

ผลของลักษณะรูปร่างของโครงสร้างนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ต่อกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า
เคมีทางแสง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A morphology effect of nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on photoelectrochemical water
splitting



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของลักษณะรูปร่างของโครงสร้างนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทิน ซิลไฟด์ต่อกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง
โดย	นายชลันธร ศรีวารี
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย)	
.....	กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพร คิม)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.คมสันต์ สุทธิสินทอง)	

ชลันธร ศรีวารี : ผลของลักษณะรูปร่างของโครงสร้างนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ต่อ
กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง. (A morphology effect of
nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on photoelectrochemical water splitting) อ.ที่
ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ปารวี วาศน์อำนวย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาลักษณะรูปร่างของฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อความสามารถทางไฟฟ้าในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง โดยการทดลองเป็นการขึ้นรูปฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาภายใต้ที่แตกต่างกันได้แก่ 1) ความเข้มข้นของคอปเปอร์เท่ากับ 0.5 1 และ 2 โมลาร์ที่อัตราส่วนของคอปเปอร์:ซิงค์:ทิน:ซัลเฟอร์คงที่ที่ 2:1:1:8 และ 2) อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน เริ่มต้นด้วยการขึ้นรูปฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สภาวะต่างๆ จากผลการทดลอง พบว่าฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเคสโตไรท์ อีกทั้งยังมีสัดส่วนธาตุใกล้เคียงปริมาณสารสัมพันธ์และมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม เมื่อสังเกตลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มพบว่า เมื่อขึ้นรูปฟิล์มที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่สูงขึ้น ชั้นฟิล์มมีความเป็นรูพรุนและมีความหนาเพิ่มขึ้น ส่วนต่อมาเป็นชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ลงบนฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมี เมื่อสังเกตลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม พบการแทรกตัวของอนุภาคแคดเมียมซัลไฟด์ผ่านรูพรุนของฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ซึ่งสามารถพบได้ในชั้นฟิล์มที่ถูกเตรียมด้วยความเข้มข้นของคอปเปอร์เท่ากับ 1 โมลาร์ ให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60°C ส่วนลำดับสุดท้ายเป็นการขึ้นรูปเซลล์ไฟฟ้าเคมี จากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่เตรียมจากความเข้มข้นของคอปเปอร์เท่ากับ 1 โมลาร์และที่อุณหภูมิ 60°C ให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงสุดถึง 0.03293 mA/cm^2 เนื่องจากชั้นฟิล์มมีลักษณะรูปร่างเป็นรูพรุนและความหนาที่เหมาะสม ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากชั้นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไปยังชั้นแคดเมียมซัลไฟด์และยังช่วยไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับลักษณะของฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีความเรียบแน่น

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6070156421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: copper zinc tin sulfide, CZTS, morphology, convective deposition,
photoelectrochemical water splitting

Charuntorn Sriwaree : A morphology effect of nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on photoelectrochemical water splitting. Advisor: Asst. Prof. Paravee Vas-Umnuay, Ph.D.

This research represents the effects of different morphologies of copper zinc tin sulfide ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: CZTS) thin films which affect electrical properties in photoelectrochemical water splitting application. CZTS thin film was coated by a convective deposition method under various conditions as follows: 1) concentrations of Cu precursor = 0.5, 1 and 2 molar with a fixed Cu:Zn:Sn:S ratio of 2:1:1:8, and 2) deposition temperature at room temperature, 45^oC and 60^oC. The experiment was divided into 3 parts. Starting with CZTS thin film, it was found that CZTS thin films possessed kesterite phase, a stoichiometric composition and a proper energy bandgap. CZTS films prepared from higher precursor concentration and at higher deposition temperature resulted in more porous and thicker films. In the next layer, cadmium sulfide (CdS) thin film was deposited on CZTS thin film by a chemical bath deposition method. It was found that nanoparticles of CdS could diffuse through the pores of CZTS thin film prepared from concentration of Cu=1 and at deposition temperature of 60^o C. The last part was to assemble as a photoelectrochemical cell. The electrical properties of CZTS thin film prepared from Cu=1 and at 60^o C gave the highest current density of 0.03293 mA/cm² because of a porosity and appropriate thickness of the CZTS film. The transport of electrons were expected to be higher than that of the compact CZTS film.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือของอาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปารวี วาศน์อำนวย ที่คอยชี้แนะแนวทางการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังสละเวลาคอยดูแล ติดตามความคืบหน้าและให้กำลังใจจนเป็นแรงผลักดันให้ข้าพเจ้าสามารถทำวิทยานิพนธ์นี้ได้สำเร็จลุล่วง ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณและรู้สึกยินดีเป็นอย่างยิ่งที่ได้ร่วมงานกัน

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ดร.ภัทรพร คิม และ ดร.คมสันต์ สุทธิสินทอง ที่ร่วมเป็นคณะกรรมการในการตัดสินผลวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ รวมถึงให้คำแนะนำชี้แนะช่องโหว่และข้อผิดพลาดของงานให้ข้าพเจ้าแก้ไขงานได้ถูกต้อง

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์ ที่ให้การสนับสนุนในเรื่องอุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ผล

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ คณาจารย์ประจำกลุ่มวิจัยพาทีเคิล ทุกท่านที่ให้โอกาสข้าพเจ้าได้เข้าศึกษาและพร้อมที่จะให้คำแนะนำในการทำงาน

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ เพื่อน พี่น้องทุกคน ที่มอบความอบอุ่น มิตรภาพ ความช่วยเหลือแก่ข้าพเจ้า

และที่สำคัญ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณบิดามารดาของข้าพเจ้าที่เป็นกำลังสำคัญและเป็นแรงสนับสนุนให้ข้าพเจ้าเข้าศึกษาต่อและทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ชลันธร ศรีวารี

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	5
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรม.....	7
2.1 การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical water splitting)	7
2.1.1 ทฤษฎีการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง.....	7
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalysts) สำหรับกระบวนการแยกน้ำ.....	9
2.2 การขึ้นรูปชั้นฟิล์ม (Thin film deposition).....	16
บทที่ 3 กระบวนการทดลอง	18
3.1 รูปแบบและวิธีการทดลอง.....	18
3.1.1 การขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	18

