cu_2O electrode fabrication (A) Fixed potential deposition technique (FPD) in solution of CuSO_4 + Tartaric acid adjusted to pH 9 at 30°C [1] and (B) Cyclic voltammetry deposition technique (CVD) in solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + KNO_3 at 55°C .

Absorption study of FTO/ Cu_2O films electrode



UV-vis spectrophotometer
($\lambda = 200 - 1100$ nm)

Photoelectrochemical (PEC) study

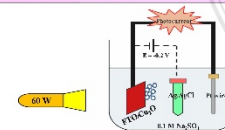


Fig.2. Photoelectrochemical study for H_2 evolution

Results and discussion

The optimal conditions of Cu_2O films were growth on FTO substrate by cyclic voltammetry deposition technique (CVD), the potential range at -0.5 V to 0.5 V, scanning rate at 100 mV/s for 20 cycles and temperature of electrolyte at 55°C (not adjust pH). Then, being compared with Cu_2O film fabrication by amperometry deposition technique as fixed the constant potential deposition technique (FPD). Fig.3 (A) shows the absorption spectra in range from 200 to 1000 nm (a) FTO substrate, (b) FTO/ Cu_2O (FPD) film and (c) FTO/ Cu_2O (CVD) film in order to consider with band-gap energy of Cu_2O film. The absorption edge for FTO/ Cu_2O (FPD) film was around 510 nm, which this absorption of visible radiation and rationally agrees with reports about band-gap energy of Cu_2O semiconductor (2.0 - 2.2 eV) [1]. The FTO/ Cu_2O (CVD) film was demonstrated an absorption spectrum to shift to IR radiation in the range of 600 - 900 nm, band-gap energy of Cu_2O semiconductor to band less than 2.0 - 2.2 eV corresponds with the higher photocurrent responses than that the FTO/ Cu_2O (FPD) film as shows in Fig.3 (B). This result presents the photoelectrochemical (PEC) responses of the FTO/ Cu_2O (CVD) film higher than that the FTO/ Cu_2O (FPD) film due to band-gap energy of Cu_2O (CVD) film to narrow than Cu_2O (FPD) film as mentioned above. To infer Cu_2O films from CVD technique implying to leads save energy for PEC process.

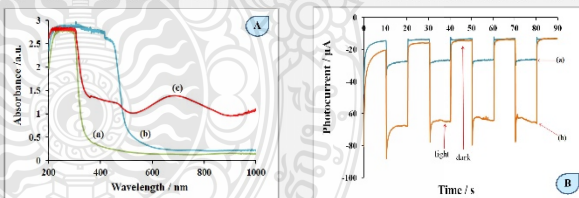


Fig.3 (A) UV-Vis spectra of (a) FTO substrate (b) FTO/ Cu_2O (FPD) and (c) FTO/ Cu_2O (CVD), (B) The photocurrent responses of (a) FTO/ Cu_2O (FPD) and (b) FTO/ Cu_2O (CVD) at -0.2 V in 0.1 M Na_2SO_4 under light and dark.

Conclusion

We have successfully fabricated Cu_2O film on FTO substrate by cyclic voltammetry deposition technique (CVD), and it is a new deposition method with simple, fast and low cost. Especially, the new Cu_2O photocathode can be shown high efficiency of photoelectrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction under visible-light irradiation.

Reference

[1] P. Chatchai, A.Y. Nosaka and Y. Nosaka. *Electrochemistry*, 79, No.10 (2011)

Acknowledgments

The authors would like to thank for financial support from the Thailand institute of scientific and technological research ;TISTR (Project 5812040100).

Electrochemical Fabrication of Cu₂O Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction

Patranit Thongthep¹, Somporn Moonmangmee², Chatchai Ponchio^{1,a}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Phathumtani 12110, Thailand

² Bioscience Department, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, KhlongLuang, PathumThani. 12120, Thailand

^achatchai@rmutt.ac.th

Keywords: Photoelectrochemical, Hydrogen evolution, Cu₂O photocathode.

