



ชีวแอโนดจากไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์/คอปเปอร์ออกไซด์เพื่อการสลายโมเลกุลน้ำด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมีทางแสง

ณัฐพันธุ์ สนั่นนาม อัครวินท์ พิมานทิสากร อโนทัย ศักดิ์วีรกุลชัย และ ไพลีน เจาตระกูลวิวัฒน์*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่ออุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยบูรพา

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0 3810 2222 อีเมล: pailin@eng.buu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2021.02.001

รับเมื่อ 19 กรกฎาคม 2563 แก้ไขเมื่อ 31 สิงหาคม 2563 ตอบรับเมื่อ 10 กันยายน 2563 เผยแพร่ออนไลน์ 3 กุมภาพันธ์ 2564

© 2022 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical Water Splitting; PEC) เป็นหนึ่งในการผลิตพลังงานทางเลือก ที่ตอบสนองความต้องการพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาชีวแอโนดที่กระตุ้นด้วยแสง (Photoanode) ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆ (Cu/TiO_2) ร่วมกับพอลิไวนิลลิเดนฟลูออไรด์ (PVDF) ลงบนกระจกอินเดียมทินออกไซด์ (ITO Glass) ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (Spin Coating) สมบัติทางไฟฟ้าเคมีเชิงแสง (Photoelectrochemical Properties) ของฟิล์ม Cu/TiO_2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรี (Linear Sweep Voltammetry; LSV) พร้อมกับการฉายแสงยูวี 15 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร พบว่า การปรับอัตราส่วนของ PVDF บนฟิล์ม 20 wt% ส่งผลให้ฟิล์มมีความเสถียร และมีค่ากระแสขณะฉายแสงสูงสุดภายหลังอัด-คายประจุ 10 รอบ และการเจือทองแดง 0.5–5 mol% ในอนุภาค TiO_2 พบว่า อนุภาค Cu/TiO_2 จะมีสมบัติทางกายภาพและเคมีแตกต่างกันตามปริมาณทองแดง โดยฟิล์ม $1.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ เป็นฟิล์มที่เหมาะสมในการใช้เป็นชีวแอโนดสำหรับการเกิดปฏิกิริยา Oxygen Evolution Reaction (OER) ซึ่งมีค่ากระแสขณะฉายแสงเท่ากับ 16.2 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ที่ 0.95 โวลต์ vs. Ag/AgCl ซึ่งมีค่าสูงกว่าฟิล์ม TiO_2 ถึง 0.6 เท่า ยิ่งไปกว่านั้น ค่ากระแสรวมที่เกิดจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าพร้อมกับฉายแสง มีค่าสูงถึง 0.23 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร

คำสำคัญ: ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์เจือไทเทเนียมไดออกไซด์ การสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง การผลิตไฮโดรเจน ชีวแอโนดที่กระตุ้นด้วยแสง

การอ้างอิงบทความ: ณัฐพันธุ์ สนั่นนาม, อัครวินท์ พิมานทิสากร, อโนทัย ศักดิ์วีรกุลชัย และ ไพลีน เจาตระกูลวิวัฒน์, “ชีวแอโนดจากไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์/คอปเปอร์ออกไซด์เพื่อการสลายโมเลกุลน้ำด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมีทางแสง,” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 32, ฉบับที่ 3, หน้า 636–646, ก.ค.-ก.ย. 2565.



Research Article

Cu/CuO Doped TiO_2 Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting

Natthapan Sanannam, Akarawin Pimarntthisakorn, Anothai Sukvalakunchai and Pailin Ngaotranwivat*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chon Buri, Thailand

Research Unit of Developing Technology and Innovation of Alternative Energy for Industries, Burapha University, Chon Buri, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 0 3810 2222, E-mail: pailin@eng.buu.ac.th

DOI: 10.14416/j.kmutnb.2021.02.001

Received 8 July 2020; Revised 31 August 2020; Accepted 10 September 2020; Published online: 3 February 2021

© 2022 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Hydrogen production from the photoelectrochemical water splitting (PEC) is one of promising alternative fuels attributable to its feature as a demand-driven energy supply and being environmentally benign. This research aims to develop the photoanode electrode consisting of TiO_2 particles doped with a various amount of copper (Cu/TiO_2) and PVDF on the ITO glass by spin coating technique. Photoelectrochemical properties of Cu/TiO_2 films were characterized by Cyclic Voltammetry (CV) and Linear Sweep Voltammetry (LSV) under UV irradiation with the intensity of 15 mW/cm^2 . The results showed that the appropriate amount of PVDF is 20 wt% due to the film stability and the highest photocurrent after 10 full charge/discharge cycles. The TiO_2 particles doped with copper in the range of 0.5–5 mol% (0.5–5 Cu/TiO_2) exhibited the difference in physical and chemical properties associated with Cu content. Moreover, the 1.5 Cu/TiO_2 film was considered as a promising photoanode for the Oxygen Evolution Reaction (OER) because the photocurrent of the film was $16.2 \mu\text{A/cm}^2$ with applied voltage at 0.95 V vs. Ag/AgCl, which is 0.6 times greater than that of the prestige TiO_2 film. Furthermore, the total generated current resulting from the photocurrent and an applying a voltage at 0.95 V was 0.23 mA/cm^2 .

Keywords: Photoelectrochemical Water Splitting, Titanium Dioxide, Copper, Hydrogen Production, Photoanode

Please cite this article as: N. Sanannam, A. Pimarntthisakorn, A. Sukvalakunchai, and P. Ngaotranwivat, "Cu/CuO doped TiO_2 photoanode for photoelectrochemical water splitting," *The Journal of KMUTNB*, vol. 32, no. 3, pp. 636–646, Jul.–Sep. 2022 (in Thai).