3.1.2 การขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	19
3.1.3 การขึ้นรูปเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	20
3.2 เงื่อนไขการทดลอง	20
3.2.1 ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	20
3.2.2 อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	21
3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	21
3.3.1 การทดสอบสมบัติและลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	21
3.3.2 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	22
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	23
4.1 ผลของการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์.....	23
4.1.1 โครงสร้างผลึกและสัดส่วนของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	23
4.1.2 ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	29
4.1.3 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	38
4.2 ผลของการขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	40
4.2.2 ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	42
4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	47
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะงานวิจัย	50
5.1 สรุปผลการทดลอง	50
5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย.....	50
5.2.1 ความแม่นยำในการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม.....	50
5.2.2 ตัวทำละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	51
ภาคผนวก ก กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน	52
บรรณานุกรม.....	57
ประวัติผู้เขียน.....	62



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิด d^0 [12]	10
ตารางที่ 2 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิด d^{10} [12].....	10
ตารางที่ 3 ตัวอย่างชั้นฟิล์มสำหรับกระบวนการแยกน้ำ	17
ตารางที่ 4 ปริมาณสารสำหรับการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน	21
ตารางที่ 5 สัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันภายใต้ อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่อุณหภูมิห้อง	27
ตารางที่ 6 สัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน ภายใต้ความเข้มข้นที่คอปเปอร์ เท่ากับ 2	27
ตารางที่ 7 ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการสังเกตด้วยตาเปล่าที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิ ระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน	29
ตารางที่ 8 พื้นผิวชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน	30
ตารางที่ 9 พื้นผิวชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราดที่กำลังขยาย 20000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน.....	31
ตารางที่ 10 ขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราดที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูป แตกต่างกัน.....	32
ตารางที่ 11 ภาพตัดขวางชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน	32
ตารางที่ 12 ความหนาของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน	33

ตารางที่ 13 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน.....	39
ตารางที่ 14 สัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกเตรียมด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ภายใต้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60 °C	41
ตารางที่ 15 ความแตกต่างของลักษณะชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ แคดเมียมซัลไฟด์ และแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	42
ตารางที่ 16 พื้นผิวชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน	44
ตารางที่ 17 พื้นผิวชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 20000 เท่าภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน.....	45
ตารางที่ 18 ภาพตัดขวางชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน.....	46
ตารางที่ 19 ความหนาของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน.....	46
ตารางที่ 20 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 1 และ 2 ที่อุณหภูมิ 60°C	47
ตารางที่ 21 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C	48

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 กลไกการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง	3
รูปที่ 2 เครื่องมือเคลือบชั้นฟิล์มโดยอาศัยการนำพา[10].....	4
รูปที่ 3 รูปแบบการเตรียมการทดลอง.....	4
รูปที่ 4 กระบวนการในการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง[12].....	8
รูปที่ 5 ตารางธาตุแสดงสารกลุ่ม d^0 และ d^{10}	9
รูปที่ 6 ตัวอย่างช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง[12].....	11
รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ในการพัฒนาสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์[32]	12
รูปที่ 8 รูปแบบการพัฒนาโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ[32].....	13
รูปที่ 9 พื้นผิวและภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งเตรียมที่ ปริมาณไทโอยูเรีย/ ซิงค์เท่ากับ 5 (a และ C) และที่ปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 10 (b และ d)[30]	14
รูปที่ 10 พื้นผิวและภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งเตรียมที่ ปริมาณไทโอยูเรีย/ ซิงค์เท่ากับ 5 ที่อุณหภูมิ (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C และ ปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 10 ที่ อุณหภูมิ (d) 200°C (e) 250°C (f) 300°C[30]	14
รูปที่ 11 ภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกเตรียมโดยใช้อุณหภูมิในการหลอม 540°C และ 570°C ภายใต้บรรยากาศของซัลเฟอร์ และวิธีสเปคโตรริง[33].....	15
รูปที่ 12 การขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยการเคลือบโดยอาศัยการนำพา (Convective deposition)[35] ...	17
รูปที่ 13 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น (a) คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 (b) คอปเปอร์ เท่ากับ 1 (c) คอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน. 24	
รูปที่ 14 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ ความเข้มข้นแตกต่างกันภายใต้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นที่ 60°C.....	26
รูปที่ 15 กราฟความหนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 45°C (c) 60°C ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน.....	36

รูปที่ 16 กราฟความหนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น (a) คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 (b) คอปเปอร์ เท่ากับ 1 (c) คอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 38

รูปที่ 17 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และแคดเมียมซัลไฟด์ บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ภายใต้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูป ที่ 60°C 41

รูปที่ 18 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิห้อง..... 52

รูปที่ 19 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 45°C 52

รูปที่ 20 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C 53

รูปที่ 21 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง..... 53

รูปที่ 22 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 45°C 54

รูปที่ 23 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C 54

รูปที่ 24 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิห้อง..... 55

รูปที่ 25 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 45°C 55

รูปที่ 26 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 60°C 56

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

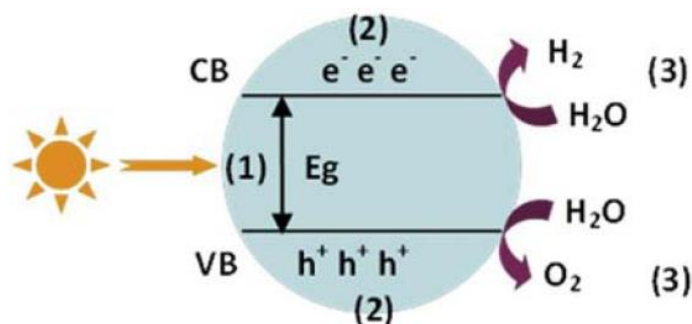
ปัจจุบัน โลกพัฒนาและเติบโตอย่างต่อเนื่อง ความก้าวหน้าที่เกิดขึ้นจำเป็นต้องมีพลังงานในรูปแบบต่างๆ ในการขับเคลื่อน ไม่ว่าจะเป็นถ่านหิน ปิโตรเลียม เพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าและนำมาต่อยอดในการสร้างผลผลิตทางภาคอุตสาหกรรมหรือใช้ในการดำรงชีวิตประจำวัน ซึ่งไฟฟ้าถูกใช้ในปริมาณที่มากขึ้นตามการเจริญเติบโตของประเทศนั้นๆ ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นเป็นปริมาณมาก อีกทั้งผลเสียที่ตามมาจากการใช้พลังงานเหล่านี้ คือ ปัญหามลพิษ ซึ่งมาจากกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้า การใช้น้ำมันหรือการปล่อยของเสียจากโรงงานไฟฟ้า เป็นต้น ปัญหาเหล่านี้ส่งผลกระทบต่อสภาพแวดล้อม สภาพอากาศ และระบบนิเวศของสิ่งมีชีวิต ด้วยปัญหาที่ก่อตัวให้เห็นชัดเจนขึ้น การวางแผนหาแนวทางการแก้ไขปัญหาจึงเป็นเรื่องสำคัญและเป็นประเด็นที่ถูกพูดถึงเป็นอย่างมาก

พลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) เป็นหนึ่งทางเลือกหนึ่งในการแก้ปัญหา เนื่องจากเป็นการหมุนเวียนพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ให้เกิดประโยชน์และเป็นการลดการใช้พลังงานจากฟอสซิลที่ก่อให้เกิดมลพิษอีกด้วย ตัวอย่างของพลังงานหมุนเวียนที่นิยมนำมาใช้ผลิตพลังงานในรูปแบบอื่นๆ ได้แก่ แสงอาทิตย์ ลม น้ำ ไฮโดรเจน เป็นต้น

ไฮโดรเจนเป็นธาตุทั่วไป ถูกพบได้ในสารประกอบหลากหลายชนิด หนึ่งในนั้นคือสารจำพวกไฮโดรคาร์บอน สารประกอบเหล่านี้อาจถูกนำไปใช้ในการผลิตเป็นพลังงาน ดังเช่น การผลิตกระแสไฟฟ้า หรือพลังงานความร้อน เป็นต้น แต่การใช้งานยังก่อให้เกิดมลพิษ คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นพิษต่อร่างกายโดยความเป็นพิษขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นที่ร่างกายได้รับ การนำไฮโดรเจนมาผลิตพลังงานโดยตรง จึงเป็นทางเลือกที่มีประสิทธิภาพ นอกจากให้พลังงานที่สูงและยังไม่ก่อให้เกิดมลพิษ ตัวอย่างเช่น การนำไฮโดรเจนเหลวมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานอวกาศขององค์การนาซา[1] หรือการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ซึ่งอาศัยการทำปฏิกิริยาเคมีของไฮโดรเจนและออกซิเจน[2, 3] เพราะฉะนั้นความพยายามในการพัฒนาการผลิตและการประยุกต์ใช้ไฮโดรเจนสำหรับผลิตพลังงานจึงเป็นหนึ่งในเรื่องที่ได้รับการสนใจ

การผลิตไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล น้ำ เป็นต้น ในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาตินั้นเป็นกระบวนการทำปฏิกิริยาของก๊าซธรรมชาติกับไอน้ำ (Steam reforming) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นชนิดโลหะบนตัวรองรับ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800-900 °C และที่ความดัน 30 bar แต่การผลิตไฮโดรเจนวิธีนี้ยังเป็นกระบวนการผลิตที่ยังพึ่งพาการใช้วัตถุดิบหลักจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เนื่องจากเป็นเพียงการเปลี่ยนจากการใช้น้ำมันเป็นก๊าซธรรมชาติ ส่วนกระบวนการเผาถ่านหินด้วยวิธีก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าและไฮโดรเจนได้เป็นจำนวนมาก แต่จำเป็นต้องใช้ถ่านหินในปริมาณมากเช่นกัน ในส่วนของชีวมวลสามารถนำไปผลิตไฮโดรเจนหรือเชื้อเพลิงเหลวได้หลายชนิด ได้แก่ เมทานอล ไบโอดีเซล เป็นต้น แต่ด้วยกำลังการผลิตไฮโดรเจนที่ต่ำ จึงเหมาะสำหรับการผลิตในอุตสาหกรรมชนิดอื่นมากกว่าการผลิตไฮโดรเจนเพื่อต่อยอดไปผลิตพลังงาน[4] นอกจากนี้ การผลิตไฮโดรเจนโดยอาศัยไฟฟ้าในการแยกโมเลกุลของน้ำเป็นกระบวนการที่สิ้นเปลือง เนื่องจากจำเป็นต้องสูญเสียพลังงานไฟฟ้า[5] จึงนำไปสู่การวิจัยและพัฒนากระบวนการที่สามารถผลิตไฮโดรเจนจากพลังงานทดแทนรูปแบบต่างๆได้

พลังงานแสงอาทิตย์เป็นหนึ่งในพลังงานหมุนเวียนที่สามารถนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำได้โดยตรง[6] เรียกว่ากระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical water splitting) ประกอบด้วย 2 ส่วนคือขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) มีหลักการทำงาน คือ การใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ซึ่งมีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มในการดูดซับโฟตอน (Photon) ที่ได้จากแสงอาทิตย์ หลังจากนั้นอิเล็กตรอน (Electron : e^-) จะถูกกระตุ้นและเคลื่อนไปยังแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) ที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ก่อให้เกิดโฮล (Hole) ที่แถบอิเล็กตรอนวงนอก (Valence band) ต่อมาอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ได้ไฮโดรเจน (H_2) และโฮลจะเคลื่อนที่ไปขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ได้ออกซิเจน (O_2)[7] ดังแสดงในรูปที่ 1 สมบัติของสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้ เช่น ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy bandgap) และค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับแสง (Absorption coefficient)[8] จึงเป็นตัวแปรหลักในการกำหนดความสามารถในการแยกน้ำโดยใช้แสงอาทิตย์