Abstract. In this study, Cu₂O on F-doped SnO₂ coated glass (FTO) substrates as photocathode for hydrogen evolution reaction was fabricated by electro-deposition techniques. Cyclic voltammetry as a new deposition method to fabricate Cu₂O photocathode in a mixed solution of Cu(NO₃)₂ and KNO₃ at low temperature and without pH adjustment was studied. Amperometry as a previous method was used to compare for Cu₂O electrode fabrication under the situation of pH adjustment and higher temperature condition. A photocurrent from hydrogen evolution reaction was performed constant potential of -0.2 V in 0.1 M Na₂SO₄ under visible irradiation for both fabrication methods. The Cu₂O photocathode from cyclic voltammetry deposition method presented higher photoelectrocatalytic activity than that of amperometry deposition method at the optimum conditions. This electro-deposition technique represents the excellent method with simple, fast and low cost of Cu₂O photocathode fabrication for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction.

Introduction

Fossil fuels are a major world power due to about 80% of the energy used in the world comes from fossil fuels [1]. However, it is limited resource, running out soon [2, 3] and pollution emission to the environment [4]. Therefore, the alternative energy which clean and sustainable are require. One of the attractive energy which is clean, environmentally friendly, simple to prepare and inexpensive is known as hydrogen fuel [5]. The photoelectrochemical (PEC) is considered to be a suitable technique for hydrogen evolution reaction [4]. Many semiconductor materials have been studied to improve photocatalytic activity such as TiO₂ due to its good catalytic activity and high stability. However, TiO₂ only responds with UV light that existing low intensity in solar light with width band gap energy ($E_g > 3$ eV) [6, 7]. Cuprous oxide (Cu₂O) is one of the attractive semiconductor for visible light absorption with a narrow band gap energy (2.0 – 2.2 eV) [2, 3, 8-11]. It has many advantage properties for H₂ production such as high solar energy conversion, low toxicity and good reduction potential for water splitting. Cu₂O has been produced by many fabrication methods such as radical oxidation [12], RF-magnetron sputtering [13], pulsed laser deposition (PLD) [14], chemical vapor deposition [15], thermal oxidation [16], hydrothermal synthesis [17] and electro-deposition [18]. Especially, the electro-deposition method is extremely used due to its simplicity, low cost [9] and easy to control the film thickness [1]. Normally, the electro-deposition of Cu₂O film is fabricated by Amperometry method (fix potential) to deposit Cu₂O at electrode surface [18]. Cyclic voltammetry is one of the attractive new electro-deposition method to fabricate Cu₂O with high deposition efficiency method by bias both positive and negative potentials. In this work, the electrochemical fabrication of Cu₂O photocathode and its photoelectrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction under visible light irradiation were studied.

Experimental

The Cu_2O films were grown on F-doped SnO_2 coated glass (FTO) substrates by cyclic voltammetry deposition technique (CVD). The fabricated Cu_2O film electrode was used as an elementary three-electrode cells. The FTO conductive glass was used as a working electrode. An Ag/AgCl as a reference electrode and a platinum coil was employed as a counter electrode. The mixed electrolyte consisted of 0.01 M copper nitrate and 0.1 M potassium nitrate. The variable potential ranges were studied for the optimum Cu_2O film deposition by cyclic voltammetry. The temperature and pH values of electrolyte were varied from 15-65°C and pH 3-11, respectively. Scanning rate was controlled at 100 mV/s for 20 cycles. Moreover, the Cu_2O thin films prepared on FTO substrate by fixed potential deposition technique (FPD) at -0.4 V for 420 s in mix solution of 0.1 M copper sulfate and 0.1 M tartaric acid adjusted to pH 9 with 3 M sodium hydroxide and the temperature at 80°C [18] was used to compare with the new CVD method.

The optical absorption spectra of Cu_2O electrode films were measured by a UV-Vis spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2401PC).