1. บทนำ

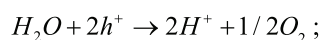
แนวโน้มความต้องการใช้พลังงานทั่วโลกเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยใน ค.ศ. 2012 มีการใช้พลังงานสูงถึง 18.4 TW และคาดการณ์ว่าจะสูงถึง 1.5 เทา ใน ค.ศ. 2050 โดยที่มาของแหล่งพลังงานร้อยละ 85 มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil Fuel) ซึ่งจะนำไปสู่การปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide; CO₂) ที่เป็นสาเหตุให้การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (Climate Change) รุนแรงยิ่งขึ้น [1]

ไฮโดรเจน (Hydrogen; H₂) จัดเป็นหนึ่งในพลังงานสะอาดที่ไม่สร้างผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้ คือ น้ำ อย่างไรก็ตาม ไฮโดรเจนที่ผลิตได้ในปัจจุบันร้อยละ 96 มาจากกระบวนการที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นสารตั้งต้น เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) แม้วิธีข้างต้นจะมีประสิทธิภาพในการผลิต H₂ ได้สูง แต่ยังคงปล่อยปล่อย CO₂ ร่วมกับการผลิต [2] จึงทำให้การแก้ปัญหาด้านพลังงานทดแทนส่งผลให้ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมทวีความรุนแรงยิ่งขึ้น

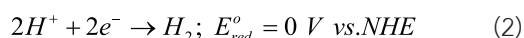
กระบวนการผลิตไฮโดรเจน ด้วยวิธีการสลายโมเลกุลน้ำ (Water Splitting) จัดเป็นวิธีที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นกระบวนการสะอาด สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตคือ น้ำ (Water; H₂O) และได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจน (H₂) และออกซิเจน (Oxygen; O₂) โดยการสลายโมเลกุลน้ำโดยทั่วไป แบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermolysis) การสลายตัวด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) และการสลายตัวด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photolysis) กระบวนการข้างต้นมีข้อจำกัดในการก่อสร้างแหล่งกำเนิดความร้อนที่มีราคาสูง การใช้ไฟฟ้าเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งไฟฟ้าโดยมากจะผลิตจากเชื้อเพลิงฟอสซิลและการใช้แสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนต่ำ ตามลำดับ [2]

การสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photo-electrochemical Water Splitting; PEC) เป็นการควบรวมวิธี Electrolysis และ Photolysis ซึ่งทำให้ PEC มี

ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่สูงขึ้น และมีความเสถียรในการผลิตไฮโดรเจนสูง โดยกระบวนการนี้จะเป็นการป้อนศักย์ไฟฟ้าพร้อมๆ กับการฉายแสงที่มีพลังงานเหมาะสมบนตัวไฟฟ้าซึ่งทำจากสารกึ่งตัวนำ (Semi-conductor) ที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) และมีช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap) ครอบคลุมช่วงศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิด O₂ และ H₂ ดังสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ



$$E_{ox}^o = -1.23 \text{ V vs. NHE} \quad (1)$$



เมื่อ Photocatalyst ได้รับแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างพลังงาน จะทำให้อิเล็กตรอน (e⁻) จากแถบวาเลนซ์ (Valence Band) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction Band) เกิดโฮล (Hole; h⁺) ซึ่งเป็นหลุมประจุบวกเกิดขึ้นที่แถบวาเลนซ์ โดยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type Semiconductor) เหมาะสมสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านแอโนด (Anode) โดย e⁻ ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังขั้วไฟฟ้าขั้วตรงข้าม และ h⁺ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เกิดเป็น O₂ ดังสมการที่ (1) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Oxygen Evolution Reaction หรือ OER ในทางกลับกัน สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type Semiconductor) เหมาะสมสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านแคโทด (Cathode) โดยอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจาก 3 แหล่ง ประกอบด้วย 1) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงของขั้วแคโทด 2) อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากขั้วแอโนด และ 3) อิเล็กตรอนที่ถูกป้อนจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าภายนอกโดยอิเล็กตรอนเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) เกิดเป็น H₂ ดังสมการที่ (2) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Hydrogen Evolution Reaction หรือ HER [3]

หนึ่งในวิธีการพัฒนาประสิทธิภาพ PEC ทำได้โดยการปรับปรุงขั้วแอโนดให้มีความสามารถในการผลิตอิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสงที่สูงขึ้น (Photoexcited-electron) และ

สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide; TiO_2) เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมี ทนทานต่อการกัดกร่อนเมื่อสัมผัสกับน้ำ ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของ TiO_2 ถูกจำกัด เนื่องจากพลังงานขั้นต่ำที่เพียงพอต่อการกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสง คือ แสงยูวี (Ultraviolet; UV) ซึ่งมีอยู่ในแสงอาทิตย์เพียง 5% อีกทั้ง อิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสง (e^-) ที่เกิดขึ้น สามารถรวมตัวกับ h^+ (Electron-hole Recombination) ทำให้ประสิทธิภาพของ TiO_2 ลดลงด้วย [4]

การปรับปรุงขั้ว TiO_2 ด้วยการเจือ (Doping) ทองแดง (Cu) ซึ่งมีสภาพความต้านทานไฟฟ้าต่ำ (Electrical Resistance) และมีราคาถูกพบว่า การเจือ CuO บนเส้นใยนาโน TiO_2 ($\text{CuO}@\text{TiO}_2$ Nanowire) ให้ความหนาแน่นกระแสขณะฉายแสง (Photocurrent Density) 0.56 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าเส้นใยนาโน TiO_2 ถึง 6 เท่า ภายใต้การฉายแสงเสมือนดวงอาทิตย์ (Solar Simulator) ที่ความเข้มแสง 100 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร [5] อีกทั้ง การเจือ Cu_2O 5 mol% บนเส้นใยนาโน TiO_2 ให้ความหนาแน่นกระแสขณะฉายแสง 2.5 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าเส้นใยนาโน TiO_2 ถึง 2.5 เท่า ภายใต้การฉายแสงเสมือนดวงอาทิตย์ ที่ความเข้มแสง 100 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร [6] จะเห็นได้ว่า ออกไซด์ของทองแดงรูปแบบต่างๆ จะมีความสามารถในการส่งเสริมการเกิด PEC ที่แตกต่างกัน ยิ่งไปกว่านั้น การเจือ Cu ร่วมกับ Cu_2O บนท่อ TiO_2 ขนาดนาโน ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ Nanotube) ทำให้การผลิต H_2 ด้วยกระบวนการ Photolysis สูงถึง 45.56 ไมโครโมล ซึ่งมีค่าสูงกว่าการเจือ Cu_2O เพียงชนิดเดียว ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube) และ TiO_2 nanotube ประมาณ 3 เท่า และ 6 เท่า ตามลำดับ โดยประสิทธิภาพที่สูงขึ้นนี้เป็นผลจากอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากโลหะ Cu (The Plasmon-excited Cu Metal) และการแยกกันของ e^- และ h^+ ที่มีประสิทธิภาพด้วย Cu_2O [7]