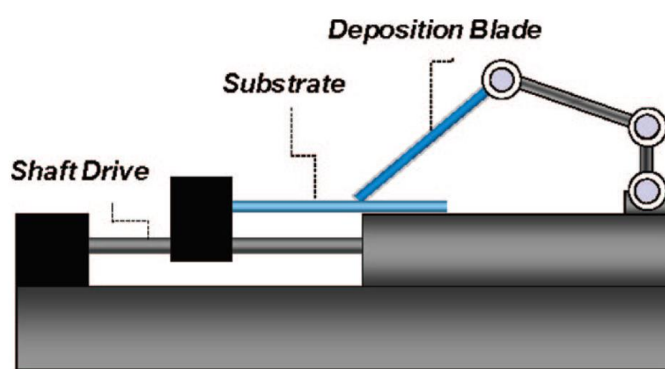


รูปที่ 1 กลไกการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง

ก่อนหน้านั้น มีงานวิจัยหลากหลายงานพยายามที่จะพัฒนาสารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ เพื่อใช้สำหรับการแยกน้ำ เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และสังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น แต่ด้วยข้อจำกัด คือ วัสดุเหล่านี้มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่กว้างเกินไป จึงทำให้ชั้นฟิล์มของวัสดุเหล่านี้ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอนจากแสงอาทิตย์ในความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดเท่านั้น อย่างไรก็ตาม ถึงแม้จะมีวัสดุบางชนิดที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม อันได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ (Cu_2O) และ บิสมัทวานาเดต (BiVO_4) เป็นต้น แต่มีสมบัติบางประการที่ไม่เหมาะสม เช่น ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับแสงที่ต่ำ ซึ่งขัดขวางความสามารถในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) ดังนั้นการหาวัสดุกึ่งตัวนำที่มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในกระบวนการแยกน้ำจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ

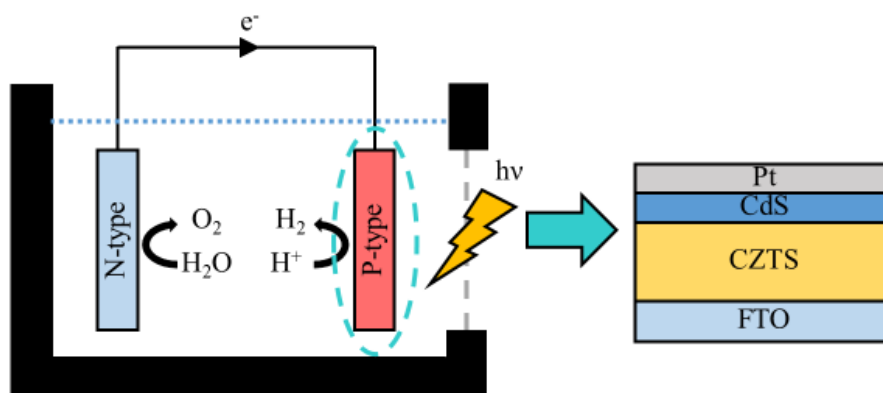
คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: CZTS) เป็นหนึ่งในวัสดุที่ถูกใช้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P (P-type) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เหมาะสม ได้แก่ ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 1.4-1.6 eV ซึ่งสามารถดูดซับแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้ และค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับแสงที่สูงกว่า 10^4 cm^{-1} อีกทั้งหากนำมาใช้ในกระบวนการแยกน้ำ จะไม่ก่อให้เกิดมลพิษ[9] คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จึงได้รับความสนใจให้มีการปรับปรุงและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพในการแยกน้ำที่ดียิ่งขึ้น ในงานวิจัยก่อนหน้านี้มีการศึกษาและนำคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาใช้ในกระบวนการแยกน้ำ โดยความน่าสนใจคือการเตรียมชั้นฟิล์มที่มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกัน ให้สมบัติของชั้นฟิล์มที่แตกต่างกัน ด้วยเหตุนี้ความพยายามในการปรับปรุงชั้นฟิล์มด้วยการเตรียมชั้นฟิล์มที่มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกันจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจและควรต่อยอดการศึกษา

อีกทั้งความแตกต่างจากงานวิจัยอื่นๆก่อนหน้านี้ คือการขึ้นรูปชั้นฟิล์มเครื่องมือเคลือบ โดยอาศัยการนำพา (Convective deposition) เป็นเครื่องมือที่สามารถขึ้นรูปชั้นฟิล์มได้ง่าย สารที่เหลือจากการขึ้นรูปมีปริมาณน้อย และสามารถนำไปต่อยอดขยายสู่ภาคอุตสาหกรรมได้ จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจสำหรับการศึกษาลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มโดยผ่านการเตรียมจากเครื่องมือเคลือบชั้นฟิล์มโดยอาศัยการนำพา แสดงตัวอย่างเครื่องมือดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 เครื่องมือเคลือบชั้นฟิล์มโดยอาศัยการนำพา[10]

จากที่กล่าวมาข้างต้น จึงนำไปสู่งานวิจัยที่ต้องการศึกษาผลของลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพในการแยกน้ำ โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน คือ ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่แตกต่างกัน และการให้อุณหภูมิระหว่างขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยวิธีการเคลือบชั้นฟิล์มโดยอาศัยการนำพา เพื่อศึกษาผลของวิธีการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่แตกต่างกันต่อลักษณะรูปร่างซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแยกน้ำ โดยแสดงรูปแบบการเตรียมการทดลองดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 รูปแบบการเตรียมการทดลอง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ให้มีสมบัติทางไฟฟ้าเหมาะสมสำหรับการแยกน้ำ
- 1.2.2 ศึกษาผลของการขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ และ อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม
- 1.2.3 ศึกษาผลของลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากเงื่อนไขที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นฟิล์มในการแยกน้ำ

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาและปรับปรุงลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาโดยใช้คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P ในการศึกษาความแตกต่างของลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าภายใต้เงื่อนไขดังนี้
 - ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่แตกต่างกัน โดยทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อัตราส่วนโมลของ คอปเปอร์ : ซิงค์ : ทิน : ซัลเฟอร์ เท่ากับ 0.5:0.25:0.25:2 1:0.5:0.5:4 และ 2:1:1:8 ภายใต้การควบคุมเงื่อนไขในการเตรียมสารละลายและการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม
 - อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่แตกต่างกัน โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C ภายใต้การควบคุมเงื่อนไขในการเตรียมสารละลายและการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม
- 1.3.2 การประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงโดยใช้ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P ที่มีลักษณะรูปร่างแตกต่างกันจากการเตรียมในขั้นตอนแรกเพื่อทดสอบและเปรียบเทียบสมบัติเชิงแสง อีกทั้งเปรียบเทียบความสามารถทางไฟฟ้าโดยเซลล์ที่สมบูรณ์นั้นประกอบด้วยชั้นฟิล์มดังต่อไปนี้
 - ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์
 - ชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์
 - ชั้นฟิล์มแพลตตินัม

สมบัติของชั้นฟิล์มสามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

- เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)
- เอเนอร์จีดีสเพอร์ซีฟสเปกโทรเมตรี (Energy Dispersive Spectrometry : EDS)
- เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer)
- เครื่องกำเนิดแสงอาทิตย์จำลอง (Solar Simulator) สำหรับการวัดสมบัติทางไฟฟ้า

