

การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดแบคทีเรีย
ภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น

THE DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTOR ELECTRODES FOR
HYDROGEN GAS PRODUCTION AND REMOVAL OF BACTERIA
POLLUTANTS UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION

วรรณศิริ ศรีวฤทธิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดแบคทีเรีย
ภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น

วรรณศิริ ศรีวฤทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีนวัตกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดแบคทีเรียภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น
ชื่อ-นามสกุล	นางสาววรรณศิริ ศรีวฤทธิ์
สาขาวิชา	เคมีสิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ นัทรชัย พลเชี่ยว, D.Eng.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์พงศธร ประภักกรางกูร, Ph.D.
ปีการศึกษา	2559

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำพร้อมทั้งกำจัดเชื้อแบคทีเรีย(เชื้ออีโคไล)ภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็นในเวลาเดียวกัน โดยใช้เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกที่ให้ทั้งศักย์ไฟฟ้าและพลังงานแสงในการกระตุ้นการทำงานของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ วัตถุประสงค์ของการพัฒนาคือเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนและคุณสมบัติการตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็น ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/CuO/TiO₂ เตรียมด้วยวิธี layer by layer บนวัสดุรองรับกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโคปาทินออกไซด์ (FTO)

โดยตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O เป็นชั้นแรก บนกระจกนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า และนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 300°C ถึง 600°C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Cu₂O ให้กลายเป็น CuO จากนั้นตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ เป็นชั้นที่สอง ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/CuO ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering นำขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ที่เตรียมได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry; XRD) ศึกษาพื้นฐานวิทยาและความขรุขระของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope; AFM) ยืนยันองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) ศึกษาการตอบสนองต่อแสงด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis spectroscopy) ศึกษาความต้านทานการส่งผ่านประจุไฟฟ้า และค่ากระแสที่ได้จากกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำโดยใช้เทคนิค

อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy; EIS) และเทคนิคแอมเพอโรเมทรีตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ถูกใช้ร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำและกำจัดเชื้ออีโคไลภายใต้สภาวะการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าผ่านเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ และแสงในช่วงที่ตามองเห็น จากการศึกษาโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาพบว่า อุณหภูมิ 550°C สามารถเปลี่ยนผลึกของ Cu₂O เป็น CuO ได้อย่างสมบูรณ์ และให้ค่ากระแสไฟฟ้าจากกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงสุด แต่เราไม่สามารถตรวจพบโครงสร้างผลึกของ TiO₂ บน ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ เนื่องจาก TiO₂ เป็นอสัณฐาน หรือ มีลักษณะบางมากที่ผิวขั้วไฟฟ้า อย่างไรก็ตามสามารถยืนยันการมีอยู่ของ TiO₂ ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ด้วยผลของ XPS จากผลของ SEM และ AFM แสดงให้เห็นว่า TiO₂ ที่อยู่ที่ชั้นนอกของ FTO/CuO/TiO₂ มีลักษณะเป็นฟิล์มบางและมีความขรุขระสูง เมื่อนำขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ส่งผลให้แสดงประสิทธิภาพสูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 38 ไมโครลิตรต่อนาทีกและกำจัดเชื้ออีโคไลที่ความเข้มข้น 9.0×10^8 CFU/mL ได้ถึง 100% ภายใน 22 นาที ภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้าผ่านเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์และแสงในช่วงที่ตามองเห็น

จากผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ด้วยสารกึ่งตัวนำ CuO ที่อยู่ชั้นใน มีแถบพลังงานที่แคบ สามารถผลิตอิเล็กตรอนภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น และสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ที่อยู่ชั้นนอกทำหน้าที่ช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนจาก CuO เพื่อไปรีดิวซ์น้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ TiO₂ ที่อยู่ชั้นนอกยังช่วยเพิ่มความขรุขระของผิวหน้าขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นการเพิ่มการเกาะติดของน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ที่สำคัญขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ที่พัฒนาขึ้นยังช่วยเหนี่ยวนำการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิเดชันของเชื้ออีโคไลที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วย การทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ กับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ แสดงประสิทธิภาพสูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้ออีโคไลเหมาะกับการประยุกต์ใช้ในงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมต่อไป

คำสำคัญ: โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ การผลิตก๊าซไฮโดรเจน
การกำจัดเชื้ออีโคไล

Thesis Title	The Development of Semiconductor Electrodes for Hydrogen Gas Production and Removal of Bacteria Pollutants under Visible Light Irradiation
Name-Surname	Ms.Wannasiri Srevarit
Program	Innovative Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Chatchai Ponchio, D.Eng.
Co-advisor	Mr. Pongsathon Prapugrangkul, Ph.D.
Academic Year	2016

ABSTRACT

In this research, semiconductor electrodes were developed for simultaneous hydrogen production from water splitting and removal bacteria (*E. coli*) under visible light. The photoelectrocatalytic technique which applies both potential and light irradiation was introduced to initiate the semiconductor electrode. The objective of this development was to enhance the electron transfer rate and visible light absorption of the electrode. The FTO/CuO/TiO₂ photocathode was fabricated using CuO and TiO₂ deposited by using the layer by layer method on fluorine doped tin oxide conductive glass substrate (FTO).

Cu₂O was deposited at the first layer by electrodeposition technique and annealing at various temperatures from 300 °C to 600 °C to change the crystal structure of Cu₂O to CuO. TiO₂ was immobilized at the second layer on the FTO/CuO electrode by using the radio frequency (RF) magnetron sputtering technique. The X-ray diffractometric (XRD) technique was used to study the crystalline structure of the fabricated FTO/CuO/ TiO₂ electrode. A scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM) were used to study the morphology and roughness of the electrode surface. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to confirm the chemical composition at the surface electrode. UV-vis spectroscopy was used to study the light absorption properties. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and amperometry techniques were introduced to study the charge transfer resistance

and photocurrent of hydrogen production from water splitting, respectively. The FTO/CuO/TiO₂ photocathode and FTO/WO₃/BiVO₄ photoanode were incorporated for more hydrogen production and *Escherichia coli* removal (*E. coli* removal) under applying the electric potential from solar cells and the visible light. The XRD and SEM results showed that the crystal structure and morphology of Cu₂O were completely changed to those of CuO at a temperature of 550°C, and the H₂ production produced the highest photocurrent. The crystalline structure of TiO₂ on FTO/CuO/TiO₂ electrode was not detected due to the fact that TiO₂ act was amorphous or a very small amount on the electrode surface. However, as per the XPS result, the existence of TiO₂ composited at the surface of the FTO/CuO/TiO₂ electrode could be confirmed. The SEM and AFM results revealed the thin film and high roughness of TiO₂ layer at the outer side of the FTO/CuO/TiO₂ electrode. The FTO/CuO/TiO₂ photocathode showed high efficiency for H₂ production of 38 μL/min and was able to remove *E. coli* 100% out of 9.0 × 10⁸ CFU/mL concentration within 22 mins when incorporated with FTO/WO₃/BiVO₄ as anode electrode and introduced to solar cells as the potential unit.

The findings showed that the developed FTO/CuO/TiO₂ electrode had high efficiency for hydrogen production from water splitting by using the photoelectrocatalytic technique. The CuO with narrow band gap energy at the inner side could improve the electron generation under visible light irradiation. TiO₂ with the suitable energy level helped with the electron transfer from CuO in order to reduce the water at the electrode surface. TiO₂ at the outer side could improve the surface roughness which enhanced the water adsorption at the electrode surface. The developed photocathode FTO/CuO/TiO₂ could induce the electron transfer from FTO/WO₃/BiVO₄ photoanode, which contributed to the enhancement of the *E. coli* oxidation at the anode electrode surface. The cooperation of FTO/CuO/TiO₂ cathode electrode and FTO/WO₃/BiVO₄ anode electrode revealed high efficiency for simultaneous H₂ production and *E. coli* removal, which is appropriate for further energy and environmental applications.

Keywords: photoelectrocatalysis, FTO/CuO/TiO₂ electrode, hydrogen gas production, *E. coli* removal

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ตลอดระยะเวลาในการทำงานวิจัยได้รับความเมตตากรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉัตรชัย พลเชี่ยว อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษาและความช่วยเหลือ ในทุกเรื่องที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย ขอขอบคุณ ดร.พงศธร ประภักกรางกูล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษาที่ดีตลอดงานวิจัย ขอขอบคุณ ดร.สัจชัย คุนบุรณ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำชี้แนวทางในการแก้ปัญหาเกี่ยวกับงานวิจัย พร้อมทั้งขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนตรนภิส แก้วช่วย กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สมบูรณ์ และขอขอบคุณ ดร.สมพร มุลมั่งมีและ ดร.อรรถพร กล้าชื่น ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและให้คำแนะนำที่ดีในงานวิจัยดังกล่าว ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ทุนพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ) และโครงการภาคีบัณฑิตระดับปริญญาโทจากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและห้องปฏิบัติการในการทำวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ห้องปฏิบัติการ โฟโตอิเล็กทรอนิกส์ เลเซอร์ และสารเคมี อุปกรณ์ต่างๆ รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่าง พร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการทำการทดลอง ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา เป็นอย่างสูงที่ให้กำลังใจช่วยเป็นแรงผลักดันเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวในการทำวิจัย จนสามารถทำให้งานวิจัยนี้ผ่านไปได้ด้วยดี และขอขอบคุณเพื่อนๆห้องปฏิบัติการโฟโตอิเล็กทรอนิกส์ ทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบความสำเร็จตามที่คาดหวังไว้ และผู้จัดทำงานวิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า งานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจมากพอสมควร

วรรณศิริ ศรีวฤทธิ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(14)
สารบัญรูป.....	(15)
บทที่ 1 บทนำ.....	19
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	19
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	22
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	22
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	22
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	27
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
2.1 พลังงานไฮโดรเจน.....	28
2.2 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน.....	30
2.2.1 กระบวนการทางความร้อนและปฏิกิริยาเคมี.....	30
2.2.1.1 วิธีเผาไหม้แบบแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification).....	30
2.2.1.2 การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming).....	31
2.2.2 กระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolysis).....	31
2.2.3 กระบวนการทางแสง (Photo processes).....	32
2.2.3.1 กระบวนการเชิงชีวภาพของจุลินทรีย์ (Photobiological systems).....	32
2.2.3.2 กระบวนการหมักแบบใช้แสง (Photo fermentation).....	33

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.2.3.3 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst).....	33
2.3 เชื้ออีโคไล (<i>E.coli</i>).....	35
2.3.1 เชื้ออีโคไลที่ก่อโรคนอกระบบทางเดินอาหารและลำไส้.....	37
2.3.1.1 <i>Uropathogenic E.coli</i> (UPEC).....	37
2.3.1.2 <i>Neonatal meningitis E.coli</i> (NMEC).....	37
2.3.2 เชื้ออีโคไลที่ก่อให้เกิดการติดเชื้อภายในระบบทางเดินอาหาร	37
2.3.2.1 <i>Enteropathogenic E.coli</i> (EPEC).....	37
2.3.2.2 <i>Enterohaemorrhagic E.coli</i> (EHEC).....	37
2.3.2.3 <i>Enterotoxigenic E.coli</i> (ETEC).....	38
2.3.2.4 <i>Enteroinvasive E.coli</i> (EIEC).....	38
2.3.2.5 <i>Enteragggregative E.coli</i> (EAEC).....	38
2.3.2.6 <i>Diffusely adherent E.coli</i> (DAEC).....	38
2.4 การกำจัดเชื้อแบคทีเรีย.....	38
2.4.1 การควบคุมทางกายภาพ.....	39
2.4.1.1 การใช้ความร้อน.....	39
2.4.1.2 การใช้คลื่นเสียง.....	39
2.4.1.3 รังสี.....	39
2.4.2 การควบคุมทางเคมี.....	40
2.4.2.1 Sodium hypochlorite.....	40
2.4.2.2 Chlorine.....	40
2.4.2.3 Iodine.....	40
2.4.2.4 Formaldehyde.....	40

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4.2.5 Glutaraldehyde.....	40
2.4.2.6 Ethyl alcohol.....	41
2.4.2.7 Hydrogen peroxide.....	41
2.4.2.8 Benzalkonium chloride (zephiran).....	41
2.4.2.9 Phenol.....	41
2.4.2.10 Glycols.....	41
2.5 เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก.....	43
2.5.1 เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน.....	44
2.5.2 เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกสำหรับกำจัดเชื้อแบคทีเรีย.....	45
2.6 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ.....	46
2.6.1 การเติมไอออนโลหะ.....	46
2.6.2 การเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า.....	49
2.6.3 การเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอน.....	49
2.7 เทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำ.....	51
2.7.1 วิธี Sol-gel process.....	51
2.7.2 วิธี Electric arc discharge process.....	52
2.7.3 วิธี Electric sparking process.....	52
2.7.4 วิธี Dip coating process.....	53
2.7.5 วิธี Electrodeposition process.....	53
2.7.6 วิธี Electrospinning process.....	54
2.7.7 วิธี Sputtering.....	54
2.7.8 วิธี Spin coating.....	55

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	55
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	58
3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี.....	58
3.1.1 สารเคมี.....	58
3.1.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์.....	60
3.2 การทดลอง.....	64
3.2.1 เตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแคโทด.....	64
3.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O.....	64
3.2.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO.....	66
3.2.1.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	66
3.2.2 ศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าแคโทด.....	67
3.2.2.1 ศึกษาสมบัติความเป็นผลึกและลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า.....	67
3.2.2.2 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน.....	67
3.2.2.3 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี.....	68
3.2.2.4 ศึกษาสมบัติการตอบสนองกับแสงและศักย์ไฟฟ้า.....	68
3.2.2.5 ศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน....	68
3.2.2.6 ศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้า.....	68
3.2.3 ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าแคโทด.....	69
3.2.4 ศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้ำของขั้วไฟฟ้าแคโทด.....	69
3.2.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด.....	70
3.2.5.1 การเตรียมสารละลาย.....	70
3.2.5.2 เตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	70

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.2.6 ศึกษาการกำจัดเชื้ออีโคไล.....	71
3.2.7 ศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และการกำจัดเชื้ออีโคไล.....	71
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	72
4.1 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO.....	72
4.1.1 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อโครงสร้างผลึก.....	72
4.1.2 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า.....	75
4.1.3 ผลของอุณหภูมิกับการเกิดปฏิกิริยาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ.....	76
4.2 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	78
4.2.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้.....	78
4.2.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	79
4.2.3 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า.....	80
4.2.4 ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวขั้วไฟฟ้า.....	81
4.2.5 ผลการศึกษาความต้านทานการส่งผ่านประจุไฟฟ้า.....	83
4.2.6 ผลการศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสง.....	85
4.2.7 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	86
4.3 ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	89
4.3.1 ศึกษากลไกการเร่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้.....	89
4.3.2 ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	90
4.4 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	91
4.4.1 ศึกษาหาค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	91
4.4.2 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ภายใต้สภาวะ เร่งด้วยแสง.....	92

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.4.3 ศึกษาสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	93
4.5 ผลการศึกษาการกำจัดอีโคไลโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂ และขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄	94
4.5.1 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการกำจัดเชื้ออีโคไล.....	95
4.5.2 ผลการศึกษาผลของความเข้มแสง.....	96
4.5.3 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล.....	97
4.5.4 ผลการศึกษากลไกการเร่งการกำจัดอีโคไล.....	98
4.6 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลา เดียวกัน.....	99
4.6.1 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไลใน เวลาเดียวกัน.....	99
4.6.2 ผลการศึกษาลักษณะของเชื้ออีโคไลก่อนและหลังถูกกำจัด.....	101
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	103
บรรณานุกรม.....	106
ภาคผนวก.....	112
ภาคผนวก ก.....	113
ภาคผนวก ข.....	116
ภาคผนวก ค.....	119
ประวัติผู้เขียน.....	130

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบเทคโนโลยีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีต่างๆ.....	35
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบการกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคต่างๆ.....	43
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความยาวคลื่นการเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและพลังงานแถบ (Band gap energy, E_g) ของข้าวไฟฟ้า.....	85



สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 แสดงสมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC).....	23
รูปที่ 1.2 แสดงแบบจำลองการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก.....	24
รูปที่ 1.3 แสดงค่า Energy band gap (Eg) ของสารกึ่งตัวนำ.....	26
รูปที่ 2.1 ปริมาณพลังงานความร้อน (Heating Value) จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	28
รูปที่ 2.2 การผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้สาหร่าย.....	32
รูปที่ 2.3 การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเร่งด้วยแสง.....	33
รูปที่ 2.4 โครงสร้างและองค์ประกอบของผนังเซลล์แบคทีเรีย.....	36
รูปที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC).....	44
รูปที่ 2.6 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC)	46
รูปที่ 2.7 ปริมาณแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	47
รูปที่ 2.8 กลไกแสดงการแยกก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด Pt/SrTiO ₃ :Rh ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น.....	48
รูปที่ 2.9 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้า.....	50
รูปที่ 2.10 การส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำ FTO/WO ₃ /BiVO ₄	50
รูปที่ 2.11 การเตรียม Sol-gel.....	51
รูปที่ 2.12 เครื่อง Electric arc discharge.....	52
รูปที่ 2.13 วิธีการ Dip coating process.....	53
รูปที่ 2.14 วิธี Electrodeposition process.....	53

สารบัญภาพ(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.15 วิธี Electrospinning process.....	54
รูปที่ 2.16 วิธี Sputtering.....	55
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O.....	65
รูปที่ 3.2 การสเปคโตรริงขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	67
รูปที่ 3.3 การจัดอุปกรณ์สำหรับศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน.....	69
รูปที่ 3.4 การจัดอุปกรณ์สำหรับศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออิลโคไล.....	71
รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า (a) FTO ,(b) Cu ₂ O, (c) 300 °C, (d) 350 °C และ (e) 400°C.....	73
รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C (e) 550°C และ (f) 600°C.....	74
รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ของกระจกนำไฟฟ้า FTO ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O และ ขั้วไฟฟ้าภายใต้การเผาที่อุณหภูมิ 300 °C, 350 °C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C.....	75
รูปที่ 4.4 แอมเพอโรแกรมของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C และ (e) 600°C ในสภาวะให้แสงและไม่ให้แสง.....	77
รูปที่ 4.5 แสดงการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O ให้กลายเป็นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO และ ตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO ₂ ลงบนสารกึ่งตัวนำ CuO กลายเป็นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	78
รูปที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/Cu ₂ O (b) FTO/CuO และ (c) FTO/CuO/TiO ₂	79
รูปที่ 4.7 โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu ₂ O , (c) FTO/CuO และ (d) FTO/CuO/TiO ₂	80
รูปที่ 4.8 แสดง XPS สเปกตรัม ของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	81
รูปที่ 4.9 ลักษณะพื้นฐานของ (a) FTO/CuOและ (b) FTO/CuO/TiO ₂ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ แบบแรงอะตอม.....	82
รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะพื้นฐานของFTO/CuO/TiO ₂ ด้านบนและ FTO/CuO/TiO ₂ ด้านข้าง.....	83

สารบัญญภาพ(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.11 แสดงกราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/Cu ₂ O, (b) FTO/CuO และ (c) FTO/CuO/TiO ₂	84
รูปที่ 4.12 การตอบสนองต่อแสงของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu ₂ O, (c) FTO/CuO และ (d) FTO/CuO/TiO ₂	85
รูปที่ 4.13 แอมเพอโรแกรมของ (a) FTO/Cu ₂ O, (b) FTO/CuO, และ(c) FTO/CuO/TiO ₂ ในสถานะให้แสงและไม่ให้แสง.....	87
รูปที่ 4.14 การส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂	88
รูปที่ 4.15 กลไกการเร่งการผลิตโคโรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO ₂ (a) โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก, (b) อิเล็กโทรคะตะไลติกและ (c) โฟโตคะตะไลติก.....	89
รูปที่ 4.16 การผลิตไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/Cu ₂ O, (b) FTO/CuO และ (c) FTO/CuO/TiO ₂	90
รูปที่ 4.17 ค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO ₃ และ (c) FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ในช่วงความยาวคลื่น 350-600 nm.....	91
รูปที่ 4.18 แสดง Cyclic voltammograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.0 ถึง 1.2 V ในสถานะให้แสงและไม่ให้แสง ในแสงช่วงตามองเห็น.....	92
รูปที่ 4.19 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO ₃ /BiVO ₄ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M Na ₂ SO ₄ ที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.1 V ภายใต้สถานะให้แสงและไม่ให้แสง.....	93
รูปที่ 4.20 แสดงผลการกำจัดเชื้ออีโคโลที่ศักย์ไฟฟ้า (a) 0.2V, (b) 0.4V, (c) 0.6V และ (d) 0.8V ระยะเวลา 140 นาที.....	95
รูปที่ 4.21 ศึกษาค่าความเข้มแสงในการกำจัดเชื้ออีโคโลที่ 5W, 11W, 15W และ 24W.....	96

สารบัญญภาพ(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.22 แสดงขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu ₂ O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO ₂ ระยะเวลา 140 นาที.....	97
รูปที่ 4.23 ศึกษากลไกการเร่งการกำจัดอีโคไล (a) โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก, (b) อิเล็กโทรไลซิส และ (c) โฟโตคะตะไลติก.....	98
รูปที่ 4.24 ศึกษาผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO ₂ ทำงานร่วมกับ ขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO ₃ /BiVO ₄	99
รูปที่ 4.25 ผลการศึกษาการกำจัดเชื้ออีโคไลโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO ₂ ทำงานร่วมกับ ขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO ₃ /BiVO ₄	100
รูปที่ 4.26 ลักษณะของเชื้ออีโคไล (a) ก่อนกำจัดและ (b) หลังถูกกำจัด.....	101
รูปที่ 4.27 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล.....	102



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเศรษฐกิจของประเทศไทยยังได้รับผลกระทบจากราคาน้ำมันที่ปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องและมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต จึงจำเป็นต้องอย่างยิ่งที่หน่วยงานที่เกี่ยวข้องทุกฝ่ายต้องร่วมมือกันพัฒนาและแสวงหาพลังงานทางเลือกอื่นๆ ที่มีในประเทศ เพื่อทดแทนการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ นอกจากนี้ปัญหาการเผาไหม้น้ำมันก็เป็นปัญหาหนึ่งที่ต้องตระหนัก เนื่องจากมีการปล่อยก๊าซอันตรายบางชนิดสู่สิ่งแวดล้อมทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศ ในปัจจุบันได้มีการให้ความสำคัญกับแหล่งเชื้อเพลิงที่เป็นพลังงานทางเลือก ที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจนั้นคือพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen Fuel Cell) ซึ่งพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะทางอากาศ การใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงจะให้พลังงานสูง และช่วยลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก เนื่องจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะปล่อยพลังงานกับน้ำออกมาเท่านั้น สิ่งสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน คือ ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน ซึ่งจะป้อนเข้าไปยังเซลล์ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทด ตามลำดับ สำหรับก๊าซออกซิเจนจะได้มาจากอากาศโดยตรง แต่ก๊าซไฮโดรเจนนั้นจะต้องมีกระบวนการผลิตขึ้นมาเอง เนื่องจากไม่มีอยู่ในธรรมชาติ ดังนั้นกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจึงมีความสำคัญยิ่งสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าว

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนมีได้หลากหลายวิธี เช่น Steam reforming, Partial oxidation, Gasification, Catalyts cracking และ Thermal cracking โดยมีสารตั้งต้นในการผลิตที่แตกต่างกันเช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน สารชีวมวล หรือแอลกอฮอล์ แต่กระบวนการผลิตดังกล่าวยังไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีข้อจำกัดค่อนข้างมาก เช่น มีต้นทุนการผลิตที่สูงและมีการปลดปล่อยก๊าซอื่นที่เป็นอันตรายสู่สิ่งแวดล้อม

ออกมา ดังนั้นการพัฒนาเทคนิคการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีต้นทุนต่ำ ประสิทธิภาพสูง และ ไม่ปล่อยมลภาวะสู่สิ่งแวดล้อมจึงได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

ปัจจุบันงานวิจัยทางด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเข้ามามีบทบาทมากขึ้นทั้งทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมเนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้ต้นทุนต่ำ และมีประสิทธิภาพสูง สิ่งสำคัญที่สุดของเทคนิคดังกล่าวคือการพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาและมีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อมต่างๆ ได้ดี โดยอาศัยสมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำที่ตรึงอยู่บนขั้วไฟฟ้า เมื่อได้รับศักย์ไฟฟ้าและพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน(e⁻) และช่องว่าง (hole, h⁺) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์และออกซิไดซ์ ซึ่งสามารถใช้ในการแยกน้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน นอกจากนี้เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ยังสามารถทำได้ง่ายไม่ยุ่งยาก ดังนั้นการพัฒนาเทคนิคให้มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จึงเป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งในงานวิจัยนี้

นอกจากการพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับงานด้านพลังงานในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแล้ว งานวิจัยนี้ยังให้ความสำคัญกับปัญหาสิ่งแวดล้อมด้านสุขภาพที่เกิดจากเชื้อโรคและแบคทีเรีย ในปัจจุบันมนุษย์สามารถเกิดโรคร้ายไข้เจ็บได้ง่าย เพราะในชีวิตประจำวันมนุษย์ต้องสัมผัสกับเชื้อโรคตลอดเวลาโดยไม่รู้ตัว โดยเฉพาะเชื้อโรคที่มากับอาหารและน้ำจะสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ง่าย เชื้อโรคที่ปนเปื้อนมากับอาหารและน้ำส่วนใหญ่จะเป็นเชื้อที่ก่อให้เกิดโรคเกี่ยวกับทางเดินอาหาร ซึ่งเชื้อโรคที่มีบทบาทสำคัญในกลุ่มนี้นั้นคือเชื้ออีโคไล (*E. coli*) โดยอีโคไลเป็นแบคทีเรียในกลุ่มโคลิฟอร์ม นิยมใช้เป็นดัชนีบ่งชี้สุขภาพของอาหารและน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำดื่มเนื่องจากแบคทีเรียในกลุ่มนี้มีแหล่งอาศัยในลำไส้ของคนและสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม ดังนั้นการตรวจพบอีโคไลในแหล่งน้ำจึงเป็นดัชนีบ่งชี้ว่ามีการปนเปื้อนของเชื้อโรค ซึ่งบ่งถึงลักษณะสุขภาพของน้ำนั้นไม่สะอาดและสามารถก่อให้เกิดโรคเกี่ยวกับทางเดินอาหาร เช่น ไทฟอยด์ บิด และอหิวาห์ ซึ่งถือว่าเป็นโรคที่มีอาการรุนแรงสามารถเป็นอันตรายถึงชีวิตได้ และที่สำคัญเป็นเชื้อโรคที่สามารถติดต่อระหว่างกันได้ด้วย ดังนั้นการทำลายเชื้อแบคทีเรียดังกล่าวก่อนนำน้ำมาอุปโภคและบริโภคจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งมีหลายวิธีในการกำจัด

แบคทีเรียดังกล่าว เช่น การเติมคลอรีน การผ่านโอโซนลงในน้ำ แต่วิธีดังกล่าวก็ยังไม่สามารถกำจัดแบคทีเรียบางชนิดได้ เช่น *Cyptosporidium* นอกจากนี้แล้วกระบวนการเติมคลอรีนลงไปยังมีผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นสารประกอบอินทรีย์ของคลอรีนที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ เช่น trihalomethanes (THMs) และอาจทำให้เกิดการกลายพันธุ์ได้อีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยการใช้สารกึ่งตัวนำที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนกระจกนำไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการกำจัดเชื้อแบคทีเรีย และมีการพัฒนาการเร่งด้วยแสงร่วมกับการให้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื้อแบคทีเรียมากยิ่งขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นในด้านการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดแบคทีเรียภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น โดยอาศัยหลักการทางโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าและพลังงานแสงเร่งการเกิดปฏิกิริยาของสารกึ่งตัวนำ ส่งผลให้เกิดการกระตุ้นการทำงานของขั้วไฟฟ้า โดยสารกึ่งตัวนำที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้าจะมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนและสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดี ในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้และส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี นอกจากนี้ยังได้นำไปทดสอบประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้อแบคทีเรีย พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้อแบคทีเรียได้ดีในระดับหนึ่ง ซึ่งในอนาคตจะทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำต่อไป เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการทำงานของขั้วไฟฟ้า ซึ่งผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าขั้วไฟฟ้างานวิจัยที่พัฒนาขึ้นนี้จะมีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้อแบคทีเรียในน้ำพร้อมทั้งมีค่าใช้จ่ายไม่สูงมาก ซึ่งน่าจะเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในอนาคตต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 พัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ เพื่อใช้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำและกำจัดเชื้อแบคทีเรียภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น

1.2.2 เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

1.2.3 เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของระบบการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้อแบคทีเรีย

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

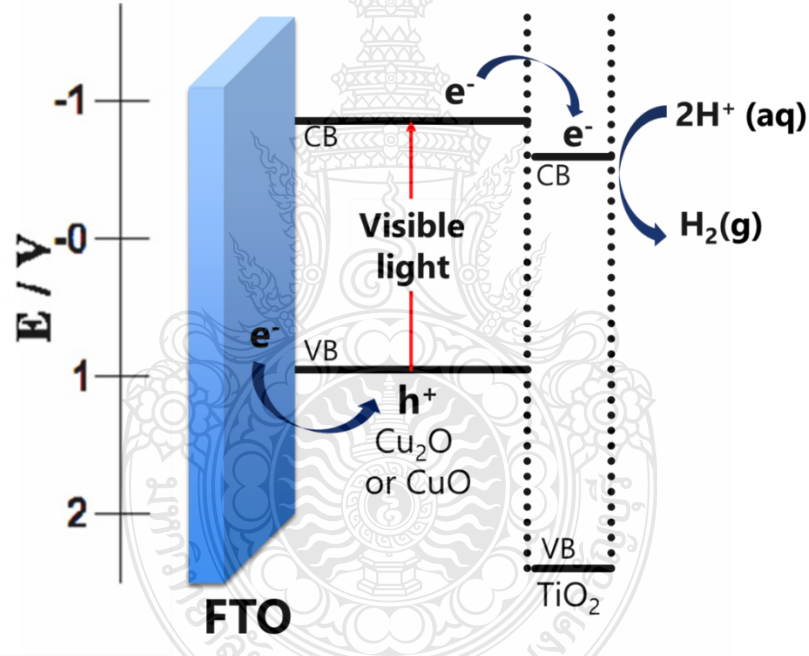
1.3.1 เตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ตอบสนองกับแสงช่วงตามองเห็น เพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้อแบคทีเรียจากกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

1.3.2 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้อแบคทีเรีย พร้อมทดสอบประสิทธิภาพ ณ สภาวะที่เหมาะสมที่สุด

1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

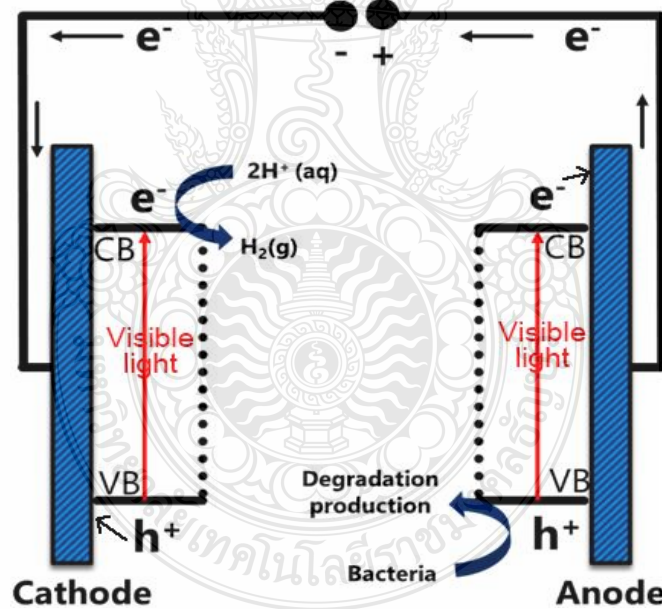
โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) เป็นเทคนิคที่ทำงานร่วมกันระหว่างแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม ศักย์ไฟฟ้าและสารตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) งานวิจัยนี้ใช้สารกึ่งตัวนำเป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตรึงสารกึ่งตัวนำบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและให้แสงกับศักย์ไฟฟ้าเพื่อกระตุ้นสารกึ่งตัวนำให้เกิดปฏิกิริยา เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม จะก่อให้เกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence Band, VB) เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำ (Conduction Band, CB) ทำให้แถบวาเลนซ์เกิดช่องว่างที่มีประจุเป็นบวก (hole, h^+) และที่แถบการนำมีอิเล็กตรอน (e^-) ที่มีประสิทธิภาพสูง จากนั้นเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้ำ ($H^+_{(aq)}$) กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ($H_{2(g)}$) ภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจะช่วยลดการเกิดการรวมกันของอิเล็กตรอนและช่องว่าง (Recombination effect) ซึ่งจะทำให้มีประสิทธิภาพในการ

รีดิวซ์น้ำได้ดีมากขึ้น งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาขั้วไฟฟ้าแคโทดเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำ โดยศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าด้วยการตรึงสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น (Visible light) ซึ่งมีปริมาณมากในแสงธรรมชาติ เช่น Cu_2O และ CuO โดยมุ่งเน้นที่การพัฒนาเทคนิคการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าให้มีสมบัติด้านการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ดี รวมถึงการพัฒนาประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีค่าพลังงานของชั้นแถบการนำและแถบวาเลนซ์ที่เหมาะสมและมีความคงทนต่อสภาวะต่างๆ ในระบบเช่น TiO_2 เพื่อเพิ่มอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ภายใต้อุณหภูมิห้องดังรูปที่ 1.1



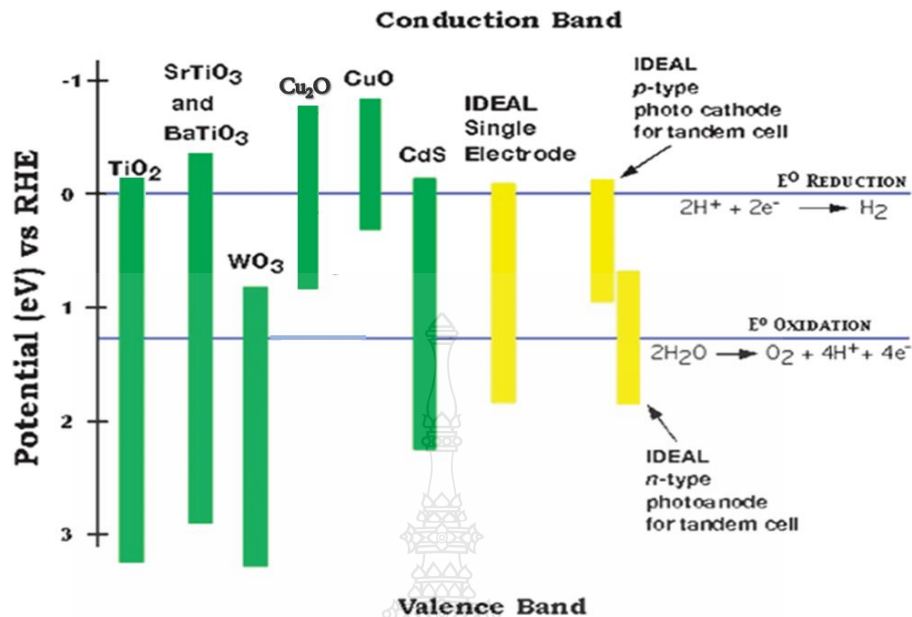
รูปที่ 1.1 แสดงสมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