การสังเคราะห์ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayer บนกระจก FTO ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดที่กระตุ้นด้วยแสง (Photocathode)

สำหรับ PEC ภายใต้การฉายแสงเสมือนดวงอาทิตย์ (AM 1.5 G Irradiation) มีค่าเทียบเท่า 100 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตรของแสงอาทิตย์) ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0 โวลต์ vs. RHE พบว่า $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayer มีค่าความหนาแน่นกระแสขณะฉายแสงสูง -2.47 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ในขณะที่ฟิล์ม Cu_2O มีค่าเพียง -0.21 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร [8] ยิ่งไปกว่านั้น การเตรียม CuO บน Cu Foil เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดที่กระตุ้นด้วยแสง (Photocathode) สำหรับ PEC ภายใต้สภาวะเดียวกัน (AM 1.5 G Irradiation และที่ศักย์ไฟฟ้า 0 โวลต์ vs. RHE) มีค่าความหนาแน่นกระแสขณะฉายแสงเพียง -1.4 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร [9]

จากงานวิจัยที่สืบค้นข้างต้น การนำ Cu มาเตรียมร่วมกับ CuO และ/หรือ Cu_2O ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแคโทด สำหรับ PEC ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียม Cu ร่วมกับ CuO บนอนุภาค TiO_2 ($\text{Cu}/\text{CuO}-\text{TiO}_2$ nanoparticle) ที่มีการปรับอัตราส่วนการเจือ $\text{Cu}/\text{CuO} : \text{TiO}_2$ และอัตราส่วนของ PVDF ที่เหมาะสม ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดที่กระตุ้นด้วยแสง (Photoanode) สำหรับกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (PEC)

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย

2.1 การเจือ Cu/CuO บนอนุภาค TiO_2

การเจือทองแดง (Cu) และคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (CuO) ลงบนอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยเทคนิคจุ่มชุบ (Wet Impregnation) โดยนำคอปเปอร์ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; Daejung Purity 99%) 90 มิลลิกรัม ละลายในเอทานอล (Daejung Purity 99.5%) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร สารละลายที่ได้นำมาหยดลงบนอนุภาค TiO_2 (TiO_2 ; Degussa AEROXIDE P25) 2 กรัม จากนั้นนำผงที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และนำไปรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีการไหลของ N_2 (Linde; Purity 99.99%) และ H_2 (Linde; Purity 99.99%) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1 : 1 ด้วยอัตราการไหลรวม 15 มิลลิลิตร/นาที เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้จากการเผามาตั้งไว้ในอากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ใช้สัญลักษณ์



1.5 Cu/TiO₂ (ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1.5 mol%) และทำการปรับปริมาณของคอปเปอร์ในเตรตเป็น 30, 60 และ 300 มิลลิกรัม เพื่อสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย คอปเปอร์ 0.5, 1 และ 5 mol % ใช้สัญลักษณ์ 0.5Cu/TiO₂, 1Cu/TiO₂ และ 5Cu/TiO₂ ตามลำดับ [10]

2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าเตรียมโดยการเคลือบอนุภาค TiO₂ ที่เจือด้วยคอปเปอร์ (0.5Cu/TiO₂, 1Cu/TiO₂, 1.5Cu/TiO₂ และ 5Cu/TiO₂) บนกระจกเคลือบด้วยอินเดียมทินออกไซด์ (Indium-tin Oxide Coated Glass; ITO Glass) โดยอาศัยตัวประสาน (Binder) เพื่อยึดให้อนุภาคเกาะติดอยู่บนกระจกได้อย่างเสถียร ซึ่งในที่นี้เลือกใช้พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene Fluoride; PVDF) เนื่องจากมีความทนทานต่อสารเคมีและแสงยูวี อย่างไรก็ตาม PVDF มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าสูง [11] การใช้ PVDF ปริมาณมากแม้จะทำให้ฟิล์มมีความเสถียร ในทางกลับกันจะทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในฟิล์ม ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพลดลง การทดลองปรับอัตราส่วนของ PVDF ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า ทำโดยใช้ อนุภาค TiO₂ 0.07 กรัม ผสมกับ PVDF 0.03 กรัม แล้วละลายด้วยไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl Sulfoxide; DMSO) 1 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันโดยการให้ความร้อน และควบคุมอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมที่ได้ไปเคลือบด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง (Spin Coating) ลงบน ITO Glass ที่ความเร็วรอบ 3,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 วินาที จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปอบ (Annealing) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีองค์ประกอบของ PVDF 30 wt% เรียกฟิล์มนี้ว่า 30 PVDF และทดลองปรับปริมาณของ PVDF เป็น 0.01 กรัม และ 0.02 กรัม โดยให้สารผสมระหว่าง TiO₂ และ PVDF มีน้ำหนักรวมคงที่ 0.1 กรัม เพื่อทำฟิล์ม 10 PVDF และ 20 PVDF ตามลำดับ ฟิล์มที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์การปลดปล่อยกระแสของฟิล์มเมื่อมีการปรับศักย์ไฟฟ้าทดสอบด้วยเทคนิค Linear Sweep Voltammetry (LSV)

ขณะมีการเปิด-ปิด แหล่งกำเนิดแสงยูวี Hg-Xe Lamp ที่มีความยาวคลื่นแสง 365 นาโนเมตร ความเข้มแสง 15 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

เมื่อทราบอัตราส่วนของ PVDF ที่เหมาะสมกับปริมาณอนุภาคบนฟิล์ม จึงเตรียมเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีอนุภาค TiO₂ เจือด้วย Cu/CuO เคลือบบนกระจก ITO เพื่อทดสอบกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (PEC) ทำโดยการผสมอนุภาค TiO₂ ที่เจือด้วยคอปเปอร์ปริมาณต่างๆ (0.5Cu/TiO₂, 1Cu/TiO₂, 1.5Cu/TiO₂ และ 5Cu/TiO₂) กับ PVDF ที่อัตราส่วนที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองข้างต้น แล้วผสม DMSO 1 มิลลิลิตร ให้เข้ากันโดยให้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมที่ได้ไปเคลือบด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปอบ (Annealing) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ 0.5Cu/TiO₂ Film, 1Cu/TiO₂ Film, 1.5Cu/TiO₂ Film และ 5Cu/TiO₂ Film ตามลำดับ

