Science and Technology

RMUTT Journal

Vol.6 No.1 (2016) : 77-82

www.sci.rmutt.ac.th/stj

Online ISSN 2229-1547

การพัฒนาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์สำหรับผลิตไฮโดรเจนภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น

Photoelectrocatalytic activity development of copper oxide electrode for hydrogen production under visible light irradiation

วรรณศิริ ศรีวฤทธิ์[1], ภัทรานิตฐ์ ทองเทพ[1], พงศธร ประภักรางกูล[2], สมพร มูลมั่งมี[2], สัญชัย คูบูรณ์[3] และ ฉัตรชัย พลเชี่ยว[1*]

[1] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

[2]ฝ่ายวิทยาศาสตร์ชีวภาพ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ตำบลคลองห้า อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

[3]ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

*E-mail: chatchai@rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโดปทินออกไซด์ (FTO) โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าคิวปริกออกไซด์ (CuO) ขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์นี้นำไปใช้สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกภายใต้ภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น สมบัติการตอบสนองกับแสงศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิสสเปกโตรสโกปี สัณฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกศึกษาด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปีและเอกซเรย์ดิฟแฟกชันตามลำดับ ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของคอปเปอร์ออกไซด์ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนศึกษาโดยติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าในการ

Received: June 06, 2016

Revised: June 17, 2016

Accepted: June 17, 2016

ผลิตก๊าซไฮโดรเจน ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางของ คิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) ถูกพัฒนาขึ้นถึง 3 เท่า เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจนกลายเป็นคิวปริกออกไซด์ (CuO) ที่มีแถบพลังงานแคบลง

คำสำคัญ: คอปเปอร์ออกไซด์ โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

Abstract

In this research, a copper oxide thin film deposited on conducting glass fluorine-doped tin oxide (FTO) was developed. Cuprous oxide (Cu_2O) was fabricated by electrodeposition technique and calcination at a high temperature in order to cupric oxide (CuO) fabrication. These copper oxide electrodes were applied for hydrogen production from water splitting with the photoelectrocatalytic principle under visible light irradiation. Absorption properties of the fabricated film electrode were studied by UV/vis spectroscopy technique. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the morphologies and crystalline structure, respectively. The photoelectrocatalytic properties of copper oxide electrode for hydrogen production were studied by monitoring a current from the reaction under visible light irradiation. The effect on calcination temperatures was studied to enhance the hydrogen production efficiency. The efficiency of cuprous oxide (Cu_2O) for hydrogen production was improved up to 3 times by calcinating to cupric oxide (CuO) with narrower band gap energy effect.

Keywords: copper oxide, photoelectrocatalytic, hydrogen production

1. บทนำ

ปัจจุบันปัญหาทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างมากทั้งในและต่างประเทศ เนื่องจากพลังงานปิโตรเลียมกำลังจะหมดไป และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมซึ่งเป็นสารอินทรีย์ดังกล่าวก็เป็นสาเหตุของปัญหามลภาวะตามมา ดังนั้นพลังงานทางเลือกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพื่อนำมาใช้ทดแทนหรือชดเชยพลังงานดังกล่าวที่กำลังจะหมดไป เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel cell) เป็นอีกหนึ่งทางเลือกหนึ่งที่ได้รับความสนใจพัฒนาเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นเทคโนโลยีสะอาดที่เปลี่ยนพลังงานเคมี เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปราศจากสารที่ทำให้เกิดมลภาวะ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก (Renewable energy) [1] โดยวัตถุดิบหลักที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน คือ ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ดังนั้นเทคนิคการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจึงได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างแพร่หลายเพื่อรองรับแหล่งพลังงานทางเลือกดังกล่าว ตัวอย่างเช่น การทำอิเล็กโตรไลซีสน้ำ การทำกระบวนการรีฟอร์มิ่ง (Reforming process) การทำโฟโตคะตะไลติกแยกน้ำ [2] และอีกเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากคือ การทำโฟโตอิเล็ก-โตรคะตะไลติกเพื่อแยกน้ำ (Photoelectrocatalytic for water splitting technique) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย มีประสิทธิภาพสูง สามารถขยายขนาดสเกล