นอกจากนี้การเพิ่มชั้นสารกึ่งตัวนำ เช่น TiO_2 ที่มีค่าแถบการนำที่มีระดับพลังงานต่ำกว่าสารกึ่งตัวนำชั้นในจะช่วยทำให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนมีประสิทธิภาพสูงขึ้น (Charge separation) และการพัฒนาขั้วไฟฟ้าแคโทดยังช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ไหลมาจากขั้วไฟฟ้าแอโนด ดังนั้นในการวิจัยนี้ได้นำขั้วไฟฟ้าแคโทดที่พัฒนาแล้วทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด และขั้วไฟฟ้าแคโทดจะเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนออกจากขั้วไฟฟ้าแอโนด ทำให้ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ตรึงสารกึ่งตัวนำไว้เช่นกัน ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงจะทำให้เกิดการเร่งการเกิดช่องว่าง (hole, h^+) จำนวนมาก ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าแอโนดมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชันดังแสดงแบบจำลองของระบบในรูปที่ 1.2 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงอาศัยคุณสมบัติดังกล่าวของขั้วไฟฟ้าแอโนดในการออกซิไดซ์เชื้อแบคทีเรียที่เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่ง ทำให้สามารถกำจัดเชื้อแบคทีเรียในน้ำที่ใช้อุปโภคและบริโภคได้อีกทางหนึ่ง



รูปที่ 1.2 แสดงแบบจำลองการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

โดยทั่วไปเชื้อแบคทีเรียมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น *Pseudomonas aeruginosa* *Enterococcus faecim*, *Staphylococcus* [1,2] *Bacillus megterium* [3] แต่ตัวที่เป็นเชื้อแบคทีเรียที่นิยมศึกษากันมากที่สุดคือ *Escherichia coli*. [1-3] ซึ่งเป็นใช้เป็นดัชนีบ่งชี้สุขภาพของอาหารและน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำดื่มเนื่องจากแบคทีเรียในกลุ่มนี้คือ *E. coli* มีแหล่งอาศัยในลำไส้ของคนและสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม ดังนั้นจึงนิยมที่จะใช้เชื้อ *Escherichia coli* เป็นตัวแทนแบคทีเรียในการศึกษาการกำจัด โดยทั่วไปการศึกษาการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยเทคนิคโฟโตคะตะไลติกจะทำโดยการหดยึดเชื้อลงบนแผ่นกระจกที่ตรึง TiO_2 แล้วฉายแสง UV แล้วติดตามจำนวนเชื้อแบคทีเรียที่เหลืออยู่ [4-5] บางงานวิจัยศึกษาโดยการตรึงเชื้อบนวัสดุ เทฟลอน ที่มีฟิล์มบางของ TiO_2 ตรึงอยู่ [6] แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการกำจัดยังไม่มากนักเนื่องจากเป็นการเร่งการเกิดปฏิกิริยาคู่ด้วยแสงด้านเดียว จะเกิดปรากฏการณ์รวมกันของอิเล็กตรอน (e^-) กับช่องว่าง (h^+) ที่เรียกว่าปรากฏการณ์ (Recombination effect) และที่สำคัญเมื่อพิจารณาถึงการนำไปใช้งานจริงกับแสงธรรมชาติจะมีประสิทธิภาพต่ำ เนื่องจากแสงในช่วง UV มีปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับช่วงแสงตามมองเห็น (Visible light) ในงานวิจัยนี้จึงใช้เทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการกำจัดเชื้อแบคทีเรียที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยทำงานร่วมกับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งตัวแปรสำคัญในการทำให้เกิดปฏิกิริยาคือขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นการเลือกสารกึ่งตัวนำจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพของระบบ ในปัจจุบันมีสารกึ่งตัวนำหลายชนิด และมีสมบัติการนำไฟฟ้าแตกต่างกัน เช่น ช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy, E_g) ระดับพลังงานของแถบการนำกับแถบวาเลนซ์ และความซับซ้อนของพันธะของอะตอมและโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ คุณสมบัติเหล่านี้มีผลต่อสมบัติและการนำไฟฟ้า โดยงานวิจัยนี้จะพิจารณาเลือกใช้สารกึ่งตัวนำจากคุณสมบัติดังกล่าว นั่นคือสารกึ่งตัวนำ CuO (ดังรูปที่ 1.3) โดยทำการตรึง CuO บนขั้วไฟฟ้าด้านแคโทด เนื่องจากสารกึ่งตัวนำชนิดนี้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้และตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามมองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่วนขั้วไฟฟ้าด้านแอโนดจะใช้สารกึ่งตัวนำ WO_3 และ $BiVO_4$ ตามงานวิจัยที่ได้ศึกษามาก่อนหน้านี้



รูปที่ 1.3 แสดงค่า Energy band gap (E_g) ของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำ CuO เป็นสารที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นสารที่พบได้ง่ายในชีวิตประจำวัน มีสมบัติทางแสงและสมบัติทางเคมีที่หลากหลาย ทำให้สารกึ่งตัวนำ CuO มีความหลากหลายในการประยุกต์ใช้งาน อาทิเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา [7] เซ็นเซอร์ [8] เซลล์แสงอาทิตย์ [9], ไดโอด [10], และทรานซิสเตอร์ [11] ในทางทฤษฎี CuO มีช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำ (Energy band gap (E_g)) ประมาณ 1.2-1.8 eV ปัจจุบันมีการสารกึ่งตัวนำ CuO มาใช้ในงานด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก สำหรับการแยกน้ำให้เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยตอบสนองในช่วงแสงที่ตามองเห็น เมื่อเร็วๆ นี้มีงานวิจัยที่เกี่ยวกับการตรึงอนุภาคของ Ag และ Cu_2O ในระดับนาโนเมตรลงบนสารกึ่งตัวนำ CuO เพื่อเพิ่มความสามารถในการตอบสนองของแสง [12] นอกจากนี้ยังมีการเพิ่มสารกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงานของแถบการนำต่ำกว่า CuO นั่นคือ TiO_2 เมื่อเพิ่มบนชั้น CuO ทำให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนดียิ่งขึ้น [13,14] โดยอิเล็กตรอนจาก CuO จะถูกส่งผ่านมายังชั้นแถบการนำของ TiO_2 ซึ่งงานวิจัยนี้คาดว่าจะสามารถทำการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/ TiO_2 เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดให้มีประสิทธิภาพ

สูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าแอโนด $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_3$ เพื่อกำจัดอีโกลไนในระบบเดียวกันต่อไป

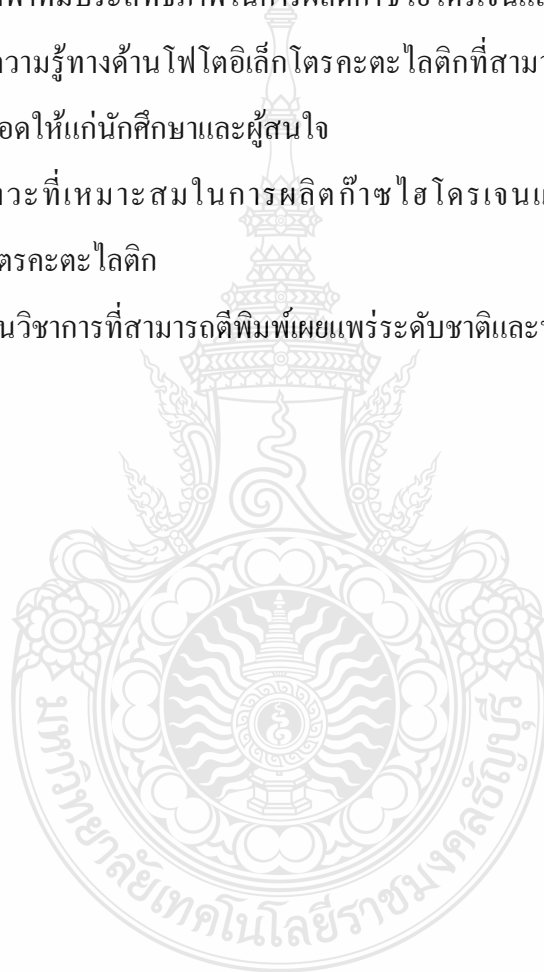
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้อแบคทีเรีย

1.5.2 ได้องค์ความรู้ทางด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่สามารถใช้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดแบคทีเรีย เพื่อถ่ายทอดให้แก่นักศึกษาและผู้สนใจ

1.5.3 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

1.5.4 ได้ผลงานวิชาการที่สามารถตีพิมพ์เผยแพร่ระดับชาติและนานาชาติ

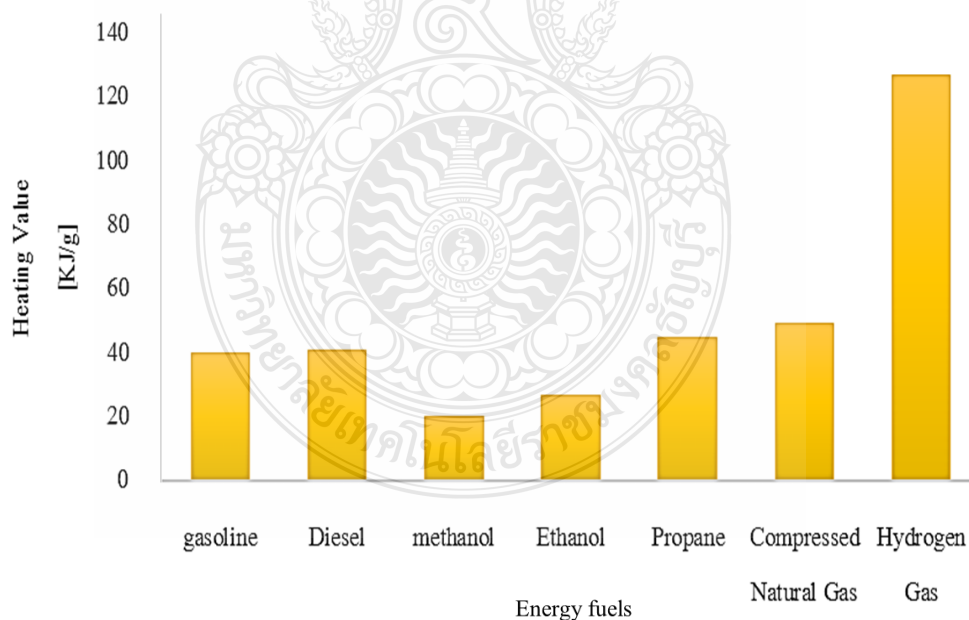


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงานไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่มีโมเลกุลเล็ก และเบาที่สุด (เบากว่าอากาศ 14 เท่า) เป็นองค์ประกอบของน้ำที่เป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิตบนโลก และรวมอยู่ในโมเลกุลของสารประกอบอื่นๆ เช่น สารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปิโตรเลียมที่มีความสำคัญสำหรับการพัฒนาทางเศรษฐกิจของประเทศ คุณสมบัติทั่วไปของไฮโดรเจน คือไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ติดไฟง่าย มีความสะอาดสูง ไม่เป็นพิษและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้เหตุผลที่กล่าวมาเบื้องต้น ยังพบว่าก๊าซไฮโดรเจนมีความจุพลังงานหรือมีความสามารถในการให้พลังงานสูงเมื่อเทียบกับการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดอื่น ดังแสดงในรูปที่ 2.1

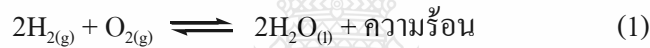


รูปที่ 2.1 ปริมาณพลังงานความร้อน (Heating Value) จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

(ดัดแปลงจาก <http://sgth2.com/hydrogen.faq>)

การนำก๊าซไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสามารถใช้ได้หลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาต่างๆ หรือใช้เป็นวัตถุดิบในการเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ก๊าซไฮโดรเจนสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีแล้วเกิดกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในการขับเคลื่อนรถ และผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (สมการที่ 1) ทำให้ไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเพียงน้ำและความร้อนเท่านั้น ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือก๊าซเรือนกระจกก๊าซอื่นๆ ซึ่งเป็นผลดีต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้พลังงานจากไฮโดรเจนเหมาะที่จะเป็นพลังงานทางเลือกในการลดปัญหาโลกร้อนในอนาคตได้



ในปัจจุบันการนำก๊าซไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิงกำลังเป็นที่สนใจ แต่ยังมีข้อจำกัดที่สำคัญโดยข้อจำกัดหลักคือ

1. ก๊าซไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้มีราคาสูง เนื่องจากมีขั้นตอนในการผลิตที่ซับซ้อน และยังมีสิ่งเจือปนในก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิต ทำให้ต้องเพิ่มปฏิกิริยาที่ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้นไปด้วย

2. การกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนมีต้นทุนสูง เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซที่มีความหนาแน่นต่ำ เมื่อต้องการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนลักษณะเช่นเดียวกับกับก๊าซหุงต้มและก๊าซธรรมชาติที่อยู่ในสถานะของเหลวในบรรจุก๊าซ ดังนั้นภาชนะต้องมีความแข็งแรง ทนต่อแรงดันสูง เพื่อให้บรรจุก๊าซสามารถบรรจุก๊าซได้ที่มีความดันสูงๆ ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนอยู่ในสถานะของเหลวและสามารถบรรจุก๊าซได้ปริมาณมากขึ้น แต่ผลข้างเคียงของการบรรจุก๊าซไฮโดรเจนลักษณะนี้คือ เสี่ยงต่อการระเบิดและเกิดการลุกไหม้ได้ง่าย การแก้ไขปัญหาเรื่องบรรจุก๊าซสามารถทำได้โดยการบรรจุก๊าซไฮโดรเจนในบรรจุก๊าซที่เป็นวัสดุชนิดโลหะไฮไดรด์ ที่สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ดีที่อุณหภูมิและความดันปกติ แต่อย่างไรก็ตามค่าใช้จ่ายก็เพิ่มสูงตามไปด้วย

3. การใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจน ทำให้เกิดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อมได้ เพราะสารตั้งต้นดังกล่าวจะให้สารผลิตภัณฑ์หลักสุดท้ายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นการนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มาจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะส่งผลให้เกิดภาวะเรือนกระจก ดังนั้นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ราคาต่ำ ปลอดภัย จึงเป็นปัจจัยหลักที่ต้องพิจารณาในกระบวนการผลิตต่อไป

2.2 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

วัตถุดิบที่ใช้การผลิตก๊าซไฮโดรเจนมีหลากหลาย โดยวัตถุดิบที่ใช้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกเป็น 3 แหล่งพลังงาน คือ แหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน น้ำมันปิโตรเลียม จากแหล่งพลังงานหมุนเวียน เช่น ชีวมวล และน้ำ และแหล่งพลังงานนิวเคลียร์ โดยทั่วไปก๊าซไฮโดรเจนไม่พบอิสระในธรรมชาติ ปัจจุบันนี้มีการนำก๊าซธรรมชาติมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากส่วนประกอบหลักของก๊าซธรรมชาติคือ ก๊าซมีเทน (CH_4) ซึ่งสามารถให้ก๊าซไฮโดรเจนสูง นอกจากนั้นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในธรรมชาติ เช่น ถ่านหิน วัสดุเหลือใช้จากการเกษตร แอลกอฮอล์ที่ได้จากการหมักเศษวัสดุทางชีวภาพ ก็สามารถใช้เป็นแหล่งที่ให้พลังงานเพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนได้ ในเบื้องต้นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนควรมีความคุ้มค่าในการลงทุน และลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ปัจจุบันวิธีการผลิตสามารถแบ่งได้หลักๆ 3 วิธี ดังนี้

2.2.1 กระบวนการทางความร้อนและปฏิกิริยาเคมี

เป็นการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ความร้อนและปฏิกิริยาทางเคมีเปลี่ยนแปลงสารไฮโดรคาร์บอน จากวัตถุดิบจำพวกชีวมวล (Biomass) ให้เป็นไฮโดรเจน ซึ่งมีหลายวิธีดังนี้

2.2.1.1 วิธีเผาไหม้แบบแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification)

เป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานจากชีวมวลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊ส (แก๊สเชื้อเพลิง) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีภายในของคาร์บอนในชีวมวลไปเป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ (Combustible Gas)

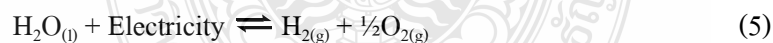
2.2.1.2 การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

เป็นกระบวนการผลิตที่มีสารตั้งต้นเป็นก๊าซธรรมชาติ เอทานอล หมักจากวัสดุธรรมชาติ เป็นต้น กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญคือ ขั้นที่ 1 ก๊าซธรรมชาติทำปฏิกิริยา reforming กับไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงๆ (อาจจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งร่วมด้วย) เพื่อให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน (ดังสมการที่ 2 และ 3 ในขั้นที่ 1) จากขั้นตอนที่ 1 จะเห็นว่ามีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นร่วมด้วย ดังนั้นจะมีการนำไอน้ำเข้ามาทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อีกครั้งเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในขั้นที่ 2



2.2.2 กระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolysis)

เป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำ ซึ่งรู้จักกันดีในชื่อปฏิกิริยาการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า กระแสไฟฟ้านี้จะทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนอะตอมและออกซิเจนอะตอมออกจากกัน แล้วอะตอมชนิดที่เหมือนกันจะเกิดการรวมตัวกันให้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน ดังแสดงในสมการที่ (5)



โดยวิธีนี้จะไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ถ้าจะนำก๊าซไฮโดรเจนนี้มาเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิง พบว่า ค่าพลังงานไฟฟ้าที่ได้นั้นยังไม่คุ้มค่างบต้นทุนในการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้างดงกล่าว เพราะราคาต้นทุนเกือบทั้งหมดของกระบวนการนี้ขึ้นกับมูลค่าของพลังงาน ดังนั้นควรใช้ไฟฟ้าที่ผลิตมาจากแหล่งพลังงานที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม เป็นต้น ซึ่งจะให้ผลที่คุ้มค่างมากกว่าการใช้ไฟฟ้าจากพลังงานอื่นๆ

2.2.3 กระบวนการทางแสง (Photo processes)

โดยใช้แสงอาทิตย์แยกน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน นอกจากนี้ยังสามารถพัฒนา โดยใช้แสงอาทิตย์หรือแสงประดิษฐ์ร่วมกับกระบวนการทางชีวภาพของสาหร่ายเซลล์เดียวและแบคทีเรีย กระบวนการที่ใช้ในการเปลี่ยนพลังงานแสงมาอยู่ในรูปที่ใช้ประโยชน์ได้ง่าย แยกออกเป็น 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการทางความร้อนของแสง (Solar thermal process) และกระบวนการทางโฟตอนของแสง (Solar photonic process) ในกระบวนการแรกนั้นพลังงานแสงจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปพลังงานความร้อน ซึ่งอาจจะนำไปใช้ประโยชน์โดยตรงโดยการสะสมพลังงานความร้อนในตัวกลางต่างๆ เช่น น้ำ หรือพลังงานความร้อนนี้อาจจะเปลี่ยนให้อยู่ในรูปพลังงานกลหรือพลังงานไฟฟ้า โดยใช้อุปกรณ์ที่จำเพาะเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า ส่วนกระบวนการทางโฟตอนของแสง คือการใช้วัสดุที่จำเพาะในการดูดซับแสงโฟตอนและวัสดุนี้จะไม่เปลี่ยนพลังงานของโฟตอนเป็นพลังงานความร้อนทั้งหมด แต่จะเปลี่ยนพลังงานของโฟตอนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรืออาจจะสะสมพลังงานของโฟตอนไว้ในรูปพลังงานเคมี เทคโนโลยีของกระบวนการทางแสงที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถแบ่งได้ดังนี้

2.2.3.1 กระบวนการเชิงชีวภาพของจุลินทรีย์ (Photobiological systems)

เป็นการใช้สาหร่ายผลิตไฮโดรเจน ในขบวนการสังเคราะห์แสงของสาหร่าย ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ถ้าขาดซัลเฟอร์ มันจะผลิตไฮโดรเจนออกมา แทนที่จะเป็นออกซิเจน อัตราการเปลี่ยนแสงจากดวงอาทิตย์ให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนก็จะสูงกว่า 10 %



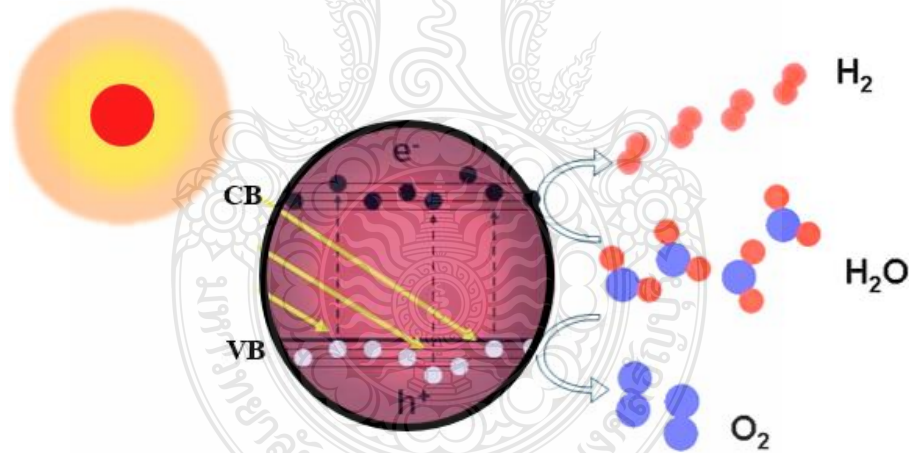
รูปที่ 2.2 การผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้สาหร่าย

2.2.3.2 กระบวนการหมักแบบใช้แสง (Photo fermentation)

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบใช้แสงเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในแบคทีเรียสังเคราะห์แสง โดยแบคทีเรียสังเคราะห์แสงจะประกอบด้วยระบบสังเคราะห์แสงเดี่ยวและไม่สร้างออกซิเจน แบคทีเรียสังเคราะห์แสงจะผลิตก๊าซไฮโดรเจนผ่านเอนไซม์ไนโตรจีเนสภายใต้สภาวะที่ใช้แสงและสารประกอบอินทรีย์หรือชีวมวล การผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบใช้แสงสามารถใช้สารตั้งต้นได้หลากหลายชนิด เช่น สารอินทรีย์ หรือของเสียที่เป็นชีวมวล เป็นต้น

2.2.3.3 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงคือการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยอาศัยพลังงานแสงอาทิตย์เร่งให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับสารเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวสารไม่ถูกทำให้เปลี่ยนแปลง สารเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับพลังงานแสงแล้วสร้างสารตัวกลางที่มีความว่องไวสูง เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารตั้งต้นที่เกี่ยวข้อง กระบวนการนี้จะเกิดหมุนเวียนซ้ำเป็นวัฏจักร



รูปที่ 2.3 การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเร่งด้วยแสง

การแยกโมเลกุลน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงหรือโฟตอนที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; E_g) ผลต่างระหว่างพลังงานที่แถบการนำ (Conduction band; CB) และแถบวาเลนซ์ (Valent band ;VB) จะทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ เกิดเป็น Conduction electron

(e^-_{CB}) ซึ่งจะรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ในขณะที่เดียวกันที่แถบวาเลนที่จะเกิดเป็นช่องว่างที่มีประจุบวก (Valent hole (h^+_{VB}) ซึ่งจะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซออกซิเจน (O_2)

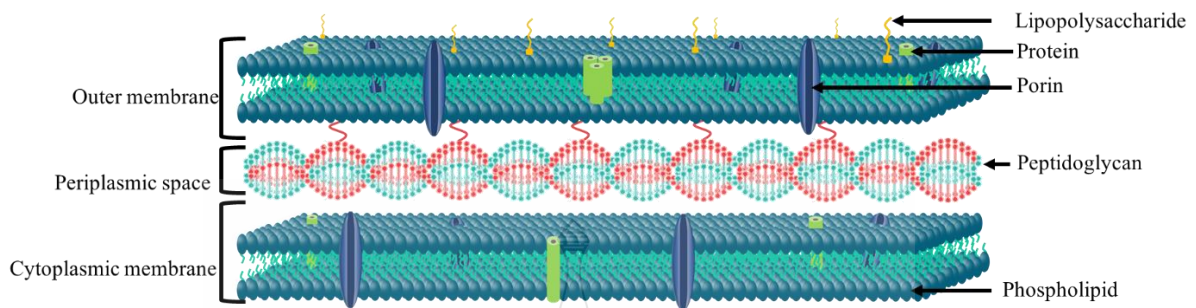
การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นวิธีที่ใช้แสงเพียงอย่างเดียวในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ โดยอาศัยการแยกกันระหว่างอิเล็กตรอนและช่องว่างเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารละลายน้ำ แต่เทคนิคนี้ยังมีข้อจำกัดที่สำคัญคือ การเกิดรีคอมบิเนชัน (Recombination) ซึ่งเป็นการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและช่องว่าง เมื่อเกิดการรวมตัวกันจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนเกิดได้น้อยลง แต่อย่างไรก็ตามยังมีวิธีที่มีหลักการทำงานที่คล้ายคลึงกันนั้นคือเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เทคนิคนี้มีการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่สารกึ่งตัวนำทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปจะมีผลช่วยลดการเกิดรีคอมบิเนชันได้เป็นอย่างดี และยังเป็นเทคนิคที่ใช้ต้นทุนต่ำ และมีประสิทธิภาพสูง จากที่ได้กล่าวมาพบว่ามีเทคโนโลยีในการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนที่หลากหลาย เพื่อให้เห็นพัฒนาการของแต่ละเทคโนโลยี ในงานวิจัยนี้จึงรวบรวมผลการเปรียบเทียบความก้าวหน้า ประสิทธิภาพ และระดับการนำไปใช้ของแต่ละกระบวนการผลิต ดังตารางที่ 2.1 เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนมีความจุพลังงานที่สูง และเป็นพลังงานที่สะอาด เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามก็ดีระบบการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนจำเป็นต้องได้รับการพัฒนา เพื่อลดต้นทุนการผลิต และมีความบริสุทธิ์เพียงพอที่จะนำไปใช้ในด้านอุตสาหกรรมต่อไป

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบเทคโนโลยีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนวิธีต่าง [15]

เทคโนโลยี	สารตั้งต้น	ประสิทธิภาพ	ระดับการพัฒนา
Autothermal reforming	สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	60–75%	ใกล้สำเร็จจากการวิจัย
PEM Electrolyzer	น้ำและไฟฟ้า	55-70%	ใกล้สำเร็จจากการวิจัย
Microbial electrolysis cells	มวลชีวภาพและไฟฟ้า	78%	อยู่ในขั้นวิจัย
Dark fermentation	มวลชีวภาพ	60–80%	อยู่ในขั้นวิจัย
Plasma reforming	สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	9–85%	อยู่ในขั้นวิจัย
Photolysis	น้ำและแสงอาทิตย์	0.5%	อยู่ในขั้นวิจัย
Photo fermentation	มวลชีวภาพและแสงอาทิตย์	0.1%	อยู่ในขั้นวิจัย
Photoelectrochemical water splitting	น้ำ ไฟฟ้า และแสงอาทิตย์	12.4%	อยู่ในขั้นวิจัย

2.3 เชื้ออีโคไล (*E.coli*)

Escherichia coli หรืออีโคไลเป็นเชื้อแบคทีเรียประจำถิ่น (Normal flora) ที่พบได้ในลำไส้ของคนและสัตว์เลือดอุ่นโดยปกติจะไม่ทำอันตรายหรือก่อโรคร้ายแรง เมื่ออยู่ในลำไส้จะช่วยย่อยอาหารที่เรารับประทานเข้าไป แต่หากเชื้ออีโคไลลุกล้ำเข้าสู่ระบบต่างๆ ของร่างกายก็จะทำให้เกิดโรคติดเชื้อรุนแรง เช่น โรคติดเชื้อระบบทางเดินปัสสาวะ โรคเชื้อหุ้มสมองอักเสบ และการติดเชื้อในกระแสเลือด เป็นต้น เชื้ออีโคไลบางสายพันธุ์ที่ทำให้เกิดโรคอุจจาระร่วงได้ โดยการปนเปื้อนของเชื้อในอาหารหรือน้ำดื่ม ทั้งนี้เชื้ออีโคไลที่สามารถก่อโรคอุจจาระร่วง (Diarrheagenic *E. coli*) จะมีกลไกการก่อโรคและสามารถสร้างสารพิษได้แตกต่างกันในแต่ละสายพันธุ์ เช่น เชื้อ *Enterotoxigenic E. Coli* ซึ่งเป็นสายพันธุ์ที่สร้างสารพิษ enterotoxin ทำให้เกิดอาการท้องร่วงแบบเฉียบพลัน ถ่ายเหลวเป็นน้ำ หรือเชื้อ *Enterohaemorrhagic E. coli* ที่สร้างสารพิษ Shiga ทำให้เกิดอาการท้องร่วงอย่างรุนแรง ถ่ายเป็นมูกเลือด ก่อให้เกิดกลุ่มอาการเม็ดเลือดแดงแตกและไตวายเฉียบพลัน



รูปที่ 2.4 โครงสร้างและองค์ประกอบของผนังเซลล์แบคทีเรีย

อีโคไลเป็นแบคทีเรียแกรมลบ มี Lipid bilayer 2 ชั้น คือ Outer membrane และ Cytoplasmic membrane มีชั้น Peptidoglycan เรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นบางๆ องค์ประกอบของ Outer membrane ส่วนใหญ่เป็นลิพอโพลิแซ็กคาไรด์ (Lipopolysaccharide) ที่เกิดจากการเชื่อมยึดกันของ Lipid A และ O polysaccharide หรือเรียกอีกชื่อว่า O side chain, ฟอสโฟลิพิด (Phospholipid), ลิพอโปรตีน (Lipoprotein) นอกจากนี้พบ โปรตีนอีกหลายชนิด ที่สำคัญคือ Porin ที่มีบทบาทในการควบคุมการผ่านเข้าและออกของสารต่างๆที่มีผลต่อการเจริญของแบคทีเรีย รายละเอียดของโครงสร้างและองค์ประกอบของผนังเซลล์แบคทีเรีย แสดงดังรูปที่ 2.4

Outer membrane มีบทบาทสำคัญในการป้องกันเซลล์แบคทีเรีย รวมถึงมีส่วนช่วยให้เซลล์ทนต่อการทำลายโดยสารปฏิชีวนะ (Antibiotics) สารซักฟอก (Detergents) โลหะหนัก (Heavy metals) สี (Dyes) และ Digestive enzymes นอกจากนี้พบว่า O polysaccharide และ lipid A ของแบคทีเรียก่อโรคมียุคสมบัติเป็นแอนติเจน และ Endotoxin ตามลำดับ คุณสมบัตินี้ของการเป็นแอนติเจนมีประโยชน์มากในการช่วยระบุชนิดหรือสายพันธุ์ของแบคทีเรียก่อโรค ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการระบุชื่อของแบคทีเรีย ทำให้การรักษาอาการของโรคเป็นไปอย่างถูกต้องและรวดเร็ว ส่วน Endotoxin นั้นมีผลต่อระบบการไหลเวียนโลหิตของมนุษย์และสัตว์ที่ติดเชื้อแบคทีเรียดังกล่าว ทำให้เกิดอาการไข้สูงและหมดสติ นอกจาก Outer membrane แล้ว พบว่าในโครงสร้างของผนังเซลล์แบคทีเรียแกรมลบมีช่องว่างระหว่าง Outer membrane และเยื่อหุ้มเซลล์ที่เรียกว่า Periplasmic space หรือ Periplasm ซึ่งเป็นบริเวณที่พบเอนไซม์หลายชนิดที่มี

บทบาทในการย่อยสลายสารชีวโมเลกุล (Biomolecules) ขนาดใหญ่หลายชนิดที่จำเป็นต่อการเจริญของ เซลล์

ก่อนที่เซลล์จะขนส่งเข้าสู่ภายในเซลล์โดยการทำงานของโปรตีนอีกกลุ่มที่ชื่อว่า Transport proteins อีโคไลเป็นเชื้อแบคทีเรียก่อโรคที่พบบ่อยในคนและสัตว์ ปัจจุบันมีการศึกษากลไกการก่อโรค ของเชื้ออย่างกว้างขวางจนสามารถแบ่งเชื้อตามพยาธิสภาพของ โรค (Pathovars) ได้ 8 ชนิด สามารถแบ่ง ตามตำแหน่งที่ก่อโรคได้เป็นสองกลุ่ม ดังนี้

2.3.1 เชื้ออีโคไลที่ก่อโรคนอกระบบทางเดินอาหารและลำไส้

2.3.1.1 *Uropathogenic E.coli* (UPEC) คืออีโคไลที่ก่อให้เกิดการติดเชื้อในระบบทางเดิน ปัสสาวะ พบว่าเชื้อส่วนใหญ่กว่า 80% เกิดจากอีโคไล โดยอีโคไลส่วนใหญ่มักจะปนเปื้อนมาจากระบบ ทางเดินอาหารเมื่อเข้าสู่ระบบทางเดินปัสสาวะเชื้อจะเกาะติดที่เซลล์เยื่อหู กระตุ้นให้เซลล์นำแบคทีเรียเข้า เซลล์จะอยู่รวมตัวกันคล้ายไบโอฟิล์มและถ้าไม่ได้รับการรักษาเชื้อก็อาจเกิดการติดเชื้อที่ไตได้

2.3.1.2 *Neonatal meningitis E.coli* (NMEC) คืออีโคไลที่ก่อให้เกิดเยื่อหุ้มสมองในเด็ก แรกเกิด อีโคไลนี้ได้มาจากระบบทางเดินอาหารของแม่ที่ปนเปื้อนมาในขณะที่คลอด โดยเชื้อจะผ่านเซลล์ เยื่อบุลำไส้เข้าสู่กระแสเลือด และเชื้อจะเข้าสู่สมองได้ต้องผ่านเซลล์ที่เรียกว่า blood brain barrier (BBB) ก่อน ซึ่งเชื้อสายพันธุ์นี้สามารถผ่านเซลล์ดังกล่าวเข้าสู่สมองและระบบประสาท

2.3.2 เชื้ออีโคไลที่ก่อให้เกิดการติดเชื้อภายในระบบทางเดินอาหาร

2.3.2.1 *Enteropathogenic E.coli* (EPEC) คือ อีโคไลที่ก่อให้เกิดอาการท้องเสียในเด็ก เล็ก เมื่อเชื้อเกาะติดกับเซลล์เยื่อผนังลำไส้แล้วจะปล่อยสารเข้าสู่เซลล์ดังกล่าว ซึ่งจะรบกวนการดูดซึมน้ำและแร่ธาตุต่างๆ ทำให้เกิดอาการท้องเสีย

