



## ชีวแอโนดจากไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์/คอปเปอร์ออกไซด์เพื่อการสลายโมเลกุลน้ำด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมีทางแสง

ณัฐพันธุ์ สนั่นนาม อัครวินท์ พิมานทิสากร อโหมทัย ศักดิ์วีรกุลชัย และ ไพลิน เกาตระการวิวัฒน์\*

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 ตอรับเมื่อ 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 ( $\text{TiO}_2$ ) เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆ ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ) ร่วมกับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ลงบนกระจกอินเดียมทินออกไซด์ (ITO Glass) ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (Spin Coating) สมบัติทางไฟฟ้าเคมีเชิงแสง (Photoelectrochemical Properties) ของฟิล์ม  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  พบว่า อนุภาค  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  จะมีสมบัติทางกายภาพและเคมีแตกต่างกันตามปริมาณทองแดง โดยฟิล์ม  $1.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  เป็นฟิล์มที่เหมาะสมในการใช้เป็นชีวแอโนดสำหรับการเกิดปฏิกิริยา Oxygen Evolution Reaction (OER) ซึ่งมีค่ากระแสขณะฉายแสงเท่ากับ 16.2 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ที่ 0.95 โวลต์ vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ซึ่งมีค่าสูงมากกว่าฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ถึง 0.6 เท่า ยิ่งไปกว่านั้น ค่ากระแสรวมที่เกิดจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าพร้อมกับฉายแสง มีค่าสูงถึง 0.23 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร

**คำสำคัญ:** ไทเทเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์เจือไทเทเนียมไดออกไซด์ การสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง การผลิตไฮโดรเจน ชิวแอโนดที่กระตุ้นด้วยแสง

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



## Cu/CuO Doped TiO<sub>2</sub> Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting

Natthapan Sanannam, Akarawin Pimarthisakorn, 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<sub>2</sub> particles doped with a various amount of copper (Cu/TiO<sub>2</sub>) and PVDF on the ITO glass by spin coating technique. Photoelectrochemical properties of Cu/TiO<sub>2</sub> films were characterized by Cyclic Voltammetry (CV) and Linear Sweep Voltammetry (LSV) under UV irradiation with the intensity of 15 mW/cm<sup>2</sup>. 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<sub>2</sub> particles doped with copper in the range of 0.5–5 mol% (0.5–5 Cu/TiO<sub>2</sub>) exhibited the difference in physical and chemical properties associated with Cu content. Moreover, the 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> film was considered as a promising photoanode for the Oxygen Evolution Reaction (OER) because the photocurrent of the film was 16.2 μA/cm<sup>2</sup> with applied voltage at 0.95 V vs. Ag/AgCl, which is 0.6 times greater than that of the prestige TiO<sub>2</sub> film. Furthermore, the total generated current resulting from the photocurrent and an applying a voltage at 0.95 V was 0.23 mA/cm<sup>2</sup>.

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

Please cite this article as: N. Sanannam, A. Pimarthisakorn, A. Sukvalakunchai, and P. Ngaotranwivat, "Cu/CuO doped TiO<sub>2</sub> photoanode for photoelectrochemical water splitting," *The Journal of KMUTNB*, vol. 32, no. 3, pp. 636–646, Jul.–Sep. 2022 (in Thai).



## 1. บทนำ

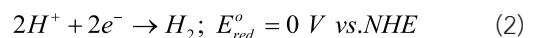
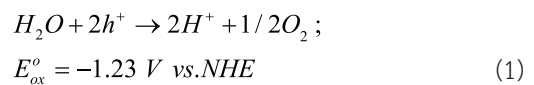
แนวโน้มความต้องการใช้พลังงานทั่วโลกเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยใน ค.ศ. 2012 มีการใช้พลังงานสูงถึง 18.4 TW และคาดการณ์ว่าจะสูงถึง 1.5 เทา ใน ค.ศ. 2050 โดยที่มาของแหล่งพลังงานร้อยละ 85 มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil Fuel) ซึ่งจะนำไปสู่การปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide; CO<sub>2</sub>) ที่เป็นสาเหตุให้การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (Climate Change) รุนแรงยิ่งขึ้น [1]