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 งานวิจัยมีความพยายามในการพัฒนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์โดยการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขที่อาจควบคุมลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม อันได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถนำไปต่อยอดในการพัฒนาตัวแปรที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน
- 1.4.2 งานวิจัยมีความพยายามในการปรับปรุงชั้นฟิล์มที่อาจนำไปใช้งานได้จริงในระบบการแยกน้ำ โดยอาศัยพลังงานหมุนเวียนเป็นตัวขับเคลื่อน ซึ่งมีความหวังว่าจะได้รับการพัฒนาและต่อยอดจากระดับห้องปฏิบัติการให้สามารถใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรม
- 1.4.3 การปรับปรุงคุณภาพของชั้นฟิล์มให้มีประสิทธิภาพในการแยกน้ำ จะนำไปสู่การพัฒนาเชื้อเพลิงชนิดไฮโดรเจนซึ่งเป็นพลังงานสะอาด และอาจช่วยลดต้นเหตุของมลพิษที่ปล่อยสู่โลก

บทที่ 2

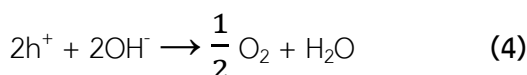
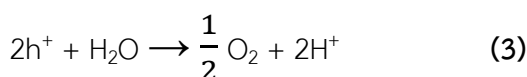
ทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรม

2.1 การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical water splitting)

2.1.1 ทฤษฎีการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง

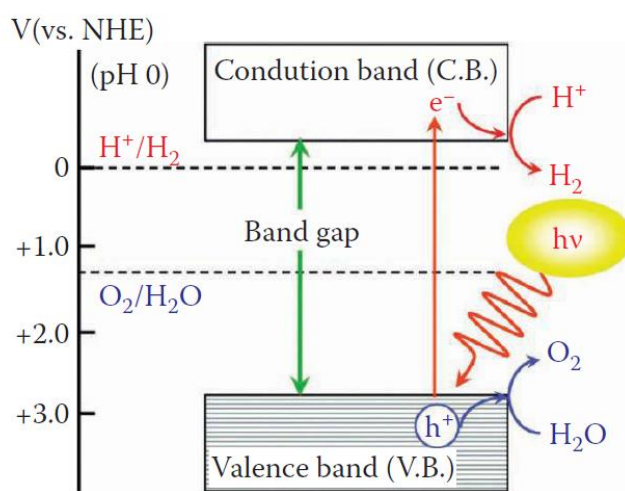
เซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงเป็นหนึ่งในอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เหนี่ยวนำแสงเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าเคมี ซึ่งพลังงานไฟฟ้าเคมีถูกนำไปใช้ในกระบวนการแยกน้ำได้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยมีหลักการทำงานดังต่อไปนี้

เซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 2 ส่วนคือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ซึ่งหนึ่งในขั้วข้างต้นจะถูกฉาบไว้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำ สารกึ่งตัวนำจะทำหน้าที่ในการนำไฟฟ้าเมื่อมีพลังงานมากกระตุ้นมากพอให้อิเล็กตรอนจากแถบอิเล็กตรอนวงนอกข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเข้าสู่แถบนำไฟฟ้า ด้วยหลักการนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีแสงตกกระทบจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากการดูดซับโฟตอน ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นและเคลื่อนตัวจากแถบอิเล็กตรอนวงนอกไปยังแถบนำไฟฟ้าเกิดเป็นโฮลต่อมามีอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำจะถูกแยกและลำเลียงโดยอิเล็กตรอนจะถูกลำเลียงไปยังผิวของขั้วแคโทด เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ไฮโดรเจนดังสมการที่ 1 และ 2 ส่วนโฮลจะถูกลำเลียงไปยังผิวของขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ออกซิเจนดังสมการที่ 3 และ 4[11]



จากรูปที่ 4 แสดงกระบวนการโดยรวมของการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง ซึ่งจะเห็นได้ว่า ตำแหน่งพลังงานของแถบนำไฟฟ้าต้องมีค่าติดลบมากกว่าตำแหน่งพลังงานในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ก่อให้เกิดการผลิตไฮโดรเจน และตำแหน่งพลังงานของแถบอิเล็กตรอนวงนอกต้องมีค่ามากกว่าตำแหน่งพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ก่อให้เกิดการผลิตออกซิเจน

เพื่อให้อิเล็กตรอนและโฮลมีพลังงานเพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาทั้งสอง เพราะฉะนั้นความเหมาะสมของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่จะนำมาใช้ในการแยกน้ำจึงควรมีอย่างน้อย 1.23 eV ซึ่งเป็นช่องว่างระหว่างแถบพลังงานสำหรับเกิดปฏิกิริยา[12, 13] และไม่ควรมีความกว้างสูงเกินไป (< 3.0 eV) เพื่อให้สามารถใช้พลังงานที่ดูดซับในช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็น (Visible light) และช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) เนื่องจากถ้ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่สูงเกินไป อาจจำเป็นต้องใช้พลังงานที่สูงสำหรับการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนตัวไปที่แถบนำไฟฟ้า จึงสามารถใช้พลังงานได้เพียงช่วงคลื่นแสงยูวี แต่ถ้าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าที่ต่ำเกินไป อาจจำเป็นต้องพึ่งพลังงานจากภายนอกในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา[7, 11, 14]



รูปที่ 4 กระบวนการในการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง[12]

จากที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าความเหมาะสมของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็นหนึ่งในตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแยกน้ำ อย่างไรก็ตามความสามารถในการแยกน้ำยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆ ตัวอย่างเช่น ความสามารถในการแยกอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นผลึก (Crystallinity) โครงสร้างผลึก (Crystal structure) โดยความเป็นผลึกที่สูงและโครงสร้างผลึกที่มีความสมบูรณ์ทำให้สามารถแยกและลำเลียงอิเล็กตรอนและโฮลได้ดี รวมถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ยังถูกกำหนดโดยพื้นผิวการเกิดปฏิกิริยา (Active sites) ซึ่งสามารถปรับปรุงโดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Cocatalyst) เป็นการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะหรือโลหะออกไซด์ให้กระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ด้วยปัจจัยที่หลากหลายที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการแยกน้ำ จึงนำไปสู่การศึกษาและปรับปรุงสารประกอบหลายชนิดสำหรับการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่มีประสิทธิภาพ[11, 12]