2.3.2.2 *Enterohaemorrhagic E.coli* (EHEC) คือ อีโคไลที่ก่อให้เกิดอาการท้องเสียแบบ มีเลือดปน (bloody diarrhoea) พบได้ทั้งในเด็กและผู้ใหญ่ เป็นเชื้อที่ปนเปื้อนมากับอาหารจำพวกเนื้อวัว เชื้อสร้างสารพิษ (toxin) ที่เรียกว่า Shiga toxin (Stx) หรือ verocytotoxin บางครั้งเรียกเชื้อกลุ่มนี้ว่า Shiga toxin-producing E.coli (STEC) โดย toxin นี้จะยับยั้งกระบวนการสร้างโปรตีนและทำลายเซลล์เยื่อบุลำไส้ และ toxin สามารถเข้าสู่หลอดเลือดและก่อพยาธิ ทำให้เกิดอาการท้องเสียที่มีเลือดปน

2.3.2.3 *Enterotoxigenic E. coli* (ETEC) คือ อีโคไลที่ก่อให้เกิดอาการท้องเสียในกลุ่มนักท่องเที่ยวต่างชาติ (travellers' diarrhoea) โดย toxin ที่สร้างจากเชื้อได้แก่ toxin ที่ทนความร้อน (heat-stable enterotoxin: ST) และไม่ทนความร้อน (heat-labile enterotoxin: LT) จะรบกวนการดูดซึมแร่ธาตุของเซลล์เยื่อบุลำไส้ทำให้เกิดอาการท้องเสีย

2.3.2.4 *Enteroinvasive E. coli* (EIEC) คือ อีโคไลที่มีพยาธิสภาพการก่อโรคล้ำกัยกับเชื้อ *Shigella* คือทำให้เกิดโรคบิด และท้องเสียแบบมีเลือดปน เชื้อทั้งสองเหมือนกันตรงที่ไม่มี flagella ที่จะช่วยให้เชื้อเคลื่อนที่การติดเชื้อเกิดจากการสัมผัสส่งเชื้อจากเซลล์หนึ่งไปยังอีกเซลล์หนึ่ง ทำให้เชื้อสามารถทำลายเซลล์ในชั้นที่ลึกกว่าเยื่อบุลำไส้ได้

2.3.2.5 *Enteragggregative E. coli* (EAEC) คือ อีโคไลที่ก่อให้เกิด traveller's diarrhoea โดยมีอาการท้องเสียเป็นน้ำ (watery diarrhoea) แต่ในบางรายอาจรุนแรงมีเลือดปนได้ สามารถพบเชื้อได้ทั้งในลำไส้เล็กและลำไส้ใหญ่

2.3.2.6 *Diffusely adherent E. coli* (DAEC) คืออีโคไลที่ก่อให้เกิดอาการท้องเสียในเด็กอายุระหว่าง 18 เดือน ถึง 5 ปี นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการติดเชื้อในระบบทางเดินปัสสาวะในผู้ใหญ่ได้ด้วย เชื้อกลุ่มนี้ต่างจากกลุ่มอื่นตรงที่เชื้อสร้างสารที่ช่วยในการเกาะติดกับเซลล์ออกมามากมาย และสร้าง toxin ทำให้การซึมผ่านของสารๆเข้า-ออกเซลล์ผิดปกติได้ เกิดอาการท้องเสียได้

2.4 การกำจัดเชื้อแบคทีเรีย

แบคทีเรียเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดโรคแก่มนุษย์ สัตว์ ตลอดจนพืชพรรณธัญญาหารต่าง ๆ แบคทีเรียอาจปนเปื้อนในอาหารและน้ำ แบคทีเรียเหล่านี้อาจทำให้ผู้บริโภคเกิดอาการผิดปกติทางร่างกายหรือเสียชีวิต ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องหาวิธีการที่กำจัดเชื้อแบคทีเรียเหล่านั้น เพื่อไม่ให้เกิดการสูญเสียดังกล่าว วิธีการควบคุมหมายถึงการฆ่า (Killing) การยับยั้ง (Inhibition) และการกำจัด (Removal) นั่นเอง เพื่อให้ปราศจากเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งมีหลายวิธีดังนี้

2.4.1 การควบคุมทางกายภาพ

2.4.1.1 การใช้ความร้อน

1) ความร้อนสูง

- การต้ม ในน้ำเดือดที่อุณหภูมิ 100 °C 5-10 นาที
- การพาสเจอร์ไรส์ (Pasteurization) ใช้อุณหภูมิ 62.8 °C 30 นาที หรือ 71.6 °C 15 วินาที
- Tyndallization ใช้อุณหภูมิ 80-100 °C นาน 30 นาที รวม 3 ครั้ง แต่ละครั้งห่างกัน 24 ชั่วโมง
- การใช้ไอน้ำภายใต้ความดัน โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า หม้อนึ่งความดัน (Autoclave)

2) ความร้อนต่ำ

วิธีนี้สามารถทำลายจุลินทรีย์ได้เพียง 50-80 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในการทำให้ปราศจากเชื้อจึงไม่นิยมใช้กัน แต่จะใช้มากในการถนอมอาหาร ถ้านำแบคทีเรียที่เจริญในอาหารเลี้ยงเชื้อไปบ่มเชื้อที่อุณหภูมิ -35 °C อย่างรวดเร็ว จะทำให้เกิดผลึกน้ำแข็งในเซลล์ จึงทำลายแบคทีเรียได้

2.4.1.2 การใช้คลื่นเสียง

คลื่นเสียงสามารถใช้ในการควบคุมจุลินทรีย์ได้ ซึ่งประสิทธิภาพของคลื่นเสียงขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น การที่คลื่นเสียงทำลายจุลินทรีย์ได้ เกิดจากเสียงทำให้เกิดช่องว่างในของเหลวภายในเซลล์ ช่องว่างจะขยายขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ จนภายในช่องว่างมีความดันมาก ทำให้เซลล์ฉีกขาด

2.4.1.3 รังสี

รังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นจะมีพลังงานสูง และมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง จึงทำลายจุลินทรีย์ได้ดี รังสีที่ใช้ควบคุมจุลินทรีย์มี 2 ชนิด คือ

1) Ionizing radiation ใช้ฆ่าเชื้อในวัตถุที่ไม่ทนความร้อน เช่น จานเพาะเชื้อพลาสติก รวมทั้งใช้ฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ในวัตถุที่มีความหนาค่อนข้างมากหรือในอาหารกระป๋อง ได้แก่

รังสีแกมมา รังสีเอกซ์ แต่ไม่นิยมใช้รังสีเอกซ์ในการควบคุมจุลินทรีย์ เพราะเสียค่าใช้จ่ายสูงและการใช้ค่อนข้างยุ่งยาก แต่ในทางจุลชีววิทยาได้นำรังสีเอกซ์มาใช้ทำให้จุลินทรีย์เกิดการผ่าเหล่าเพื่อศึกษาด้านพันธุศาสตร์

2) รังสีอัลตราไวโอเล็ต เป็นรังสีที่ใช้ในการควบคุมจุลินทรีย์กันมาก โดยมีผลต่อโครงสร้างของเซลล์ เช่น DNA RNA โปรตีนและสารอินทรีย์อื่นๆ

2.4.2 การควบคุมทางเคมี

สารเคมีที่สามารถนำมาใช้เป็นน้ำยาฆ่าเชื้อได้นั้นจะต้องมีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อได้อย่างรวดเร็วแม้ในความเข้มข้นต่ำ ๆ กลไกการทำลายเชื้อไวรัส คือ ละลายไขมันใน Envelope หรือทำให้โปรตีนและกรดนิวคลีอิกของไวรัสเสียหายไป สารเคมีที่นิยมใช้กันแพร่หลายมีดังนี้

2.4.2.1 Sodium hypochlorite เป็นสารประกอบของคลอรีน ใช้เป็น Disinfectant เช็ดโต๊ะทำงานในห้องปฏิบัติการ ฆ่าเชื้อที่แปดเป็นภาชนะ และเครื่องใช้ต่าง ๆ แต่มีฤทธิ์กัดกร่อนโลหะ

2.4.2.2 Chlorine มักใช้ในการทำลายเชื้อในน้ำประปา สระว่ายน้ำ ฤทธิ์ของคลอรีนจะลดลงหากน้ำมีสภาพเป็นด่างหรือมีอินทรีย์สารปนเปื้อนมาก

2.4.2.3 Iodine ออกฤทธิ์ทำลายเชื้อได้ดี ไวรัส Influenza ถูกฆ่าเชื้อด้วยความเข้มข้นเพียง ๑๐ ppm แต่ความเข้มข้นของไอโอดีนจะอ่อนลงถ้ามีด่างหรืออินทรีย์สารปนอยู่มาก ข้อเสียของไอโอดีนคือ ระคายเคืองเนื้อเยื่อที่ใช้กันอยู่ในรูปของ Tincture iodine 2% แต่ถ้าอยู่ในรูปของ Povidone - iodine (Betadine) จะระคายเคืองน้อยลง แต่การออกฤทธิ์สู้ Tincture iodine ไม่ได้

2.4.2.4 Formaldehyde หรือ Formalin 37% ทำลายเชื้อได้ดี แต่ทั้งสารละลายและไอ มีพิษต่อเนื้อเยื่อมาก ใช้เป็น disinfectant ได้ผลดี

2.4.2.5 Glutaraldehyde ในรูปของ 2% ผสมกับ Bicarbonate buffer (Cidex) จะมีฤทธิ์ฆ่าเชื้อไวรัสได้หมดใน 10 นาที ข้อดี คือ สามารถแช่เครื่องมือที่เป็นยางได้โดยไม่ทำให้ยางเสียหาย ซึมเข้าไปในผิวของเครื่องมือได้ดีและล้างออกง่าย

2.4.2.6 Ethyl alcohol เป็นน้ำยาฆ่าเชื้อที่ใช้กันมากชนิดหนึ่ง สามารถตกตะกอนได้ ซึ่งตะกอนโปรตีนนี้จะป้องกันไม่ให้เชื้อถูกทำลาย การเติม Sodium hydroxide สามารถยับยั้งการจับตัวของตะกอนโปรตีน ทำให้ฤทธิ์การฆ่าเชื้อดีขึ้น

2.4.2.7 Hydrogen peroxide ฤทธิ์ในการทำลายเชื้อไม่ดีนัก มักนำมาใช้ล้างแผล เพราะเมื่อถูกกับเอนไซม์ Catalase ในเนื้อเยื่อ ก็จะสลายตัวเกิดก๊าซออกซิเจนเป็นฟองฟู ผลักเอาเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกจากแผล

2.4.2.8 Benzalkonium chloride (Zephiran) ออกฤทธิ์เป็นผงซักฟอก (Detergent) ไปด้วย envelope ของเชื้อ

2.4.2.9 Phenol สามารถฆ่าแบคทีเรียบางชนิด เมื่อผสมกับสบู่จะออกฤทธิ์ดีขึ้น ที่ใช้กันมีอยู่ในรูปต่าง ๆ เช่น Lysol ใช้เป็น Disinfectant , Dettol และ PhisoHex ใช้กับสิ่งมีชีวิตได้

2.4.2.10 Glycols ได้แก่ Triethylene และ Propylene glycol มักใช้พ่นเป็นละอองฝอยหรือไอใช้ฆ่าเชื้อที่เป็นละอองอยู่ในอากาศ

ในปัจจุบันมีงานวิจัยมากมายที่มุ่งเน้นในด้านการกำจัดเชื้ออีโคไล เนื่องจากอีโคไลเป็นแบคทีเรียในกลุ่มโคลิฟอร์ม นิยมใช้เป็นดัชนีบ่งชี้สุขาภิบาลของอาหารและน้ำ ซึ่งมีหลายวิธีในการกำจัดแบคทีเรียดังกล่าว เช่น การเติมคลอรีน การผ่านโอโซนลงในน้ำแต่วิธีดังกล่าวก็ยังไม่สามารถกำจัดแบคทีเรียบางชนิดได้ นอกจากนี้แล้วกระบวนการเติมคลอรีนลงไปยังมีผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นสารประกอบอินทรีย์ของคลอรีนที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ นอกจากนี้การเติมสารเคมีหรือโอโซนลงไปในพื้นที่น้ำยังมีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงรวบรวมผลการเปรียบเทียบการกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคต่างๆซึ่งเป็นเทคนิคที่มีต้นทุนต่ำและไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบการกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคต่างๆ

เทคนิค	ชนิด	เชื้ออีโคไลเริ่มต้น (CFU/ml)	ระยะเวลา	ประสิทธิภาพ
Photocatalytic	Modified rutile TiO ₂ [16]	1x10 ⁵	120 นาที	64%
	TiO ₂ -2% GO nanocomposites[16]	1x10 ⁴	90 นาที	100%
	TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ hollow spheres[16]	5x10 ⁷	4 ชั่วโมง	100%
	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ [16]	1x10 ⁷	180 นาที	100%
	Nano TiO ₂ [16]	1x10 ⁷	180 นาที	100%
	GO-TiO ₂ -Ag[16]	1x10 ⁶	120 นาที	100%
	Cu doped TiO ₂ [17]	1x10 ⁶	120 นาที	100%
	P25[17]	1x10 ⁶	3 ชั่วโมง	60%
Electrocoagulation	N-type Cu ₂ O film[18]	2x10 ⁷	6 ชั่วโมง	100%
	Al electrode [19]	1x10 ⁶	90 นาที	90%

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบการกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคต่างๆ (ต่อ)

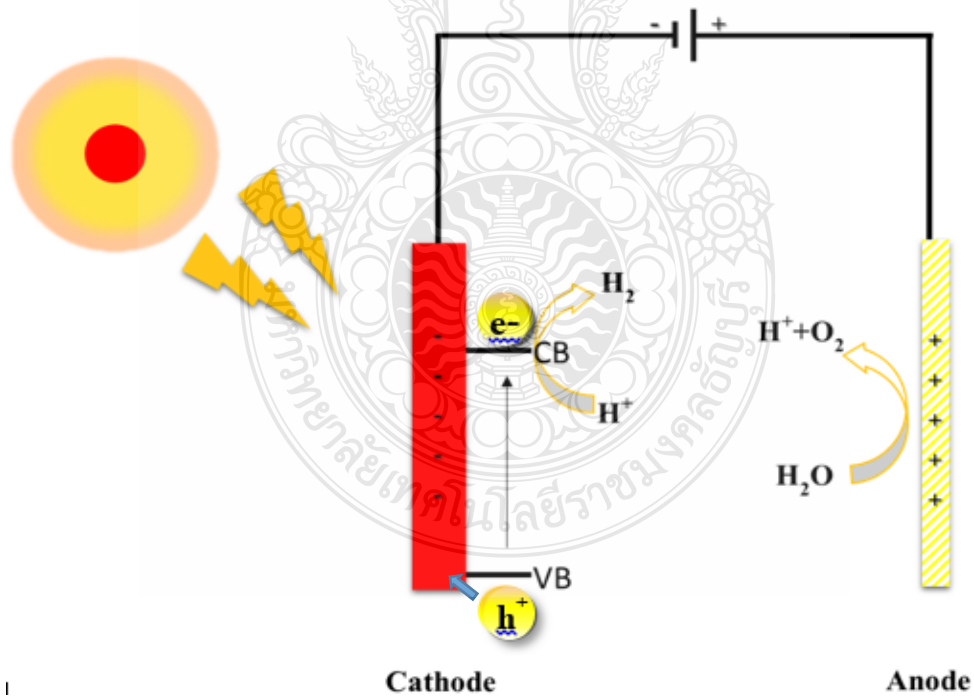
เทคนิค	ชนิด	เชื้ออีโคไลเริ่มต้น (CFU/ml)	ระยะเวลา	ประสิทธิภาพ
Photoelectrocatalytic	N-type Cu ₂ O film[18]	2x10 ⁷	2 ชั่วโมง	100%
	CdS/Pt-TiO ₂ NT electrode[20]	5x10 ⁸	60 นาที	100%
	N-doped carbonaceous materials/TiO ₂ [21]	1x10 ⁷	30 นาที	100%
	TiO ₂ nanotube array [22]	2x10 ⁷	45 นาที	100%
	ZnSe/CdS Co-sensitized TiO ₂ nanotube array[23]	3x10 ⁸	60 นาที	100%

2.5 เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) และจะเกิดช่องว่าง (hole; h⁺) กับอิเล็กตรอน (e⁻) ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่แถบวาเลนซ์ ประจุบวกดังกล่าว จะมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชัน ส่วนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะมีความสามารถสูงในการรีดิวซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดกระบวนการรีดักชัน

2.5.1 เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

สมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำเป็นตัวแปรที่สำคัญมากในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะเกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band, VB) ไปสู่แถบการนำ (Conduction band, CB) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่าง (hole, h^+) ที่แถบวาเลนซ์ ส่วนที่อิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบการนำ จะมีประสิทธิภาพสูงในการรีดิวซ์สารบริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ ฉะนั้นสารที่อยู่บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายเป็นพิเศษ และที่สำคัญคือเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุได้ดีมากขึ้น จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการรีดิวซ์สารที่อยู่บริเวณผิวหน้าได้ดีมากขึ้น เมื่อขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ได้รับพลังงานแสงจะเกิดเป็นอิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่างที่มีประจุบวก (h^+) แยกออกจากกันดังรูปที่ 2.5

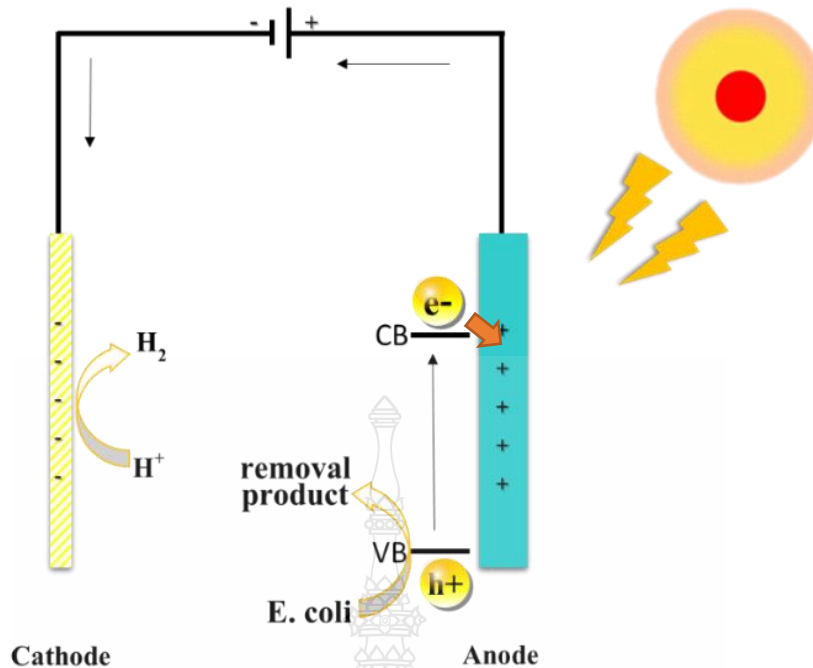


รูปที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากแถบชั้นวาเลนซ์ (Valent band : VB) ไปยังชั้นแถบการนำ (Conduction band : CB) และเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ ($H^+_{(aq)}$) กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน($H_2(g)$) ที่ขั้วไฟฟ้างด่งกล่าว ภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจะช่วยลดการเกิดการรวมกันของอิเล็กตรอนและช่องว่าง (Recombination effect) ซึ่งจะทำให้มีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี

2.5.2 เทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับกำจัดเชื้อแบคทีเรีย

เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นสารกึ่งตัวนำด้วยแสง ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band; CB) และจะเกิดช่องว่าง (hole; h^+) ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่แถบวาเลนซ์ ประจุบวกดังกล่าว จะมีความสามารถสูงในการออกซิไดซ์สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดกระบวนการกำจัดเชื้อแบคทีเรีย ได้เป็นอย่างดีที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ส่วนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่แถบการนำจะไหลจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทดเป็นลำดับต่อไป และที่สำคัญคือเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบเข้าไป จะไปช่วยเร่งการไหลของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี ดังแสดงแบบจำลองของระบบในรูปที่ 2.6 ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่น่าสนใจที่สามารถใช้ทรัพยากรที่มีอยู่ในธรรมชาติคือแสงอาทิตย์ เพื่อนำมากำจัดเชื้อแบคทีเรียที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำ



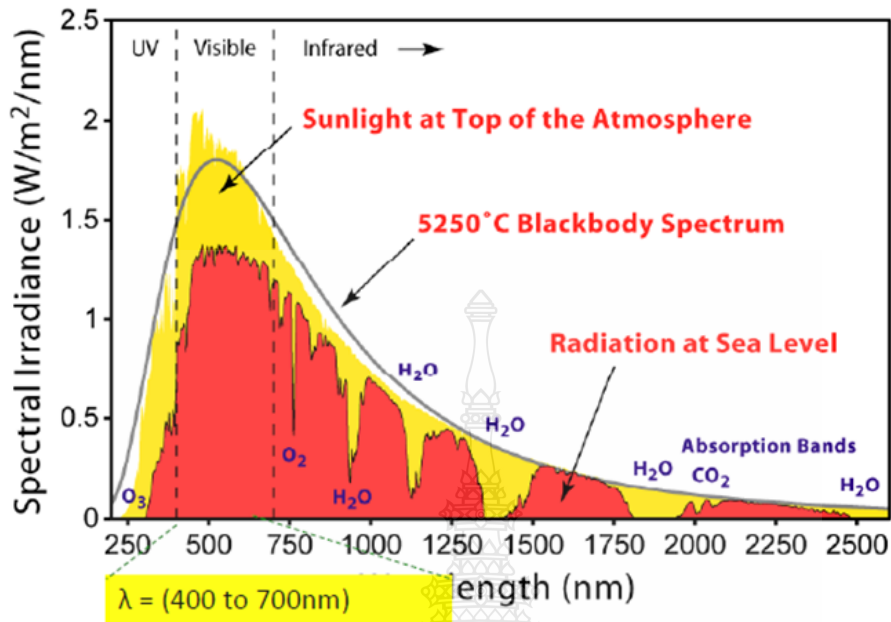
รูปที่ 2.6 การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดเชื้อแบคทีเรีย
ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

2.6 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ

การพัฒนาเทคนิคการตรึงสารกึ่งตัวนำที่ขั้วไฟฟ้าให้มีสมบัติที่ดีมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากการเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงาน เช่นเพิ่มความคงทนต่อสถานะต่างๆ เพิ่มอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนและเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ขั้วไฟฟ้าสามารถใช้งานได้หลากหลาย การพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

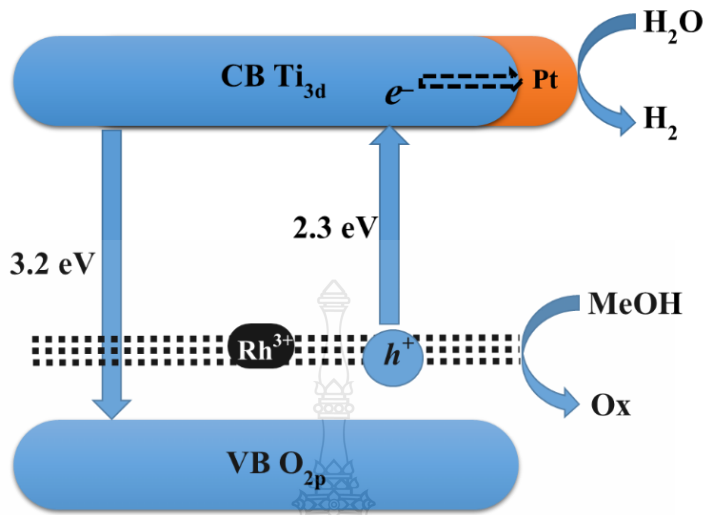
2.6.1 การเติมไอออนโลหะ

การโคปไอออนโลหะร่วมหรือตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป พบว่าเป็นวิธีเพิ่มความสามารถในการตอบสนองพลังงานแสงในช่วงวิสิเบิลของสารกึ่งตัวนำให้ดีขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่า เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการออกแบบวาเลนซ์แบนด์ใหม่ (VB-control metal oxide) การโคปไอออนโลหะ จะทำให้พลังงานแถบของสารกึ่งตัวนำลดลง เกิดจากวาเลนซ์แบนด์ที่สูงขึ้น มีการตอบสนองต่อแสงในย่านวิสิเบิลซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าย่านยูวี โดยแสงวิสิเบิลเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 – 800 nm ซึ่งมีมากที่สุด ในแสงธรรมชาติดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปริมาณแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ทำให้ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าการไม่โดปไอออนโลหะ เช่น SrTiO₃ ที่โดปด้วย Rh และ Pt พบว่าให้ประสิทธิภาพที่ดีในการแยกก๊าซไฮโดรเจนภายใต้แสงวิสิเบิล [7] จะเห็นว่าประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการที่ Rh ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (อิเล็กตรอนจาก 4d ออร์บิทัล) แก่คอนดักชันแบนด์ของ SrTiO₃ (ระดับพลังงาน 3d ออร์บิทัล) และพลังงานแถบมีค่าลดลงจาก 3.2 eV เป็น 2.3 eV ดังรูปที่ 2.7 โดยการโดป Rh ให้ประสิทธิภาพการแยกก๊าซไฮโดรเจนสูงสุด การโดป Pt จะทำให้ประสิทธิภาพการแยกก๊าซไฮโดรเจนยิ่งสูงขึ้น เนื่องจากจะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากชั้นคอนดักชันแบนด์ของ SrTiO₃ มาไว้ที่ผิวหน้า ทำให้โมเลกุลน้ำมารับอิเล็กตรอนดังกล่าวได้มากขึ้น



รูปที่ 2.8 กลไกแสดงการแยกก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด Pt/SrTiO₃:Rh ภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น

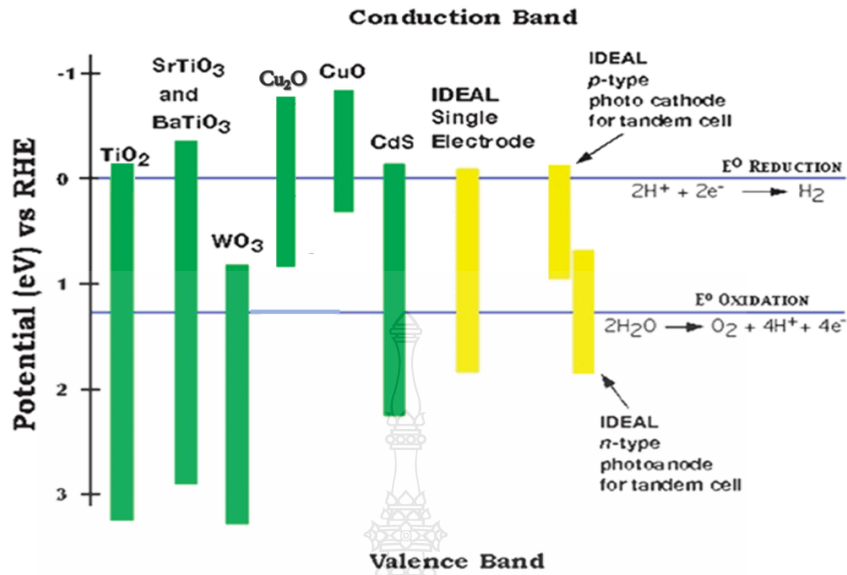
สารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เมทานอล จะเติมอิเล็กตรอนให้แก่ช่องว่างที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์แบนด์ได้ง่ายขึ้น เกิดเป็น CH₃O⁻ และ H⁺ ผลของการโคปโโลหะร่วมอีกประการหนึ่งคือ จะทำให้เกิดการกระจายของประจุและการผิดรูปของผลึกทำให้ตำแหน่งที่มีการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน-ช่องว่าง ลดน้อยลง การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการโคปไอออนโลหะทรานซิชันบนผิวของสารกึ่งตัวนำซึ่งมีชื่อเรียกว่า Visible-light-driven catalyst ในที่นี้ การโคป หมายถึงการแทนที่อะตอมใดอะตอมหนึ่งในผลึกของสารกึ่งตัวนำด้วยอะตอมชนิดอื่น อย่างไรก็ตาม การโคปไอออนโลหะอาจเพิ่มประสิทธิภาพการแยกก๊าซไฮโดรเจนได้ไม่มากนัก ถ้าไอออนโลหะโคปบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนข้างสมบูรณ์ ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งด้วยแสงจึงจะสูงขึ้น จากผลการศึกษาการโคปไอออนโลหะลงบนสารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ [24-26] รวมถึงโลหะซัลไฟด์ [25-29] จะแสดงประสิทธิภาพในการแยกก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนที่ดีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นในสถานะที่มีสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยา

2.6.2 การเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า

เมื่อพื้นที่ผิวมีขนาดเล็กลงจะทำให้มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่มากขึ้น จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ได้มาก เมื่อพื้นที่ผิวมีขนาดเล็กลงมากๆ จะมีผลทำให้ความหนาแน่นสถานะ (density of state) ของสารเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสารนั้นทำให้สมบัติบางอย่างของสารเปลี่ยนแปลงไป เช่น จุดหลอมเหลว จุดเดือด และการนำไฟฟ้า เป็นต้น โดยสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปนี้เป็นสิ่งที่น่าสนใจ และสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ อาทิเช่น นำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์เซนเซอร์ และอุปกรณ์ทางแสง เป็นต้น นอกจากนี้การเพิ่มพื้นที่ผิวยังช่วยเพิ่มพื้นที่ในการสัมผัสกับสารละลายในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรเคมีอีกด้วย ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายได้มากขึ้น

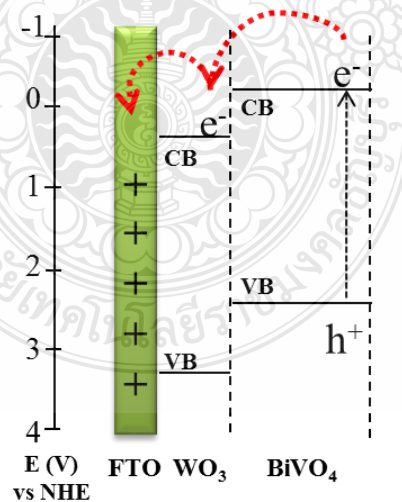
2.6.3 การเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอน

การเลือกใช้สารกึ่งตัวนำเป็นสิ่งที่สำคัญมากในการเตรียมขั้วไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำที่ดีควรมีการตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็น เพราะเป็นแสงที่มีมากที่สุดในชีวิตประจำวันและสารกึ่งตัวนำที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าควรมีแถบพลังงานแคบหรือควรมีค่าน้อยกว่า 3.1 eV (แสงในย่าน UV) นอกจากนี้ระดับของแถบวาเลนซ์แบนกับแถบการนำก็มีความสำคัญในการพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและค่าศักย์ไฟฟ้า

อย่างไรก็ตามการพัฒนาสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนสามารถทำได้โดยการเพิ่มสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสม ซึ่งจะพิจารณาจากแถบวาเลนซ์แบนและแถบการนำ เช่น การนำเอา WO_3 และ $BiVO_4$ มาผสมกันดังรูปที่ 2.10 ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำเป็นก๊าซออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียว [30]



รูปที่ 2.10 การส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำ FTO/ WO_3 / $BiVO_4$

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และกำจัดเชื้อแบคทีเรียภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น โดยพัฒนาขั้วไฟฟ้าแคโทดด้วยการตรึงสารกึ่งตัวนำ CuO และ TiO₂ ซึ่งสารกึ่งตัวนำ CuO เป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถรีดิวซ์น้ำกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ภายใต้สภาวะการเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น ในขณะที่สารกึ่งตัวนำ TiO₂ ที่ตรึงด้านนอกสามารถเพิ่มความคงทนกับขั้วไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ยังทำหน้าที่ช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี ดังนั้นขั้วไฟฟ้างดังกล่าวจึงสามารถทำงานร่วมกันได้ดี

2.7 เทคนิคการเตรียมฟิล์มสารกึ่งตัวนำ

ในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำมีหลายวิธีทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะและคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวแปรของเทคนิคการเตรียม ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกันไปดังนี้

2.7.1 วิธี Sol-gel process

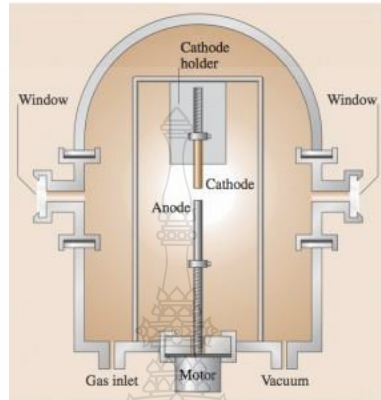
เป็นการเตรียมวัสดุนาโนโดยการนำสารละลายมาทำปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “Sol” ให้อยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอนและเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบเรียกว่า “Gel” จากนั้นนำสารที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วงไม่เกิน 1000 °C จะได้ฟิล์มที่ค่อนข้างหนา



รูปที่ 2.11 การเตรียม Sol-gel

2.7.2 วิธี Electric arc discharge process

เป็นการเตรียมวัสดุนาโน โดยเป็นกระบวนการป้อนกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์เข้าไปเพื่อให้อนุภาคเกิดการแตกตัวกลายเป็นพลาสมาร้อน



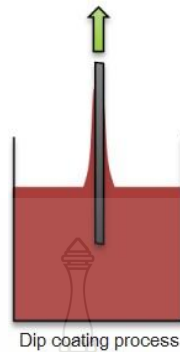
รูปที่ 2.12 เครื่อง Electric arc discharge

จากนั้นอนุภาคที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่ที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด วิธีนี้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายน้อย แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจจะมีความยาวไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปนผสมอยู่ นิยมใช้ในการเตรียมท่อคาร์บอน

2.7.3 วิธี Electric sparking process

เป็นการเตรียมวัสดุนาโนที่อาศัยการถ่ายเทประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้เกิดประกายไฟและไอออนของอนุภาคขึ้น ทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระและไอออนในอากาศมากขึ้น จากนั้นอนุภาคที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวขึ้นใหม่ นิยมใช้ในการเตรียมวัสดุนาโนในกลุ่มโลหะออกไซด์ นาโนคอลลอยด์และฟิล์มบาง เช่น การเคลือบโลหะออกไซด์ลงบนกระจก

2.7.4 วิธี Dip coating process

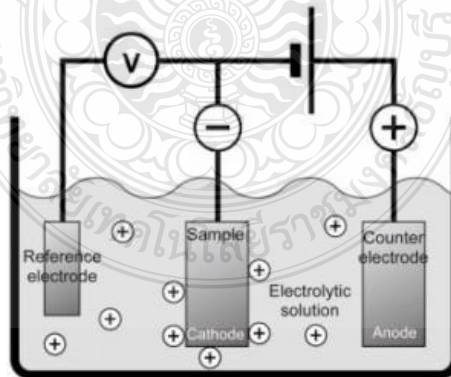


รูปที่ 2.13 วิธีการ Dip coating process

เป็นการเตรียมวัสดุนาโน โดยการนำสารละลายที่เตรียมได้จากกระบวนการอื่นๆ มาทำการจุ่มเคลือบตัวกลางที่ต้องการ ทำให้เกิดการเรียงตัวของอนุภาคบนพื้นผิวของตัวกลางที่ต้องการจึงเกิดเป็นฟิล์มบางขนาดนาโนขึ้น จากนั้นนำฟิล์มบางนาโนที่ได้ไปให้ความร้อน เพื่อให้ฟิล์มสามารถยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับได้ดี