ใหญ่เพื่อนำไปใช้งานได้จริง และที่สำคัญคือ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [3] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาเทคนิคดังกล่าวโดยเน้นที่การพัฒนาขั้วไฟฟ้าภายใต้ภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าคิวปริกออกไซด์

ขั้วไฟฟ้าคิวปริกออกไซด์สามารถเตรียมด้วย 2 ขั้นตอนคือ 1. การเตรียมคิวปรัสออกไซด์ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยใช้กระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโดปทินออกไซด์ (Fluorine-dope tin oxide, FTO) ที่สะอาดเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย(Counter electrode) และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 0.1M $CuSO_4$ และ 0.1 M กรด tartaric ที่ปรับค่า pH เท่ากับ 9 ด้วย 3 M NaOH ควบคุมอุณหภูมิที่ 80°C ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 V เป็นเวลา 420 วินาที จะได้ขั้วไฟฟ้าคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) หลังจากนั้น ขั้นตอนที่ 2 จะนำขั้วไฟฟ้าคิวปรัสออกไซด์ ไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 400 – 600°C เป็นเวลา 30 นาที จะได้ขั้วไฟฟ้าคิวปริกออกไซด์ (CuO)

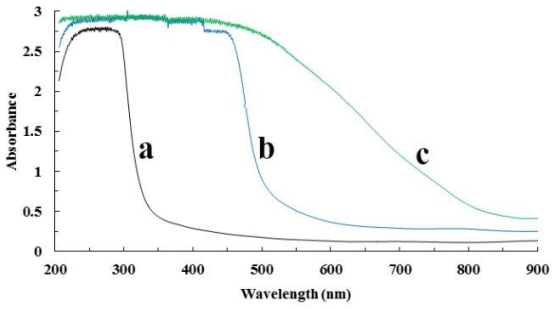
2.2 การศึกษาสมบัติต่างๆของขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้แล้วนำไปศึกษาสมบัติต่างๆดังต่อไปนี้ การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV/Vis spectroscopy โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ลักษณะพื้นผิวสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ด้วยเครื่อง Potentiostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ (Cu_2O กับ CuO) เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ติดตามประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำและปริมาณก๊าซไฮโดรเจนด้วยเครื่อง Gas chromatography (GC) โดยใช้ thermal conductive detector (TCD) และ Temperature oven ที่ 100°C

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เมื่อนำไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-900 นาโนเมตร ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1



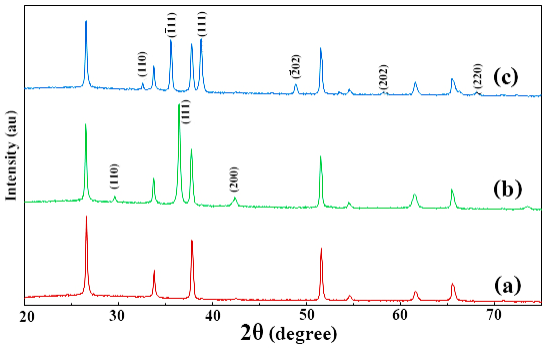
รูปที่ 1 การดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu_2O, (c) FTO/CuO

จากรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้า Cu_2O (รูปที่ 1 b) เริ่มดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่น(λ_{nm}) 510 นาโนเมตร เมื่อคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band gab energy, Eg) จาก $E_{g(eV)} = \frac{1240}{\lambda(nm)}$ [4] ได้เท่ากับ 2.43 eV และเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง Cu_2O จะเปลี่ยนไปเป็น CuO มีผลทำให้สมบัติการดูดกลืนแสง เปลี่ยนไปโดยเริ่มดูดกลืนแสงที่ 848 นาโนเมตร ซึ่งได้ค่าพลังงานแถบเท่ากับ 1.46 eV แสดงให้เห็นว่าการเผา Cu_2O ที่อุณหภูมิสูงมีผลต่อสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงแสงตามองเห็น (visible light)

ที่มีมากที่สุดในแสงธรรมชาติสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นตามมา