The PEC properties were studied by amperometry mode on a potentiostat. A Cu_2O film on FTO was the working electrode. An Ag/AgCl and platinum coil were the reference electrode and the counter electrode, respectively. PEC properties were investigated at -0.2 V vs Ag/AgCl in an aqueous 0.1 M sodium sulfate under light and dark condition in order to study the hydrogen evolution efficiency from PEC process using 60 W lamp as the light source.

Results and discussion

The Cu_2O film deposition was carried out using cyclic voltammetry technique (CV) within a potential range of x V to y V (x and y were the optimization variants). The negative potential value was varied at -0.4, -0.5 and -0.6 V under fixed positive potential at 0.5 V. The negative potential at -0.4 V shows that Cu_2O film could not cover all FTO substrates. In contrast, the negative potential at -0.6 V presents excessive Cu_2O film grown on FTO substrate until the electrode became burn. The negative potential at -0.5 V was the appropriate condition for Cu_2O film on FTO substrate, no less and burn. Therefore, the negative potential value was fixed at -0.5 V. Similarly, the positive potential value was varied at 0.3, 0.5 and 0.7 V with fixed negative potential at -0.5 V. Likewise, the potential range at -0.5 V to 0.5 V, Cu_2O film was grown on FTO substrate more than the other potentials and provided the high efficiency photocurrent for PEC of hydrogen evolution (Figure 1 (A)). Therefore, -0.5 V to 0.5 V potential range was selected for cyclic voltammetry deposition of Cu_2O films with perfect coverage. In Figure 1 (B) UV-Vis spectra of Cu_2O films at -0.5 V to 0.5 V absorbs at 500-700 nm, which is good for narrow band gap energy. They showed the correlation with higher photocurrent due to the effect of good visible light absorption.

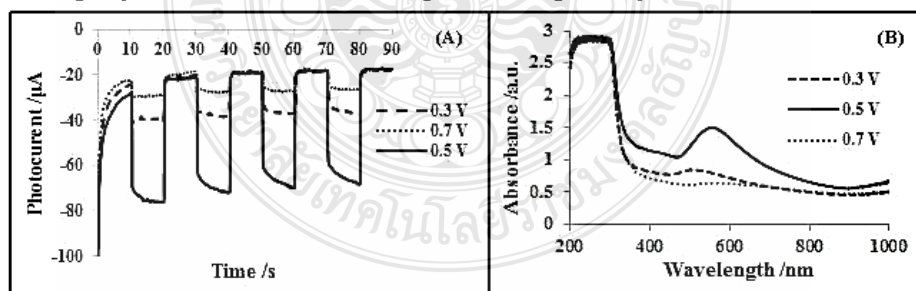
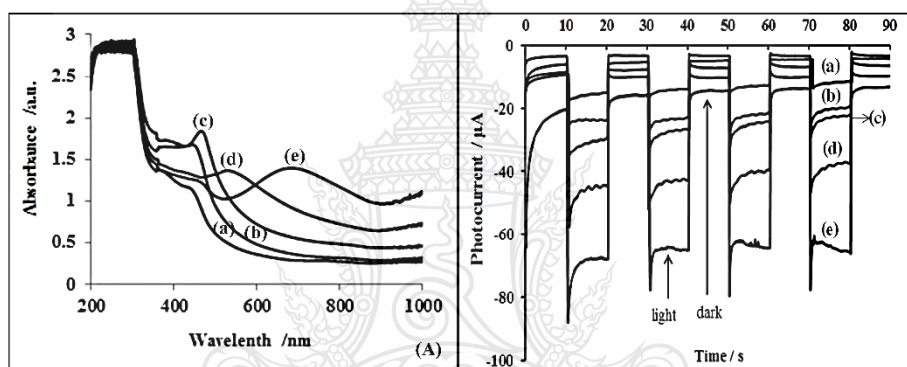


Figure 1 (A) The photocurrent responses of Cu_2O films as a function of CV deposition with different positive potentials and fixed negative potential at -0.5 V. (B) UV-Vis spectra of Cu_2O films at the same photocurrent study condition.