2.7.5 วิธี Electrodeposition process

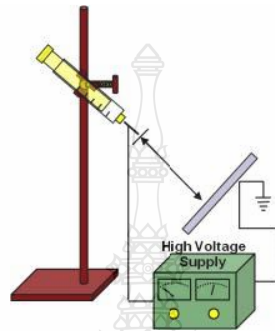
การเตรียมวัสดุนาโน โดยการทำให้โลหะไปพอกพูนอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงาน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.14 วิธี Electrodeposition process

ทำให้โลหะไอออนที่อยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยโลหะไอออนจะเคลื่อนที่ไปปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วลบของอิเล็กโทรดและเปลี่ยนสภาพเป็นโลหะที่เป็นของแข็งพอกพูนอยู่ที่ขั้ว นิยมใช้ในการเตรียมท่อนาโนฟิล์มบางนาโน

2.7.6 วิธี Electrospinning process

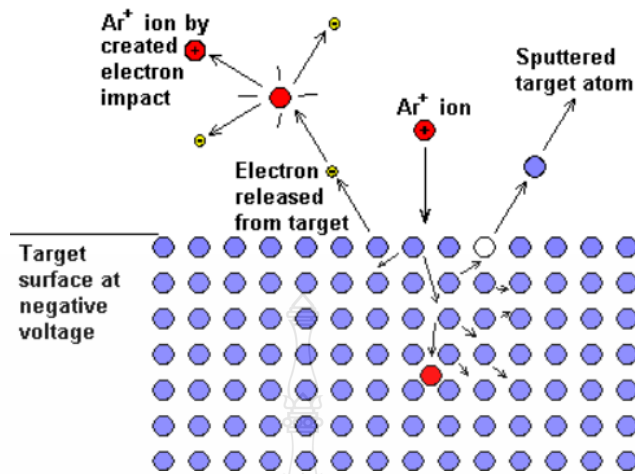


รูปที่ 2.15 วิธี Electrospinning process

เป็นการเตรียมวัสดุนาโน โดยอาศัยแรงทางไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดการพุ่งเป็นลำของสารละลายซึ่งมีประจุไฟฟ้า อันเป็นผลจากการเชื่อมต่อกับแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage power supply) ส่งผลทำให้เกิดการยืดตัวของสารละลายพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์หลอมเหลว แล้วเกิดเป็นเส้นที่มีขนาดเล็กซ้อนทับกันบนวัสดุรองรับที่เป็นโลหะหรือวัสดุที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้ นิยมใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน

2.7.7 วิธี Sputtering

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดออกมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมา นี้เรียกว่า สปัตเตอริ์ (Sputter) หรือ สปัตเตอริง (Sputtering)



รูปที่ 2.16 วิธี Sputtering

2.7.8 วิธี Spin coating

การเตรียมฟิล์มโดยการนำสารละลายที่ต้องการตรึงหยดลงบนฐานและหมุนเหวี่ยง จากนั้นนำไปเผาตามอุณหภูมิที่ต้องการ ความหนาของฟิล์มสามารถควบคุมได้โดยกำหนดรอบในการหมุนเหวี่ยง ฟิล์มที่เตรียมได้จะค่อนข้างหนา

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันงานวิจัยทางด้านโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเข้ามามีบทบาทมากทั้งทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม สิ่งสำคัญที่สุดของเทคนิคดังกล่าวคือการพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาและมีความคงทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ดี ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2515 Prof. Fujishima and Prof. Honda ได้พัฒนาการแยกน้ำเป็นก๊าซออกซิเจน และ ก๊าซไฮโดรเจน ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกผ่านสารกึ่งตัวนำ TiO₂ [31] กลุ่มงานของ Dr. Srivastava ได้ศึกษาเซลล์โฟโตอิเล็กโตรเคมีคอลสำหรับแยกน้ำ โดยใช้อนุภาคนาโนเมตรของ TiO₂ [32] ขั้วไฟฟ้างดังกล่าวมีข้อดีคือมีความคงทน แต่เนื่องจาก TiO₂ ตอบสนองกับแสงเฉพาะช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultra Violet; UV) ซึ่งในแสงธรรมชาติจะมีปริมาณแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตน้อยมากเมื่อเทียบกับช่วงแสงตามองเห็น (Visible light)

ดังนั้นสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติดูดกลืนได้ในช่วงตามองเห็น (visible light) และมีความคงทน จึงได้รับความสนใจพัฒนาขึ้นมากขึ้น [33] ตัวอย่างเช่นการใช้ซิลิคอนไฟฟ้าเป็น Si ทรินบนกระจกนำไฟฟ้า indium-tin oxide (ITO) ซึ่งได้ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 5-6 % [34] แต่ก็ยังมีปัญหาเรื่องอายุการใช้งานเนื่องจากซิลิคอนไฟฟ้าเกิดการกัดกร่อนระหว่างเกิดปฏิกิริยา ซึ่งงานวิจัยนี้สนใจพัฒนาสารกึ่งตัวนำประเภท Cu_2O , CuO และ TiO_2 เพื่อนำมาใช้เป็นซิลิคอนไฟฟ้าสำหรับใช้แยกน้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนในสภาวะแสงอาทิตย์ที่มีแสงในช่วงตามองเห็น

จากการศึกษาการกำจัดแบคทีเรียที่อยู่ในแหล่งน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ซิลิคอนไฟฟ้าแอโนด ในเบื้องต้นจะมีการใช้สารกึ่งตัวนำจำพวก TiO_2 กันอย่างแพร่หลาย [35-36] เนื่องจากมีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) และยังมีมีความคงทนต่อสิ่งแวดล้อม แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์ จะมีปริมาณแสง UV น้อยมากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็น (Visible light) ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยสารกึ่งตัวนำเฉพาะ TiO_2 จึงมีจำกัด ดังนั้นจึงต้องมีการเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นให้กับสารกึ่งตัวนำดังกล่าวโดยการเติมสารอื่นที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น หรือการเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีช่วงแถบพลังงานแคบๆ เช่น WO_3 , BiVO_4 [37] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียวจะยังมีข้อด้อยในเรื่องการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ซิลิคอนไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปัญหาการรวมกันของอิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่าง (h^+) ที่เรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ “Recombination effect” นั่นเอง ฉะนั้นการใช้สารกึ่งตัวนำผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ซิลิคอนไฟฟ้า ซึ่งได้มีตัวอย่างการนำสารกึ่งตัวนำผสมเพื่อใช้ในการแยกน้ำโดยการนำเอา WO_3 และ BiVO_4 มาผสมกัน ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำเป็นออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำแค่ตัวเดียว [38] นอกจากนี้ยังได้มีการเพิ่มพื้นที่ผิวสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดของสารที่ซิลิคอนไฟฟ้าด้วยการตรึงอนุภาคนาโนเมตรของโลหะ เช่น ทองคำ [35] เป็นต้น จากการศึกษาการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยหลักการโฟโตคะตะไลติกมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดเช่น *Pseudomonas aeruginosa* *Enterococcus faecim*, *Staphylococcus* [39, 40] *Bacillus megterium* [41] แต่ตัวที่เป็นเชื้อแบคทีเรียที่นิยมศึกษากันมากที่สุดคือ *Escherichia coli*. [39-41] ซึ่งใช้เป็นดัชนีบ่งชี้สุขภาพของอาหารและน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำดื่ม

เนื่องจากแบคทีเรียในกลุ่มนี้คือ อีโคไลมีแหล่งอาศัยในลำไส้ของคนและสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม ดังนั้นจึงนิยมที่จะใช้เชื้อ Escherichia coli เป็นตัวแทนแบคทีเรียในการศึกษาการกำจัด โดยทั่วไปการศึกษาการกำจัดเชื้อแบคทีเรียด้วยเทคนิคโฟโตคะตะไลติกจะทำโดยการหยดเชื้อลงบนแผ่นกระจกที่ตรึง TiO_2 แล้วฉายแสง UV แล้วติดตามจำนวนเชื้อแบคทีเรียที่เหลืออยู่ [42-43] บางงานวิจัยศึกษาโดยการตรึงเชือบนวัสดุเพปลอนที่มีฟิล์มบางของ TiO_2 ตรึงอยู่ [44] แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการกำจัดยังไม่มากนักเนื่องจากการเร่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงด้านเดียว จะเกิดปรากฏการณ์รวมกันของอิเล็กตรอน (e^-) กับประจุบวก (h^+) ที่เรียกว่า Recombination และที่สำคัญเมื่อพิจารณาถึงการนำไปใช้งานจริงกับแสงธรรมชาติจะมีประสิทธิภาพต่ำเนื่องจากแสงในช่วง UV มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับช่วงแสงตามมองเห็น (visible light) ดังนั้นการพัฒนาให้สารกึ่งตัวนำมีสมบัติตอบสนองกับช่วงแสง Visible จึงเป็นทางเลือกที่ได้รับความนิยมมากขึ้น และที่สำคัญคือการเพิ่มการเร่งทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalysis; PEC) จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดเชื้อแบคทีเรียสูงมากขึ้นอย่างมาก

ดังนั้นจากการทบทวนวรรณกรรมงานวิจัยที่ผ่านมา จึงนำมาใช้ประยุกต์กับงานวิจัยนี้ ทั้งด้านการเลือกวัสดุสารกึ่งตัวนำ การพัฒนาคุณสมบัติสารกึ่งตัวนำ และเทคนิคในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าสำหรับการประยุกต์ใช้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก ภายใต้การเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามมองเห็น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือ/อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. คอปเปอร์(II)ซัลเฟต (Copper(II)sulfate; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Analytical reagent	Univar, Australia
2. กรดทาร์ทาริก (Tartaric acid; $(\text{CHOHCOOH})_2$)	Analytical reagent	Univar, Australia
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)	Analytical reagent	Univar, Australia
4. เอทานอล (Ethanol; $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$)	Analytical reagent	ACL Labscan, USA
5. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4)	Analytical reagent	Univar, Australia
6. กรดทังสเตก (Tungstic acid; H_2WO_4)	Analytical reagent	Sigma-aldrich, USA

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
7. บิสมัท(III)ไนเตรท (Bismuth(III)nitrate; Bi(NO ₃) ₃)	Analytical reagent	Univar, Australia
8. วานาเดียม(IV)ออกไซด์ อะซีติลอะซิโตน (Vanadium(IV)oxide acetylacetonate; C ₁₀ H ₁₄ O ₅ V)	Analytical reagent	Meark, Germany
9. กรดอะซิติก (Acetic acid; CH ₃ COOH)	Analytical reagent	RCI Labscan, USA
10. อะซีติล อะซิโตน (Acetylacetone; CH ₃ COCH ₂ COCH ₃)	Analytical reagent	Panreac, Germany
11. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide; NH ₄ OH)	Analytical reagent	Panreac, Germany
12. เป้าสารเคลือบไทเทเนียม (Ti target)	99.995%	Kurt J.Lesker, USA
13. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl)	Molecular Biology Tested	SIGMA, USA
14. อีโคไล (Escherichia coli)	Strain 887	TISTR, Thailand

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
15. วุ้นนางเงือก (Agar)	Microbiology	MARCK, Germany
16. เปปโตน (Peptone)	Enzymatic Digest of Protein	Bacto™, USA
17. ยีสต์ (Yeast)	Extract of Autolysed Yeast Cells	Bacto™, USA
18. อาหารคัดเลือกอีโคไล (EMB Agar; Eosin-methylene blue agar)	Microbiology	MARCK, Germany

3.1.2 เครื่องมือ/อุปกรณ์

เครื่องมือ/อุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide; FTO)		SIGMA-ALDRICH, USA
2. สายไฟ (Copper wire)	-	-
3. อีพ็อกซี เรซิน (Epoxy resin)	DURO 20	Pettex, Thailand

เครื่องมือ/อุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
4. ตู้อบ (Oven)		Memmert, Germany
5. เตาเผา (Furnace)		Wisd, China
6. ตู้ดูดควัน (Hood)		VATIGUL, Thailand
7. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)	UV-2401PC	SHIMADZU, Japan
8. เครื่องวิเคราะห์ทางไฟฟ้า (Potentiostat)	Polarization unit PS 07	
9. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)	Ag/AgCl	-
10. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	Pt	-
11. หลอดไฟ LED (LED lamp)	-	Panasonic,Japan

เครื่องมือ/อุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
12. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	FG2-I	Mettler Toledo, Thailand
13. เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell)	-	-
14. บิวเรต (Buret)	-	-
15. ตู้สำหรับการทดลอง (Experimental box)	-	-
16. เครื่องสเปดเตอร์ริง (Sputtering)	-	UNIVEX, Germany
17. ก๊าซอาร์กอน (Argon gas)	99.997%	PRAXAIR, USA
18. ก๊าซออกซิเจน (Oxygen gas)	99.997%	PRAXAIR, USA
19. เครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD)	JDX-3530	JEOL, Japan

เครื่องมือ/อุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
20. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	LEO 1450 VP	LEO, USA
20. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	SU8230	HITACHI , Japan
21. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope; FESEM)	SU8200	HITACHI , Japan
21. กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope; AFM)	JAFM 4500 XT	JEOL, Japan
22. เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาค อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)	JPS-9010TR	JEOL, Japan

3.2 การทดลอง

3.2.1 เตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแคโทด

ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำจะใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทดในการเกิดปฏิกิริยา โดยจะทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/CuO/TiO₂ เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด มีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

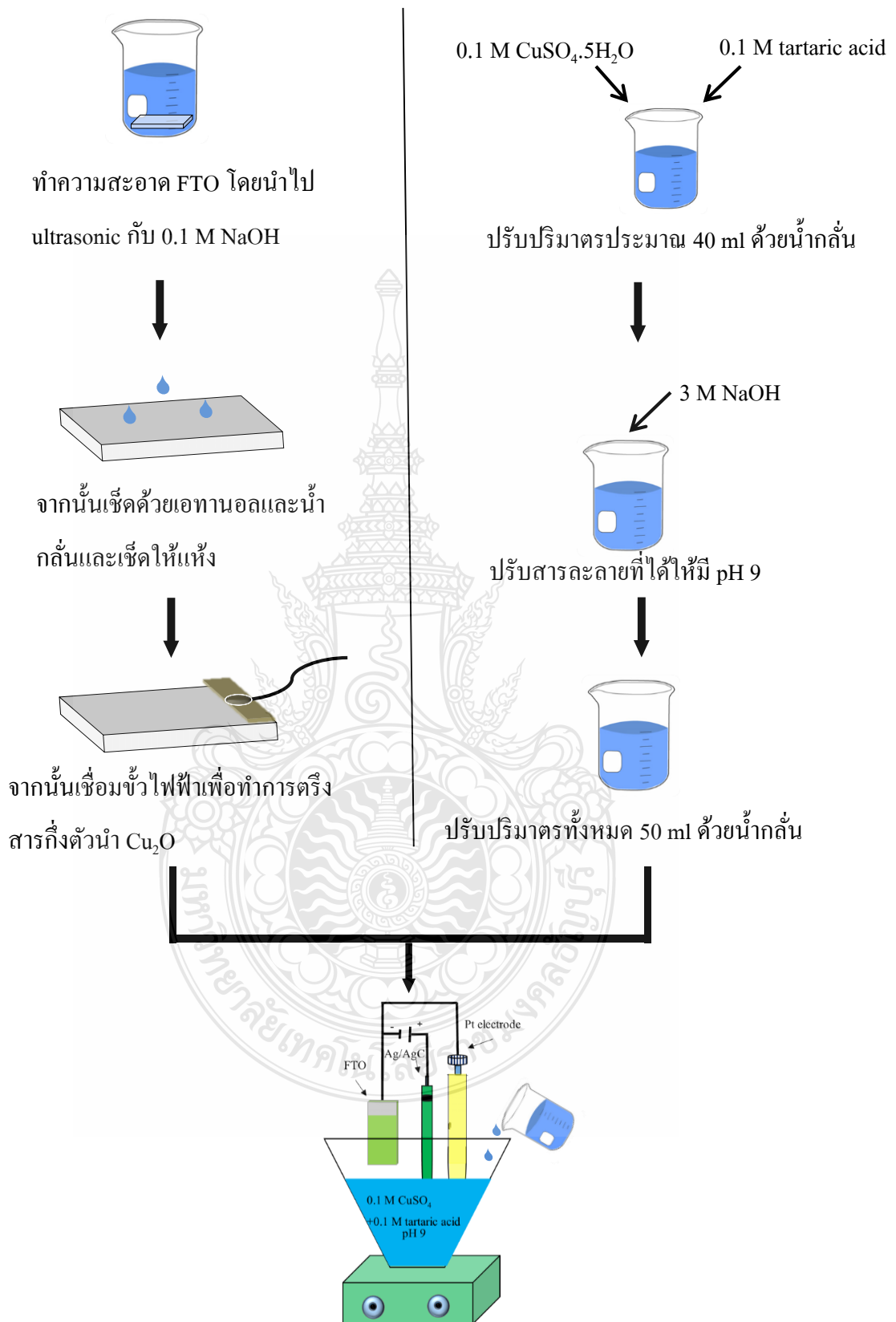
3.2.1.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O จะใช้วิธีการตรึง Cu₂O ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition technique) [37] โดยมีรายละเอียดขั้นตอนต่อไปนี้

1) ทำความสะอาดกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยนำกระจกนำไฟฟ้าที่มีความกว้าง x ยาว เท่ากับ 2x3 เซนติเมตร Sonicate กับ 0.1 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปทำความสะอาดโดยเช็ดด้วยเอทานอลเพื่อขจัดคราบมันและเช็ดด้วยน้ำกลั่น จากนั้นเช็ดให้แห้ง

2) นำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ทำความสะอาดแล้วมาวัดค่าการนำไฟฟ้า จากนั้นทำการแบ่งพื้นที่การทำงานของกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้านที่นำไฟฟ้าให้มีกว้าง x ยาว เท่ากับ 2x2 เซนติเมตร (4 ตารางเซนติเมตร) จากนั้นนำส่วนที่เหลือต่อขั้วไฟฟ้ากับสายไฟและเคลือบทับด้วย Epoxy resin รोजนแห้ง

3) นำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ต่อขั้วไฟฟ้าแล้วมาตรึงสารกึ่งตัวนำลงไป โดยใช้เทคนิค Amperometry deposition และกำหนดให้กระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ต่อขั้วไฟฟ้าแล้วเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้วในสารละลายผสมระหว่าง 0.1 M CuSO₄·5H₂O และ 0.1 M Tartaric acid ที่ pH 9 (ปรับ pH ด้วย 3 M NaOH) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -0.4 V เป็นระยะเวลา 7 นาที และควบคุมอุณหภูมิสารละลายที่ 80 องศาเซลเซียส จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ดังแสดงขั้นตอนทั้งหมด ดังรูปที่ 3.1



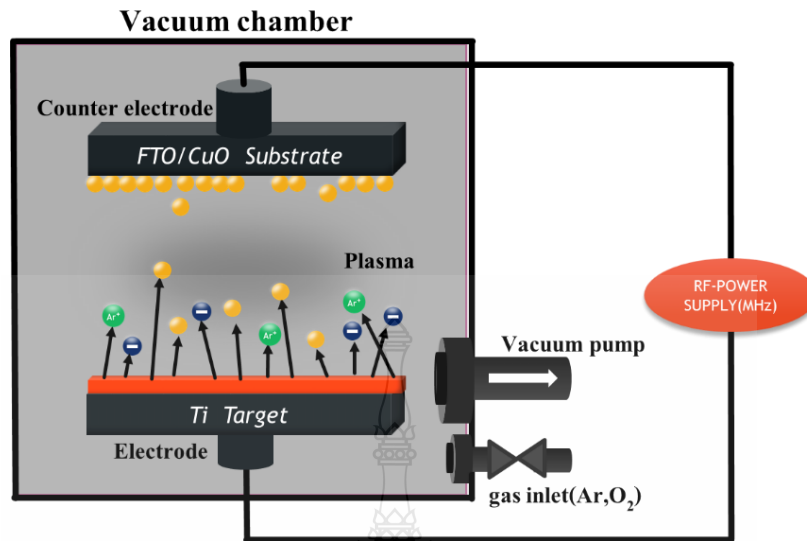
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ Cu_2O

3.2.1.2 การเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/CuO

หลังจากเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ได้แล้วจะทำการเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/CuO โดยการนำชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O ที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 องศาเซลเซียส จนได้เป็นชั้นไฟฟ้า FTO/CuO

3.2.1.3 การเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

หลังจากสามารถเตรียมชั้นไฟฟ้า FTO/CuO ที่สภาวะที่ดีที่สุดแล้ว จะทำการเตรียม TiO₂ ลงบนชั้นไฟฟ้า FTO/CuO ด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริง โดยนำชั้นไฟฟ้า FTO/CuO ที่ต้องการเคลือบ TiO₂ มาวางไว้บนแผ่นรองรับชิ้นงาน (holder) และปิดชุดเตอร์หน้าเป่าไทเทเนียม (Ti 99.999%) เพื่อป้องกันการเคลือบก่อนกำหนดแล้วปิดฝาภาชนะสุญญากาศให้สนิท สร้างสภาวะสุญญากาศจนความดันในภาชนะมีค่าประมาณ 5×10^{-5} mbar กำหนดค่าอัตราการไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจนที่ปล่อยเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ (Ar:O₂, 10:10 sccm) เพื่อใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยป้อนค่าผ่านหน่วยควบคุม (Control unit) ทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ตามค่าที่กำหนดไว้ กำหนดค่า RF power เท่ากับ 200 W จนเกิดบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน โดยชุดเตอร์ยังคงปิดกั้นระหว่างแคโทดกับชิ้นงาน เพื่อไม่ให้มีการเคลือบเกิดขึ้นบนชิ้นงาน (Pre sputtering) ในขณะที่กำลังกำจัดคราบสกปรกที่เกาะหน้าเป่าหลุดออกไป ซึ่งใช้เวลาประมาณ 15 นาที จากนั้นทำการปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศตามค่าที่กำหนดไว้ หลังจากปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบประมาณ 30 วินาที ทำการเปิดชุดเตอร์ที่ปิดหน้าเป่าไทเทเนียมออก เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนชิ้นงาน พร้อมทั้งบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเคลือบ (V) ค่ากระแสไฟฟ้าขณะเคลือบ (I) และความดันขณะเคลือบ (mbar) โดยกำหนดไว้ที่ 4.4×10^{-6} mbar ทำการเคลือบฟิล์มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม รอประมาณ 5 นาทีแล้วจึงเปิดภาชนะสุญญากาศออกเพื่อนำชิ้นงานออกจากภาชนะสุญญากาศ แล้วเก็บไว้ในภาชนะดูดความชื้น (Desiccator) จะได้ชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งเป็นการสเปตเตอร์ริงชั้นไฟฟ้าที่ใช้เป็นชั้นไฟฟ้าแคโทดต่อไป



รูปที่ 3.2 การสเปดเตอริงด้วยไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

3.2.2 ศึกษาสมบัติของชั้นไฟฟ้าแคโทด

เมื่อได้ชั้นไฟฟ้าแต่ละชั้นตอนแล้ว จะได้ชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ ที่สภาวะต่างๆ จะทำการศึกษาสมบัติของชั้นไฟฟ้า ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.2.1 ศึกษาสมบัติความเป็นผลึกและลักษณะพื้นผิวของชั้นไฟฟ้า

ทำการศึกษาค่าความเป็นผลึกของชั้นไฟฟ้า ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึก พร้อมทั้งยืนยันองค์ประกอบของสารที่บริเวณผิวหน้าชั้นไฟฟ้า จากนั้นทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและความหนาของชั้นไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) เมื่อได้ชั้นไฟฟ้าที่มีสภาวะที่ดีที่สุดแล้ว จึงนำไปศึกษาต่อในพารามิเตอร์อื่นๆต่อไป

3.2.2.2 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

ชั้นไฟฟ้าที่เตรียมได้แต่ละชั้นตอนจะนำมาศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy, E_g) โดยใช้เครื่อง UV-vis spectrophotometer ที่ค่าความยาวคลื่นช่วง 200-1,000 nm และคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy, E_g) จากสมการ $E_g = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$ โดย λ คือค่าความยาวคลื่นในหน่วยนาโนเมตร

3.2.2.3 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี

ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จะนำมายืนยันองค์ประกอบของธาตุ รวมถึงเลขออกซิเดชันของธาตุที่ผิวขั้วไฟฟ้า ด้วยเครื่อง X-ray photoelectron spectroscope (XPS) ซึ่งจะวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น

3.2.2.4 ศึกษาสมบัติการตอบสนองกับแสงและศักย์ไฟฟ้า (Photoelectrocatalysis activities)

ในการศึกษาการตอบสนองกับแสงและศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า จะทำการศึกษาในสถานะให้แสงและไม่ให้แสง โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ด้วยเทคนิค Amperometry พร้อมกับสลับสถานะให้แสงและไม่ให้แสงทุกๆ 10 วินาทีจนถึง 90 วินาที ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 โดยจะนำมาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า FTO/ TiO_2 (เคลือบด้วยวิธีสปีดเทอริง), FTO/ Cu_2O , FTO/ CuO และ FTO/ CuO/TiO_2

3.3.2.5 ศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน

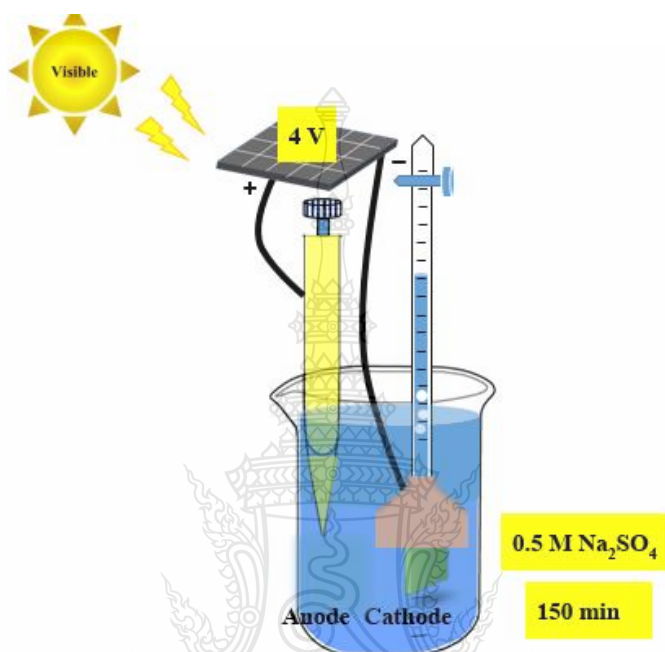
ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาในการรีดักชันน้ำเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นในการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมของขั้วไฟฟ้าจึงให้ศักย์ไฟฟารีดักชันระหว่าง 0.0 V ถึง -0.7 V ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na_2SO_4 ภายใต้สถานะที่มีแสงและไม่มีการให้แสง ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้า FTO/ TiO_2 (เคลือบด้วยวิธีสปีดเทอริง), FTO/ Cu_2O , FTO/ CuO และ FTO/ CuO/TiO_2 เมื่อได้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแล้ว จากนั้นนำไปศึกษาในพารามิเตอร์ต่อไป

3.2.2.6 ศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้า

ทำการศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical spectroscopy (EIS) เพื่อยืนยันการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.3 ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าแคโทด

เมื่อศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าด้านแคโทดเรียบร้อยแล้ว จากนั้นทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้า ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ โดยใช้หลักการแทนที่ก๊าซไฮโดรเจนในน้ำแล้วแล้ววัดปริมาณก๊าซที่เกิดขึ้นได้ด้วยบิวเรต ดังแสดงการจับอุปกรณ์ในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การจับอุปกรณ์สำหรับศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

3.2.4 ศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้ำของขั้วไฟฟ้าแคโทด

เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดแล้ว ทำการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้ำ ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังต่อไปนี้

- ภายใต้สภาวะเร่งทั้งศักย์ไฟฟ้าและแสง (Photoelectrocatalysis; PEC)
- ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (Electrocatalysis; EC)
- ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง (Photocatalysis; PC)
- สภาวะที่มีแสงอย่างเดียว ปราศจากขั้วไฟฟ้า (Light)
- สภาวะที่มืด ปราศจากขั้วไฟฟ้า (Dark)

3.2.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำแอนโนด

ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้านแอนโนดในการศึกษาการกำจัดเชื้ออีโคไล โดยเลือกใช้สารกึ่งตัวนำ WO_3 และ BiVO_4 ทำการตรึง WO_3 ไว้ด้านในและ BiVO_4 ไว้ด้านนอก ด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง (Spin coating) [38] ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

3.2.5.1 การเตรียมสารละลาย

- สารละลาย 0.1 M WO_3

เตรียมสารละลาย 0.1 M WO_3 จากกรดทังสติก (H_2WO_4) 1.2492 กรัม ละลายใน 30% v/v NH_4OH ปริมาตร 50 ml จากนั้นนำสารละลายไป Reflux โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ต้องควบคุมปริมาตรให้คงที่ที่ 50 ml โดยการเติม 30% v/v NH_4OH)

- สารละลาย 0.05 M BiVO_4

จะเตรียมสารละลาย 0.05 M BiVO_4 จาก $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.2127 กรัม ละลายใน CH_3COOH ปริมาตร 25 ml คนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาผสมกับสารละลาย 0.1 M $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ จาก $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ 0.6622 กรัม ละลายใน Acetyl acetone ปริมาตร 25 ml คนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.2.5.2 เตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4

จะนำกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ทำความสะอาดแล้วไปวางบนเครื่องหมุนเหวี่ยงและยึดให้แน่น จากนั้นหยดสารละลาย 0.1 M WO_3 ให้ทั่วผิวน้ำกระจกนำไฟฟ้า FTO จากนั้นทำการหมุนเหวี่ยง ด้วยความเร็ว 1,000 rpm เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำมาอบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งขั้วไฟฟ้าให้เย็น แล้วนำขั้วไฟฟ้าที่เย็นลงแล้วไปวางบนเครื่องหมุนเหวี่ยงและยึดให้แน่น จากนั้นหยดสารละลาย 0.1 M BiVO_4 ให้ทั่วผิวน้ำกระจกนำไฟฟ้า FTO จากนั้นทำการหมุนเหวี่ยง ด้วยความเร็ว 1,000 rpm เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำมาอบที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งขั้วไฟฟ้าให้เย็นลง ทำซ้ำอีก 4 ครั้ง จนครบ 5 ชั้น (ไม่รวมชั้นของ WO_3) นำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 60 นาที ทิ้งขั้วไฟฟ้าให้เย็นลง จากนั้นต่อสายไฟและปิดทับด้วย Epoxy resin และรอให้แห้ง จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/ WO_3 / BiVO_4 เพื่อใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าแอนโนดต่อไป

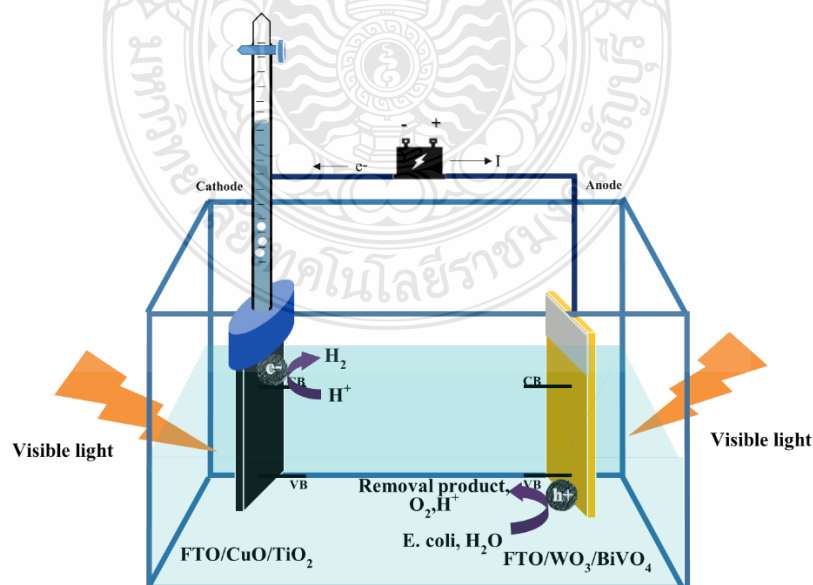
3.2.6 ศึกษาการกำจัดเชื้ออีโคไล

ทำการกำจัดเชื้ออีโคไลโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ กับขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ โดยกำหนดความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 9×10^8 CFU/ml ทำการติดตามการลดลงของเชื้ออีโคไลทุกๆ 10 นาที จนถึง 140 นาที ในอาหาร EMB agar จากนั้นนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยจะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเชื้ออีโคไล ดังต่อไปนี้

- ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 V
- ผลของความเข้มของแสงที่ 5, 11, 20, 28 W
- กลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอีโคไล (PEC, PC, EC, Light, Dark)
- เปรียบเทียบผลของขั้วไฟฟ้าแคโทดของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ ในการกำจัดเชื้ออีโคไล

3.2.7 ศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และการกำจัดเชื้ออีโคไล

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดของแต่ละขั้วไฟฟ้าแล้ว ทั้งขั้วไฟฟ้าแคโทด ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และขั้วไฟฟ้าแอโนดในการกำจัดเชื้ออีโคไล จากนั้นทำการศึกษาประสิทธิภาพของระบบโดยการติดตามทั้งการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และการกำจัดเชื้ออีโคไล รวมถึงระยะเวลา และความคงทนของขั้วไฟฟ้าต่อไป โดยการจัดอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การจัดอุปกรณ์สำหรับศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไล

บทที่ 4

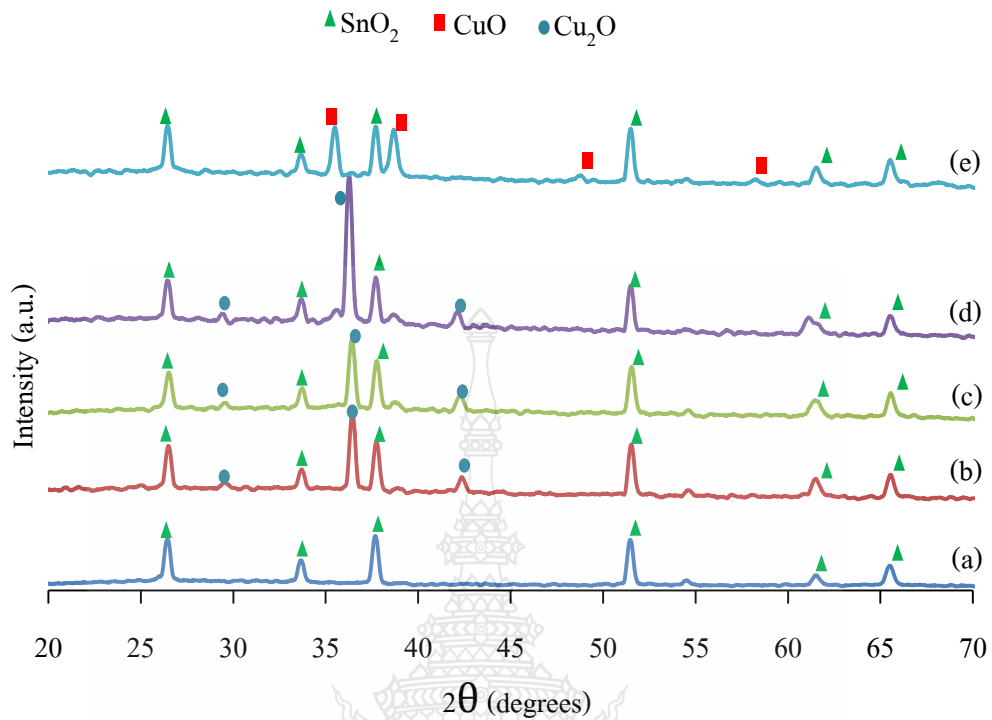
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยพัฒนาขั้วไฟฟ้าด้านแคโทด ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าด้านลบ เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์น้ำกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนด ทำให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์เชื้ออีโคไล สารกึ่งตัวนำที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือสารกึ่งตัวนำ CuO และ TiO₂ โดยตรึงสารกึ่งตัวนำ CuO ด้านใน ด้วยการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ด้วยเทคนิค Electrodeposition และนำไปเผาจะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO จากนั้นตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ด้านนอกด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ สำหรับขั้วไฟฟ้าแอโนดได้ศึกษาการตรึง FTO/WO₃/BiVO₄ ด้วยเทคนิค Spin coating เพื่อประยุกต์ใช้กับการกำจัดเชื้ออีโคไล จากการศึกษาวิจัยสามารถแบ่งผลการวิจัยเป็นส่วนๆคือ ส่วนของผลการเตรียมขั้วไฟฟ้า ผลศึกษาคูณลักษณะของขั้วไฟฟ้า และผลของการศึกษาการหาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองกับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้ออีโคไล โดยได้ลำดับผลการทดลองดังแสดงรายละเอียดต่อไปนี้

4.1 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO

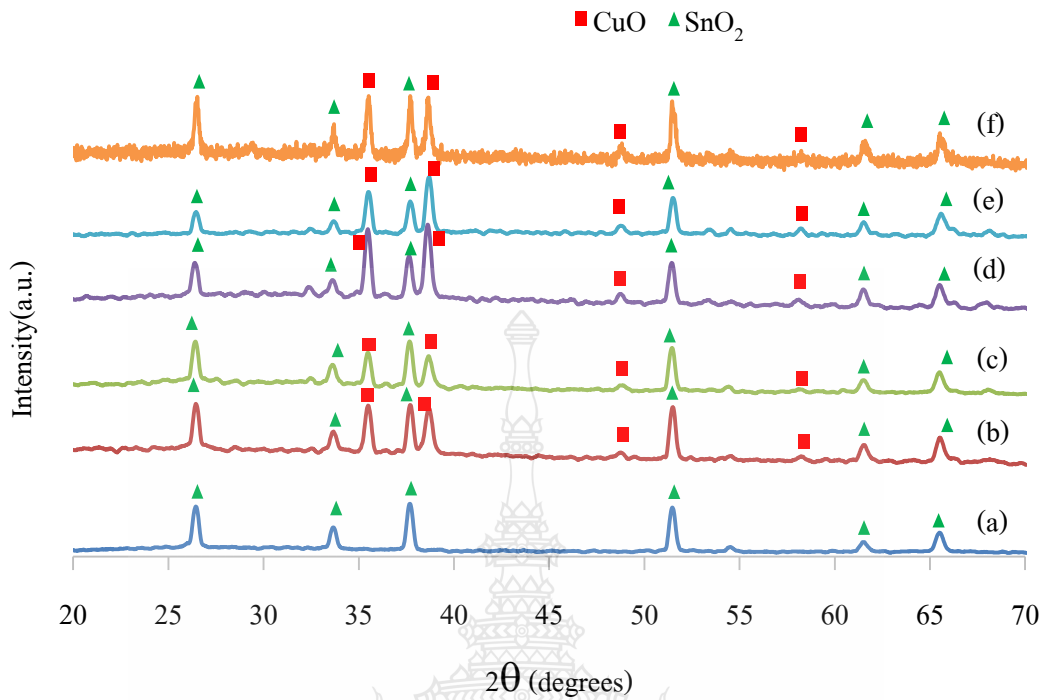
4.1.1 ผลการศึกษาคูณของอุณหภูมิต่อโครงสร้างผลึก

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO โดยใช้กระจกนำไฟฟ้า(Fluorine doped tin oxide; FTO) เป็นวัสดุฐานรอง (substrate) และตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ด้วยเทคนิค Electrodeposition จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ให้กลายเป็นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาขั้วไฟฟ้าตั้งแต่ 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C จากนั้นศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ X-ray diffractometry (XRD)



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) Cu₂O, (c) 300 °C, (d) 350 °C และ (e) 400 °C

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง Cu₂O หลังผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C, 350 °C และ 400 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 300 °C และ 350 °C ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกของ Cu₂O ปรากฏอยู่ (JCPDs No.05-0667) ซึ่งสังเกตได้จากลักษณะ peak ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 400 °C ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะ peak เกิดขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวเป็นผลึกคิวบิกของ Cu₂O เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลึกแบบมอนอคลินิก CuO โดยมีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2θ เท่ากับ 35.5°, 38.6°, 48.8° และ 58.2° ตรงกับ (111), (11 $\bar{1}$), (202) และ (202) ตามลำดับ (JCPDs No.05-0661) ซึ่งผลึกแบบมอนอคลินิกของ CuO มีคุณสมบัติด้านโฟโตอิเล็กโตรคะตะดิกที่ดี แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 400 °C เป็นต้นไป สามารถเปลี่ยนโครงสร้างผลึก Cu₂O ให้กลายเป็น CuO ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์มบางของ CuO โดยเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 °C จนถึง 600 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.2

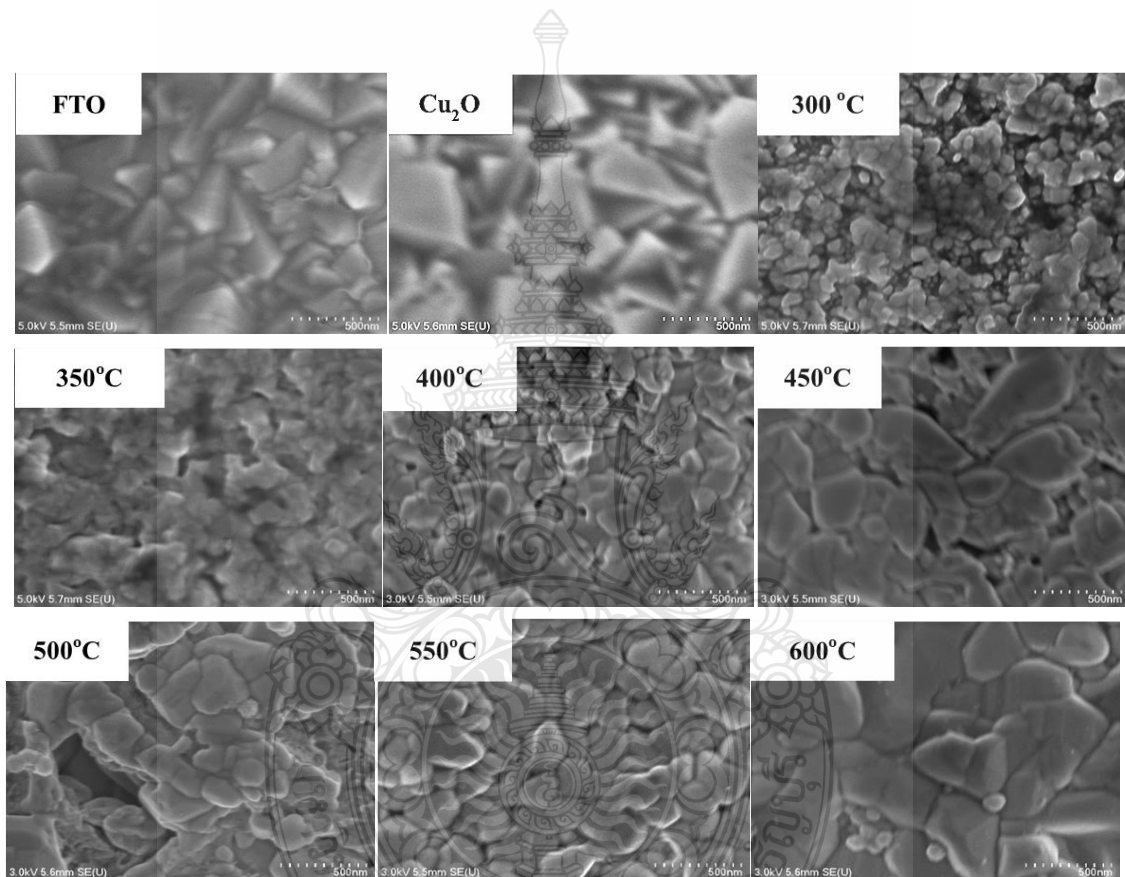


รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C และ (f) 600°C

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วย XRD ของสารกึ่งตัวนำ CuO ที่เผาตั้งแต่อุณหภูมิ 400°C จนถึง 600°C พบว่าโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะไม่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งแสดง peak ของโครงสร้างผลึกของ CuO ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกช่วงอุณหภูมิในการเตรียมสารกึ่งตัวนำ CuO ตั้งแต่ 400°C จนถึง 600°C และจะเลือกอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเตรียมสารกึ่งตัวนำ CuO โดยพิจารณาจากผลของสัมฐานวิทยาและค่ากระแสของปฏิกิริยารีดักชันของน้ำต่อไป

4.1.2 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของกระจกนำไฟฟ้า (FTO), ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O และขั้วไฟฟ้าภายใต้การเผาที่อุณหภูมิ 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) แสดงดังรูปที่ 4.3



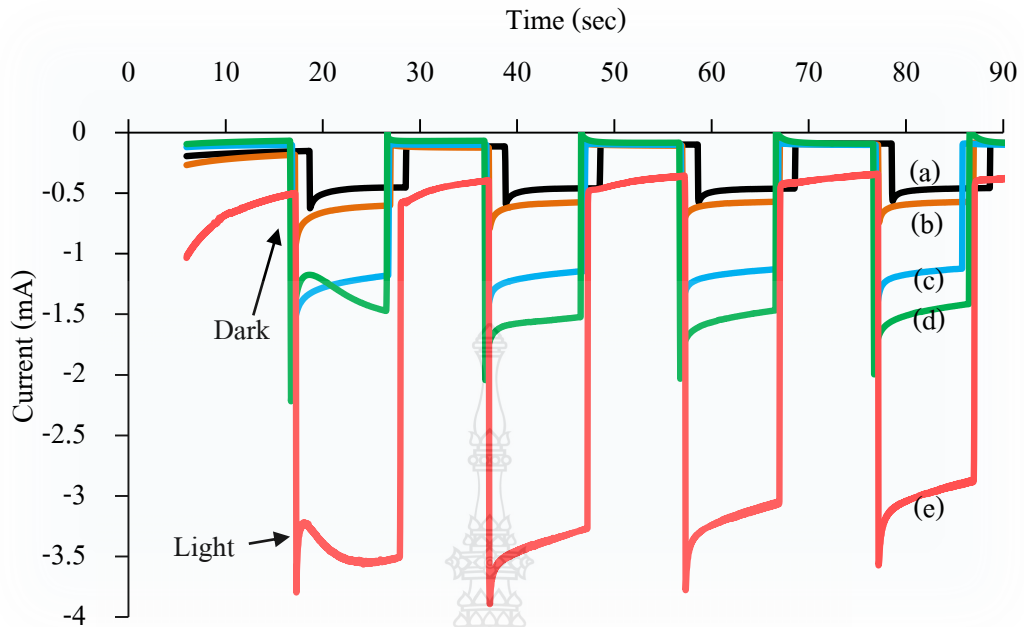
รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ของกระจกนำไฟฟ้า FTO ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O และ ขั้วไฟฟ้าภายใต้การเผาที่อุณหภูมิ 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C

จากภาพถ่ายสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าพบว่ากระจกนำไฟฟ้า FTO ก่อนการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O มีลักษณะเรียบและมีรูปร่างไม่แน่นอน เมื่อทำการตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O บนกระจกนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrodeposition พบว่าเกิดผลึกที่มีรูปทรงคล้ายพีระมิดและมีขนาดค่อนข้างใหญ่

จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ตรึง Cu_2O ไปเผาที่อุณหภูมิ 300°C , 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 550°C และ 600°C พบว่าที่อุณหภูมิ 300°C โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กกลางและผลึกเริ่มมีการหลอมรวมกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นที่ 350°C สังเกตได้ว่าผลึกมีการหลอมรวมกันอย่างชัดเจน มีลักษณะคล้ายแผ่นที่มีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกที่ศึกษามาก่อนหน้านี้ จากการติดตามผลของ XRD การเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300°C , 350°C ยังไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกของ Cu_2O ปรากฏอยู่ซึ่งสังเกตได้จาก peak XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 400°C พบว่าผลึกที่เคยหลอมรวมกันมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบใหม่และมีการจัดเรียงรูปร่างแบบไม่แน่นอน ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งผลึกที่หลอมรวมกันเป็นผลึกของ CuO จากผลของ XRD ที่กล่าวในข้างต้น อุณหภูมิ 450°C ผลึกมีการจัดเรียงใหม่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งคล้ายคลึงกับการเผาที่อุณหภูมิ 500°C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 550°C พบว่าผลึกมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบและมีความเป็นผลึกชัดเจนและมีขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตร ขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 400 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 600°C พบว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเริ่มเกิดการหลอมรวมกันของสารกึ่งตัวนำบนขั้วไฟฟ้าอีกครั้ง จากผลการทดลองของ XRD และ SEM พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางของ CuO คืออุณหภูมิตั้งแต่ 400°C จนถึง 600°C ดังนั้นจึงต้องศึกษาผลของอุณหภูมิต่อไป โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 400°C , 450°C , 500°C , 550°C และ 600°C เพื่อเลือกอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการตรึงสารกึ่งตัวนำ CuO เพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำต่อไป

4.1.3 ผลของอุณหภูมิกับการเกิดปฏิกิริยาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ

ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเตรียมขั้วไฟฟ้า ต่อการเกิดปฏิกิริยาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ โดยขั้วไฟฟ้าที่นำมาศึกษาคือขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ที่ไม่เผาและขั้วไฟฟ้า $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 400°C , 450°C , 500°C , 550°C และ 600°C โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรี ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 V vs Ag/AgCl ในสารละลาย $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ในสภาวะมีแสงและไม่มีแสง โดยแสดงค่ากระแสรีดักชันจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำดังรูปที่ 4.4

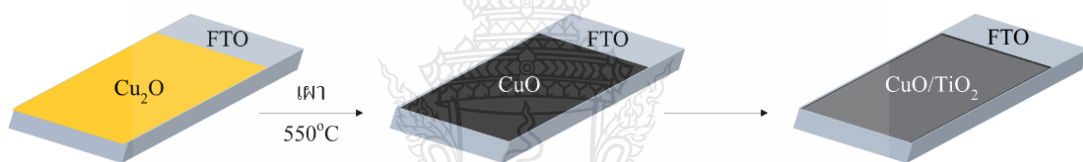


รูปที่ 4.4 แอมเพอโรแกรมของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C และ (e) 600°C ในสภาวะให้แสงและไม่ให้แสง

จากผลการทดลองพบว่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากกระบวนการรีดักชันของน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน แปรผันตรงกับที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า นั่นคือเมื่อมีการเผาขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการรีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้น จากรูปที่ 4.4 พบว่าอุณหภูมิที่ 600°C มีค่ากระแสรีดักชันภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงมากที่สุด แต่ขณะเดียวกันก็มีค่ากระแสในสภาวะที่ไม่มีแสง (Dark) สูงเช่นเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีสัญญาณ background ของค่ากระแสซึ่งไม่ใช่เป็นผลของการเร่งด้วยแสงหรือเรียกว่าสัญญาณรบกวนจากกระแสมืด (Dark Current Noise) เป็นสัญญาณรบกวนอันเนื่องมาจากการไหลของกระแสมืด (Dark Current) ในอุปกรณ์รับแสงที่ไม่มีแสงมากระตุ้น เพื่อให้สอดคล้องการใช้งานด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ดังนั้นจึงเลือกที่อุณหภูมิ 550°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มีค่ากระแสจากปฏิกิริยารีดักชันในสภาวะที่มีแสงสูง และที่สภาวะไม่มีแสงมีกระแสต่ำ ซึ่งเหมาะสมในการศึกษาสมบัติด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก และจากผลของ SEM และ XRD แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 550 °C มีโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิกของสารกึ่งตัวนำ CuO ที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบและมีความเป็น

ผลึกซัดเจน โดยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 400 นาโนเมตรส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า CuO ที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวมากในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน แสดงให้เห็นว่าลักษณะสัณฐานและโครงสร้างผลึกมีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น คือลักษณะสัณฐานของผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ จะส่งผลทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี และโครงสร้างผลึกที่เป็น มอนอคลีนิกของ CuO จะให้ประสิทธิภาพความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อุณหภูมิที่ 550°C ในการเผาสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ให้กลายเป็นสารกึ่งตัวนำ CuO เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงสารกึ่งตัวนำแล้ว จึงทำการตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงบนสารกึ่งตัวนำ CuO กลายเป็นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ดังแสดงในรูปที่ 4.5

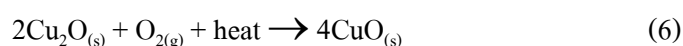


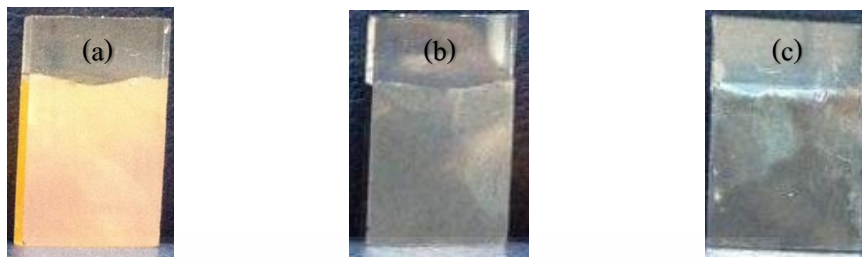
รูปที่ 4.5 แสดงภาพการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ให้กลายเป็นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO และตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงบนสารกึ่งตัวนำ CuO กลายเป็นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

4.2 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

4.2.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการตรึงสารกึ่งตัวนำ CuO แล้ว จากนั้นตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ โดยเตรียมแบบ Layer by layer โดยตรึงสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ด้วยเทคนิค Electrodeposition จะได้ขั้วไฟฟ้า Cu₂O ที่มีสีเหลืองส้มเคลือบอยู่บนกระจกนำไฟฟ้าดังรูปที่ 4.6 (a) จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C จะได้ขั้วไฟฟ้า CuO ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีสีดำ ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเปลี่ยนไปจากเดิมดังรูปที่ 4.6 (b) แสดงให้เห็นว่าการเผาขั้วไฟฟ้า Cu₂O ในสภาวะที่มีอากาศทำให้เกิดการออกซิไดซ์ของออกซิเจนดังสมการที่ 6



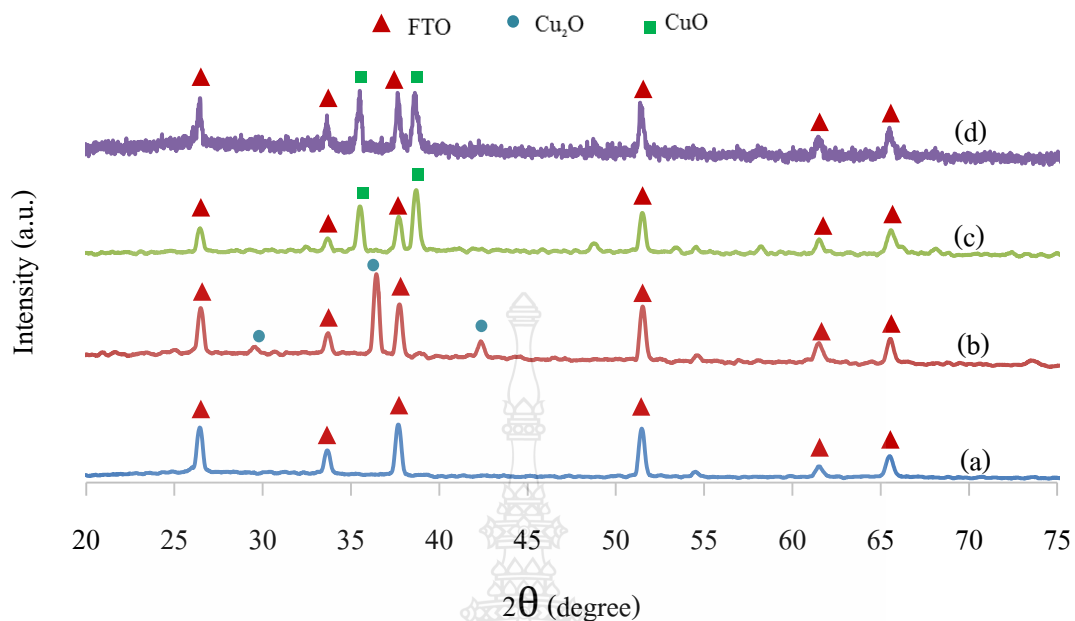


รูปที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพของชั้นไฟฟ้า (a) FTO/Cu₂O (b) FTO/CuO และ (c) FTO/CuO/TiO₂

เมื่อได้ชั้นไฟฟ้า FTO/CuO จากนั้นจึงตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงไปบนชั้นไฟฟ้า FTO/CuO ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของชั้นไฟฟ้าต่อสมบัติโฟโตคะตะไลติก ชั้นไฟฟ้าที่ได้จะมีลักษณะเป็นฟิล์มบางสีดำนางดังรูปที่ 4.6 (c) จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยการดูที่บริเวณผิวหน้าชั้นไฟฟ้า พบว่าที่บริเวณผิวหน้าชั้นไฟฟ้าไม่มีการหลุดลอก

4.2.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

ศึกษาโครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ที่เตรียมได้ โดยเปรียบเทียบกับชั้นไฟฟ้า FTO/Cu₂O และชั้นไฟฟ้า FTO/CuO ที่เคลือบอยู่บนกระจกนำไฟฟ้า (FTO) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ X-ray diffractometer (XRD) ดังรูปที่ 4.7 จากรูปพบว่าที่ชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ไม่ปรากฏ peak ของ TiO₂ แสดงให้เห็นว่า TiO₂ ที่ตรึงที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้าไม่ได้อยู่ในรูปที่เป็นโครงสร้างผลึกที่ชัดเจน หรืออาจเป็นอนุฐานที่มีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ได้



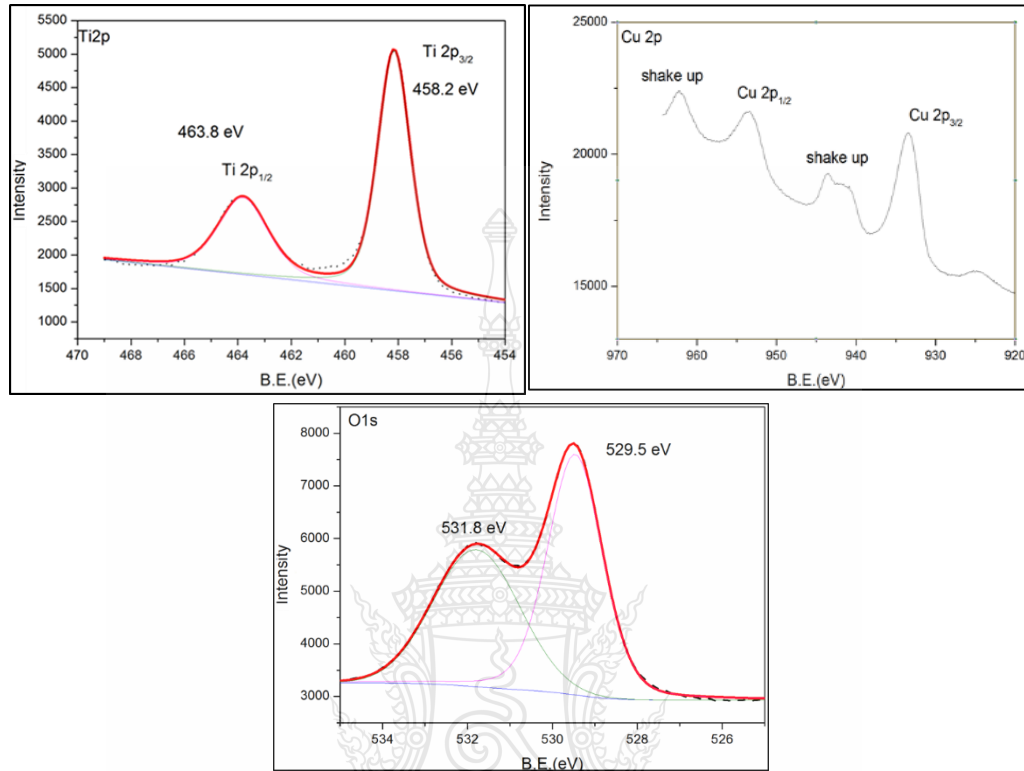
รูปที่ 4.7 โครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu₂O, (c) FTO/CuO และ (d) FTO/CuO/TiO₂

ดังนั้นชั้นไฟฟ้าที่เตรียมได้จึงไม่สามารถยืนยันการมีอยู่ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ได้ ในงานวิจัยนี้จึงต้องศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ โดยใช้ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) เพื่อยืนยันว่าชั้นไฟฟ้าที่เตรียมได้มี TiO₂ เป็นองค์ประกอบอยู่จริง

4.2.3 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชั้นไฟฟ้า

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (d) พบว่าไม่สามารถยืนยันได้ว่าเตรียมฟิล์มของ TiO₂ ได้จริง ดังนั้นจึงนำชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ไปศึกษาองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิค (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) จากรูปที่ 4.8 พบว่าชั้นไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ มีค่า binding energy ของ Ti-2p_{3/2} ที่ 458.2 eV และ Ti-2p_{1/2} ที่ 463.8 eV ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าเป็น TiO₂ (Ti⁴⁺) สำหรับ Cu จากรูปจะแสดงค่า binding energy ของ Cu (Cu²⁺) ที่ 933.6 eV และ 952.4 eV และการดูดกลืนของ O-1s ที่ 529.5 eV และ 531.8 eV โดยออกซิเจน

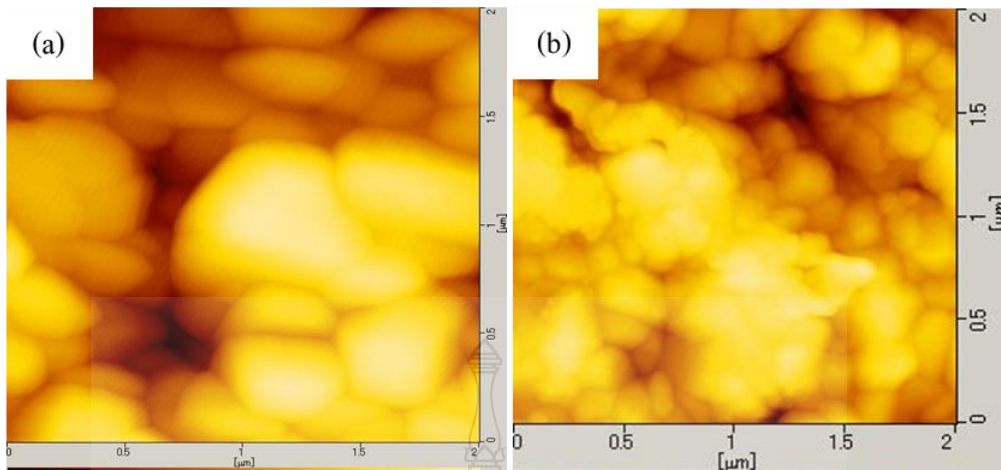
จะรวมตัวกับ Ti และ Cu กลายเป็น TiO_2 และ CuO ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มี TiO_2 อยู่จริง



รูปที่ 4.8 แสดง XPS สเปกตรัม ของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

4.2.4 ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวขั้วไฟฟ้า

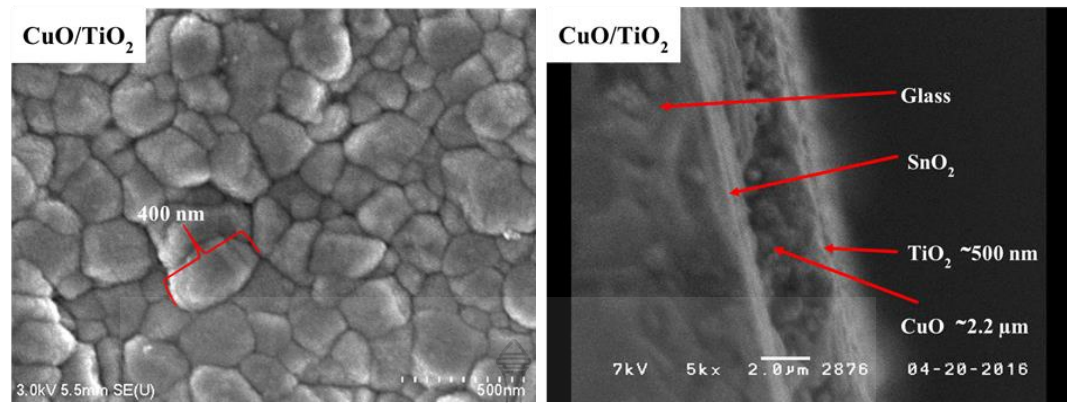
จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวและความขรุขระของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) ในการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายเข็มสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ลักษณะสัณฐานของ (a) FTO/CuO และ (b) FTO/CuO/TiO₂ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

จากรูปที่ 4.9(a) พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/CuO มีพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระ เมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงบนขั้วไฟฟ้า FTO/CuO จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ที่มีความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (b) เนื่องจากอนุภาคของ TiO₂ ปกคลุมบนสารกึ่งตัวนำ CuO และมีขนาดเล็กทำให้มีผิวสัมผัสกับสารที่มาทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น ดังนั้นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ จึงน่าจะมีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเนื่องจากการมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้นจะช่วยทำให้เกิดการเกาะติดของโมเลกุลของน้ำที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากขึ้นและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้นด้วย

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 แสดงสัณฐานวิทยาพื้นผิวด้านบน ของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ จากรูปไม่สามารถมองเห็น TiO₂ ที่ตรึงอยู่บนสารกึ่งตัวนำ CuO ได้ เนื่องจากชั้นของ TiO₂ มีขนาดบางมาก และมีขนาดโดยเฉลี่ยไม่เกิน 400 นาโนเมตร

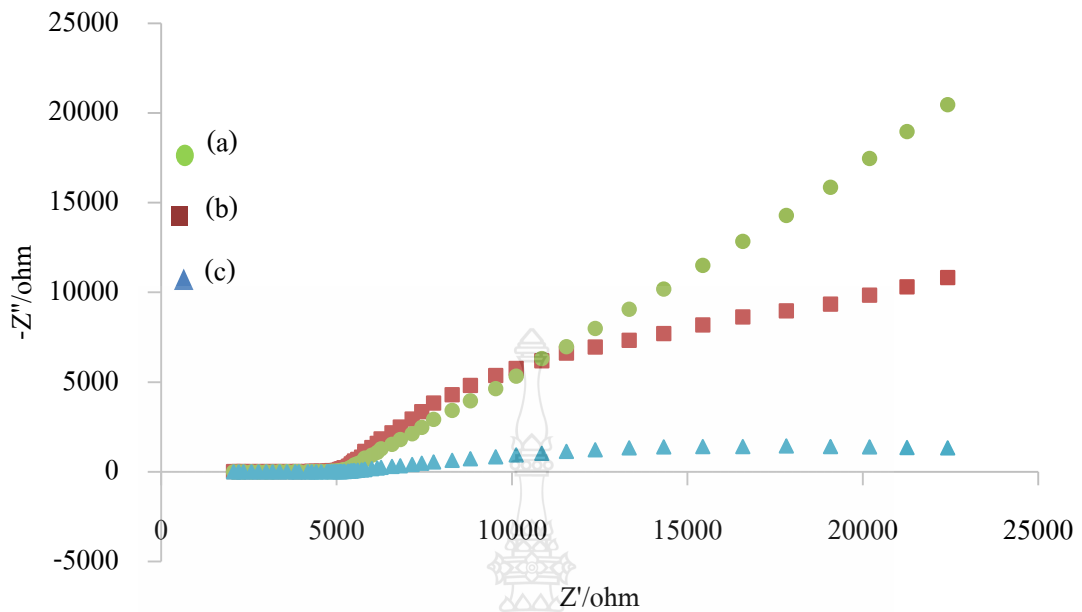


รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาของ FTO/CuO/TiO₂ ด้านบนและ FTO/CuO/TiO₂ ด้านข้าง

เมื่อศึกษาพื้นฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ด้านตัดขวาง พบว่ามีชั้นของ TiO₂ ตั้งอยู่ด้านนอกและมีความหนาประมาณ 500 นาโนเมตร ชั้นถัดมาคือสารกึ่งตัวนำ CuO มีความหนาประมาณ 2.2 ไมโครเมตร และชั้นในสุดคือกระจกนำไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วยกระจกและ SnO₂ ดังนั้น การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ สามารถยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่ามี TiO₂ เป็นสามารถตั้งอยู่บนขั้วไฟฟ้าได้จริง

4.2.5 ผลการศึกษาความต้านทานการส่งผ่านประจุไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบความต้านทานการส่งผ่านประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ในช่วงความถี่ 0.1 Hz – 10⁶ Hz ภายใต้สภาวะที่มีแสงแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O มีค่าความต้านทานมากที่สุด รองลงมาคือขั้วไฟฟ้า FTO/CuO และขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ตามลำดับ ซึ่งความต้านทานไฟฟ้าแปรผกผันกับค่าการนำไฟฟ้า ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าการตั้ง TiO₂ บนขั้วไฟฟ้า FTO/CuO มีผลในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดปฏิกิริยาการรีดิวซ์น้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