2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของขั้วไฟฟ้า

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ทำโดยการประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว โดยฟิล์มตัวอย่างเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode) แพลตตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter Electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode) โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นกระแส (Current Density) วิเคราะห์โดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat; Autolab PGSTAT 302N) ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry โดยปรับค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1 ถึง 1 โวลต์ vs. Ag/AgCl ด้วยอัตรา 50 มิลลิโวลต์/วินาที และทดสอบด้วยเทคนิค Linear Sweep Voltammetry (LSV) พร้อมกับมีการเปิด-ปิด แหล่งกำเนิดแสงยูวี Hg-Xe Lamp ที่มีความยาวคลื่นแสง 365 นาโนเมตร ความเข้มแสง 15 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร อีกทั้ง โครงสร้างของฟิล์ม Cu/TiO₂ ที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน

ของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยช่วงของการวัดอยู่ที่ $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$

3. ผลการทดลอง

3.1 การปรับอัตราส่วน PVDF บนฟิล์ม

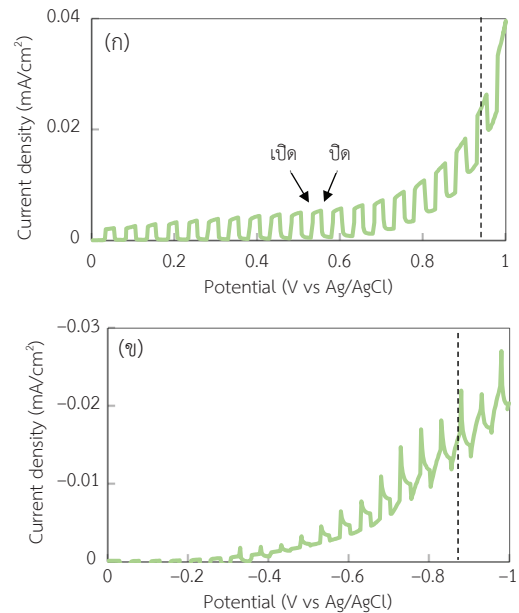
การทดลองหาอัตราส่วนของ PVDF ต่ออนุภาค TiO_2 ที่เหมาะสม ทำโดยการปรับอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ TiO_2 และ PVDF ดังตารางที่ 1 พบว่า น้ำหนักฟิล์มจะเพิ่มขึ้นและแปรผันตรงกับปริมาณ PVDF เนื่องจากการใช้ PVDF มากจะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงขึ้น ในขณะที่ฟิล์ม TiO_2 มีน้ำหนักฟิล์มเพียง 0.5 มิลลิกรัม

ฟิล์มที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์การปลดปล่อยกระแสด้วยเทคนิค LSV ขณะเปิด-ปิด แหล่งกำเนิดแสงยูวี โดยการปรับค่าศักย์ไฟฟ้าจาก 0 ถึง 1 โวลต์ vs. Ag/AgCl เป็นช่วงของการเกิดปฏิกิริยา OER ในขณะที่การปรับศักย์ไฟฟ้าจาก 0 ถึง -1 โวลต์ vs. Ag/AgCl เป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยา HER แสดงดังรูปที่ 1 (ก) และ (ข) ตามลำดับ

ตารางที่ 1 น้ำหนักฟิล์ม TiO_2 ที่มีอัตราส่วน PVDF ต่างๆ

Sample	TiO_2 (g)	PVDF (g)	Average Film Weight (mg)
TiO_2	0.1	0	0.5
10 PVDF	0.09	0.01	0.77
20 PVDF	0.08	0.02	1.29
30 PVDF	0.07	0.03	1.75

การป้อนศักย์ไฟฟ้า จาก 0 ถึง 1 โวลต์ vs. Ag/AgCl ให้กับฟิล์ม 20 PVDF พบว่า ฟิล์มจะเริ่มมีการปลดปล่อยกระแสที่ศักย์ไฟฟ้า 0.63 โวลต์ และกระแสจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนสูงขึ้น และเมื่อเปิดแสงยูวี ฟิล์มจะมีการปลดปล่อยกระแสสูงขึ้น เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่มีการเปิดแสงยูวี ณ ความต่างศักย์ที่ป้อนให้กับฟิล์มเท่ากัน ดังรูปที่ 1 (ก) และพบแนวโน้มเช่นเดียวกัน สำหรับการป้อนศักย์ไฟฟ้า จาก 0 ถึง -1 โวลต์ vs. Ag/AgCl ซึ่งจะเริ่มมีกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ -0.4 โวลต์ และกระแสจะสูงขึ้นเมื่อฉายแสงยูวี ดังรูป 1 (ข) โดยค่ากระแสที่สูงขึ้นภายใต้การฉายแสงยูวี เกิดจากผลรวมของกระแสขณะฉายแสง (Photocurrent) ของสารกึ่งตัวนำ



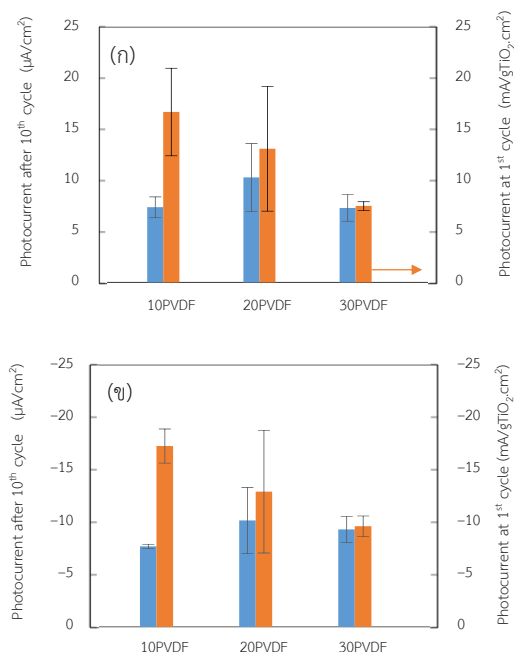
รูปที่ 1 กระแสที่เกิดจากฟิล์ม 20 PVDF ที่ปลดปล่อยเมื่อป้อนความต่างศักย์ต่างๆ ขณะเปิด-ปิดแหล่งกำเนิดแสงยูวี ด้วยเทคนิค LSV (ก) OER (ข) HER