ไฮโดรเจน (Hydrogen; H<sub>2</sub>) จัดเป็นหนึ่งในพลังงานสะอาดที่ไม่สร้างผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้คือ น้ำ อย่างไรก็ตาม ไฮโดรเจนที่ผลิตได้ในปัจจุบันร้อยละ 96 มาจากกระบวนการที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นสารตั้งต้น เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) แม้วิธีข้างต้นจะมีประสิทธิภาพในการผลิต H<sub>2</sub> ได้สูง แต่ยังคงปล่อยปล่อย CO<sub>2</sub> ร่วมกับการผลิต [2] จึงทำให้การแก้ปัญหาด้านพลังงานทดแทนส่งผลให้ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมทวีความรุนแรงยิ่งขึ้น

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน ด้วยวิธีการสลายโมเลกุลน้ำ (Water Splitting) จัดเป็นวิธีที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นกระบวนการสะอาด สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตคือ น้ำ (Water; H<sub>2</sub>O) และได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) และออกซิเจน (Oxygen; O<sub>2</sub>) โดยการสลายโมเลกุลน้ำโดยทั่วไป แบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermolysis) การสลายตัวด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) และการสลายตัวด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photolysis) กระบวนการข้างต้นมีข้อจำกัด ในการก่อสร้างแหล่งกำเนิดความร้อนที่มีราคาสูง การใช้ไฟฟ้าเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งไฟฟ้าโดยมากจะผลิตจากเชื้อเพลิงฟอสซิลและการใช้แสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนต่ำ ตามลำดับ [2]

การสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical Water Splitting; PEC) เป็นการควบรวมวิธี Electrolysis และ Photolysis ซึ่งทำให้ PEC มี

ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่สูงขึ้น และมีความเสถียรในการผลิตไฮโดรเจนสูง โดยกระบวนการนี้จะเป็นการป้อนศักย์ไฟฟ้าพร้อมๆ กับการฉายแสงที่มีพลังงานเหมาะสมบนตัวไฟฟ้าซึ่งทำจากสารกึ่งตัวนำ (Semi-conductor) ที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) และมีช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap) ครอบคลุมช่วงศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิด O<sub>2</sub> และ H<sub>2</sub> ดังสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ



เมื่อ Photocatalyst ได้รับแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างพลังงาน จะทำให้อิเล็กตรอน (e<sup>-</sup>) จากแถบวาเลนซ์ (Valence Band) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction Band) เกิดโฮล (Hole; h<sup>+</sup>) ซึ่งเป็นหลุมประจุบวกเกิดขึ้นที่แถบวาเลนซ์ โดยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type Semiconductor) เหมาะสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านแอโนด (Anode) โดย e<sup>-</sup> ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังขั้วไฟฟ้าขั้วตรงข้าม และ h<sup>+</sup> จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เกิดเป็น O<sub>2</sub> ดังสมการที่ (1) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Oxygen Evolution Reaction หรือ OER ในทางกลับกัน สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type Semiconductor) เหมาะสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านแคโทด (Cathode) โดยอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจาก 3 แหล่ง ประกอบด้วย 1) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงของขั้วแคโทด 2) อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากขั้วแอโนด และ 3) อิเล็กตรอนที่ถูกป้อนจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าภายนอกโดยอิเล็กตรอนเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) เกิดเป็น H<sub>2</sub> ดังสมการที่ (2) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Hydrogen Evolution Reaction หรือ HER [3]

หนึ่งในวิธีการพัฒนาประสิทธิภาพ PEC ทำได้โดยการปรับปรุงขั้วแอโนดให้มีความสามารถในการผลิตอิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสงที่สูงขึ้น (Photoexcited-electron) และ

สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide;  $\text{TiO}_2$ ) เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมี ทนทานต่อการกัดกร่อนเมื่อสัมผัสกับน้ำ ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของ  $\text{TiO}_2$  ถูกจำกัด เนื่องจากพลังงานขั้นต่ำที่เพียงพอต่อการกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสงคือ แสงยูวี (Ultraviolet; UV) ซึ่งมีอยู่ในแสงอาทิตย์เพียง 5% อีกทั้ง อิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสง ( $e^-$ ) ที่เกิดขึ้น สามารถรวมตัวกับ  $h^+$  (Electron-hole Recombination) ทำให้ประสิทธิภาพของ  $\text{TiO}_2$  ลดลงด้วย [4]