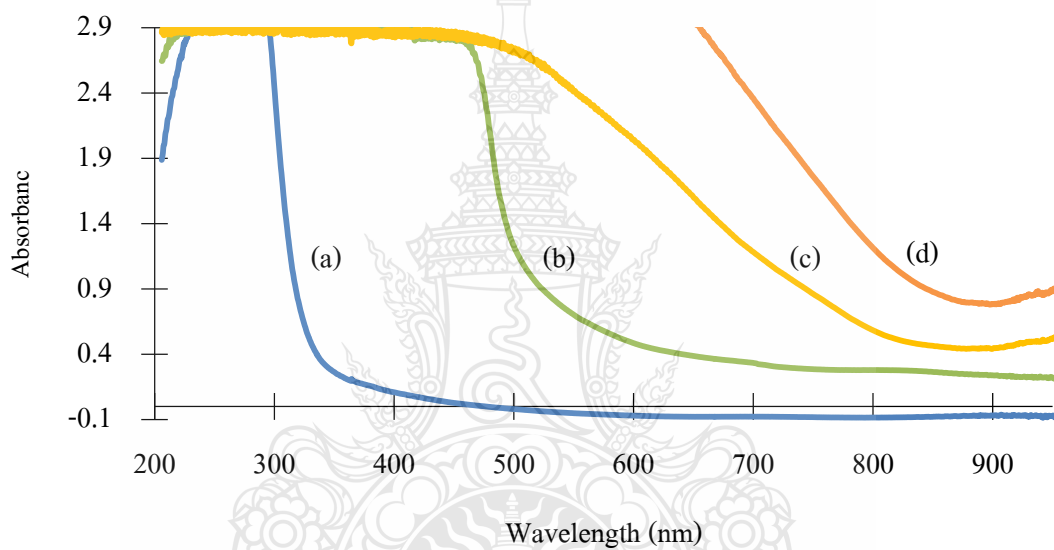


รูปที่ 4.11 แสดงกราฟ Nyquist plots ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/Cu₂O, (b) FTO/CuO และ (c) FTO/CuO/TiO₂

ซึ่งสามารถสรุปภาพรวมของการพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O ด้วยการนำไปเผา จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO พบว่ามีสมบัติด้านโพโตอิเล็กโตรคะตะไลติกในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี เนื่องจากขั้วไฟฟ้า FTO/CuO มีการจัดเรียงตัวผลึกใหม่และผลึกมีขนาดเล็ก ทำให้มีพื้นที่ผิวมากในการเกิดปฏิกิริยา (ดังรูปที่ 4.3) เมื่อเพิ่มสารกึ่งตัวนำ TiO₂ จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ จะส่งผลต่อความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งพบว่ามีความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุด แสดงว่ามีประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนดีที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ AFM (ในรูปที่ 4.9) เนื่องจากพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ มีความเป็นรูพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสสารมากขึ้น ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ดีมากขึ้น

4.2.6 ผลการศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสง

เทคนิคโฟโตอิเล็กทริกคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่ทำงานร่วมกันระหว่างแสงและศักย์ไฟฟ้า ดังนั้นการศึกษากการตอบสนองต่อแสงของขั้วไฟฟ้าจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง โดยปกติแสงในธรรมชาติประกอบด้วยแสงยูวีและแสงในช่วงที่ตามองเห็น แต่ประกอบด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็นมากที่สุด ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็น ในงานวิจัยนี้นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาศึกษาการตอบสนองต่อแสงด้วยเทคนิค UV/Vis สเปกโตรสโคปีในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200 นาโนเมตร ถึง 950 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 การตอบสนองต่อแสงของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu₂O, (c) FTO/CuO และ (d) FTO/CuO/TiO₂

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความยาวคลื่นการเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและพลังงานแถบ (Band gap energy, E_g) ของขั้วไฟฟ้า

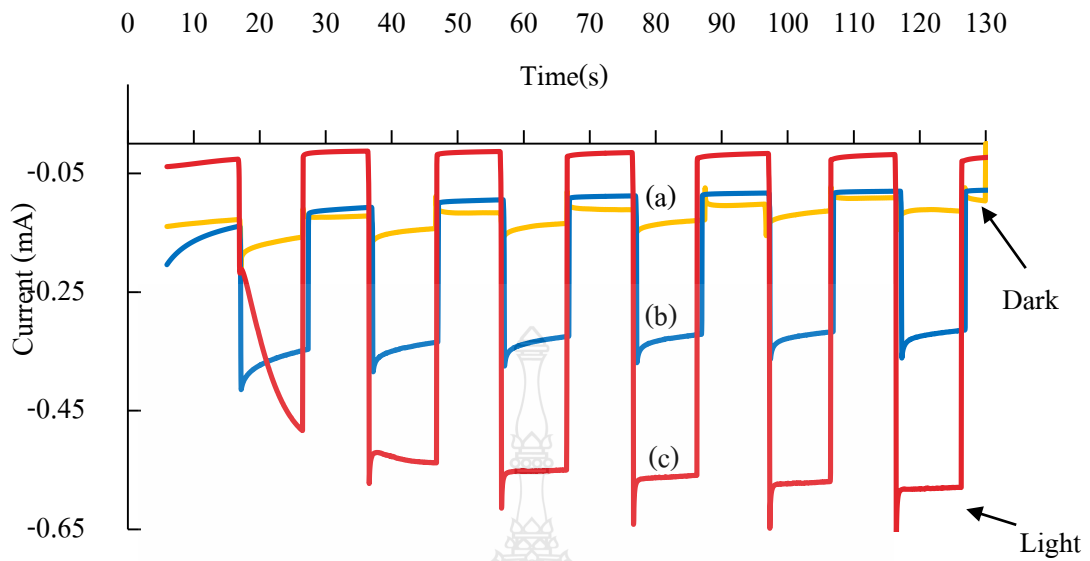
Semiconductor	Onset Wavelength (nm)	Band gap(eV)
FTO	330	3.76
FTO/Cu ₂ O	530	2.33
FTO/CuO	840	1.47
FTO/CuO/TiO ₂	940	1.31

จากรูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.1 พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O เริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 530 nm เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานแถบจากสมการ $E_g(\text{eV}) = 1,240 / \lambda(\text{nm})$ จะได้เท่ากับ 2.33 eV ซึ่งเป็นพลังงานที่อยู่ในช่วงของแสงในช่วงที่ตามองเห็น จากนั้นนำ FTO/Cu₂O ไปเผาที่ 550°C ทำให้กลายเป็น FTO/CuO และนำมาศึกษาผลของแสงพบว่า มีการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้น โดยเริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 840 nm และมีค่าพลังงานแถบเท่ากับ 1.47 eV แสดงให้เห็นว่าการเผาทำให้ค่าพลังงานแถบแคบลง ส่งผลให้เกิดการตอบสนองต่อแสงดียิ่งขึ้น เมื่อนำ FTO/CuO มาตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ทำให้ลดค่าพลังงานแถบลงเหลือ 1.31 eV และเริ่มดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 940 nm

ขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงที่ดีจะส่งผลให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอน (e⁻) และช่องว่าง (h⁺) มากขึ้น เนื่องจากขั้วไฟฟ้าจะถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือพลังงานโฟตอนได้ง่าย และใช้พลังงานในการกระตุ้นต่ำเพราะมีพลังงานแถบแคบลง ดังนั้นขั้วไฟฟ้าที่มีการตอบสนองต่อแสงที่ดี จะช่วยลดพลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา และมีแนวโน้มทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยามากตามมาด้วย

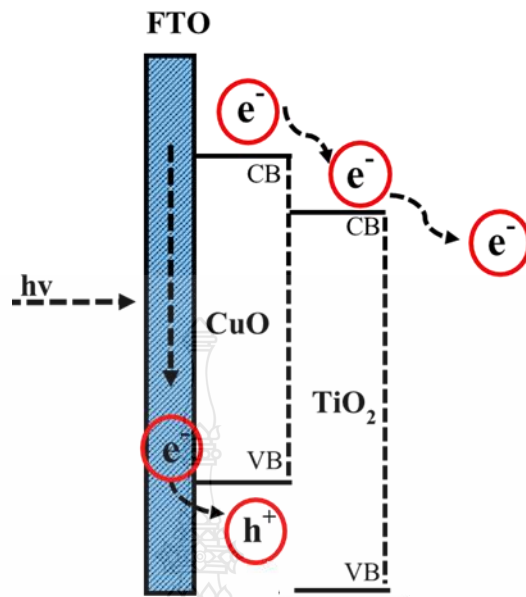
4.2.7 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

การศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรี ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -0.4 V vs Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 M Na₂SO₄ เป็นระยะเวลา 90 วินาที โดยเปิดและปิดแสงทุกๆ 10 นาที เพื่อดูการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ ในสภาวะมีแสงและไม่มีแสงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แอมเพอโรแกรมของ (a) FTO/Cu₂O, (b) FTO/CuO, และ(c) FTO/CuO/TiO₂ ในสภาวะให้แสงและไม่ให้แสง

จากรูปที่ 4.13 พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O มีค่ากระแสจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนน้อยที่สุด เมื่อนำขั้วไฟฟ้าไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO เมื่อนำมาศึกษาคุณสมบัติด้านไฟฟ้า พบว่ามีค่ากระแสเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงไปจะทำให้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ มีสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากขึ้น เนื่องจากการตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงไปทำให้มีการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีมากขึ้น เนื่องจากแถบการนำของ TiO₂ มีค่าต่ำกว่าแถบการนำของ CuO ดังแสดงการส่งผ่านอิเล็กตรอนในรูปที่ 4.14



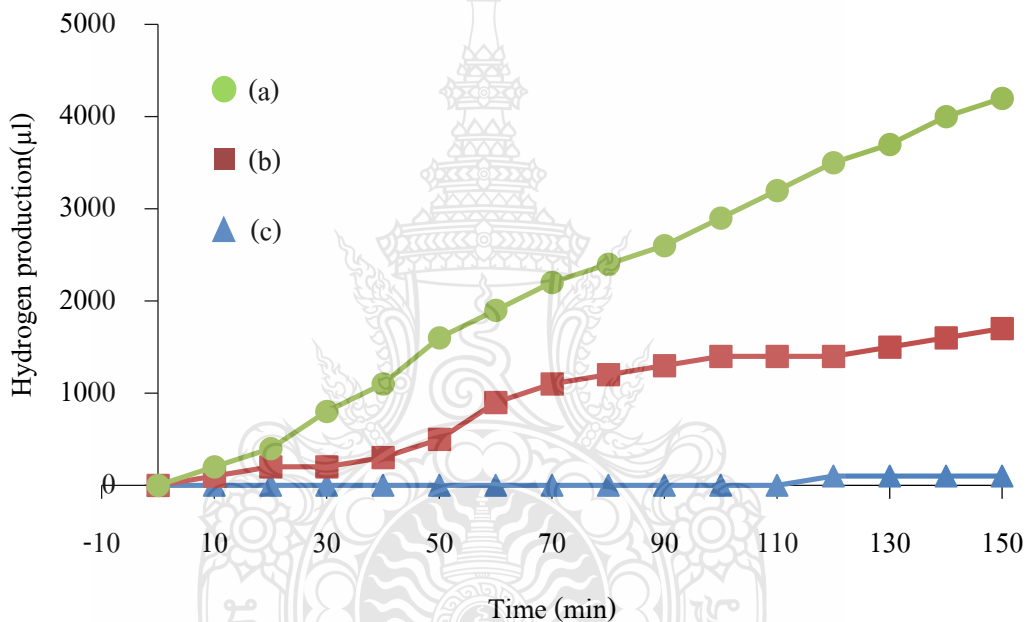
รูปที่ 4.14 การส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂

จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่มีการตอบสนองต่อศักย์ไฟฟ้าที่ดี มีผลสอดคล้องกับผลของการตอบสนองต่อแสง เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงที่ดี จะทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้พลังงานต่ำในการกระตุ้นให้เกิดการแยกกันระหว่างอิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่าง (h^+) ทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e^-) และช่องว่าง (h^+) จำนวนมากขึ้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าจะทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e^-) จำนวนมากเกิดการเคลื่อนที่ และเกิดค่ากระแสสูงขึ้น ซึ่งเป็นตัวแปรที่ผันตรงกับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน

4.3 ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

4.3.1 ศึกษากลไกการเร่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

ศึกษากลไกการเร่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ทำการศึกษา กลไกของ 5 กลไกด้วยกัน กลไกแรกคือโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic; PEC) ซึ่งเป็นกลไกที่ทำงานร่วมกันระหว่างศักย์ไฟฟ้าและแสง กลไกนี้เป็นกลไกที่น่าสนใจในงานวิจัยนี้ ต่อมาคือกลไกโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic; PC) เป็นกลไกที่ใช้แสงเพียงอย่างเดียวในการเร่งปฏิกิริยา เทคนิคต่อมาคือกลไก อิเล็กโทรไลติก (Electrocatalytic; EC) กลไกนี้ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเร่งปฏิกิริยา



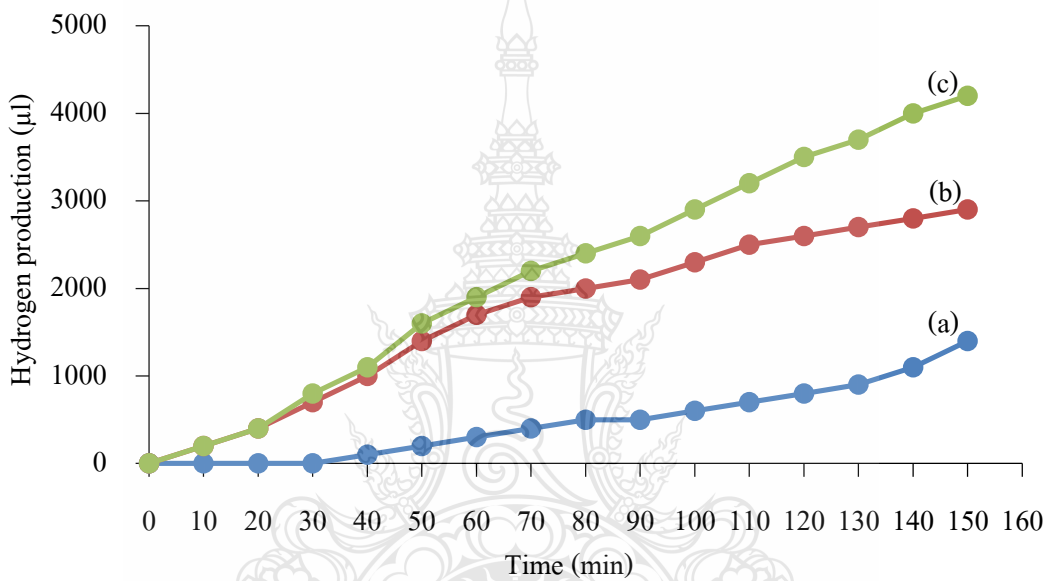
รูปที่ 4.15 กลไกการเร่งการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ (a) โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก, (b) อิเล็กโทรคะตะไลติกและ (c) โฟโตคะตะไลติก

จากรูปที่ 4.15 พบว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกมีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนมากกว่าเทคนิคอิเล็กโทรไลติกและเทคนิคโฟโตคะตะไลติก เนื่องจากเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่เร่งปฏิกิริยาทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า ทำให้สามารถลดข้อจำกัดของสองเทคนิค คือลดการเกิด recombination ในเทคนิคโฟโตคะตะไลติก และลดค่าศักย์ไฟฟ้าใน

เทคนิคอิเล็กโทรคะตะไลติก ดังนั้นเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกจึงมีประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำ

4.3.2 ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาผลิตไฮโดรเจน โดยทำการทดลองผลิตไฮโดรเจนเป็นเวลา 150 นาที ด้วยขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂



รูปที่ 4.16 การผลิตไฮโดรเจนของของขั้วไฟฟ้า (a) FTO/Cu₂O, (b) FTO/CuO และ (c) FTO/CuO/TiO₂

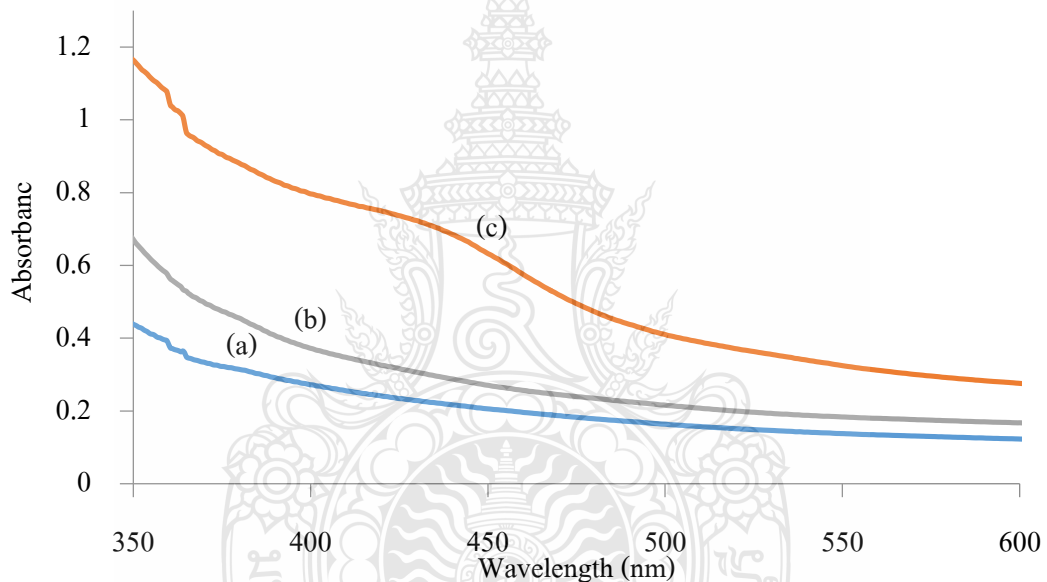
จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด (c) FTO/CuO/TiO₂ มีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด (ดังรูปที่ 4.16) รองลงมาคือขั้วไฟฟ้า (b) FTO/CuO และ (a) ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ CuO มีแถบพลังงานแคบกว่า Cu₂O เมื่อตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงบนขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ดีขึ้น เนื่องจาก TiO₂ ช่วยเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้ากับสารละลายน้ำทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้มากขึ้น โดยผลิตไฮโดรเจนได้ถึง 4,200 ไมโครลิตร ภายในระยะเวลา 150 นาที (28 ไมโครลิตรต่อนาที) ซึ่งได้ผลการทดลองสอดคล้องกับผลของการศึกษาค่ากระแสก่อนหน้านี เป็น

การยืนยันได้ว่า การพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ นี้เพิ่มประสิทธิภาพในการผลิต ก๊าซไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี

4.4 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

4.4.1 ศึกษาหาค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

จากการศึกษาหาค่าการดูดกลืนแสงและคำนวณหาพลังงานแถบด้วยเทคนิค สเปกโตรสโคปีในช่วงความยาวคลื่นของแสงตั้งแต่ 350 nm ถึง 600 nm ดังรูปที่ 4.15



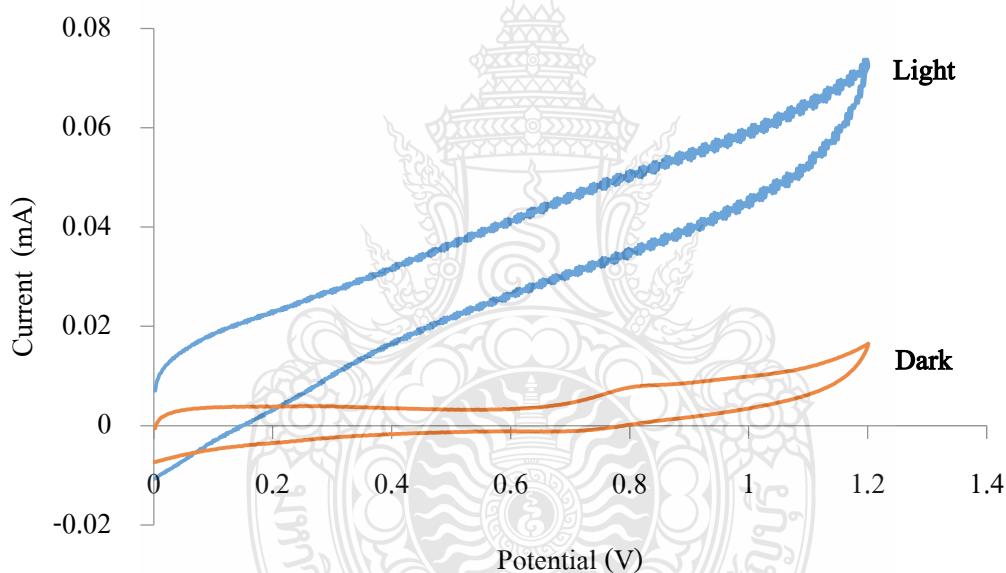
รูปที่ 4.17 ค่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/WO₃ และ (c) FTO/WO₃/BiVO₄ ในช่วง ความยาวคลื่น 350-600 nm

จากรูปที่ 4.17 พบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 525 nm สามารถ คำนวณหาค่าพลังงานแถบได้จากสมการ $E_g(\text{eV}) = 1,240 / \lambda$ จะได้ค่าพลังงานแถบของ FTO/WO₃ เท่ากับ 2.36 eV เมื่อตรึงสารกึ่งนำ BiVO₄ ลงบนขั้วไฟฟ้า จะได้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ พบว่ามี การดูดกลืนแสงสูงกว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃ โดยดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 560 nm เมื่อคำนวณหา

ค่าพลังงานแถบพบว่ามีพลังงานแถบเท่ากับ 2.21 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานแถบของ BiVO₄ แสดงให้เห็นว่าการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นผลมาจาก BiVO₄ เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็นทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้มากในแสงธรรมชาติเหมาะกับการประยุกต์ใช้งานจริงต่อไป

4.4.2 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสง

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ โดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงช่วงที่ตามองเห็น



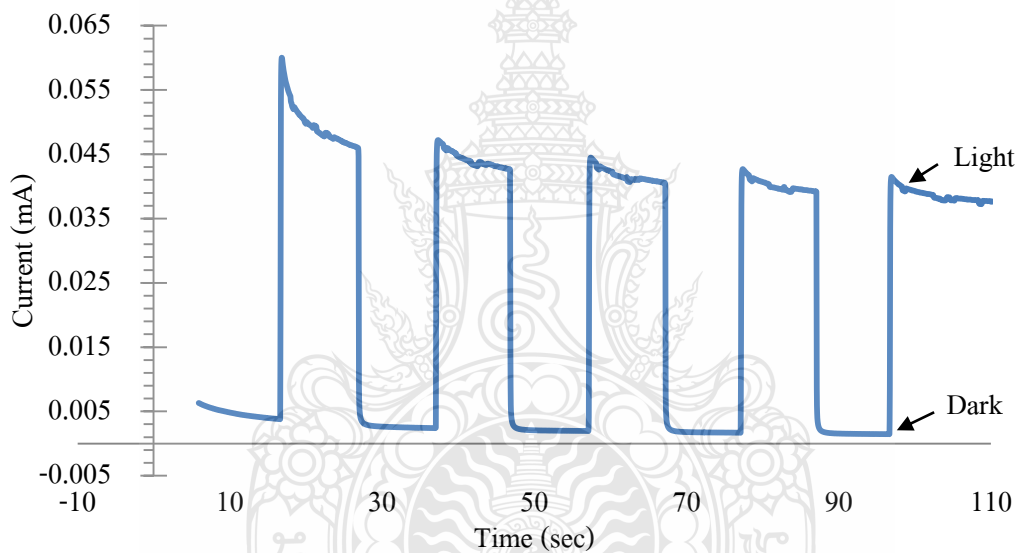
รูปที่ 4.18 แสดง Cyclic voltammograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.0 ถึง 1.2 V ในสภาวะให้แสงและไม่ให้แสง ในแสงช่วงที่ตามองเห็น

จากรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ในสภาวะที่ให้แสงมีค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายน้ำมากกว่าในสภาวะที่ไม่ให้แสง โดยค่ากระแสจะแปรผันโดยตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับระบบ ดังนั้นเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดจึงเลือกใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 1.1 V ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไป ถึงแม้ว่าในสภาวะที่มีตั้งแต่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.8 V ขึ้นไป

จะเกิดค่ากระแสเล็กน้อยที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายน้ำภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้าไฟฟ้าอย่างเดียวนั้น อย่างไรก็ตามค่ากระแสดังกล่าวไม่ได้มากจนมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ผลการทดลองดังกล่าวยังสามารถยืนยันสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ได้อีกทางหนึ่ง

4.4.3 ศึกษาสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

ในการศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ในสภาวะให้แสงและไม่ให้แสง จะใช้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ 1.1 V กับ Ag/AgCl ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M Na₂SO₄



รูปที่ 4.19 แสดง Amperograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M Na₂SO₄ ที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.1 V ภายใต้สภาวะให้แสงและไม่ให้แสง

จากรูปที่ 4.19 พบว่าค่ากระแสเพิ่มมากขึ้นในสภาวะที่มีแสงและกระแสลดลงในสภาวะที่ไม่ให้แสง แสดงว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ตอบสนองต่อแสงได้ดี ดังนั้นจึงสามารถยืนยันสมบัติความเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี พบว่าภายใต้สภาวะไม่ให้แสงมีค่ากระแสประมาณ 0.002 mA และมีค่ากระแสภายใต้สภาวะให้แสงเท่ากับ 0.040 mA เมื่อคำนวณผลต่างของค่ากระแสจะมีค่าเท่ากับ 0.038 mA

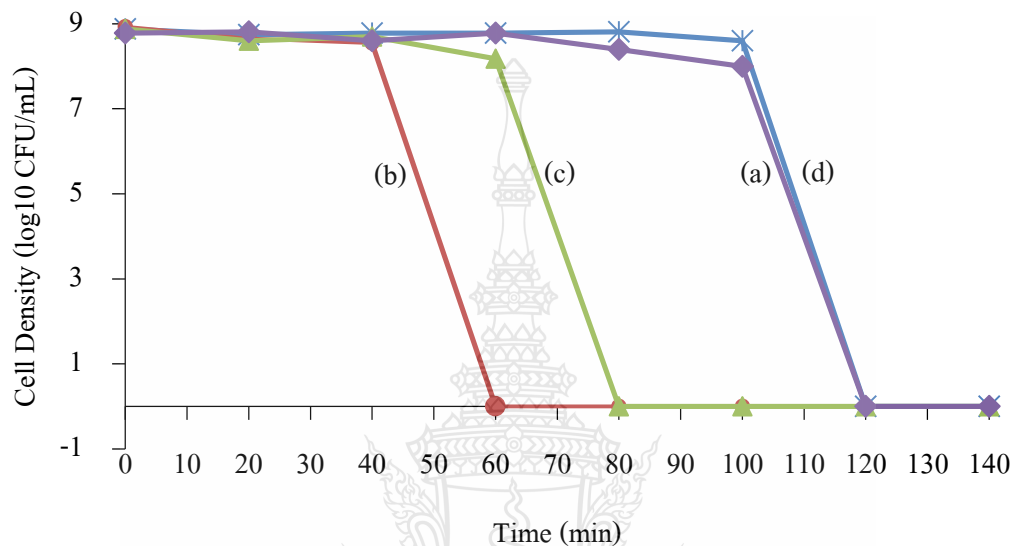
4.5 ผลการศึกษาการกำจัดเชื้อโคลิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ และขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄

งานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการกำจัดเชื้อโคลิก ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ โดยศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าและผลของความเข้มแสง เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเชื้อโคลิก และศึกษาการเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ กับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ภายใต้สารละลาย 0.1 M NaCl และเชื้อโคลิก โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดทำหน้าที่ออกซิไดซ์เชื้อโคลิกโดยตรงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ และขั้วไฟฟ้าแคโทดทำหน้าที่ส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดการรีดิวซ์น้ำ ให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้อีกด้วย

ในการศึกษาการกำจัดเชื้อโคลิกนั้นได้ทำการตรวจสอบการลดลงของเชื้อโคลิก (ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 9×10^8 CFU/ml) โดยการติดตามผลการกำจัดทุกๆ 20 นาที และนำเชื้อโคลิกหลังการกำจัดไป drop plate บนอาหารแข็ง (Eosin-methylene blue agar; EMB) และบ่มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ 37 °C เพื่อให้เชื้อโคลิกมีการเจริญเติบโต กลายเป็นโคโลนีที่สามารถตรวจนับได้และนำมาวิเคราะห์ และผลการศึกษาดังต่อไปนี้

4.5.1 ผลการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการกำจัดเชื้ออีโคไล

ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการกำจัดเชื้ออีโคไล โดยใช้เครื่องให้ศักย์ไฟฟ้าโดยตรง(DC supply) ศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ 0.2V, 0.4V, 0.6V และ 0.8V เป็นระยะเวลา 140 นาที ดังรูปที่ 4.20

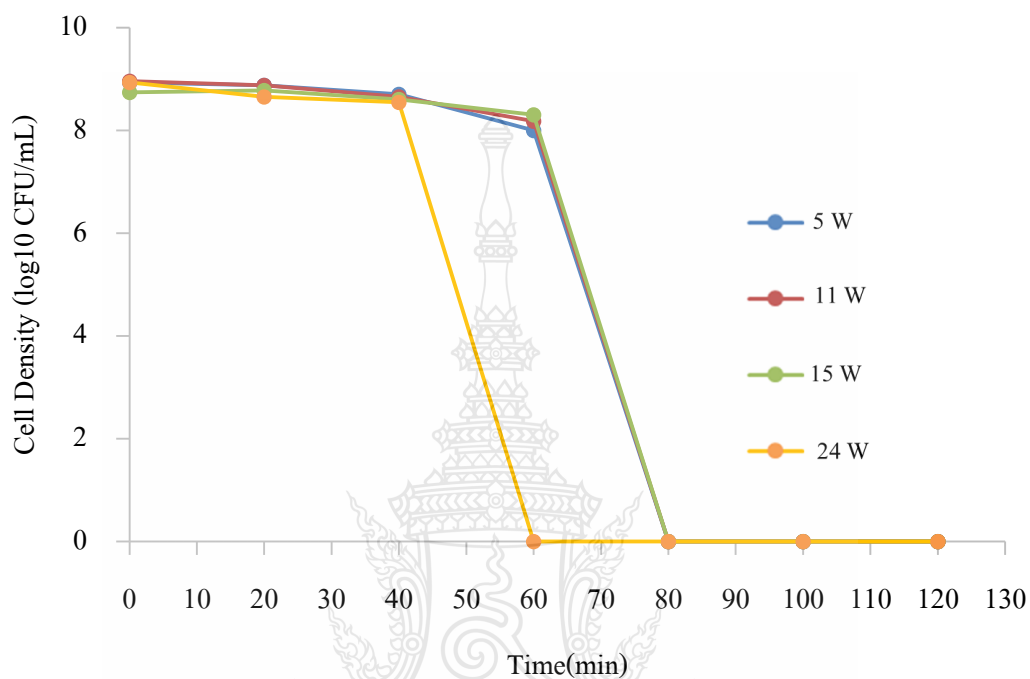


รูปที่ 4.20 แสดงผลการกำจัดเชื้ออีโคไลที่ศักย์ไฟฟ้า (a) 0.2V, (b) 0.4V, (c) 0.6V และ (d) 0.8V ระยะเวลา 140 นาที

จากรูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.4V มีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ดีที่สุด รองลงมาคือที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6V และสุดท้ายคือศักย์ไฟฟ้าที่ 0.2V และ 0.8V (มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน) จากทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงควรมีประสิทธิภาพการกำจัดดี แต่ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8V มีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื้ออีโคไลน้อยลง เนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8V มีการเกิดการแข่งขันระหว่างการกำจัดเชื้ออีโคไลและการออกซิเดชันน้ำกลายเป็นออกซิเจน[36] โดยปกติแล้วเชื้ออีโคไลเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติการถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าน้ำอยู่แล้ว ซึ่งที่ศักย์ต่ำๆ ในช่วง 0.2-0.4 V จะเกิดการออกซิไดซ์เฉพาะสารอินทรีย์คือเชื้ออีโคไลอย่างเดียว แต่เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.6 V เป็นต้นไปจะเริ่มมีการออกซิไดซ์น้ำเกิดขึ้น ทำให้ปริมาณช่องว่าง (h+) ที่เกิดขึ้นที่ชั้นวาลেন্ট จะต้องใช้ในการออกซิไดซ์ทั้งสารอินทรีย์เชื้ออีโคไล และน้ำ จึงมีผลทำให้การกำจัดเชื้ออีโคไล ลดลงที่ศักย์ไฟฟ้าสูงนั่นเอง

4.5.2 ผลการศึกษาผลของความเข้มแสง

ศึกษาความเข้มแสงที่ 5W, 11W, 15W และ 24W โดยใช้เครื่องให้ศักย์ไฟฟ้าโดยตรง (DC supply) ที่ 0.4V เพื่อหาความเข้มแสงที่เหมาะสมในการกำจัดเชื้ออีโคไล ดังรูปที่ 4.21

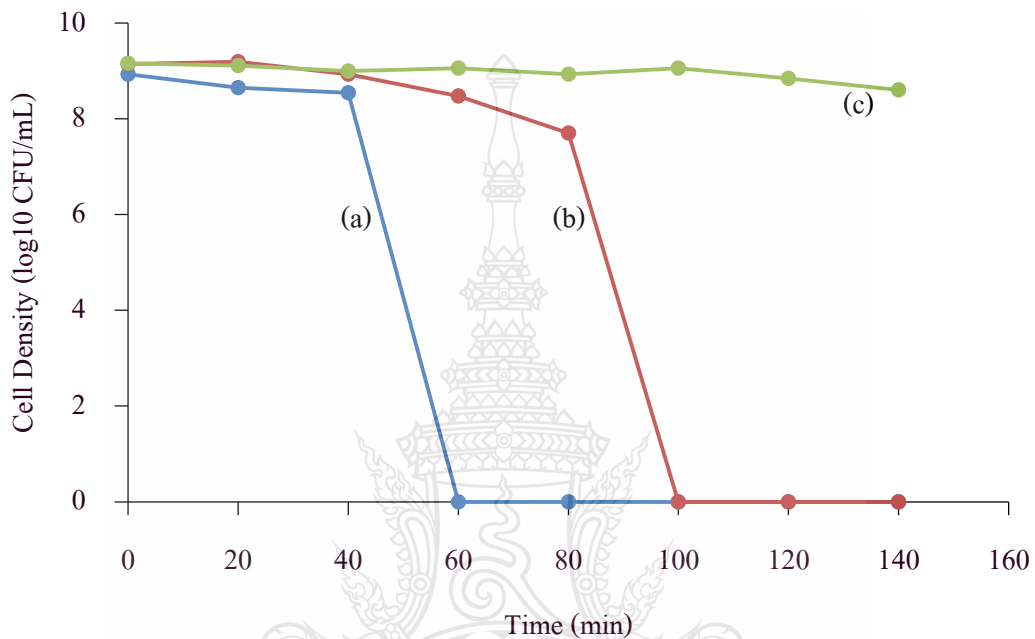


รูปที่ 4.21 ศึกษาค่าความเข้มแสงในการกำจัดเชื้ออีโคไลที่ 5W, 11W, 15W และ 24W

จากรูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มแสง 24W มีความสามารถในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ดีที่สุด รองลงมาคือที่ความเข้มแสง 5W, 11W และ 15W ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าความเข้มแสงที่มากขึ้นจะส่งผลให้เกิดการกำจัดอีโคไลได้ดีขึ้น เนื่องจากแสงจะช่วยกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและช่องว่าง ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากขึ้น

4.5.3 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล

จากการศึกษาขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ เป็นระยะเวลา 140 นาที และใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.22