ที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า (ในที่นี้คือ TiO_2) กับกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา OER และ HER ซึ่งศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาทั้งสอง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH เข้มข้น 1 โมลาร์ ที่มีค่า pH เท่ากับ 14 จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.6 และ -0.6 โวลต์ vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งคำนวณมาจากสมการที่ (3) และ (4) [12]

$$\text{Anode: } E_{ox}^o = -0.059143 \text{ pH} + 1.229 \text{ V vs. SHE} \quad (3)$$

$$\text{Cathode: } E_{red}^o = -0.059143 \text{ pH V vs. SHE} \quad (4)$$

จากรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่า ฟิล์ม TiO_2 ที่มี PVDF เป็นตัวประสานจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา OER และ HER เท่ากับ 0.63 และ -0.4 โวลต์ vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งการปลดปล่อยกระแสในด้าน HER ในช่วง -0.4 ถึง -0.6 โวลต์ นั้น นำมาจากการปฏิกิริยาการรีดักชันของ PVDF ที่มีอยู่ในฟิล์ม



รูปที่ 2 กระแสขณะฉายแสงของฟิล์มที่มี PVDF อัตราส่วนต่าง ๆ (ก) OER ที่ 0.95 โวลต์ (ข) HER ที่ -0.9 โวลต์

การเลือกศักย์ไฟฟ้าสำหรับป้อนให้กับขั้วไฟฟ้า เพื่อให้กระบวนการ PEC เกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด จำเป็นต้องเลือกศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา OER และ HER ซึ่งมีค่าน้อย 0.6 โวลต์ และที่มีค่าไม่เกิน -0.6 โวลต์ vs. Ag/AgCl ตามลำดับ อีกทั้งต้องพิจารณาตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสขณะฉายแสง (Photocurrent) สูงสุด ซึ่งคำนวณจากผลต่างของค่ากระแสขณะฉายแสงหักลบกับค่ากระแสที่ได้ขณะปิดแสง ณ ความต่างศักย์ที่ป้อนให้กับฟิล์มที่เท่ากัน จากรูปที่ 1 พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสขณะฉายแสงสูงสุด สำหรับ OER และ HER คือ 0.95 และ -0.9 โวลต์ vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งศักย์ไฟฟ้าทั้งสองเป็นศักย์ไฟฟ้าที่สามารถเกิดปฏิกิริยา OER และ HER แล้ว ดังนั้น การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของกระบวนการ PEC จะพิจารณาจากกระแสขณะฉายแสงสูงสุด ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.95 และ -0.9 โวลต์ vs. Ag/AgCl สำหรับปฏิกิริยา OER และ HER ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2

พบว่า สำหรับปฏิกิริยา OER ค่ากระแสขณะฉายแสง

ต่อกรัม TiO_2 ในการใช้งานรอบที่ 1 ของฟิล์ม 10 PVDF > 20 PVDF > 30 PVDF แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของปริมาณ PVDF ที่มีอยู่ในฟิล์มปริมาณมาก ส่งผลต่อการขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนฟิล์มมากขึ้น ทำให้ค่ากระแสขณะฉายแสงลดลง ภายหลังจากการใช้งาน 10 รอบ เมื่อพิจารณาเสถียรภาพของฟิล์ม (ความแตกต่างของกระแสขณะฉายแสงรอบที่ 1 กับรอบที่ 10) พบว่า เสถียรภาพของฟิล์ม 20 PVDF ใกล้เคียงกับฟิล์ม 30 PVDF จึงเลือกใช้ฟิล์ม 20 PVDF เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยมี PVDF ปริมาณมาก จะทำให้ราคาในการผลิตขั้วไฟฟ้าสูงอีกด้วย (PVDF ราคาสูงกว่า TiO_2 ประมาณ 20 เท่า) จึงไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ในขณะที่ฟิล์ม 10 PVDF แม้ว่าจะมีกระแสขณะฉายแสงรอบที่ 1 มีค่ากระแสสูงสุด 16.7 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร อย่างไรก็ตาม ฟิล์มดังกล่าวมีเสถียรภาพต่ำ จึงไม่เหมาะในการนำมาใช้งาน

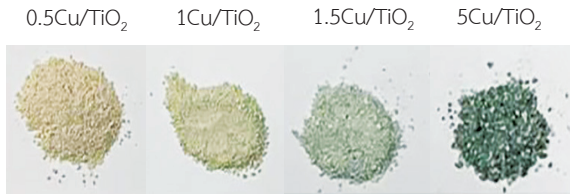
สำหรับปฏิกิริยา HER ค่ากระแสขณะฉายแสงของฟิล์มในการใช้งานรอบที่ 1 และรอบที่ 10 มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงกระแสขณะฉายแสงเช่นเดียวกับ กระแสขณะฉายแสงของฟิล์มสำหรับปฏิกิริยา OER โดยเสถียรภาพของฟิล์ม 20 PVDF ใกล้เคียงกับฟิล์ม 30 PVDF ประกอบกับการพิจารณาคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ จึงเลือกฟิล์ม 20 PVDF

จากการวิเคราะห์กระแสขณะฉายแสงสูงสุด สำหรับการเกิดปฏิกิริยา OER และ HER ข้างต้น กล่าวได้ว่าฟิล์ม 20 PVDF ซึ่งมีปริมาณ PVDF 20 wt% เป็นสภาวะการเตรียมฟิล์มที่เหมาะสมในการนำไปทำการทดลองต่อไป

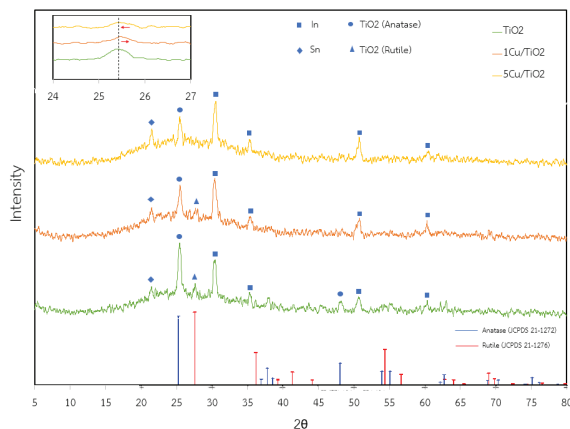
3.2 การปรับอัตราส่วนการเจือ Cu/CuO บน TiO_2