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalysts) สำหรับกระบวนการแยกน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงถูกศึกษาและพัฒนามาเป็นเวลานาน โดยเริ่มแรก งานวิจัยของ Fujishima, A. และคณะ [6] ทำการศึกษาการแยกน้ำโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยศึกษาโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน อันได้แก่ รูไทล์ (Rutile) แอนนาเทส (Anatase) และ บรูคโคต์ (Brookite) ซึ่งใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นขั้วแอโนด และใช้แพลตตินัม (Pt) เป็นแคโทด โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดซินอนซึ่งให้ช่วงคลื่นแสงยูวี ผลที่ได้คือสามารถใช้ในการแยกน้ำได้ เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.0 eV และมีการต่อยอดเพื่อพัฒนาสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์ ตัวอย่างเช่น การผสมระหว่างโครงสร้างที่หลากหลายโดยการผสมระหว่างแอนนาเทสกับบรูคโคต์ เทียบกับ บรูคโคต์แบบแท่งนาโน (Nonorod) และแอนนาเทส ได้ผลว่าการผสมระหว่างแอนนาเทสกับบรูคโคต์ได้ประสิทธิภาพที่สูงสุด [15, 16] การผสมระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์กับโลหะออกไซด์ (สตรอนเชียมออกไซด์ (SrO) เลด(II)ออกไซด์ (PbO) เป็นต้น) ร่วมกับการเติมโลหะชนิดอื่นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เช่น การใช้ รูทีเนียม (Ru) อิริเดียม (Ir) แพลเลเดียม (Pd) ร่วมกับสตรอนเชียมไททาเนต (SrTiO_3) [17, 18] จะเห็นได้ว่าไททาเนียมไดออกไซด์ถูกศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเป็นทรัพยากรที่มีอยู่จำนวนมาก ราคาถูก ไม่สึกกร่อน มีความเสถียร และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [19, 20] อย่างไรก็ตามไททาเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติที่ไม่เหมาะสม เนื่องจากช่องว่างระหว่างแถบพลังงานยังคงสูงเกินไป

นอกจากไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกนำมาพัฒนาอย่างต่อเนื่องสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับการแยกน้ำ ยังมีสารอีกหลายชนิดที่มีความเหมาะสมและได้รับความสนใจในการพัฒนาดังแสดงในรูปที่ 5

d ⁰ group																		d ¹⁰ group																																																																																											
1	2																	18	19	20											36	37	38																																																																												
3	4																	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
Lanthanide Series																		Actinide Series																																																																																											
Alkali Metal																		Alkaline Earth										Transition Metal										Basic Metal										Metalloid										Nonmetal										Halogen										Noble Gas										Lanthanide										Actinide											

รูปที่ 5 ตารางธาตุแสดงสารกลุ่ม d⁰ และ d¹⁰

จากรูปที่ 5 แสดงโลหะที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ กลุ่มโลหะ d^0 เป็นโลหะที่ไม่มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ได้แก่ Ti^{4+} Zr^{4+} Nb^{5+} Ta^{5+} W^{6+} และกลุ่มโลหะ d^{10} เป็นโลหะที่มีอิเล็กตรอนเต็มออร์บิทัล d ได้แก่ Ga^{3+} In^{3+} Ge^{4+} Sn^{4+} Sb^{5+} แต่ยังไม่พบผลที่สามารถอธิบายความจำเพาะของสารแต่ละกลุ่ม กลุ่มตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงแสดงดังตารางที่ 1 และ 2 ถึงอย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเหล่านี้ยังต้องได้รับการพัฒนาด้วยสาเหตุความไม่เหมาะสมของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน กล่าวคือ มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานสูงกว่า 3 eV ทำให้ไม่สามารถใช้งานได้ในช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็น

ตารางที่ 1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิด d^0 [12]

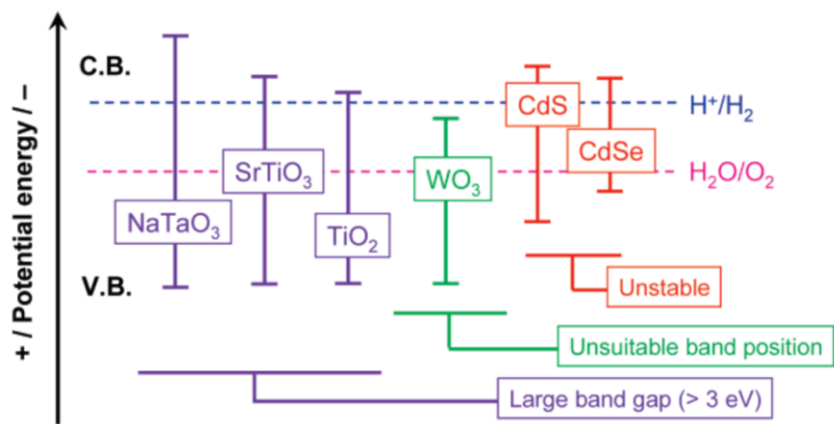
สาร	ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง
Ti^{4+}	TiO_2 [21], $SrTiO_3$ [22]
Zr^{4+}	ZrO_2
Nb^{5+}	$K_4Nb_6O_{17}$ [23], $Sr_2Nb_2O_7$ [24]
Ta^{5+}	$K_3Ta_3Si_2O_{13}$ [25], $ATaO_3$ (A=Li, Na, K) [26]
W^{6+}	$AMWO_6$ (A=Rb, Cs; M=Nb, Ta)

ตารางที่ 2 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิด d^{10} [12]

สาร	ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง
Ga^{3+}	$ZnGa_2O_4$
In^{3+}	$AlInO_2$ (A=Li, Na) [27]
Ge^{4+}	Zn_2GeO_4
Sn^{4+}	Sr_2SnO_4
Sb^{5+}	$NaSbO_3$ [28], $CaSb_2O_6$ [28]

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะพบว่า การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเหมาะสมสำหรับการใช้ในช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็นเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงจึงมีการนำสารที่เหมาะสมมาใช้ในการศึกษา ดังเช่น สารจำพวก แคลโคเจไนด์ (Chalcogenide) เป็นสารประกอบของธาตุหมู่แคลโคเจน (Chalcogen) หรือธาตุหมู่ 16 ได้แก่ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) หรือ แคดเมียมเซลิไนด์ (CdSe) เป็นสารประกอบที่มี

ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเล็กเพียงพอสำหรับการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ข้ามไปสู่แถบนำไฟฟ้า อีกทั้งแถบพลังงานยังครอบคลุมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ แต่มีข้อจำกัดที่แคดเมียมซัลไฟด์และแคดเมียมเซลีไนด์สามารถเกิดออกซิไดส์ (Oxidize) และสลายตัวได้ง่ายในขณะที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน[29] สารอีกชนิด ได้แก่ ทังสเตนนอกไซด์ (WO_3) มีความเสถียรในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็น แต่ด้วยตำแหน่งของแถบอิเล็กตรอนวงนอกที่มีค่าบวกสูงเกินไป ทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดนี้อาจไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือไม่ทำให้เกิดไฮโดรเจน แสดงตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงดังรูปที่ 6



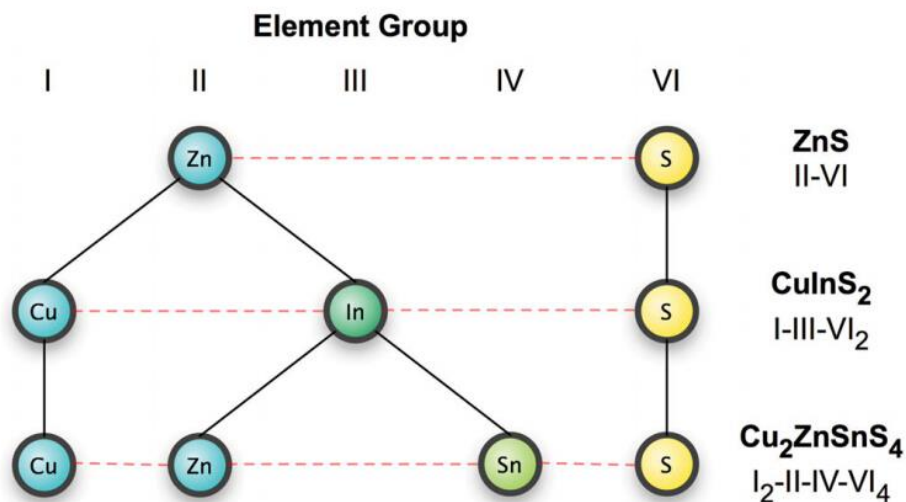
รูปที่ 6 ตัวอย่างช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง[12]

จากการยกตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงหลายชนิด จะพบงานวิจัยมากมายที่มีความพยายามในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง แต่ถึงอย่างไรก็ตาม การเลือกวัสดุเป็นหนึ่งในกระบวนการสำคัญที่ทำให้สามารถพัฒนาและต่อยอดตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น ทั้งนี้ สิ่งที่ควรคำนึงถึงในการเลือกวัสดุประกอบด้วย 3 ลักษณะเบื้องต้นสำหรับวัสดุที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้การทำงานในช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็น ได้แก่

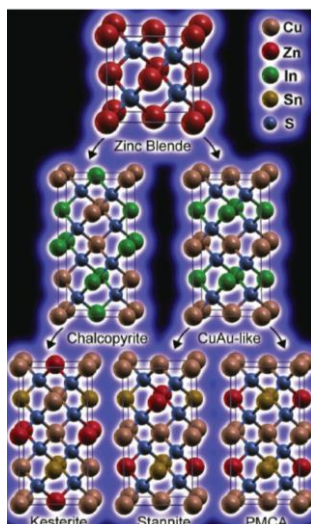
- ตำแหน่งแถบอิเล็กตรอนวงนอกและตำแหน่งแถบการนำไฟฟ้าที่ครอบคลุมกระบวนการแยกน้ำ
- ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม (น้อยกว่า 3 eV)
- เสถียรภาพและความทนทานภายใต้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

ดังที่กล่าวมาข้างต้น การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นหนึ่งในกระบวนการสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกน้ำ ในงานวิจัยฉบับนี้จะนำเสนอตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงชนิดหนึ่ง ซึ่งกำลังได้รับความสนใจและถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง อันได้แก่ คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: CZTS)

คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เป็นหนึ่งในวัสดุที่น่าสนใจและได้รับการศึกษาและพัฒนาในปัจจุบัน ด้วยคุณสมบัติที่เหมาะสมของวัสดุ อันได้แก่ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม (~1.5 eV) ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับแสงที่สูง (10^4 cm^{-1}) อีกทั้งยังสามารถหาได้ง่าย มีราคาถูก ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม[9, 30] การพัฒนาคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เกิดจากกระบวนการพัฒนาเป็นลำดับขั้นของแคตไอออน (Cation) ซึ่งอาศัยการคำนวณประจุของสารแต่ละสารจากความสามารถในการรับหรือจ่ายอิเล็กตรอนวงนอกสุด โดยเริ่มต้นเกิดจากสารหมู่ II และ VI โดยสารหมู่ II ซึ่งมีประจุ 2^+ ร่วมกับ สารหมู่ VI ซึ่งมีประจุเป็น 2^- รวมกันได้สารประกอบที่ไม่มีประจุ ต่อมาได้อาศัยแนวคิดนี้ในการพัฒนาโดยการเปลี่ยนจากธาตุหมู่ II เป็นธาตุหมู่ I และ III โดยการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบ (201) ของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (Chalcopyrite structure) และระนาบ (001) ของโครงสร้างแบบ CuAu (CuAu structure)[31] ต่อมาสารประกอบทั้ง 2 โครงสร้างได้ถูกพัฒนาต่อโดยโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ถูกเปลี่ยนเป็นธาตุหมู่ I 2 อะตอม ธาตุหมู่ II และ IV ได้สารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบเคสเตอร์ไรท์ (Kesterite structure) เช่น $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ และโครงสร้างแบบ CuAu ถูกเปลี่ยน เป็นธาตุหมู่ I ธาตุหมู่ III และธาตุหมู่ IV 2 อะตอม ได้สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบสแตนไนต์ (Stannite structure) และ PMCA[32] แสดงความสัมพันธ์ในการพัฒนาโครงสร้างและลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 7 และ 8



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ในการพัฒนาสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์[32]