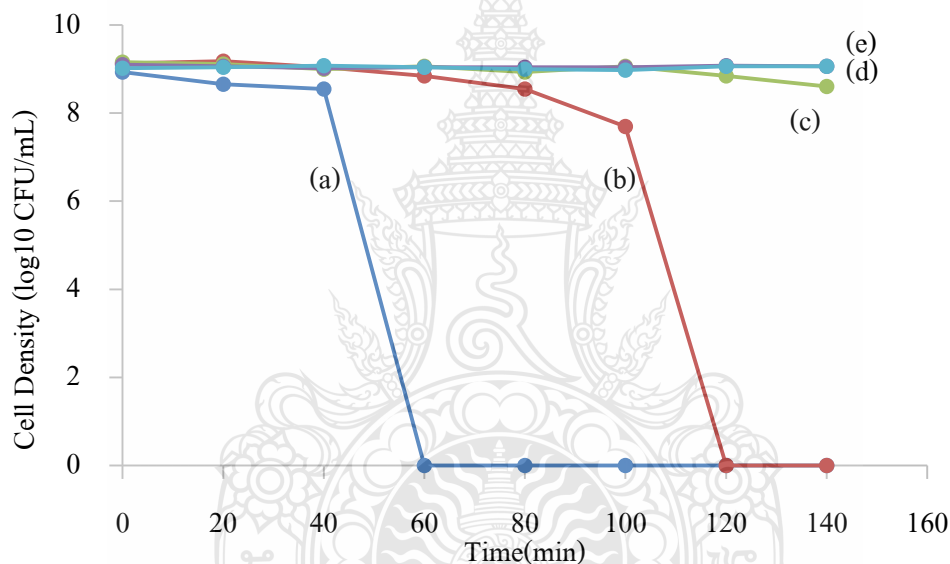


รูปที่ 4.22 แสดงขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ ระยะเวลา 140 นาที

จากรูปที่ 4.22 จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการกำจัดเชื้ออีโคไล สามารถกำจัดได้หมดที่เวลา 60 นาที รองลงมาคือขั้วไฟฟ้า FTO/CuO สามารถกำจัดได้หมดที่ 100 นาที และสุดท้ายคือขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O มีความสามารถในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้น้อยที่สุด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ที่เตรียมได้ ช่วยเพิ่มความสามารถในการกำจัดเชื้ออีโคไลของขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

4.5.4 ผลการศึกษากลไกการเร่งการกำจัดเชื้ออีโคไล

ศึกษากลไกการเร่งการกำจัดเชื้ออีโคไล โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ และใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยทำการศึกษากลไก กลไกแรกคือโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic ; PEC) ซึ่งเป็นกลไกที่ทำงานร่วมกันระหว่างศักย์ไฟฟ้าและแสง เป็นกลไกที่น่าสนใจในงานวิจัยนี้ ต่อมาคือกลไกโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic ; PC) เป็นกลไกที่ใช้แสงเพียงอย่างเดียวในการเร่งปฏิกิริยา เทคนิคต่อมาคือกลไกอิเล็กโทรคะตะไลติก (Electrocatalytic ; EC) กลไกนี้ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเร่งปฏิกิริยา สุดท้ายคือการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะมีแสง (Light) และไม่มีแสง (Dark) ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 ศึกษากลไกการเร่งการกำจัดอีโคไล (a) โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (b) อิเล็กโทรคะตะไลติก (c) โฟโตคะตะไลติก (d) สภาวะมีแสง (e) สภาวะไม่มีแสง

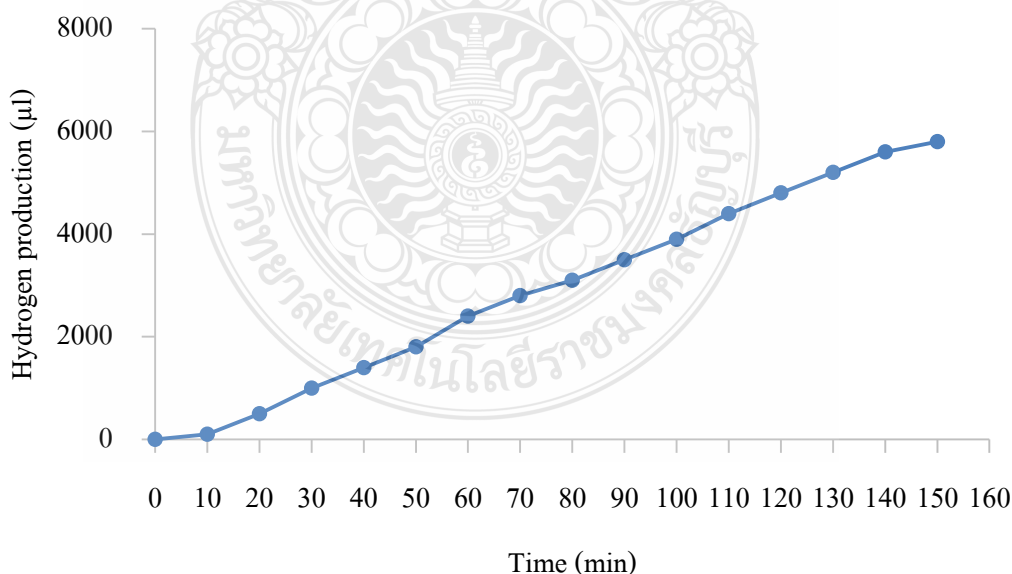
รูปที่ 4.23 พบว่ากลไกของเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกมีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ดีที่สุด สามารถกำจัดอีโคไลหมดภายใน 60 นาที ซึ่งมากกว่าเทคนิคอิเล็กโทรคะตะไลติกและเทคนิคโฟโตคะตะไลติก เนื่องจากเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเป็นเทคนิคที่เร่งปฏิกิริยาทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิเดชันอีโคไลได้เป็นอย่างดี ในขณะที่การกำจัดอีโคไลในสภาวะมีแสงและไม่มีแสงไม่สามารถกำจัดอีโคไลได้ จึงยืนยันได้ว่าอีโคไลที่อยู่ในระบบปกติที่มีแสงและไม่มีแสงโดยที่ไม่มีระบบการใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำร่วมด้วยกับการ

กระตุ้นด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าจะไม่เกิดการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ นั่นคือแสดงให้เห็นว่าเชื่อดังกล่าวมีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อมปกติโดยทั่วไปได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื่อดังกล่าว ซึ่งในงานวิจัยนี้ก็แสดงให้เห็นแล้วว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกที่ได้พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้เป็นอย่างดี

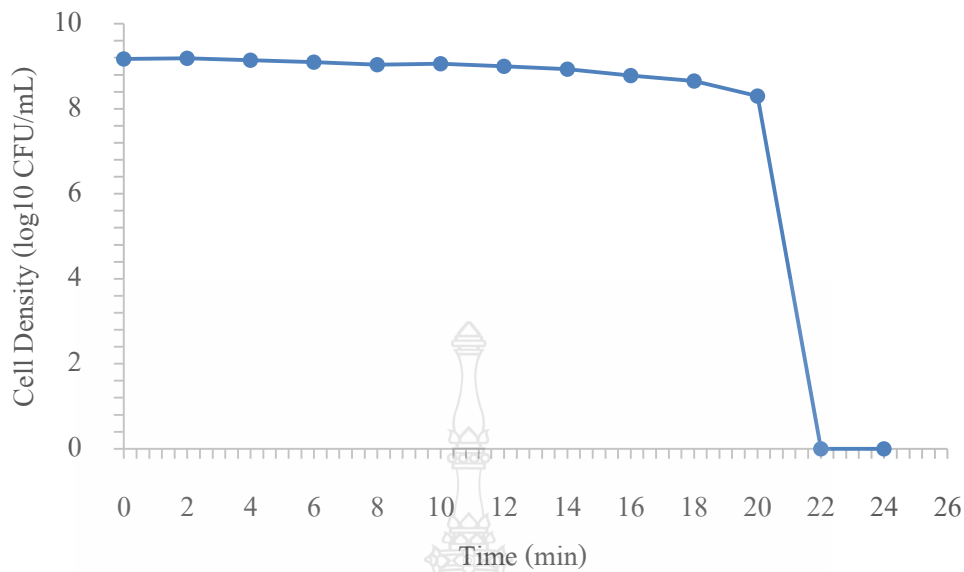
4.6 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลาเดียวกัน

4.6.1 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลาเดียวกัน

ศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลาเดียวกัน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ที่เตรียมได้ผลิตก๊าซไฮโดรเจน ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ กำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยเร่งด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็นและให้ศักย์ไฟฟ้าผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ จากนั้นทำการศึกษาประสิทธิภาพของระบบโดยการติดตามทั้งการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และการกำจัดเชื้ออีโคไล รวมถึงระยะเวลา ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.24 และรูปที่ 4.25 ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 ศึกษาผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄

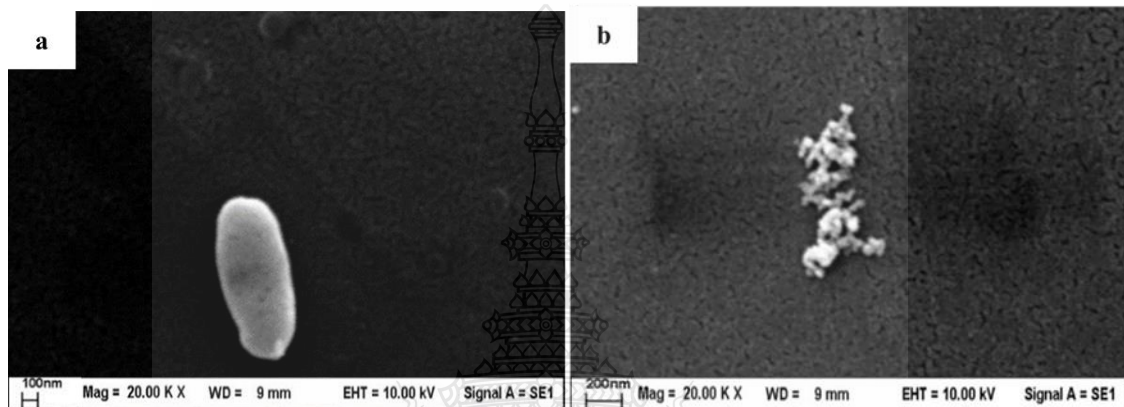


รูปที่ 4.25 ผลการศึกษาการกำจัดเชื้ออีโคไลโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄

จากรูปที่ 4.24 และ 4.25 แสดงผลการศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และการกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลาเดียวกันด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ พบว่าสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 5,800 ไมโครลิตรภายในระยะเวลา 150 นาที (38 ไมโครลิตรต่อนาที) แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และสามารถเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ทำให้ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ เกิดช่องว่างเป็นจำนวนมาก ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์เชื้ออีโคไลได้เป็นอย่างดี จากผลการทดลองพบว่าสามารถกำจัดเชื้ออีโคไลได้ 100 % ภายใน 22 นาที ซึ่งจากการทดลองดังกล่าวสามารถลดเวลาในการกำจัดได้เป็นอย่างดีเนื่องจากผลของการใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำร่วมกัน คือผลของการเกิดการรีดิวซ์น้ำที่ดีที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดจะช่วยเหนี่ยวนำการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังแคโทดได้มากขึ้นทำให้เกิดประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สารอินทรีย์เชื้ออีโคไลได้มากขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดซึ่งส่งผลทำให้เวลาที่ใช้ในการกำจัดเชื้ออีโคไลลดลงนั่นเอง

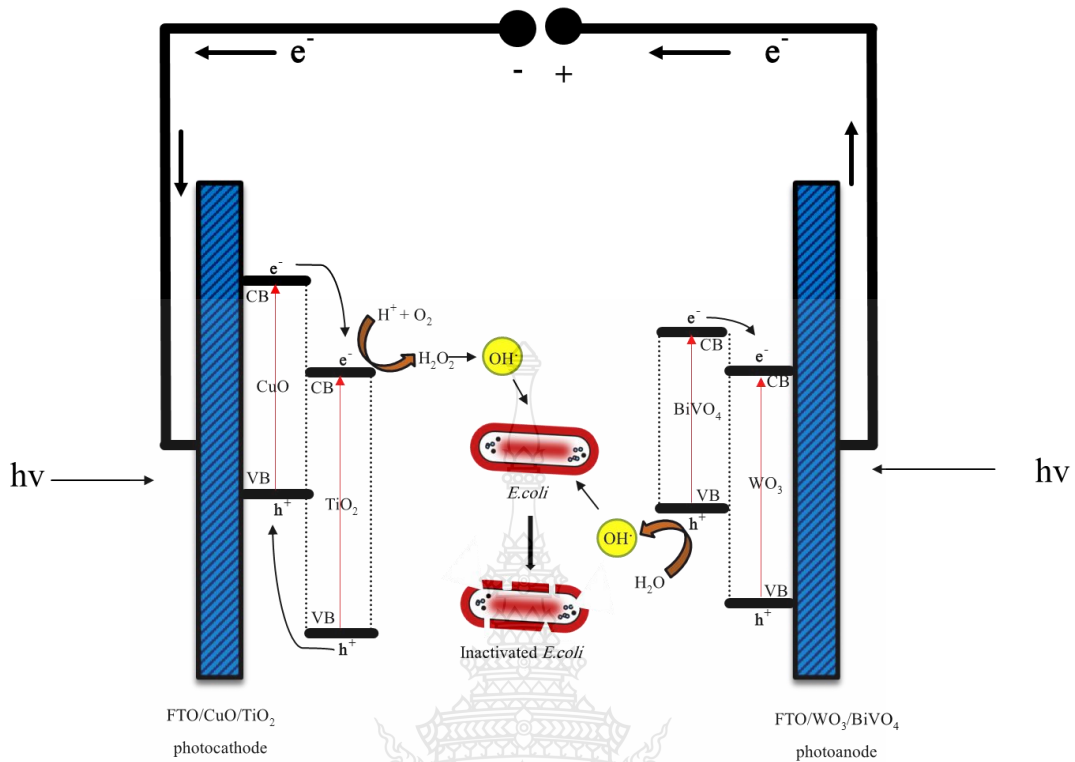
4.6.2 ผลการศึกษาลักษณะของเชื้ออีโคไลก่อนและหลังถูกกำจัด

จากผลการศึกษาลักษณะของเชื้ออีโคไลก่อนและหลังถูกกำจัดด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดยใช้จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) เพื่อยืนยันความสามารถของขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ และขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ สำหรับกำจัดเชื้ออีโคไลในระดับเซลล์ ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 ลักษณะของเชื้ออีโคไล (a) ก่อนกำจัดและ (b) หลังถูกกำจัด

รูปที่ 4.26 (a) แสดงรูปร่างเชื้ออีโคไลก่อนการกำจัด พบว่ามีลักษณะเป็นแท่งสั้น ปลายมน (Coccus) และสามารถพบเชื้ออีโคไลเกิดการเสียหายและไม่คงรูปร่างเดิมหลังถูกกำจัดด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก (รูปที่ 4.26 (b)) ซึ่งสันนิษฐานเบื้องต้นว่าน่าจะเป็นเชื้ออีโคไลที่ถูกกำจัด ซึ่งเป็นข้อมูลช่วยสนับสนุน ได้ว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ที่พัฒนาขึ้นสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจน และทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ เพื่อกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลาเดียวกันด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก โดย h^+ ที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออนและน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH) ในขณะเดียวกันขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนจนเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลที่มีความไวในการออกซิไดซ์สูง โดยภายในระบบจะเกิดการออกซิไดซ์อีโคไล โดยเริ่มออกซิไดซ์กับ Peptidoglycan ของ Outer membrane ซึ่งมีหน้าที่ป้องกันเซลล์แบคทีเรียจน Outer membrane ถูกทำลายลง จากนั้นจึงเข้าไปทำลายของค์ประกอบต่างๆภายใน Cytoplasmic membrane ส่งผลให้เชื้ออีโคไลตายหรือไม่เติบโตในที่สุด [42] ดังแสดงในรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตาไลติกสำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล

จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ และขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ มีพื้นที่ผิว 4 ตารางเซนติเมตร ในสารละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตร ของ 0.1 M Na₂SO₄ ที่มีเชื้ออีโคไลเริ่มต้น 9.0×10^8 CFU/ml สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 38 ไมโครลิตรต่อ นาทีและการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ 100 % ภายใน 22 นาที เมื่อคำนวณพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสารละลายจะได้ 0.04 ตารางเซนติเมตรต่อมิลลิลิตร จากสถานะที่ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคก่อนหน้านี้ตามตารางที่ 2.2 พบว่าเทคนิคดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในด้านการกำจัดเชื้ออีโคไลทั้งยังสามารถกำจัดที่ความเข้มข้นสูงกว่าและใช้เวลาน้อย ดังนั้นการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ กับขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ จึงมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้ออีโคไลเหมาะกับการประยุกต์ใช้ในงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

การวิจัยนี้เป็นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและกำจัดเชื้ออีโคไลด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก โดยพัฒนาขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด สำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนและศึกษาการประยุกต์ใช้ FTO/WO₃/BiVO₄ เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด สำหรับการกำจัดเชื้ออีโคไล ในระบบและเวลาเดียวกัน

ในขั้นแรกเตรียมขั้วไฟฟ้า CuO โดยนำสารกึ่งตัวนำ Cu₂O เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrodeposition และศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตั้งแต่ 300°C จนถึง 600°C โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าอุณหภูมิตั้งแต่ 400°C ถึง 600°C สามารถเปลี่ยนผลึกคิวบิกของ Cu₂O เป็นผลึกแบบมอนอกลิสิกของ CuO ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสมรรถนะของขั้วไฟฟ้า โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับผลของ XRD พบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 400°C มีการจัดเรียงรูปแบบสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนไป จากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำ พบว่าที่อุณหภูมิ 550°C ให้ค่ากระแสที่เกิดจากการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในสภาวะที่มีแสงสูง และให้สัญญาณรบกวนที่สภาวะไม่มีแสงต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อุณหภูมิที่ 550°C ในการเผาสารกึ่งตัวนำ Cu₂O ให้กลายเป็นสารกึ่งตัวนำ CuO เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงสารกึ่งตัวนำ CuO แล้ว จากนั้นทำการตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering เพิ่มเตรียมขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ และศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ พบว่า TiO₂ ที่ตรึงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าไม่ได้อยู่ในรูปที่เป็นโครงสร้างผลึกที่ชัดเจน หรืออาจเป็นอสัณฐานที่มีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ได้ จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ โดยใช้ (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) พบว่าสามารถยืนยันการมีอยู่ของ TiO₂ และ CuO บนขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ได้เป็นอย่างดี และศึกษาลักษณะพื้นผิวขั้วไฟฟ้าโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) พบว่าการตรึงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ มีผลให้ขั้วไฟฟ้ามีความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคของ TiO₂ ปกคลุมบนสารกึ่งตัวนำ CuO และมีขนาด

เล็กทำให้มีผิวสัมผัสกับสารที่มาทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น ดังนั้นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ จึงมีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาและได้ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ พบว่าไม่สามารถมองเห็น TiO₂ ได้ เนื่องจากชั้นของ TiO₂ มีขนาดบางมาก แต่เมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ด้านตัดขวาง พบว่ามีชั้นของ TiO₂ ตรีงอยู่ด้านบนอก และมีความหนาประมาณ 500 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดในระดับนาโนเมตร จากนั้นศึกษาความต้านทานการส่งผ่านประจุไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคอิเล็กโทรอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) พบว่าการตรีง TiO₂ บนขั้วไฟฟ้า FTO/CuO มีผลในการเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดปฏิกิริยาการรีดิวซ์น้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ AFM เนื่องจากพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ มีความเป็นรูพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสสารมากขึ้น เมื่อศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อแสงพบว่าการเผา Cu₂O ที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดเป็น CuO ซึ่งมีแถบช่องว่างพลังงานลดลงเหลือ 1.31 eV ดังนั้นขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ จึงมีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งเป็นแสงที่มีมากที่สุดในชีวิตประจำวันได้เป็นอย่างดี จากการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ พบว่าการตรีงสารกึ่งตัวนำ TiO₂ ลงไปบน FTO/CuO ทำให้ส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีมากขึ้น เนื่องจากแถบการนำของ TiO₂ มีค่าต่ำกว่าแถบการนำของ CuO ทำให้มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้เป็นอย่างดี มีผลสอดคล้องกับผลของการตอบสนองต่อแสง เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงที่ดี จะส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าใช้พลังงานต่ำในการกระตุ้นให้เกิดการแยกกันระหว่างอิเล็กตรอน (e⁻) และช่องว่าง (h⁺) ทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e⁻) และช่องว่าง (h⁺) จำนวนมากขึ้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าจะทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e⁻) จำนวนมากเกิดการเคลื่อนที่ และเกิดค่ากระแสสูงขึ้น จากการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยเปรียบเทียบกลไกของเทคนิคพบว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกมีประสิทธิภาพมากที่สุดเนื่องเป็นเทคนิคที่เร่งปฏิกิริยาทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการรีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยผลิตไฮโดรเจน 28 ไมโครลิตรต่ออนาที จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ซึ่งเป็นขั้วแคโทดทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้า FTO/WO₃/BiVO₄ ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อใช้ในการกำจัดเชื้ออีโคไลโดยศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าและผลของความเข้มแสงเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเชื้ออีโคไล พบว่าศักย์ไฟฟ้า 0.4V มีประสิทธิภาพในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ดีที่สุด จากทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงควรมีประสิทธิภาพการกำจัดดี แต่ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8V มีประสิทธิภาพใน

การกำจัดเชื้ออีโคไลน้อยลง เนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 V มีการเกิดการแข่งขันระหว่างการกำจัดเชื้ออีโคไลและการออกซิเดชันน้ำกลายเป็นก๊าซออกซิเจนและความเข้มแสง 24 W มีความสามารถในการกำจัดเชื้ออีโคไลได้ดีที่สุด จากการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแคโทดโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/Cu₂O, FTO/CuO และ FTO/CuO/TiO₂ พบว่าขั้วไฟฟ้าแคโทด FTO/CuO/TiO₂ ช่วยเพิ่มความสามารถกำจัดเชื้ออีโคไลของขั้วไฟฟ้าแอโนด FTO/WO₃/BiVO₄ ได้อย่างมีประสิทธิภาพและศึกษากลไกการเร่งการกำจัดอีโคไล พบว่ากลไกของเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกมีประสิทธิภาพในการกำจัดอีโคไลได้ดีที่สุด เมื่อศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดเชื้ออีโคไลในเวลาเดียวกัน พบว่าสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ถึง 38 ไมโครลิตรต่อนาทีและสามารถกำจัดเชื้ออีโคไลได้ 100% ภายในเวลา 22 นาที

ดังนั้นสามารถยืนยันประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า FTO/CuO/TiO₂ ที่พัฒนาขึ้น มีความสามารถในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด และยังสามารถช่วยเหนี่ยวนำการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนด ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชื้ออีโคไลได้เป็นอย่างดี เทคนิคดังกล่าวจึงมีประสิทธิภาพสูงทั้งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและการกำจัดอีโคไลเหมาะที่จะพัฒนาต่อไปเพื่อประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียและผลิตเชื้อเพลิงพลังงานทางเลือกในอนาคตต่อไป สำหรับงานวิจัยนี้เหมาะกับการประยุกต์ใช้ระบบที่มีการปนเปื้อนของเชื้ออีโคไลสูง และเป็นระบบที่มีขนาดไม่ใหญ่มาก เช่น ตำแหน่งปล่อยน้ำทิ้งจากบ่อเกรอะ ระบบดังกล่าวควรมีการบำบัดเบื้องต้นมาก่อนเพื่อกรองของเสียที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ ออก ซึ่งอาจมีผลต่อแสงที่จะกระทบขั้วไฟฟ้าได้ แต่อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาต่อยอดกับการประยุกต์ใช้ในระดับขยายสเกลต่อไปเพื่อให้ได้ระบบที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้แต่ละระบบต่อไป

บรรณานุกรม

- [1] K.P. Kühn, Ir.F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V.W. Benz, H.-G. Sonntag and L. Erdinger, "Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light," *Chemosphere*, vol. 53, pp. 71–77, Oct 2003.
- [2] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect," *J. Photochem and Photobiol*, vol. 106, pp. 51–56, June 1997.
- [3] G. Fu, P.S. Vary and C.-T. Lin, "Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 8889–8898, March 2005.
- [4] K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film," *J. Photochem and Photobiol. A: Chem.* vol. 156, pp. 227–233, March 2003.
- [5] C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi and M. Gartner, "TiO₂(Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties," *Thin Solid Films*, vol. 433, pp. 186–190, June 2003.
- [6] P. Amézaga-Madrid, G.V. Nevárez-Moorillón, E. Orrantia-Borunda and M. Miki-Yoshida, "Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO₂ based thin films," *FEMS Microbiol. Lett*, vol. 211, pp. 183–188, June 2002.
- [7] M. Moskovits and A. Kolmakov, "Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Nanostructures," *Annual Review of Materials Research*, vol. 34, pp. 151-180, Aug 2004.
- [8] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala and R. P. Gupta, "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors-A Comprehensive Review," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, pp. 111-188, Aug 2004.
- [9] B. D. Yuhas and P. Yang, "Nanowire-Based All-Oxide Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 3756-3761, Feb 2009.

บรรณานุกรม(ต่อ)

- [10] H. You, Y. Dai, Z. Zhang and D. Ma, "Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 026105, Jan 2007.
- [11] J. Robertson, "High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors," *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, pp. 327-396, Dec 2006.
- [12] X. Zhao, P. Wang, Z. Yan and N. Ren, "Ag nanoparticles decorated CuO nanowire arrays for efficient plasmon enhanced photoelectrochemical water splitting," *Chem. Phys*, vol. 609, pp. 59–64, Aug 2014.
- [13] M. Xie, X. Fu, L. Jing, P. Luan, Y. Feng and H. Fu, "Long-lived, visible-light-excited charge carriers of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and their unexpected photoactivity for water splitting," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, pp. 1300995-1301000, Apr 2014.
- [14] P. Luan, M. Xie, D. Liu, X. Fu and L. Jing, "Effective charge separation in the rutile TiO₂ nanorod-coupled alpha-Fe₂O₃ with exceptionally high visible activities," *Biomedical engineering*, vol. 4, pp. 6180-6187, Jun 2014.
- [15] J. Hu, D.L. King and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *J.D. Holladay*, vol.139, pp. 224-260, Jan 2009.
- [16] P. Venkata Laxma Reddy, K. Beluri, P. Anil Kumar Reddy and K. Hyun Kim, "TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review," *Environmental Research*, vol. 154, pp. 296–303, Apr 2017.
- [17] K. Majeda, W. Lijun, Ala'a H. Al-Muhtasebc and A. Al-Ghouti, "Photocatalytic disinfection of Escherichia coli using TiO₂ P25 and Cu-doped TiO₂," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 369-376, Aug 2015.

บรรณานุกรม(ต่อ)

- [18] X. Liangbin, T. Wai Ng, Y. Ying, X. Dehua, Y. Ho Yin, L. Guiying, A. Taicheng, Z. Huijun and W. Keung, "N-type Cu_2O Film for photocatalytic and photoelectrocatalytic processes: Its stability and inactivation of *E. coli*," *Electrochimica Acta*, vol. 153, pp. 583-593, Jan 2015.
- [19] C.R. Katherin, T.O. Gonzalo, Ricardo and A. Torres-Palma, "Experimental design to measure *Escherichia coli* removal in water through electrocoagulation," *Electrochem. Science*, vol. 9, pp. 610-617, Jan 2014.
- [20] K. Qing, Z. Lu Qing, H. Liu Shao, X Li. Yang, F. Wen Ling, L. Luo Sheng and Y. Cai Qing, "A ternary hybrid CdS/Pt-TiO_2 nanotube structure for photoelectrocatalytic bactericidal effects on *Escherichia Coli*, *Biomaterials*, vol. 31, pp. 3317-3326, Apr 2010.
- [21] N. Xin, L. Guiying, W. Po-Keung, Z. Huijun and A. Taicheng, "Synthesis and characterization of N-doped carbonaceous/ TiO_2 composite photoanodes for visible-light photoelectrocatalytic inactivation of *Escherichia coli* K-12," *Catalysis*, vol. 230, pp. 67-73, Jul 2014.
- [22] A. Taicheng, S. Hongwei, L. Guiying, Z. Huijun and W. Po Keung, "Differences in photoelectrocatalytic inactivation processes between *E. coli* and its isogenic single gene knockoff mutants: Destruction of membrane framework or associated proteins?," *Applied Catalysis*, vol. 188, pp. 360-366, Jul 2016.
- [23] Z.jianmei, N Vamanh, Y. Zeming and C. Qingyun, Photoelectrocatalytic inactivation of *E.coli* by ZnSe/CdS Co-sensitized TiO_2 nanoyube array, *Analytical Science*, vol. 32, pp. 607-610, Oct 2016.
- [24] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications," *American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 3157-3171, Dec 1997.

บรรณานุกรม(ต่อ)

- [25] T. Watanabe, H. Hayashi and H. Imai, "An Inexpensive Furnace for Calcination: Simple TiO₂ Synthesis," *Sol. Energy Mater, Chemical Education*, vol. 90, pp. 640–648, Aug 2006.
- [26] T. Sidali, A. Duchatelet, E. Chassaing and D. Lincot, "Investigation of gallium redistribution processes during Cu(In,Ga)Se₂ absorber formation from electrodeposited/annealed oxide precursor films," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 69–73, May 2015.
- [27] T.A. Gessert, S.-H. Wei, J. Ma, D.S. Albin, R.G. Dhere, J.N. Duenow, D. Kuciauskas, A. Kanevce, T.M. Barnes, J.M. Burst, W.L. Rance, M.O. Reese and H.R. Moutinho, "Research strategies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, pp. 149–155, Dec 2013.
- [28] Lin-ya Yeh and Kong-Wei Cheng, Preparation of chemical bath synthesized ternary Ag–Sn–S thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell, *Power Source*, vol. 275, pp. 750–759, Nov 2015.
- [29] R. Boughalmi, A. Boukhachem, I. Gaied, K. Boubaker, M. Bouhafs and M. Amlouk, "Effect of tin content on the electrical and optical properties of sprayed silver sulfide semiconductor thin films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, pp. 1584–1591, Dec 2013.
- [30] Y.-H. Chen, Y.-T. Liu, C.-F. Huang, J.-C. Liu and C.-C. Lin, "Improved photovoltaic properties of amorphous silicon thin film solar cells with an un-doped silicon oxide layer," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 184–188, Mar 2015.
- [31] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [32] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Applied Physics*, vol. 44, pp. 8269–8285, Dec 2005.

บรรณานุกรม(ต่อ)

- [33] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang and Y. Li, "Hydrogen-treated TiO₂nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting," *Nano Lett*, vol. 7, pp. 3026–3033, Jun 2011.
- [34] J.-H. Yun, M.M.D. Kumar, Y.C. Park and J. Kim, "Transparent conductors with an ultrathin nickel layer for high-performance photoelectric device applications," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 334-339, Mar 2015.
- [35] O.K. Dalrymple, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 27–38.
- [36] S. Josset, N. Keller, M.C. Lett, M.J. Ledoux, V. Keller, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 744–755.
- [37] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun and L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation," *Hazardous Materials*, vol. 173, pp. 194-203, Jan 2010.
- [38] P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A.Y. Nosaka and Y. Nosaka, "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation," *Electrochim Acta*, vol. 54, pp. 1147-1152, Jan 2009.
- [39] K.P. Kühn, Ir.F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V.W. Benz, H.-G. Sonntag and L. Erdinger, "Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light," *Chemosphere*, vol. 53, pp. 71–77, Oct 2003.
- [40] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect," *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 106, pp. 51–56, June 1997.

บรรณานุกรม(ต่อ)

- [41] G. Fu, P.S. Vary and C.-T. Lin, "Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings," *Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 8889–8898, Mar 2005.
- [42] K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film," *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 156, pp. 227–233, Mar 2003.
- [43] C.C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi and M. Gartner, "TiO₂(Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties," *Thin Solid Films*, vol. 433, pp. 186–190, Jun 2003.
- [44] P. Amézaga-Madrid, G.V. Nevárez-Moorillón, E. Orrantia-Borunda and M. Miki-Yoshida, "Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO₂ based thin films," *FEMS Microbiology Letters*, vol. 211, pp. 183–188, Jun 2002.
- [45] M.V.B. Zanoni, J.J. Sene and M.A. Anderson, "Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes," *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 157, pp. 55–63, Apr 2003.