การเจือ Cu/CuO ในอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 0.5, 1.0, 1.5 และ 5 mol% เพื่อนำไปเตรียมฟิล์ม Cu/ TiO_2 Film พบว่า สีของอนุภาค $0.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $1\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $1.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ และ $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมได้ มีสีน้ำตาลอ่อน สีน้ำตาลอมเขียว สีเขียวอ่อน และสีเขียวเข้มปนเทา ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3

การเตรียมฟิล์มที่ประกอบด้วยอนุภาค Cu/ TiO_2 80 wt% และมีปริมาณ PVDF 20 wt% แล้วนำไปวิเคราะห์

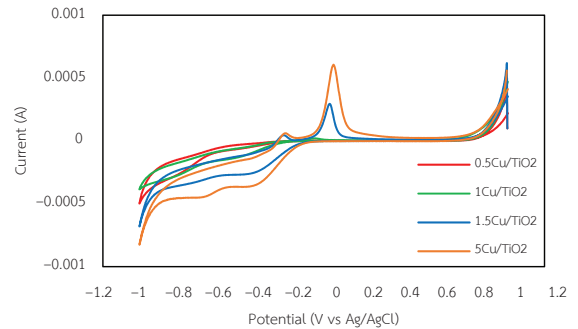


รูปที่ 3 อนุภาค TiO_2 ที่เจือด้วย Cu ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4 XRD Pattern ของฟิล์ม Cu/TiO_2 ที่มีการเจือ Cu อัตราส่วนต่างๆ

โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า ฟิล์ม 1Cu/TiO_2 Film และ 5Cu/TiO_2 Film ปรากฏพิก (Peak) ที่แสดงถึงโครงสร้าง อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) ของอนุภาค TiO_2 โดยไม่พบโครงสร้างผลึกของ Cu และ CuO และเมื่อพิจารณาพิกหลักของโครงสร้างอนาเทสและรูไทล์ ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.4° และ 27.6° ตามลำดับ เห็นได้ว่า ความสูงของพิกทั้งสองต่ำลงเมื่อปริมาณการเจือ Cu เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.4° เมื่อเจือ Cu 1 mol% (1Cu/TiO_2 Film) จุดยอดของพิกจะเลื่อนไปทางขวา ซึ่งความสูงพิกที่ลดลงและการเลื่อนตำแหน่งของพิก แสดงถึง การเจือ Cu เข้าไปในโครงสร้างของ TiO_2 แต่เมื่อเจือ Cu เพิ่มขึ้นเป็น 5 mol% (5Cu/TiO_2 Film) ไม่พบการเลื่อนตำแหน่งจุดยอดของพิก กล่าวได้ว่า ปริมาณ Cu ที่มากเกินไป ทำให้ Cu ไม่สามารถเข้าไปในโครงสร้าง TiO_2 ได้หมด อย่างไรก็ตาม พิกของ Cu ยังคงไม่ปรากฏ อาจเป็นเพราะปริมาณ Cu

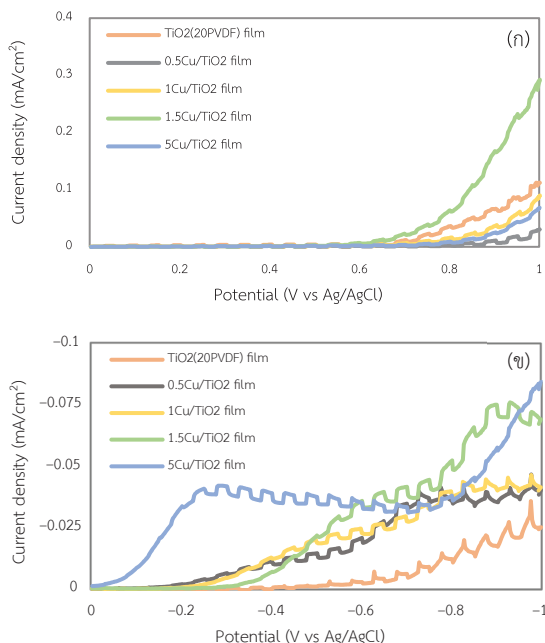


รูปที่ 5 Cyclic Voltammetry ของฟิล์ม เมื่อเจือ Cu ที่อัตราส่วนต่างๆ

น้อยเกินไป จึงไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งการเจือปริมาณ Cu ใน TiO_2 ที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพ (สีของอนุภาค) และโครงสร้างที่แตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu และคณะ [13]

ฟิล์มที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ Cyclic Voltammetry แสดงดังรูปที่ 5 พบว่า ฟิล์ม 1.5Cu/TiO_2 จะเกิดออกซิเดชันที่ตำแหน่ง -0.2 และ 0 โวลต์ vs. Ag/AgCl ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเปลี่ยน Cu (0) และ Cu (I) ไปเป็น Cu (II) Oxide หรือ Hydroxide ตามลำดับ [14] แสดงให้เห็นว่า ฟิล์ม 1.5Cu/TiO_2 ที่สังเคราะห์ขึ้น จะมีการอยู่ร่วมกันของ Cu (0) และ Cu (I) บนพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 เพิ่มขึ้น นอกเหนือจากการเจือ Cu ในโครงสร้างของอนุภาค TiO_2 ยิ่งไปกว่านั้น การเจือ Cu ที่มากขึ้น (5Cu/TiO_2 Film) จะเกิดโครงสร้าง Cu ร่วมกับ Cu_2O บนอนุภาค TiO_2 เช่นเดียวกับฟิล์ม 1.5Cu/TiO_2 Film แต่สัดส่วนการมีอยู่ของ Cu_2O ต่อ Cu ในฟิล์มสูงขึ้น ในขณะที่ฟิล์ม 0.5Cu/TiO_2 และ 1Cu/TiO_2 ไม่ปรากฏพิก ซึ่งยืนยันว่า Cu ที่เจือไปนั้น เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของอนุภาค TiO_2