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

## 2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย

### 2.1 การเจือ $\text{Cu}/\text{CuO}$ บนอนุภาค $\text{TiO}_2$

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



1.5 Cu/TiO<sub>2</sub> (ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1.5 mol%) และทำการปรับปริมาณของคอปเปอร์ในเตรตเป็น 30, 60 และ 300 มิลลิกรัม เพื่อสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย คอปเปอร์ 0.5, 1 และ 5 mol % ใช้สัญลักษณ์ 0.5Cu/TiO<sub>2</sub>, 1Cu/TiO<sub>2</sub> และ 5Cu/TiO<sub>2</sub> ตามลำดับ [10]

## 2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าเตรียมโดยการเคลือบอนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่เจือด้วยคอปเปอร์ (0.5Cu/TiO<sub>2</sub>, 1Cu/TiO<sub>2</sub>, 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> และ 5Cu/TiO<sub>2</sub>) 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 ทำโดยการใช้ อนุภาค TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> เจือด้วย Cu/CuO เคลือบบนกระจก ITO เพื่อทดสอบกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (PEC) ทำโดยการผสมอนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่เจือด้วยคอปเปอร์ปริมาณต่างๆ (0.5Cu/TiO<sub>2</sub>, 1Cu/TiO<sub>2</sub>, 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> และ 5Cu/TiO<sub>2</sub>) 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/TiO<sub>2</sub> Film, 1Cu/TiO<sub>2</sub> Film, 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> Film และ 5Cu/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน

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

### 3. ผลการทดลอง

#### 3.1 การปรับอัตราส่วน PVDF บนฟิล์ม

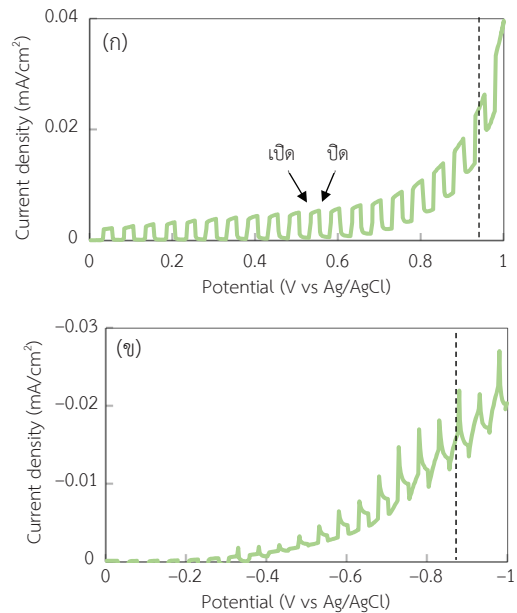
การทดลองหาอัตราส่วนของ PVDF ต่ออนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่เหมาะสม ทำโดยการปรับอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ  $\text{TiO}_2$  และ PVDF ดังตารางที่ 1 พบว่า น้ำหนักฟิล์มจะเพิ่มขึ้นและแปรผันตรงกับปริมาณ PVDF เนื่องจากการใช้ PVDF มากจะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงขึ้น ในขณะที่ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  มีน้ำหนักฟิล์มเพียง 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  $\text{TiO}_2$  ที่มีอัตราส่วน PVDF ต่างๆ

Sample	$\text{TiO}_2$ (g)	PVDF (g)	Average Film Weight (mg)
$\text{TiO}_2$	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 ผนวกความต่างศักย์ที่ป้อนให้กับฟิล์มเท่ากัน 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

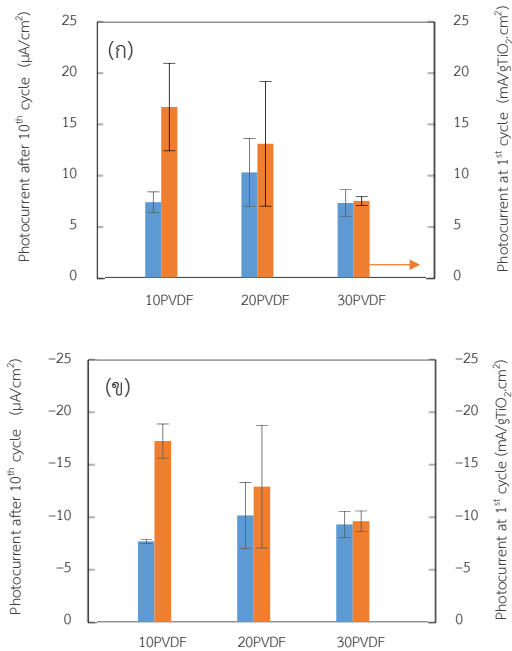
ที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า (ในที่นี้คือ  $\text{TiO}_2$ ) กับกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา OER และ HER ซึ่งศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาทั้งสอง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH เข้มข้น 1 โมลาร์ ที่มีค่า pH เท่ากับ 14 จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.6 และ -0.6 โวลต์ vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งคำนวณมาจากสมการที่ (3) และ (4) [12]