The electrolyte solution for Cu_2O film fabrication was adjusted to acidic, neutral and alkaline conditions (pH 3-11) in order to study the pH value effect. Under the region of weak acid, neutral and alkaline conditions (pH 6-11) the electrolyte was precipitated. Although the electrolyte were not sedimented at acidic conditions (pH 3-4), Cu_2O film was unable to growth on the FTO substrate. Absolutely, only at pH 5 Cu_2O can be grown on the FTO substrate, which corresponds to the default of electrolyte.

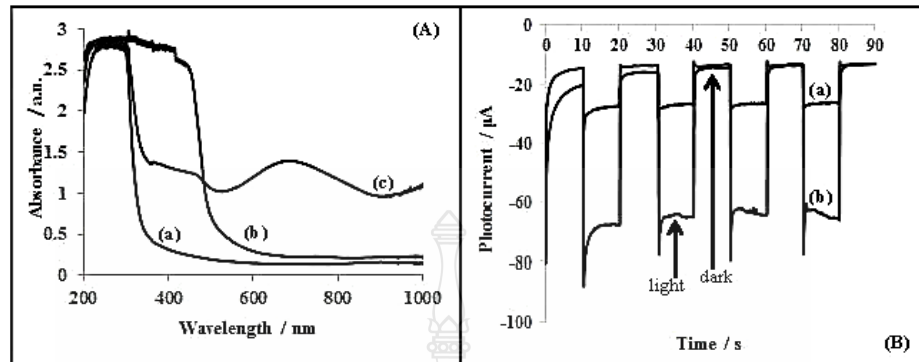
The electrolyte solution was studied with different temperatures at 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C and 65°C. The UV-Vis spectra of Cu_2O films grown on FTO substrate at various temperatures of electrolyte solution in the wavelength range of 200-1000 nm are shown in Figure 2 (A). It was demonstrated that the absorption peaks in the region of 400-1000 nm shifted to red color spectrum with temperature increase indicating good visible light absorption with function of high temperature. Figure 2B shows the same correlation of high photocurrent with high temperature deposition.

High-temperature deposition affected the visible light absorption ability of Cu_2O film electrode resulting in high efficiency of hydrogen evolution. However, at temperatures above 65°C Cu_2O film was fallen-off. Therefore, temperature of electrolyte solution for Cu_2O film fabrication was selected at 55°C.



Figures 2 (A) UV-Vis spectra of Cu_2O films with different temperatures of electrolyte (a) 15°C (b) 25°C (c) 35°C (d) 45°C and (e) 55°C, (B) The photocurrent of Cu_2O films obtained at different electrolyte temperatures (a) 15°C (b) 25°C (c) 35°C (d) 45°C under light and dark.

The optimal condition of Cu_2O films grown on FTO substrate by cyclic voltammetry deposition technique (CVD) was the potential range at -0.5 V to 0.5 V, scanning rate at 100 mV/s for 20 cycles and temperature of electrolyte at 55°C (no pH adjustment). It was compared with Cu_2O film fabrication by amperometry deposition technique (FPD) at fixed the potential. Figure 3 (A) shows the absorption spectra from 200 to 1000 nm of (a) FTO substrate, (b) FTO/ Cu_2O FPD film and (c) FTO/ Cu_2O CVD film for band-gap energy of Cu_2O film consideration. The absorption edge for FTO/ Cu_2O FPD film was about 510 nm, which is the absorption of visible radiation. It rationally agrees with reports about band-gap energy of Cu_2O semiconductor (2.0-2.2 eV) [18]. On the other hand, FTO/ Cu_2O CVD film was demonstrated an absorption spectrum shift to 600-900 nm that correlated with band-gap energy of Cu_2O semiconductor less than 2.0-2.2 eV. The result corresponds with the higher photocurrent responses than that of the FTO/ Cu_2O FPD film as shown in Figure 3 (B). This result indicates the higher PEC activity of the FTO/ Cu_2O CVD film than that of the FTO/ Cu_2O FPD film due to the effect of band-gap energy.