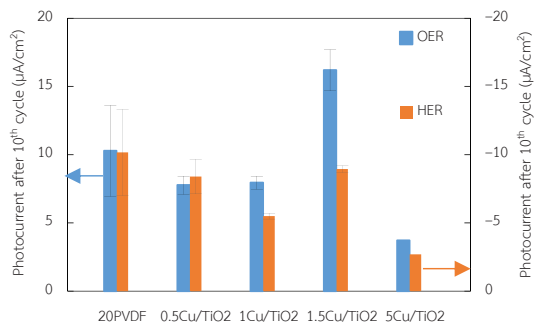
การวิเคราะห์ค่ากระแสผกผันแสงของฟิล์ม ที่การใช้งานรอบที่ 10 ของฟิล์ม 0.5Cu/TiO_2 Film, 1Cu/TiO_2 Film, 1.5Cu/TiO_2 Film และ 5Cu/TiO_2 Film ด้วยเทคนิค LSV ดังรูปที่ 6 พบว่า สำหรับปฏิกิริยา OER ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสผกผันแสงสูงสุดของฟิล์มที่มีการเจือ Cu ต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกับฟิล์ม 20 PVDF ซึ่งมีค่า 0.95 โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกันกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสผกผันแสง



รูปที่ 6 กระแสของฟิล์ม Cu/TiO₂ ที่เจือ Cu อัตราส่วนต่างๆ ขณะเปิด-ปิดแสงยูวี วิเคราะห์ด้วย LSV (ก) OER (ข) HER

สูงสุดสำหรับปฏิกิริยา HER ซึ่งมีค่า -0.95 โวลต์ vs. Ag/AgCl เป็นที่น่าสังเกตว่า สำหรับปฏิกิริยา HER ฟิล์ม 5Cu/TiO₂ จะเริ่มมีกระแสเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.2 โวลต์ vs. Ag/AgCl ซึ่งกระแสที่เกิดขึ้นนี้ยังเป็นข้อยืนยันเกี่ยวกับการเจือ Cu ที่มากเกินไป ทำให้เกิด Cu (0) และ Cu (I) บนพื้นผิวของ TiO₂ และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค LSV โดยใช้ KOH เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะส่งเสริมให้ Cu (0) และ Cu (I) ที่อยู่บนพื้นผิว TiO₂ ทำปฏิกิริยากับ OH⁻ ใน KOH เกิดเป็น CuO มากขึ้น [15], [16] โดยการเกิดของ CuO ในฟิล์ม 1.5Cu/TiO₂ Film ไม่สามารถตรวจพบได้ อาจเป็นเพราะปริมาณ Cu (0) และ Cu (I) ที่มีอยู่น้อย เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น CuO แล้วทั้งหมดภายหลังจากการใช้งาน 10 รอบ ซึ่งมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิด CuO

ประสิทธิภาพการผลิต H₂ ด้วยกระบวนการ PEC จากข้อไฟฟ้าที่มีฟิล์ม Cu/TiO₂ ซึ่งมีการเจือ Cu ในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 7 พบว่า ค่ากระแสขณะฉายแสงของ 0.5Cu/TiO₂



รูปที่ 7 กระแสขณะฉายแสงของฟิล์ม Cu/TiO₂ ที่เจือ Cu อัตราส่วนต่างๆ

Film และ 1Cu/TiO₂ Film ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ (เกิดปฏิกิริยา OER) มีค่าใกล้เคียง 20PVDF ในขณะที่ฟิล์ม 1.5Cu/TiO₂ จะให้ค่ากระแสสูง คิดเป็น 1.6 เท่าของฟิล์ม 20 PVDF อาจเป็นเพราะฟิล์ม 1.5Cu/TiO₂ ซึ่งมีโครงสร้างของ Cu(0) และ Cu(I) เกิดการออกซิไดส์ทั้งหมด เกิดเป็น CuO บนพื้นผิวของ TiO₂ จึงทำให้ h^+ ที่เกิดขึ้นจาก TiO₂ เคลื่อนที่ไปยังแถบวาเลนซ์ของ CuO ทำให้ลดรวมตัวกันของ e^- และ h^+ ในอนุภาค TiO₂ และระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์ของ CuO มีค่าเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา OER ได้ดี [17] ในขณะที่ 0.5Cu/TiO₂ และ 1Cu/TiO₂ เกิดการเจือ Cu ลงในอนุภาค TiO₂ โดยไม่มี Cu เหลืออยู่บนพื้นผิวของ TiO₂ โดยฟิล์มทั้งสองน่าจะมีประสิทธิภาพในการเกิดอิเล็กตรอนภายใต้แสงที่มองเห็นได้ (Visible Light) เนื่องจากช่องว่างพลังงาน (Energy Bandgap) ที่ลดลง ในทางกลับกันช่องว่างพลังงานที่ลดลงของ TiO₂ อาจนำไปสู่การเร่งการรวมตัวกันของ e^- และ h^+ ในอนุภาค TiO₂ จึงทำให้ค่ากระแสขณะฉายแสงลดลง

การเจือ Cu มากเกินไป (5Cu/TiO₂ Film) อาจทำให้ Cu(0) และ Cu(I) บนพื้นผิว TiO₂ ไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็น CuO ได้ทั้งหมด จึงเป็นไปได้ว่าจะเป็นการอยู่ร่วมกันของ Cu₂O และ CuO บนพื้นผิวของ TiO₂ ทำให้ h^+ ที่เกิดขึ้นจาก TiO₂ เคลื่อนที่ไปยังแถบวาเลนซ์ของ CuO และ Cu₂O และระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์ของ Cu₂O มีค่าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา OER [18] จึงทำให้กระแสลดลง ปฏิกิริยา HER จะเกี่ยวข้องกับ e^- โดย e^- ที่เกิดขึ้นจาก

TiO₂ จะเคลื่อนที่ไปยัง CuO เนื่องจากมีค่าระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์เป็นบวกมากกว่าแต่ระดับพลังงานที่ e^- มารวมกันอยู่นี้ ไม่เหมาะสมต่อการเกิด HER จึงทำให้ฟิล์ม TiO₂ ที่มีการเจือ Cu เกิดกระแสขณะฉายแสงลดลงทุกกรณี และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ Cu