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

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

จากรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่า ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  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 น่าจะมาจากปฏิกิริยาการรีดักชันของ PVDF ที่มีอยู่ในฟิล์ม





**รูปที่ 2** กระแสขณะฉายแสงของฟิล์มที่มี PVDF อัตราส่วนต่างๆ (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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  ประมาณ 20 เท่า) จึงไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ในขณะที่ฟิล์ม 10 PVDF แม้ว่าจะมีกระแสขณะฉายแสงรอบที่ 1 มีค่ากระแสสูงสุด 16.7 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร อย่างไรก็ตาม ฟิล์มดังกล่าวมีเสถียรภาพต่ำ จึงไม่เหมาะในการนำมาใช้งาน

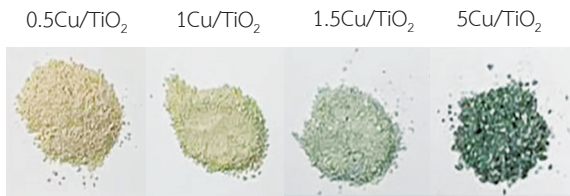
สำหรับปฏิกิริยา HER ค่ากระแสขณะฉายแสงของฟิล์มในการใช้งานรอบที่ 1 และรอบที่ 10 มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงกระแสขณะฉายแสงเช่นเดียวกับ กระแสขณะฉายแสงของฟิล์มสำหรับปฏิกิริยา OER โดยเสถียรภาพของฟิล์ม 20 PVDF ใกล้เคียงกับฟิล์ม 30 PVDF ประกอบกับการพิจารณาคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ จึงเลือกฟิล์ม 20 PVDF

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

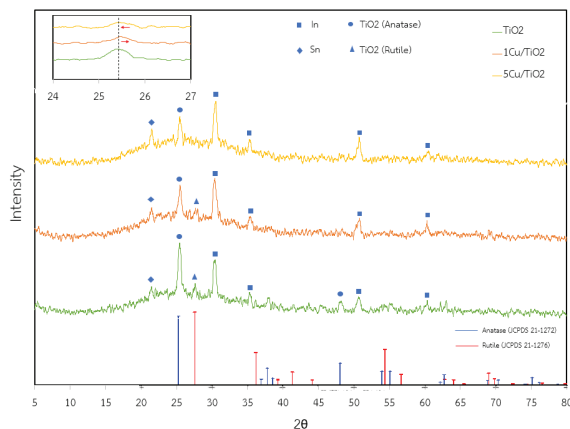
### 3.2 การปรับอัตราส่วนการเจือ Cu/CuO บน $\text{TiO}_2$

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

การเตรียมฟิล์มที่ประกอบด้วยอนุภาค Cu/ $\text{TiO}_2$  80 wt% และมีปริมาณ PVDF 20 wt% แล้วนำไปวิเคราะห์

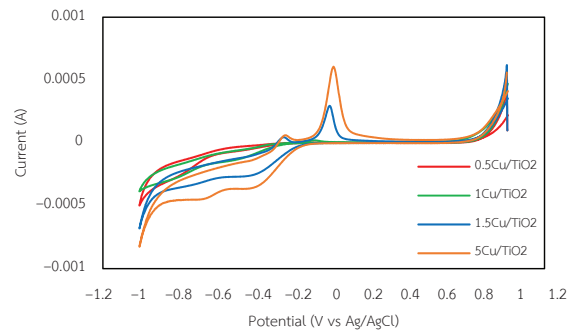


รูปที่ 3 อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย Cu ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4 XRD Pattern ของฟิล์ม  $\text{Cu/TiO}_2$  ที่มีการเจือ Cu อัตราส่วนต่างๆ

โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า ฟิล์ม  $1\text{Cu/TiO}_2$  Film และ  $5\text{Cu/TiO}_2$  Film ปรากฏพิก (Peak) ที่แสดงถึงโครงสร้าง อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) ของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  โดยไม่พบโครงสร้างผลึกของ Cu และ  $\text{CuO}$  และเมื่อพิจารณาพิกหลักของโครงสร้างอนาเทสและรูไทล์ ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $25.4^\circ$  และ  $27.6^\circ$  ตามลำดับ เห็นได้ว่า ความสูงของพิกทั้งสองต่ำลงเมื่อปริมาณการเจือ Cu เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $25.4^\circ$  เมื่อเจือ Cu 1 mol% ( $1\text{Cu/TiO}_2$  Film) จุดยอดของพิกจะเลื่อนไปทางขวา ซึ่งความสูงพิกที่ลดลงและการเลื่อนตำแหน่งของพิก แสดงถึง การเจือ Cu เข้าไปในโครงสร้างของ  $\text{TiO}_2$  แต่เมื่อเจือ Cu เพิ่มขึ้นเป็น 5 mol% ( $5\text{Cu/TiO}_2$  Film) ไม่พบการเลื่อนตำแหน่งจุดยอดของพิก กล่าวได้ว่า ปริมาณ Cu ที่มากเกินไป ทำให้ Cu ไม่สามารถเข้าไปในโครงสร้าง  $\text{TiO}_2$  ได้หมด อย่างไรก็ตาม พิกของ Cu ยังคงไม่ปรากฏ อาจเป็นเพราะปริมาณ Cu



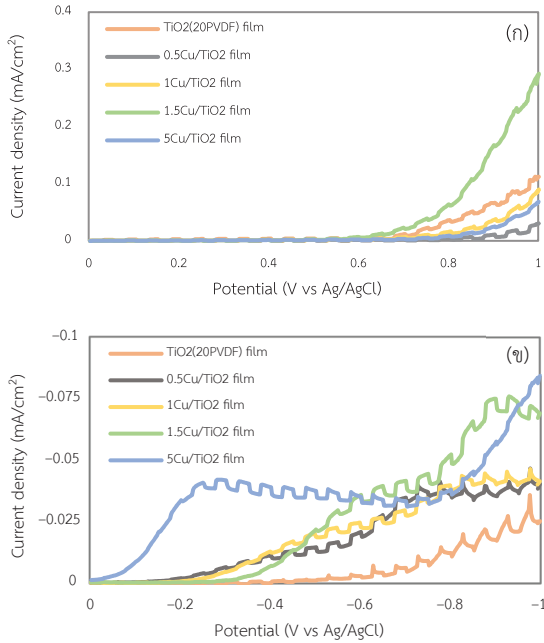
รูปที่ 5 Cyclic Voltammetry ของฟิล์ม เมื่อเจือ Cu ที่อัตราส่วนต่างๆ

น้อยเกินไป จึงไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งการเจือปริมาณ Cu ใน  $\text{TiO}_2$  ที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพ (สีของอนุภาค) และโครงสร้างที่แตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu และคณะ [13]

ฟิล์มที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ Cyclic Voltammetry แสดงดังรูปที่ 5 พบว่า ฟิล์ม  $1.5\text{Cu/TiO}_2$  จะเกิดออกซิเดชันที่ตำแหน่ง  $-0.2$  และ  $0$  โวลต์ vs.  $\text{Ag/AgCl}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเปลี่ยน  $\text{Cu(0)}$  และ  $\text{Cu(I)}$  ไปเป็น  $\text{Cu(II) Oxide}$  หรือ Hydroxide ตามลำดับ [14] แสดงให้เห็นว่า ฟิล์ม  $1.5\text{Cu/TiO}_2$  ที่สังเคราะห์ขึ้น จะมีการอยู่ร่วมกันของ  $\text{Cu(0)}$  และ  $\text{Cu(I)}$  บนพื้นผิวของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  เพิ่มขึ้น นอกเหนือจากการเจือ Cu ในโครงสร้างของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ยิ่งไปกว่านั้น การเจือ Cu ที่มากขึ้น ( $5\text{Cu/TiO}_2$  Film) จะเกิดโครงสร้าง Cu ร่วมกับ  $\text{Cu}_2\text{O}$  บนอนุภาค  $\text{TiO}_2$  เช่นเดียวกับฟิล์ม  $1.5\text{Cu/TiO}_2$  Film แต่สัดส่วนการมีอยู่ของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ต่อ Cu ในฟิล์มสูงขึ้น ในขณะที่ฟิล์ม  $0.5\text{Cu/TiO}_2$  และ  $1\text{Cu/TiO}_2$  ไม่ปรากฏพิก ซึ่งยืนยันว่า Cu ที่เจือไปนั้น เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของอนุภาค  $\text{TiO}_2$