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อ



ภาคผนวก ก

การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อ

อาหารเลี้ยงเชื้อ (culture medium) คือ ส่วนประกอบของสารอาหารที่เอื้ออำนวยให้จุลินทรีย์เจริญและแบ่งเซลล์เพิ่มจำนวนซึ่งอาหารเลี้ยงเชื้อโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติดังนี้

1. มีธาตุอาหารและความเข้มข้นที่เหมาะสมกับการเจริญของจุลินทรีย์
2. มีความเป็นกรดและด่าง (pH) เหมาะสมกับการเจริญ
3. ปราศจากสารพิษที่มีผลต่อการเจริญ
4. ปราศจากสิ่งมีชีวิตชนิดใด ๆ ในอาหารเลี้ยงเชื่อนั้น

จุลินทรีย์แต่ละชนิดมีความต้องการธาตุอาหารตลอดจนพีเอชที่แตกต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้อาหารเลี้ยงเชื้อ จึงต่างกันไปตามความต้องการของจุลินทรีย์

1. การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อสำหรับการทดลอง

1.1 Nutrient Broth (NB)

1.) เตรียม Nutrient Broth โดย Nutrient Broth มีสูตรของอาหารดังนี้

beef extract 3 กรัม

Peptone 5 กรัม

น้ำกลั่น 1000 มิลลิกรัม

2.) คนให้ละลาย โดยควบคุม pH ให้ได้ 7.0 ± 0.2

3.) ตวงใส่หลอดทดลอง ตามต้องการใช้งาน

4.) นำไปฆ่าเชื้อที่หม้อนึ่งความดันไอน้ำ โดยใช้อุณหภูมิ 121°C เป็นเวลา 15 นาที

5.) นำมาเก็บในที่ปลอดเชื้อ

(*สามารถเตรียมอาหารในปริมาณต่ำ ๆ ได้ โดยใช้สัดส่วนตามที่กำหนด)

1.2 การเตรียม Nutrient Agar (NA)

- 1.) เตรียม Nutrient Agar โดย Nutrient Agar มีสูตรของอาหารดังนี้
beef extract 3 กรัม
Peptone 5 กรัม
Agar 15 กรัม
น้ำกลั่น 1000 มิลลิกรัม
 - 2.) คนให้ละลายด้วยการให้ความร้อนจากไมโครเวฟ
 - 3.) ควบคุม pH ให้ได้ 7.0 ± 0.2
 - 4.) นำไปฆ่าเชื้อที่หม้อนึ่งความดันไอน้ำ โดยใช้อุณหภูมิ 121°C เป็นเวลา 15 นาที
 - 5.) รอจนกระทั่งอาหารเย็นลงประมาณ 50°C (ร้อนในระดับที่มือจับได้ ระวังอย่าให้เย็นเกินไป วันจะแข็งตัวเป็นหย่อมๆ)
 - 6.) เทอาหารลงในเพลทและรอให้อาหารแข็งตัว
 - 7.) นำมาเก็บในที่ปลอดเชื้อ(แต่ต้องไม่เก็บนานเกินไป เนื่องจากอาหารที่เก็บนานเกินไปจะแห้ง ทำให้จุลินทรีย์ไม่สามารถเจริญได้)
- (*สามารถเตรียมอาหารในปริมาณต่ำ ๆ ได้ โดยใช้สัดส่วนตามที่กำหนด)

1.3 การเตรียม Eosin-methylene blue agar(EMB Agar)

- 1.) ชั่ง EMB ปริมาณ 37.5 กรัม
 - 2.) เติมน้ำกลั่น ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร
 - 3.) คนให้เข้ากัน โดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ
 - 4.) ควบคุม pH ให้ได้ 7.0 ± 0.2
 - 5.) นำไปฆ่าเชื้อที่หม้อนึ่งความดันไอน้ำ โดยใช้อุณหภูมิ 121°C เป็นเวลา 15 นาที
 - 6.) รอจนกระทั่งอาหารเย็นลงประมาณ 50°C (ร้อนในระดับที่มือจับได้ ระวังอย่าให้เย็นเกินไป วันจะแข็งตัวเป็นหย่อมๆ)
 - 7.) เทอาหารลงในเพลทและรอให้อาหารแข็งตัว
- (*สามารถเตรียมอาหารในปริมาณต่ำ ๆ ได้ โดยใช้สัดส่วนตามที่กำหนด)

ภาคผนวก ข
การตรวจนับจำนวนจุลินทรีย์และการรายงานผล



ภาคผนวก ข

การตรวจนับจำนวนโคโลนีและรายงานผล

1. การตรวจนับจำนวนโคโลนีและรายงานผล

ตรวจนับจำนวนโคโลนีบนจานอาหารเพาะเชื้อที่มีจำนวนโคโลนีอยู่ระหว่าง 30-300 โคโลนี ผลการตรวจนับเป็นหน่วยโคโลนีต่อกรัมของตัวอย่าง (cfu /g) หรือ โคโลนีต่อผลึโคไล (APHA, 2001)

1.1 ถ้าจำนวนโคโลนีที่ขึ้นมีจำนวนอยู่ระหว่าง 30-300 โคโลนี

ถ้าจำนวนโคโลนีที่ขึ้นมีจำนวนโคโลนีอยู่ระหว่าง 30-300 โคโลนี ให้นำจำนวนโคโลนีและคำนวณให้อยู่ในรูปโคโลนีต่อกรัมของตัวอย่าง (cfu /g) ดังสมการ

$$CFU/g = \frac{\sum c(\text{dilution factor})}{d}$$

เมื่อ $\sum c$ = ผลรวมของโคโลนีที่นับได้ทั้งหมดจากจานเพาะเชื้อที่นับได้ในช่วง 30-300 โคโลนี
dilution factor = ระดับการเจือจางของตัวอย่าง

d = ปริมาตรของสารละลาย

มีวิธีคำนวณดังตัวอย่างต่อไปนี้ เช่น นับจำนวนโคโลนีในจานเพาะเชื้อได้ 20 โคโลนี ที่ระดับความเข้มข้น 10^{-1} ปริมาตรสารละลายที่ใช้ในการเพาะเชื้อ 0.1 มิลลิลิตร มีจำนวนโคโลนีเฉลี่ย 20 โคโลนี ปริมาตรสารละลายที่ใช้ในการเพาะเชื้อ 1 มิลลิลิตร มีจำนวนโคโลนีเฉลี่ย $20/0.1 = 200$ โคโลนี คือที่ระดับความเข้มข้น 10^{-1} มีจำนวนโคโลนี จำนวน 200 โคโลนี/1 มิลลิลิตร ถ้าที่ระดับความเข้มข้น 1 จะมีจำนวนโคโลนี $(200 \times 1)/10^{-1}$ โคโลนี หรือ 200×10 โคโลนี หรือ 2000 โคโลนี/1 มิลลิลิตร

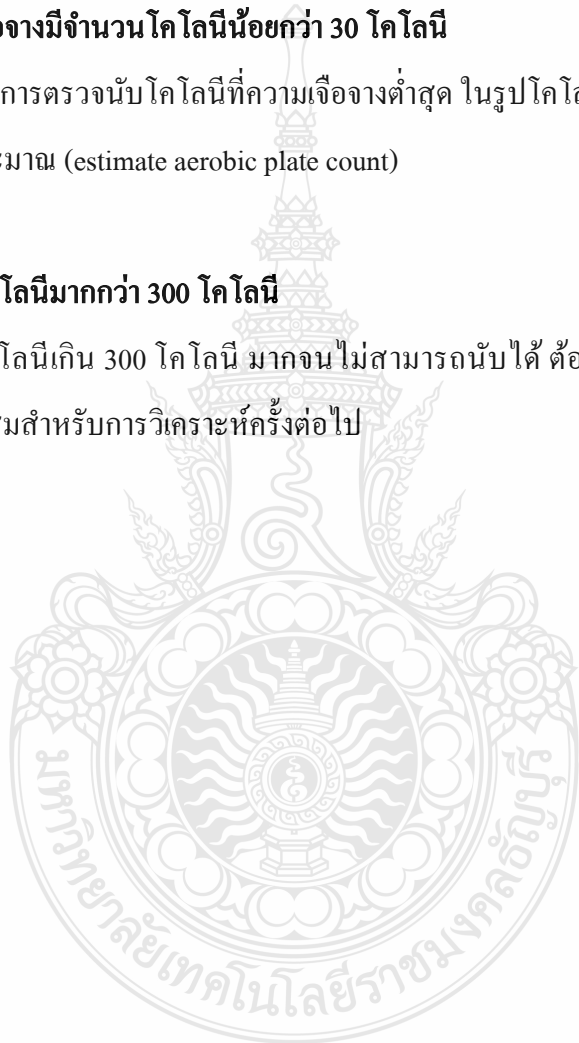
ดังนั้น ปริมาตรสารละลายที่ใช้ในการเพาะเชื้อ 1 มิลลิลิตร ที่ระดับความเข้มข้น 1 จะมีจำนวนโคโลนีทั้งหมด 2000 โคโลนี ถ้าปริมาตรสารละลายที่ใช้ในการเพาะเชื้อทั้งหมด 50 มิลลิลิตร ที่ระดับความเข้มข้น 1 จะมีจำนวนโคโลนีทั้งหมด $2000 \times 50 = 100,000$ โคโลนี แล้วจึงเขียนในรูปลอการิทึมฐานสิบ (\log_{10})

1.2 ถ้าทุกความเจือจางมีจำนวนโคโลนีน้อยกว่า 30 โคโลนี

ให้รายงานผลการตรวจนับโคโลนีที่ความเจือจางต่ำสุด ในรูปโคโลนีต่อกรัมของตัวอย่างตามข้อ 1.1 เป็นค่าโดยประมาณ (estimate aerobic plate count)

1.3 ถ้ามีจำนวนโคโลนีมากกว่า 300 โคโลนี


ถ้าจำนวนโคโลนีเกิน 300 โคโลนี มากจนไม่สามารถนับได้ ต้องเตรียมตัวอย่างให้มีระดับความเจือจางที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ครั้งต่อไป







ภาคผนวก ก

ผลงานเผยแพร่ทางวิชาการ



Development of copper oxide film electrode for high photoelectrocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation

Wannasiri Srevarit, Chatchai Ponchio*
 Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi,
 Klong 6, Thanyaburi, Pathum Thani, 12110 Thailand
 *E-mail: Chatchai@mutt.ac.th

Abstract

Copper oxide film on fluorine doped tin oxide substrate (FTO/CuO) was prepared using electrodeposition method and annealed for 30 min. The photoelectrochemical water splitting were achieved on the FTO/CuO electrodes with purposes of high hydrogen evolution under visible light irradiation. The FTO/CuO film photo-electrode performance was explored by varying the annealing temperature effect (400, 450, 500, 550 and 600 °C). The photoactivity was studied by means of UV-Vis spectroscopy. Morphology and crystalline structure were confirmed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The photoelectrochemical (PEC) properties for hydrogen evolution were studied by performing current-potential measurements under visible irradiation. The hydrogen evolution efficiency of the proposed CuO film electrode was compared with the previous Cu₂O and CuO/TiO₂ electrode.

Experiment

FTO/Cu₂O and FTO/CuO electrodes fabrication

Applied potential of -0.4 V for 420 s in mix solution of 0.1 M CuSO₄ and 0.1 M tartaric acid adjusted to pH 9 and the temperature was set at 80°C for FTO/Cu₂O electrode fabrication after that annealed in air for 30 min with various temperatures at 400-600°C for FTO/CuO electrode fabrication.

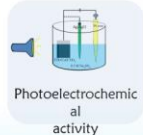
FTO/CuO/TiO₂ electrodes fabrication.

TiO₂ solution precursor was deposited on FTO/Cu₂O electrode by spin coating technique. The film electrode was dried at 120 °C for 20 min and then calcined at 500 °C for 30 min.


Characteristic of fabricated electrode study

The fabricated electrodes were characterized photoresponse by UV-Vis spectroscopy, morphology by SEM and confirmed crystalline structure by XRD technique.

Photoelectrochemical (PEC) activity and hydrogen production study



Photoelectrochemical activity



Hydrogen production

Results and discussion

Study the response of visible light irradiation

Figure 1 shows the optical spectra of fabricated electrodes inset with band gap energy value. The FTO/Cu₂O presents onset wavelength at around 510 nm (2.4 eV) which rationally agrees with reports [1]. The spectra of the FTO/CuO and FTO/CuO/TiO₂ are almost identical, and consistently show the onset wavelength at 848 nm (1.46eV) and 865 nm (1.43eV) respectively, with a red shift to the visible light responses.

Study the PEC activity of photocurrent

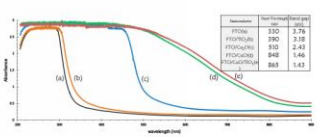
Figure 2 Shows the reduction photocurrent due to hydrogen evolution reaction of FTO/Cu₂O, FTO/CuO and FTO/CuO/TiO₂ for -0.19, -0.96 and -0.89 mA, respectively. The results reveal highest reduction photocurrent of FTO/CuO by reason of narrow band gap energy with high photo response. Addition, figure 4 shows higher hydrogen evolution of FTO/CuO that correlation with the PEC properties. Moreover, SEM and XRD can used to confirm the morphology and crystalline structure of all electrode.

Study the effect of annealing temperature for FTO/CuO

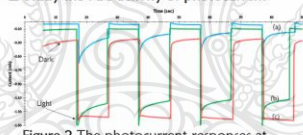
Figure 3 shows the photocurrent of FTO/CuO under various annealing temperature at 400, 450, 500, 550 and 600 °C. The photocurrent was related with annealing temperature increases. However, the increase of annealing temperature also dark-current become so high which not according to the photoelectrochemical principle. Therefore the annealing temperature at 550 °C would be appropriate under high photo current and low background reason.

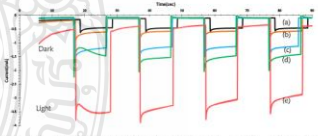
Study the hydrogen production efficiency

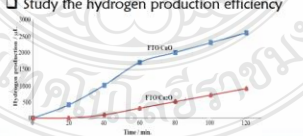
Figure 4 comparison hydrogen production between FTO/CuO and FTO/Cu₂O electrode



Electrode	Band Gap Energy (eV)
FTO/CuO	2.36
FTO/TiO ₂	3.18
FTO/Cu ₂ O	2.43
FTO/CuO	1.46
FTO/CuO/TiO ₂	1.43









Enhanced Photoelectrocatalytic Activity of CuO Electrode by Coupling with TiO₂ for Water Reduction under Visible Light



Wannasiri Srevarit¹, Sanchai Kuboon², Annop Klanchuen², Chatchai Ponchio^{1*}
¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, 12110 Thailand
²National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Phatumthani 12120, Thailand
*e-mail: Chatchai@rmutt.ac.th

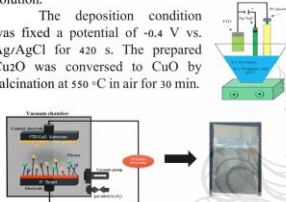
Abstract

CuO photocathode electrode was coupled with TiO₂ for enhancing the photoelectrocatalytic activity of water reduction under visible light irradiation. The CuO thin film was deposited on the first layer of fluorine doped tin oxide by electrodeposition and following with annealed process. TiO₂ thin film was fabricated by radio frequency sputtering at the second layer on CuO electrode. The coupled CuO/TiO₂ electrode surface was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-vis spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The photo current from water reduction was studied to confirm the function of TiO₂ deposited on a CuO electrode. The cooperated TiO₂ at the outer side with CuO could be enhanced the photo current more than that pure CuO for two times. There is a successful development of photocathode with high efficiency of water reduction under visible light irradiation.

Experiment

Cu₂O thin film was deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) by an electrodeposition method. A mixing solution of 0.1 M CuSO₄ and 0.1 M tartaric acid and adjusted pH at 9 and the temperature of 80 °C was used for electrolyte solution.

The deposition condition was fixed a potential of -0.4 V vs. Ag/AgCl for 420 s. The prepared Cu₂O was converted to CuO by calcination at 550 °C in air for 30 min.



TiO₂ was deposited on CuO electrode by RF Sputtering in power condition of 200 W for 2h by Ti (99.999%) as a target for produce the FTO/CuO/TiO₂ photocathode. The fabricated electrode was characterized by SEM, XRD, XPS and UV/Vis spectroscopy. The photoelectrocatalytic activities was studied with the water reduction under visible light irradiation.

Conclusions

The TiO₂ deposited on FTO/CuO was successfully synthesized by RF sputtering. The XRD result could be confirmed Cu₂O become to CuO. XPS studied show Ti and Cu composites in the electrode surface. SEM image able confirmed the TiO₂ covered on CuO surface. The photocatalytic activities for water reduction was increased for two times when deposited TiO₂ at the outer side of FTO/CuO electrode.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge the Rajamangala University of Technology Thanyaburi of Thailand, National Nanotechnology Center (NANOTEC) and Nagaoka University of Technology, Japan for laboratory support in this research. Especially, we would like to thank the "Research and Researchers for Industries (RRI) 2014" for partial financial supporting.

Results and discussion

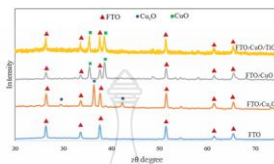


Fig. 1 XRD patterns of (a) FTO, (b) FTO/Cu₂O (c) FTO/CuO and (d) FTO/CuO/TiO₂.

Figure 1 shows a typical XRD pattern of FTO, FTO/Cu₂O, FTO/CuO and FTO/CuO/TiO₂ electrodes. This result shows that the Cu₂O was successfully converted to CuO after calcination process. However, a TiO₂ on FTO/CuO/TiO₂ electrode is not presented.

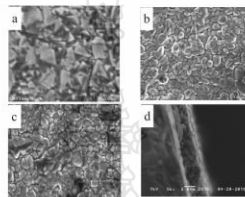


Fig. 2 The SEM image of (a) FTO/Cu₂O, (b) FTO/CuO, (c) FTO/CuO/TiO₂ and (d) FTO/CuO/TiO₂ side view.

The SEM image shows a morphology at the top view of pyramidal Cu₂O changed to sphere CuO in figure 2a and 2b, respectively. The morphology of FTO/CuO/TiO₂ (Fig. 2c) was a small changed to smoother than FTO/CuO. However, the layer thickness increasing by TiO₂ was presented in the side view observation (Fig. 2d)

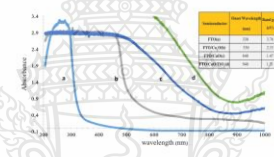
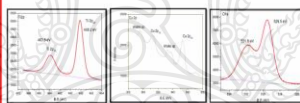


Fig. 3 Optical spectra of (a) FTO, (b) FTO/Cu₂O, (c) FTO/CuO and (d) FTO/CuO/TiO₂.

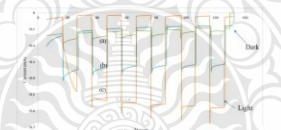
Figure 3 shows an onset shift of a FTO/TiO₂/CuO toward visible light region at 940 nm and calculated band gap energy of 1.31 eV. There exhibits more visible light responding than that of the FTO/Cu₂O and FTO/CuO.

Fig. 4 XPS spectra of FTO/CuO/TiO₂



XPS was used to study the chemical states and composition of the element at the electrode surface. Figure 4 shows that the chemical composition of Ti⁴⁺, Cu²⁺ in the FTO/CuO/TiO₂ electrode surface. Moreover, an O-1s peak at 531.8 eV was ably confirmed oxygen in the crystalline structure of CuO and TiO₂ semiconductors.

Fig. 5 photocurrent from hydrogen reduction of (a) FTO/Cu2O, (b) FTO/CuO and (c) FTO/CuO/TiO2



The highest photo current of FTO/CuO/TiO₂ from water reduction are shown in Figure 5. There is indicate that the cooperated TiO₂ at the outer side with CuO could be enhanced the photo current more than that pure CuO for two times.



Development of Semiconductor Electrode for Hydrogen Gas Production and Removal of Bacterial Pollutants

Wannasiri Srevarit¹, Pongsathon Prapugrangkul², Somporn Moonmangmee² and Chatchai Ponchio^{1*}
¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, 12110 Thailand
²Department of Biotechnology, Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR)
 *e-mail: chatchai@rmutt.ac.th

Abstract

This research aims to develop semiconductor electrodes for high efficiency of hydrogen production at cathode electrode and bacteria degradation efficiency at anode electrode. CuO/TiO₂ photocathode electrode was fabricated on fluorine doped tin oxide (FTO) by electrodeposition and sputtering technique. FTO/BiVO₄/WO₃ photoanode electrode was prepared by spin coating technique. Escherichia coli bacteria (*E. coli*) was used as a bacteria pollutant sample. The photoelectrocatalytic (PEC) cell was designed for simultaneous hydrogen production and *E. coli* removal in water. The optimum condition shows hydrogen production rate of 28.00 μl/min and simultaneous 100% *E. coli* removal within 140 minutes. The research indicates that these developed electrodes present high-efficiency hydrogen production and removal of *E. coli* by photoelectrocatalytic technique. There is the alternative way for hydrogen production and bacteria degradation which a low cost and compatible method.

Experiment

The experimental set-up of PEC cell for hydrogen production at photo cathode electrode and removal of *E. coli* at photoanode electrode shows in figure 1. FTO/CuO electrode was prepared by electrodeposition and annealing. TiO₂ was deposited on FTO/CuO by sputtering in order to fabricate FTO/CuO/TiO₂ and used as photocathode electrode. FTO/WO₃/BiVO₄ was prepared by spin coating technique and used as photoanode electrode. The electrolyte solution of 0.1M NaCl containing with *E. coli* was used to study for H₂ production and *E. coli* removal system. Solar cell was introduced for applied potential unit under visible light irradiation.

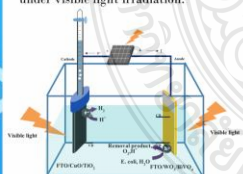


Fig. 1 PEC cell set up for hydrogen production and *E. coli* removal study.

Results and discussion

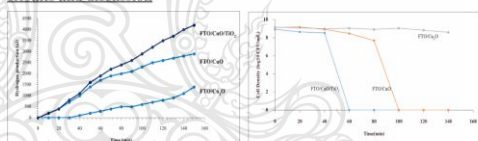


Fig. 2 H₂ gas production (left) and *E. coli* removal (right) comparison of FTO/CuO, FTO/CuO, FTO/CuO/TiO₂ electrodes.

The FTO/CuO/TiO₂ photocathode electrode shows highest efficiency for H₂ production and *E. coli* removal (Fig. 2). The deposited TiO₂ at the outer side with CuO could be enhanced the charge transfer rate more than that pure CuO.

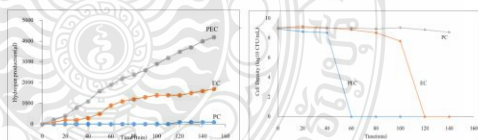


Fig. 3 Catalytic mechanism of H₂ gas production (left) and *E. coli* removal (right) by Photoelectrocatalysis (PEC), Electrolysis (EC) and Photocatalysis (PC).

Figure 3 shows the catalytic mechanism of hydrogen gas production and *E. coli* removal. PEC catalytic mechanism with apply potential and light irradiation shows highest efficiency for H₂ production and *E. coli* removal. The optimum condition shows H₂ gas production rate of 28.00 μl/min and simultaneous 100% *E. coli* removal within 140 minutes by using FTO/CuO/TiO₂ photocathode under PEC condition.

Conclusion

The development of FTO/CuO/TiO₂ as photocathode electrode present high efficiency for hydrogen production and *E. coli* degradation under photoelectrocatalytic condition. The highlight of this work is the composited fabrication of narrower band gap energy of CuO and high electron separation of TiO₂ at the outer side can improve absorption ability and charge transfer rate. There are the interesting semiconductor electrode fabrication for hydrogen production and bacteria degradation which a high efficiency, low cost and compatible method.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT), National Nanotechnology Center (NANOTEC) for supporting a place and instrument for doing research and the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) for scholarship supporting.



Best researcher award from Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR).

Exchange students

Nagaoka university of technology





การพัฒนาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์

สำหรับผลิตไฮโดรเจนภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น

Photoelectrocatalytic activity development of copper oxide electrode

for hydrogen production under visible light irradiation

วรรณศิริ ศรีวฤทธิ¹, ภัทรานิตต์ ทองเทพ¹, พงศธร ประภักธรังกุล², สมพร มูลมั่งมี², สัตย์ชัย คูบุญรัมย์³
และ ฉัตรชัย พลเชษฐ์^{1*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

²ฝ่ายวิทยาศาสตร์ชีวภาพ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ตำบลคลองห้า

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

³ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีน โดปทิน ออกไซด์ (FTO) โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าคิวปริคอปเปอร์ออกไซด์ (Cu_2O) แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าคิวปริคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์นี้นำไปใช้สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกภายใต้ภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น สมบัติการตอบสนองกับแสงศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปี สัมฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกศึกษาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปีและเอกซเรย์ดิฟแฟกชันตามลำดับ ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของคอปเปอร์ออกไซด์ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนศึกษาโดยติดตามค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็น ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าในการ

Received: June 06, 2016

Revised: June 17, 2016

Accepted: June 17, 2016

ผลิตก๊าซไฮโดรเจน ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางของ คิวปริออกไซด์ (Cu_2O) ถูกพัฒนาขึ้นถึง 3 เท่า เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจนกลายเป็นคิวปร็อกไซด์ (CuO) ที่มีแถบพลังงานแคบลง

คำสำคัญ: คอปเปอร์ออกไซด์ โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก 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

ปัจจุบันปัญหาทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างมาก ทั้งในและต่างประเทศ เนื่องจากพลังงานปิโตรเลียมกำลังจะหมดไป และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมซึ่งเป็นสารอินทรีย์ดังกล่าวก็เป็นสาเหตุของปัญหามลภาวะตามมา ดังนั้นพลังงานทางเลือกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพื่อนำมาใช้ทดแทนหรือชดเชยพลังงานดังกล่าวที่กำลังจะหมดไป เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen fuel cell) เป็นอีกหนึ่งทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจพัฒนาเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นเทคโนโลยีสะอาดที่เปลี่ยน

พลังงานเคมี เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปราศจากสารที่ทำให้เกิดมลภาวะ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก (Renewable energy) [1] โดยวัตถุดิบหลักที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนคือ ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ดังนั้นเทคนิคการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจึงได้รับความสนใจพัฒนากันอย่างแพร่หลายเพื่อรองรับแหล่งพลังงานทางเลือกดังกล่าว ตัวอย่างเช่น การทำอิเล็กโทรไลซิสน้ำ การทำกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process) การทำโฟโตคะตะไลติกแยกน้ำ [2] และอีกเทคนิคหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างมากคือ การทำโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกเพื่อแยกน้ำ (Photoelectrocatalytic for water splitting technique) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย มีประสิทธิภาพสูง สามารถขยายขนาดสเกล

ใหญ่เพื่อนำไปใช้งานได้จริง และที่สำคัญคือ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [3] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาเทคนิคดังกล่าวโดยเน้นที่การพัฒนาขั้วไฟฟ้าภายใต้ภาวะเร่งด้วยแสงช่วงตามองเห็นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าคิวกปริกออกไซด์

ขั้วไฟฟ้าคิวกปริกออกไซด์สามารถเตรียมด้วย 2 ขั้นตอนคือ 1. การเตรียมคิวกปริกออกไซด์ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยใช้กระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนโดปทินออกไซด์ (Fluorine-doped tin oxide, FTO) ที่สะอาดเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 0.1M CuSO₄ และ 0.1 M กรด tartaric ที่ปรับค่า pH เท่ากับ 9 ด้วย 3 M NaOH ควบคุมอุณหภูมิที่ 80°C สักขั้วไฟฟ้าที่ -0.4 V เป็นเวลา 420 วินาที จะได้ขั้วไฟฟ้าคิวกปริกออกไซด์ (Cu₂O) หลังจากนั้น ขั้นตอนที่ 2 จะนำขั้วไฟฟ้าคิวกปริกออกไซด์ ไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 400 – 600°C เป็นเวลา 30 นาที จะได้ขั้วไฟฟ้าคิวกปริกออกไซด์ (CuO)

2.2 การศึกษาสมบัติต่างๆของขั้วไฟฟ้า

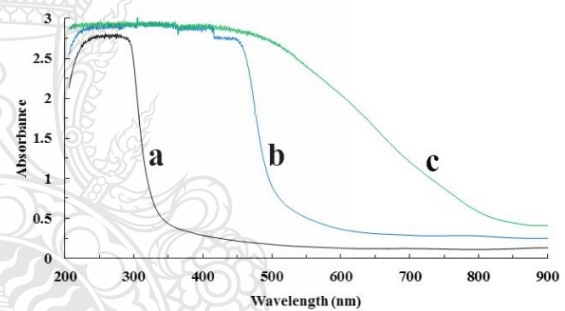
ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้แล้วนำไปศึกษาสมบัติต่างๆดังต่อไปนี้ การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV/Vis spectroscopy โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ลักษณะพื้นผิวสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ด้วยเครื่อง Potentiostat โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์

(Cu₂O 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



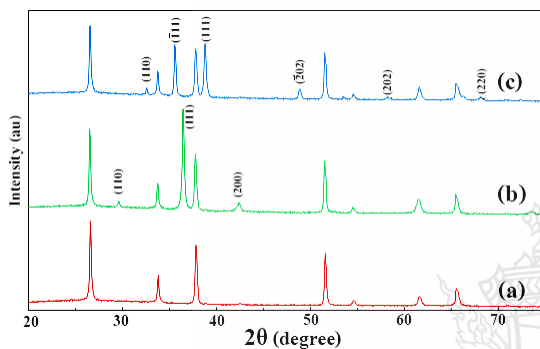
รูปที่ 1 การดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu₂O, (c) FTO/CuO

จากรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้า Cu₂O (รูปที่ 1 b) เริ่มดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่น (λ_{nm}) 510 นาโนเมตร เมื่อคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band gap energy, E_g) จาก $E_{(eV)} = \frac{1240}{\lambda(nm)}$ [4] ได้เท่ากับ 2.43 eV และเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง Cu₂O จะเปลี่ยนไปเป็น CuO มีผลทำให้สมบัติการดูดกลืนแสง เปลี่ยนไปโดยเริ่มดูดกลืนแสงที่ 848 นาโนเมตร ซึ่งได้ค่าพลังงานแถบเท่ากับ 1.46 eV แสดงให้เห็นว่าการเผา Cu₂O ที่อุณหภูมิสูงมีผลต่อสมบัติการดูดกลืนแสงของขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงแสงตามองเห็น (visible light)

ที่มีมากที่สุดในการแสงธรรมชาติสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นตามมา

3.2 ผลการศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยา

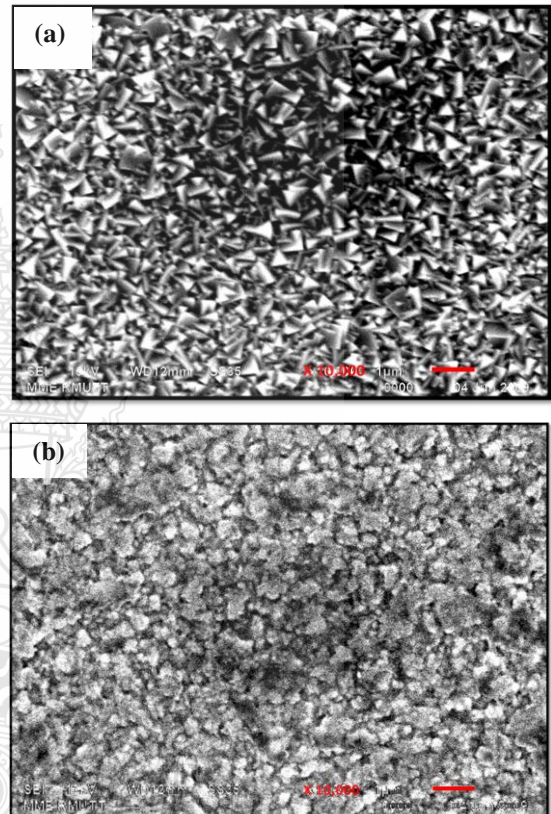
เมื่อนำขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ไปศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะ XRD pattern ของขั้วไฟฟ้า (a) FTO, (b) FTO/Cu₂O, (c) FTO/CuO

รูปที่ 2b แสดงลักษณะ XRD pattern ของ Cu₂O ที่เตรียมด้วยกระบวนการตรึงด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งลักษณะพีคที่มีความชัดเจนและสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกคิวบิกของ Cu₂O [5] (ตามข้อมูลมาตรฐานอ้างอิง JCPDS card No. 05-0667) เมื่อนำขั้วไฟฟ้า Cu₂O ไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C พบว่าโครงสร้างผลึกเปลี่ยนไปเป็น โมโนคลินิกของ CuO (ตามข้อมูลมาตรฐานอ้างอิง JCPDS card No. 05-0661) [6] ซึ่งเป็นการยืนยันผลจากการศึกษาการดูดกลืนแสงเมื่อเผา Cu₂O ที่อุณหภูมิสูง จะเปลี่ยนไปเป็น CuO ซึ่งมีค่าพลังงานงานแถบที่แคบกว่าทำให้มีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็นได้ดีกว่านั่นเอง นอกจากนี้ยังได้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าขั้วไฟฟ้า Cu₂O มีลักษณะพื้นผิวเป็นลักษณะคล้ายรูปพีระมิด (รูปที่ 3a) และเมื่อนำไปเผาจน

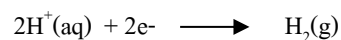
กลายเป็น CuO พบว่าลักษณะพื้นผิวเปลี่ยนไปเป็นลักษณะทรงกลมมากขึ้น (รูปที่ 3b) แสดงให้เห็นว่าลักษณะทางกายภาพที่เป็นพื้นผิวที่ผิวสัมผัสของขั้วไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเมื่อคอปเปอร์ออกไซด์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3 ภาพลักษณะพื้นผิวจากเครื่อง SEM ของขั้วไฟฟ้า (a) Cu₂O, (b) CuO

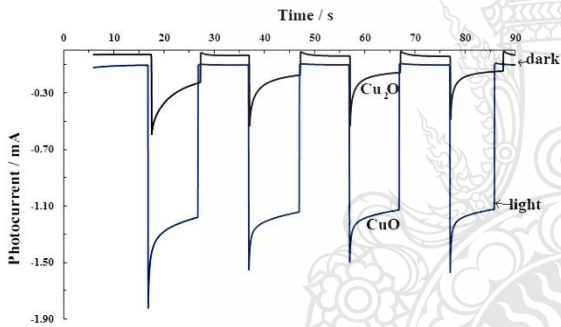
3.3 ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

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



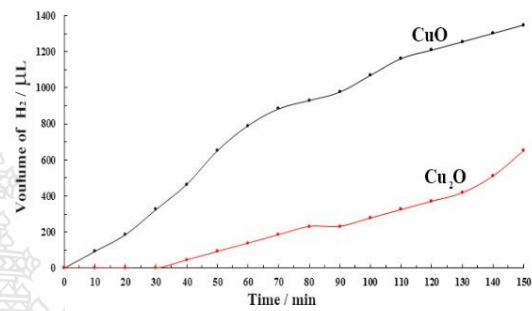
และให้แสงช่วงตามองเห็นกับขั้วไฟฟ้า CuO ที่ผ่านการเผา Cu₂O ที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 400 – 600°C

พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผามากขึ้นมีผลให้ค่ากระแสในภาวะแรงด้วยแสงมีค่ามากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเกิน 550°C พบว่าเกิดค่ากระแสจากภาวะมืด แสดงว่ากระบวนการดังกล่าวถูกเร่งแค่ศักย์ไฟฟ้าอย่างเดียว ดังนั้นตามหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกแล้ว ที่อุณหภูมิ 550°C ถือว่าได้ประสิทธิภาพสูงสุด และเมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่าง ขั้วไฟฟ้า Cu₂O กับ CuO ในการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนพบว่า ขั้วไฟฟ้า CuO ให้ค่ากระแสจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำภายใต้ภาวะแรงด้วยแสงช่วงตามองเห็นได้มากกว่า ขั้วไฟฟ้า Cu₂O ถึง 3 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ค่ากระแสจากปฏิกิริยารีดักชันน้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนภายใต้ภาวะแรงด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 V ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Na₂SO₄ ของขั้วไฟฟ้า Cu₂O กับ CuO และเมื่อวัดปริมาณก๊าซที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง Gas chromatography ให้ผลไปในทางเดียวกันว่า ขั้วไฟฟ้า CuO ให้ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมากกว่า ขั้วไฟฟ้า Cu₂O ถึง 2-3 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 5 จากข้อมูลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า การเผา Cu₂O ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เปลี่ยนรูปประกอบออกไซด์ออกไซด์ จาก Cu₂O เป็น CuO ซึ่งมีค่าพลังงานแถบที่แคบกว่าจากการพิจารณาผลของการดูดกลืนแสงส่งผลทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงช่วง

ตามองเห็นได้มากขึ้น ทำให้เกิดอิเล็กตรอนที่ชั้นการนำของสารกึ่งตัวนำได้ง่ายขึ้นจึงมีจำนวนอิเล็กตรอนจำนวนมากที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพิ่มการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้มากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการรีดิวซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 5 เปรียบเทียบปริมาณการผลิตก๊าซไฮโดรเจนระหว่างขั้วไฟฟ้า Cu₂O กับ CuO

4. สรุปผลการวิจัย (Conclusions)

สามารถเตรียมและทดสอบสมบัติต่างๆของขั้วไฟฟ้าคอปเปอร์ออกไซด์ได้สองแบบคือแบบที่ 1 ขั้วไฟฟ้า Cu₂O ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าและพัฒนาสมบัติด้านการดูดกลืนแสง ด้วยการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจนได้ขั้วไฟฟ้าแบบที่ 2 คือขั้วไฟฟ้า 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 TiO₂ 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-Cu₂O 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

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาววรรณศิริ ศรีวฤทธิ์
วัน เดือน ปีเกิด	10 กุมภาพันธ์ 2535
ที่อยู่	3/12 หมู่ 5 ถนนเลียบคลองห้า ตำบลคลองห้า อำเภอกลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	087-515-3511
อีเมล	srevarit@hotmail.com