กล่าวได้ว่า ฟิล์ม 1.5 Cu/TiO₂ มีความเหมาะสมในการใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับการผลิต H₂ ด้วยกระบวนการ PEC ซึ่งให้ค่ากระแสภายใต้การฉายแสง 0.016 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ดังแสดงในตารางที่ 2 แม้ว่าค่ากระแสที่ได้มีค่าไม่สูงมากนัก เนื่องจากแสงที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้แสงยูวีที่มีความเข้มแสง 15 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่าต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ ซึ่งในแสงเสมือนดวงอาทิตย์ (AM 1.5 G Irradiation) มีค่าเทียบเท่า 100 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ของแสงอาทิตย์) อีกทั้งขั้วแอโนดนี้จะให้ค่ากระแสรวม ซึ่งเกิดจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าและกระแสขณะฉายแสง เท่ากับ 0.23 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร (ประกอบด้วย กระแสที่เกิดจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ 0.9 โวลต์ เท่ากับ 0.21 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร และกระแสขณะฉายแสง 0.02 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร) ซึ่งมีค่าสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากฟิล์ม TiO₂/CuO ซึ่งเป็นฟิล์มแบบสองชั้น ถึง 10 เท่า [20]

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพของการเกิดกระแสขณะฉายแสงของขั้วไฟฟ้าจากทองแดง และออกไซด์ของทองแดงชนิดต่างๆ

	Type of Electrode	Photo Current mA/cm ²	Potential	Intensity (mW/cm ²)
CuO [9]	Cathode	1.4	0 V vs.RHE	100
Cu ₂ O/Cu [8]	Cathode	3.15	0.4 V vs. RHE	100
TiO ₂ [19]	Anode	0.369	1 V vs Ag/AgCl	100
TiO ₂ /CuO [20]	Anode	0.022	1.23 V vs RHE	100
Cu/TiO ₂	Anode	0.016	0.9 vs. Ag/AgCl	15

4. สรุป

ฟิล์ม 1.5Cu/TiO₂ ที่มี PVDF ในฟิล์มที่สัดส่วน 20 wt% เหมาะสำหรับการเป็นขั้วแอโนด เพื่อเกิดปฏิกิริยา OER ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง โดยฟิล์มมีค่ากระแสขณะฉายแสงยูวีที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ vs. Ag/AgCl เท่ากับ 16.2 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าฟิล์ม TiO₂ ที่ไม่เจือ Cu ถึง 57%

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยและพัฒนา จาก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (วจพ.๙/๒๕๕๘) และหน่วยงานวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยบูรพา

เอกสารอ้างอิง

- [1] L. R. Sheppard and R. Wuhner, "TiO₂-based homojunction photo-electrode for solar-driven water splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 9386–9396, 2020.
- [2] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597–611, 2017.
- [3] J. Joy, J. Mathew and S. C. George, "Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 4804–4817, 2018.
- [4] R. Singh and S. Dutta, "A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts," *Fuel*, vol. 220, pp. 607–620, 2018.
- [5] S. Zheng, X.B. Cao, J. Wu, L.W. Zhu, and L. Gu, "Preparation of hierarchical CuO@TiO₂ nanowire film and its application in photoelectrochemical water splitting," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, no. 8, pp. 2094–2101, 2016.



- [6] L. Yao, W. Wang, L. Wang, Y. Liang, J. Fu, and H. Shi, "Chemical bath deposition synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ core/shell nanowire arrays with enhanced photoelectrochemical water splitting for H_2 evolution and photostability," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 33, pp. 15907–15917, 2018.
- [7] Z. Li, J. Liu, D. Wang, Y. Gao, and J. Shen, " $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ nanotube Ohmic heterojunction arrays with enhanced photocatalytic hydrogen production activity," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6431–6437, 2012.
- [8] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, and P. Diao, " $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction," *Scientific Reports*, vol. 44, no. 39, pp. 21351–21378, 2019.
- [9] J. Li, X. Jin, R. Li, Y. Zhao, X. Wang, X. Liu, and H. Jiao, "Copper oxide nanowires for efficient photoelectrochemical water splitting," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 240, pp. 1–8, 2019.
- [10] P. Ngaotrakanwivat, P. Heawphet, and P. Rangsunvigit, "Enhancement of photoelectrochemical cathodic protection of copper in marine condition by Cu-doped TiO_2 ," *Catalysts*, vol. 10, no. 2, pp. 146, 2020.
- [11] J. Inderherbergh, "Polyvinylidene fluoride (PVDF) appearance, general properties and processing," *Ferroelectrics*, vol. 115, no. 4, pp. 295–302, 1991.
- [12] P. Atkins, J. D. Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*, 11th ed. Oxford University press, 2018.
- [13] J. Wu, C. Li, X. Zhao, Q. Wu, X. Qi, X. Chen, T. Hu, and Y. Cao, "Photocatalytic oxidation of gas-phase Hg^0 by CuO/TiO_2 ," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176, pp. 559–569, 2015.
- [14] L. Wang, K. Gupta, J. B.M. Goodall, J. A. Darr, and K. B. Holt, "In situ spectroscopic monitoring of CO_2 reduction at copper oxide electrode," *Faraday Discuss*, vol. 197, pp. 517–532, 2017.
- [15] U. Shaishamov, K. Krishnamoorthy, S. J. Kim, S. Choi, W. Chun, and H.-J. Lee, "Growth of CuO/ZnO nanobranched photoelectrode with enhanced stability for solar hydrogen generation," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 10541–10547, 2016.
- [16] I. Ganesh, P. P. Kumar, I. Annapoorna, J. M. Sumliner, M. Ramakrishna, N. Y. Hebalkar, G. Padmanabham, and G. Sundararajan, "Preparation and characterization of Cu-doped TiO_2 materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications," *Applied Surface Science*, vol. 293, pp. 229–247, 2014.
- [17] J. M. Kum, S. H. Yoo, G. Ali, and S. O. Cho, "Photocatalytic hydrogen production over CuO and TiO_2 nanoparticles mixture," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 31, pp. 13541–13546, 2013.
- [18] M. Janczarek and E. Kowalska, "On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems," *Catalysts*, vol. 7, no. 11, pp. 317, 2017.
- [19] V. Madhavi, P. Kondaiah, M. Ghosh, and G. M. Rao, "Hydrogen plasma-treated 1D/3D TiO_2 nanorod array photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting," *Ceramics International*, vol. 46, no. 11, pp. 17791–17799, 2020.
- [20] T. Sh. Atabaev, D. H. Lee, and N. H. Hong, "Fabrication of TiO_2/CuO photoelectrode with enhanced solar water splitting activity," *Functional Materials Letters*, vol. 10, no. 6, pp. 1750084, 2017.