การวิเคราะห์ค่ากระแสขณะฉายแสงของฟิล์ม ที่การใช้งานรอบที่ 10 ของฟิล์ม  $0.5\text{Cu/TiO}_2$  Film,  $1\text{Cu/TiO}_2$  Film,  $1.5\text{Cu/TiO}_2$  Film และ  $5\text{Cu/TiO}_2$  Film ด้วยเทคนิค LSV ดังรูปที่ 6 พบว่า สำหรับปฏิกิริยา OER ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสขณะฉายแสงสูงสุดของฟิล์มที่มีการเจือ Cu ต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกับฟิล์ม 20 PVDF ซึ่งมีค่า  $0.95$  โวลต์ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกันกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสขณะฉายแสง

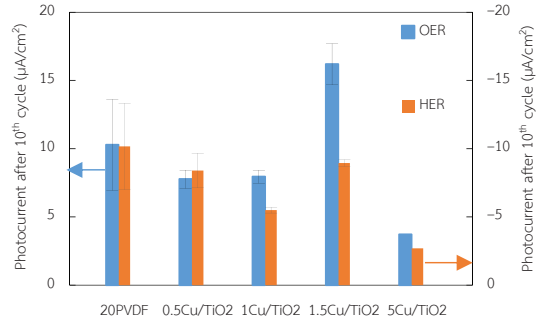




รูปที่ 6 กระแสของฟิล์ม Cu/TiO<sub>2</sub> ที่เจือ Cu อัตราส่วนต่างๆ ขณะเปิด-ปิดแสงยูวี วิเคราะห์ด้วย LSV (ก) OER (ข) HER

สูงสุดสำหรับปฏิกิริยา HER ซึ่งมีค่า -0.95 โวลต์ vs. Ag/AgCl เป็นที่น่าสังเกตว่า สำหรับปฏิกิริยา HER ฟิล์ม 5Cu/TiO<sub>2</sub> จะเริ่มมีกระแสเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.2 โวลต์ vs. Ag/AgCl ซึ่งกระแสที่เกิดขึ้นนี้ยังเป็นข้อยืนยัน เกี่ยวกับการเจือ Cu ที่มากเกินไป ทำให้เกิด Cu (0) และ Cu (I) บนพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค LSV โดยใช้ KOH เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะส่งเสริมให้ Cu (0) และ Cu (I) ที่อยู่บนพื้นผิว TiO<sub>2</sub> ทำปฏิกิริยากับ OH<sup>-</sup> ใน KOH เกิดเป็น CuO มากขึ้น [15], [16] โดยการเกิดของ CuO ในฟิล์ม 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> Film ไม่สามารถตรวจพบได้ อาจเป็นเพราะปริมาณ Cu (0) และ Cu (I) ที่มีอยู่น้อย เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น CuO แล้วทั้งหมด ภายหลังจากการใช้งาน 10 รอบ ซึ่งมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิด CuO

ประสิทธิภาพการผลิต H<sub>2</sub> ด้วยกระบวนการ PEC จาก ขั้วไฟฟ้าที่มีฟิล์ม Cu/TiO<sub>2</sub> ซึ่งมีการเจือ Cu ในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 7 พบว่า ค่ากระแสขณะฉายแสงของ 0.5Cu/TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 7 กระแสขณะฉายแสงของฟิล์ม Cu/TiO<sub>2</sub> ที่เจือ Cu อัตราส่วนต่างๆ

Film และ 1Cu/TiO<sub>2</sub> Film ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ (เกิดปฏิกิริยา OER) มีค่าใกล้เคียง 20PVDF ในขณะที่ฟิล์ม 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> จะให้ค่ากระแสสูง คิดเป็น 1.6 เท่าของฟิล์ม 20 PVDF อาจเป็นเพราะฟิล์ม 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> ซึ่งมีโครงสร้างของ Cu(0) และ Cu(I) เกิดการออกซิไดส์ทั้งหมด เกิดเป็น CuO บนพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> จึงทำให้ h<sup>+</sup> ที่เกิดขึ้นจาก TiO<sub>2</sub> เคลื่อนที่ไปยังแถบวาเลนซ์ของ CuO ทำให้ลดรวมตัวกันของ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> ในอนุภาค TiO<sub>2</sub> และระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์ของ CuO มีค่าเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา OER ได้ดี [17] ในขณะที่ 0.5Cu/TiO<sub>2</sub> และ 1Cu/TiO<sub>2</sub> เกิดการเจือ Cu ลงในอนุภาค TiO<sub>2</sub> โดยไม่มี Cu เหลืออยู่บนพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> โดยฟิล์มทั้งสอง น่าจะมีประสิทธิภาพในการเกิดอิเล็กตรอนภายใต้แสงที่มองเห็นได้ (Visible Light) เนื่องจากช่องว่างพลังงาน (Energy Bandgap) ที่ลดลง ในทางกลับกันช่องว่างพลังงานที่ลดลงของ TiO<sub>2</sub> อาจนำไปสู่การเร่งการรวมตัวกันของ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> ในอนุภาค TiO<sub>2</sub> จึงทำให้ค่ากระแสขณะฉายแสงลดลง