Figures 3 (A) UV-Vis spectra of (a) FTO substrate (b) FTO/Cu₂O FPD and (c) FTO/Cu₂O CVD, (B) The photocurrent responses of (a) FTO/Cu₂O FPD and (b) FTO/Cu₂O CVD at -0.2 V in 0.1 M Na₂SO₄ under light and dark.

Summary

Cu₂O film on FTO substrate was successfully prepared by cyclic voltammetry deposition technique, which is a new deposition method with simple, fast and low cost. Especially, the new Cu₂O photocathode represented high efficiency of photoelectrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction under visible-light irradiation.

References

- [1] A.G. Kim, H.B. oh, H. Ryu, and W.J. Lee. *Alloys and Compounds*, **612**, (2014) 74
- [2] Y.K. Hsu, C.H. Yu, Y.C. Chen, and Y.G. Lin. *Power Sources*, **242**, (2013) 541
- [3] Y.K. Hsu, C.H. Yu, Y.C. Chen, and Y.G. Lin. *Electrochimica Acta*, **105**, (2013) 62
- [4] D. Sharma, A. Verma, V.R. Satsangi, R. Shrivastav, and S. Dass. *Hydrogen energy*, **39**, (2014) 4189
- [5] Z. Xi, C. Li, L. Zhang, M. Xing, and J. Zhang. *Hydrogen energy*, **39**, (2014) 6345
- [6] C. Belabed, N. Haine, Z. Benabdelghani, B. Bellal, and M. Trari. *Hydrogen energy*, **39**, (2014) 17533
- [7] L. Li, L. Xu, W. Shi, and J. Guan. *Hydrogen energy*, **38**, (2013) 816
- [8] L. Zhao, W. Dong, F. Zheng, L. Fang, and M. Shen. *Electrochimica Acta*, **80**, (2012) 354
- [9] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, and P.J. Sebastian. *Materials Letters*, **58**, (2004) 1802
- [10] L.J. Minggu, K.H. Ng, H.A. Kadir, and M.B. Kassim. *Ceramics International*, **40**, (2014) 16015
- [11] Y.S. Jeong, H. Kim, and H.S. Lee. *Alloys and Compounds*, **573**, (2013) 163
- [12] Z. Zang, A. Nakamura, and J. Temmyo. *Materials Letters*, **92**, (2013) 188
- [13] S. Ishizuka, K. Suzuki, Y. Okamoto, M. Yanagita, T. Sakurai, K. Akimoto, N. Fujiwara, H. Kobayashi, K. Matsubara, and S. Niki. *Physica Status Solidi (C)*, **1**, (2004) 1067

- [14]] M. Ivill, M. Overberg, C. Abernathy, D. Norton, A. Hebard, N. Theodoropoulou, and J. Budai. *Solid-State Electron* , **47** , (2003) 2215
- [15] T. Maruyama. *Solar Energy Mater. Solar Cells* , **56** , (1998) 85
- [16] A. Musa, T. Akomolafe, and M. Carter. *Solar Energy Mater. Solar Cells* , **51** , (1998) 305
- [17] H. Yu, J. Yu, S. Liu, and S. Mann. *Chem. Mater.* , **19** , (2007) 4327
- [18] P. Chatchai, A.Y. Nosaka, and Y. Nosaka. *Electrochemistry* , **79** , No.10 (2011)



Materials Science and Technology VIII

10.4028/www.scientific.net/KEM.659

Electrochemical Fabrication of Cu₂O Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction

10.4028/www.scientific.net/KEM.659.226



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวภัทรานิตฐ์ ทองเทพ

วัน เดือน ปีเกิด 1 เมษายน 2534

ที่อยู่ 97/302 ม.1 ซ.10 ถ.รังสิต-นครนายก ต.บึงขี้ไถ อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12130

การศึกษา สำเร็จการศึกษาวិทยาสตรบัณฑิต
สาขาเคมี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อีเมล mo_lybdenum@hotmail.com