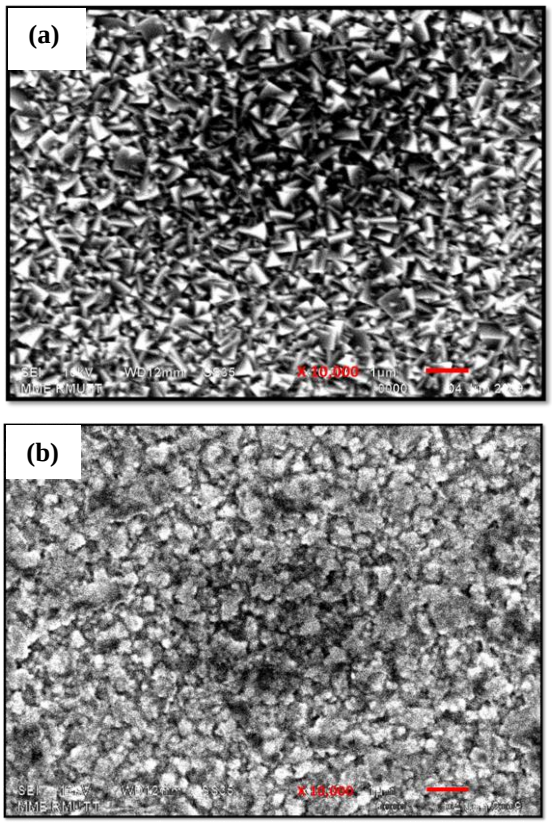
3.2 ผลการศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยา

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ไปศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะ XRD pattern ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu_2O, (c) FTO/CuO

รูปที่ 2b แสดงลักษณะ XRD pattern ของ Cu_2O ที่เตรียมด้วยกระบวนการตรึงด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งลักษณะพีคที่มีความชัดเจนและสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกคิวบิกของ Cu_2O [5] (ตามข้อมูลมาตรฐานอ้างอิง JCPDS card No. 05-0667) เมื่อนำขั้วไฟฟ้า Cu_2O ไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C พบว่าโครงสร้างผลึกเปลี่ยนไปเป็นโมโนคลินิกของ CuO (ตามข้อมูลมาตรฐานอ้างอิง JCPDS card No. 05-0661) [6] ซึ่งเป็นการยืนยันผลจากการศึกษาการดูดกลืนแสงเมื่อเผา Cu_2O ที่อุณหภูมิสูง จะเปลี่ยนไปเป็น CuO ซึ่งมีค่าพลังงานงานแถบที่แคบกว่าทำให้มีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็นได้ดีกว่านั่นเอง นอกจากนี้ยังได้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าขั้วไฟฟ้า Cu_2O มีลักษณะพื้นผิวเป็นลักษณะคล้ายรูปพีระมิด (รูปที่ 3a) และเมื่อนำไปเผาจนกลายเป็น CuO พบว่าลักษณะพื้นผิวเปลี่ยนไปเป็นลักษณะทรงกลมมากขึ้น (รูปที่ 3b) แสดงให้เห็นว่าลักษณะทางกายภาพที่เป็นพื้นที่ผิวสำผัสของขั้วไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเมื่อคอปเปอร์ออกไซด์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3 ภาพลักษณะพื้นผิวจากเครื่อง SEM ของขั้วไฟฟ้า (a) Cu_2O, (b) CuO

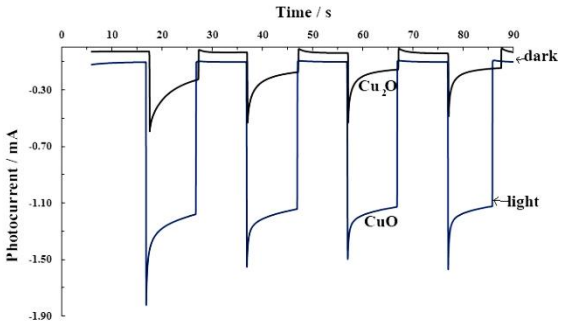
3.3 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

การศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้โดยการติดตามค่ากระแสจากกระบวนการรีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนภายใต้ภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 V (vs. Ag/AgCl) ดังแสดงในสมการ

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

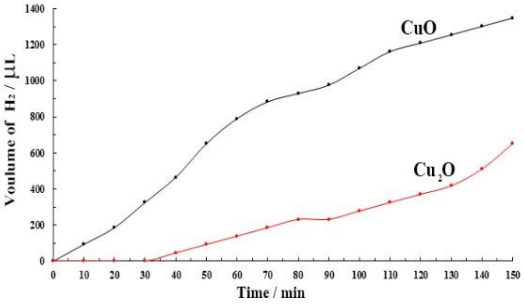
และให้แสงช่วงตามองเห็นกับขั้วไฟฟ้า CuO ที่ผ่านการเผา Cu_2O ที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 400 – 600°C

พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผามากขึ้นมีผลให้ค่ากระแสในภาวะเร่งด้วยแสงมีค่ามากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเกิน 550°C พบว่าเกิดค่ากระแสจากภาวะมืด แสดงว่ากระบวนการดังกล่าวถูกเร่งแค่ศักย์ไฟฟ้าอย่างเดียว ดังนั้นตามหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกแล้ว ที่อุณหภูมิ 550°C ถือว่าได้ประสิทธิภาพสูงสุด และเมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่าง ขั้วไฟฟ้า Cu_2O กับ CuO ในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน พบว่า ขั้วไฟฟ้า CuO ให้ค่ากระแสจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำภายใต้ภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็นได้มากกว่า ขั้วไฟฟ้า Cu_2O ถึง 3 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ค่ากระแสจากปฏิกิริยารีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนภายใต้ภาวะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 V ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 ของขั้วไฟฟ้า Cu_2O กับ CuO

และเมื่อวัดปริมาณก๊าซที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง Gas chromatography ให้ผลไปในทางเดียวกันว่า ขั้วไฟฟ้า CuO ให้ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากกว่าขั้วไฟฟ้า Cu_2O ถึง 2-3 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 5 จากข้อมูลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า การเผา Cu_2O ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เปลี่ยนรูปสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ จาก Cu_2O เป็น CuO ซึ่งมีค่าพลังงานแถบที่แคบกว่าจากการพิจารณาผลของการดูดกลืนแสงส่งผลทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็นได้มากขึ้น ทำให้เกิดอิเล็กตรอนที่ชั้นการนำของสารกึ่งตัวนำได้ง่ายขึ้นจึงมีจำนวนอิเล็กตรอนจำนวนมากที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพิ่มการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้มากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 5 เปรียบเทียบปริมาณการผลิตก๊าซไฮโดรเจนระหว่างขั้วไฟฟ้า Cu_2O กับ CuO

4. สรุปผลการวิจัย (Conclusions)

สามารถเตรียมและทดสอบสมบัติต่างๆ ของขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ได้สองแบบคือ แบบที่ 1 ขั้วไฟฟ้า Cu_2O ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าและพัฒนาสมบัติด้านการดูดกลืนแสง ด้วยการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจนได้ขั้วไฟฟ้าแบบที่ 2 คือ ขั้วไฟฟ้า CuO ซึ่งมีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นได้มากขึ้นจากพลังงานแถบที่แคบลงส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกได้มากขึ้นถึง 3 เท่า ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการพัฒนาขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีที่ไม่ยุ่งยากแต่ได้ประสิทธิภาพสูงเหมาะที่จะนำไปประยุกต์กับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันอื่นๆ ได้เป็นอย่างดี

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณทุนอุดหนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ บริษัท เอสทีพี เคม โซลูชันส์ จำกัด ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัย ภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม-พวอ. ระดับปริญญาโท (MSD57I0114)

6. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] X. Cheng, Z. Shi, and J. Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources*. **165** (2007): 739-756.

[2] K. Maed and K. Domen. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010): 2655–2661.

[3] G. Wanga, Y. Linga, H. Wanga, X. Lua and Y. Li. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *J. photoch. Photobio C*. **19** (2014): 35–51.

[4] W. Wang, M. Gu, Y. Jin. Effect of PVP on the photocatalytic behavior of TiO_2 under sunlight. *Materials Letters* **57** (2003): 3276 – 3281.

[5] C. Ponchio, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka. The Effect of Platinum Deposition on the Water Photo-Reduction at p-Cu_2O Semiconductor Electrodes with Visible Light Irradiation. *Electrochemistry*, **79 (10)** (2011): 821-825.

[6] H. Pang, J. Deng, B. Yan, Y. Ma, G. Li, Y. Ai, J. Chen, J. Zhang, H. Zheng and J. Du. Cupric Oxide Nanorods on Double-Face Copper Micropuzzles Electrode as Promising Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012): 10735 – 10747