การเจือ Cu มากเกินไป (5Cu/TiO<sub>2</sub> Film) อาจทำให้ Cu(0) และ Cu(I) บนพื้นผิว TiO<sub>2</sub> ไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็น CuO ได้ทั้งหมด จึงเป็นไปได้ว่าจะเป็นการอยู่ร่วมกันของ Cu<sub>2</sub>O และ CuO บนพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> ทำให้ h<sup>+</sup> ที่เกิดขึ้นจาก TiO<sub>2</sub> เคลื่อนที่ไปยังแถบวาเลนซ์ของ CuO และ Cu<sub>2</sub>O และระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์ของ Cu<sub>2</sub>O มีค่าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา OER [18] จึงทำให้กระแสลดลง ปฏิกิริยา HER จะเกี่ยวข้องกับ e<sup>-</sup> โดย e<sup>-</sup> ที่เกิดขึ้นจาก

ณัฐพันธุ์ สนั่นนาม และคณะ, “ขั้วแอโนดจากไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์/คอปเปอร์ออกไซด์เพื่อการสลายโมเลกุลน้ำด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมีทางแสง.”

TiO<sub>2</sub> จะเคลื่อนที่ไปยัง CuO เนื่องจากมีค่าระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์เป็นบวกมากกว่าแต่ระดับพลังงานที่ *e*<sup>-</sup> มารวมกันอยู่ไม่เหมาะสมต่อการเกิด HER จึงทำให้ฟิล์ม TiO<sub>2</sub> ที่มีการเจือ Cu เกิดกระแสขณะฉายแสงลดลงทุกกรณี และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ Cu

กล่าวได้ว่าฟิล์ม 1.5 Cu/TiO<sub>2</sub> มีความเหมาะสมในการใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับการผลิต H<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/CuO ซึ่งเป็นฟิล์มแบบสองชั้น ถึง 10 เท่า [20]

**ตารางที่ 2** ประสิทธิภาพของการเกิดกระแสขณะฉายแสงของขั้วไฟฟ้าจากทองแดง และออกไซด์ของทองแดงชนิดต่างๆ

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

#### 4. สรุป

ฟิล์ม 1.5Cu/TiO<sub>2</sub> ที่มี PVDF ในฟิล์มที่สัดส่วน 20 wt% เหมาะสำหรับการเป็นขั้วแอโนด เพื่อเกิดปฏิกิริยา OER ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง โดยฟิล์มมีค่ากระแสขณะฉายแสงยูวีที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ vs. Ag/AgCl เท่ากับ 16.2 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าฟิล์ม TiO<sub>2</sub> ที่ไม่เจือ Cu ถึง 57%

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

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

#### เอกสารอ้างอิง

- [1] L. R. Sheppard and R. Wuhler, "TiO<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub> production through photocatalytic reactions using TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-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@TiO<sub>2</sub> 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  $\text{H}_2$  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  $\text{TiO}_2$ ," *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  $\text{Hg}^0$  by  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ," *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  $\text{CO}_2$  reduction at copper oxide electrode," *Faraday Discuss*, vol. 197, pp. 517–532, 2017.
- [15] U. Shaislamov, K. Krishnamoorthy, S. J. Kim, S. Choi, W. Chun, and H.-J. Lee, "Growth of  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{CuO}$  and  $\text{TiO}_2$  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. Kondaiyah, M. Ghosh, and G. M. Rao, "Hydrogen plasma-treated 1D/3D  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  photoelectrode with enhanced solar water splitting activity," *Functional Materials Letters*, vol. 10, no. 6, pp. 1750084, 2017.