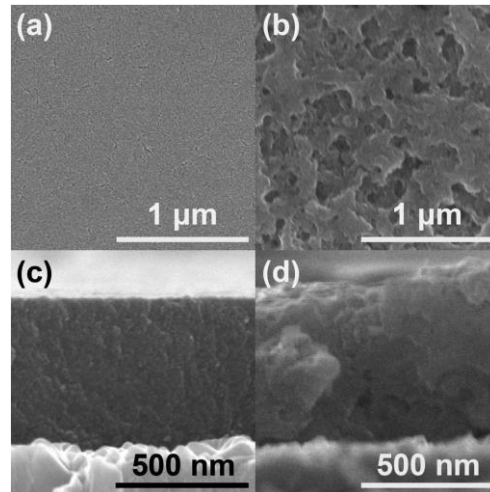


รูปที่ 8 รูปแบบการพัฒนาโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ[32]

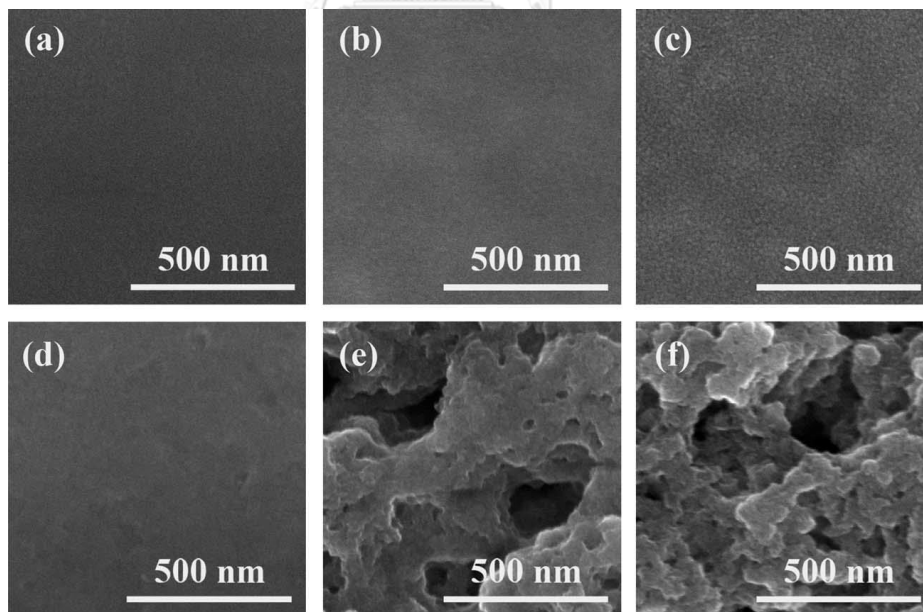
นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยมากมายทำการพัฒนาคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ให้มีสมบัติที่พร้อมสำหรับการใช้งานในกระบวนการแยกน้ำ ไม่ว่าจะเป็นการใช้สารชนิดอื่นเพิ่มสมบัติของชั้นฟิล์ม การปรับสัดส่วนการเตรียมสาร หรือการปรับปรุงการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม เป็นต้น ดังเช่นงานวิจัยดังต่อไปนี้

Wen X. และคณะ[30] ทำการพัฒนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับการแยกน้ำ ทำการทดลองโดยการเปลี่ยนปริมาณไทโอยูเรียที่ใช้ในการเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เริ่มต้นที่การเตรียมสารละลายในอัตราส่วนคอปเปอร์ : ซิงค์ : ทิน : ซัลเฟอร์ (Cu:Zn:Sn:S) เท่ากับ 1.4:1:1.1:5 และ 1.4:1:1.1:10 และทำการเคลือบชั้นฟิล์มบนกระจกโปร่งแสงนำไฟฟ้าชนิดทินออกไซด์เจือด้วยฟลูออรีน (Fluorine-doped tin oxide : FTO) ด้วยวิธีการเคลือบแบบหมุน (Spin coating) ผลที่ได้คือ การปรับเปลี่ยนปริมาณไทโอยูเรียทำให้ได้ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มที่มีความแตกต่างกัน กล่าวคือ ชั้นฟิล์มที่ถูกเตรียมด้วยไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 5 ได้ชั้นฟิล์มที่มีความเรียบและแน่น ส่วนชั้นฟิล์มที่ถูกเตรียมด้วยไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 10 ได้ชั้นฟิล์มที่เป็นรูพรุน แสดงดังรูปที่ 9 อีกทั้งยังมีการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการเตรียมชั้นฟิล์มที่ 200°C 250°C และ 300°C ที่เวลาเท่ากัน ซึ่งได้ผลว่าปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 5 ที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 300°C ได้ชั้นฟิล์มที่มีลักษณะแน่น และที่ปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 10 ที่อุณหภูมิ 250°C และ 300°C ได้ชั้นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุน แสดงดังรูปที่ 10 การทดสอบความสามารถของชั้นฟิล์มทำได้โดยการเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส (Current density : J_{SC}) และค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident photon-to-current efficiency : IPCE) ได้ผลว่าชั้นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุนให้

ค่าความหนาแน่นกระแสที่สูงกว่าฟิล์มที่มีลักษณะแน่นถึง 3 เท่า อีกทั้งค่า IPCE ของชั้นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุนเท่ากับร้อยละ 4.5 ซึ่งสูงกว่าค่า IPCE ของชั้นฟิล์มที่มีลักษณะแน่นเท่ากับร้อยละ 2.5



รูปที่ 9 พื้นผิวและภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งเตรียมที่ปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 5 (a และ c) และที่ปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 10 (b และ d)[30]



รูปที่ 10 พื้นผิวและภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งเตรียมที่ปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 5 ที่อุณหภูมิ (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C และปริมาณไทโอยูเรีย/ซิงค์เท่ากับ 10 ที่อุณหภูมิ (d) 200°C (e) 250°C (f) 300°C[30]

ยิ่งไปกว่านั้น ยังมีงานวิจัยที่คล้ายคลึงกัน อันได้แก่ งานวิจัยของ Park S.N. และคณะ [33] ทำการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยการเคลือบแบบหมุน โดยขั้นตอนการขึ้นรูปจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอม (Annealing) ที่อุณหภูมิ 540°C และ 570°C ภายใต้บรรยากาศของซัลเฟอร์ (Sulfurization) ซึ่งผลที่ได้คือชั้นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุน เมื่อดูภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มจะสังเกตเห็นอนุภาคขนาดเล็กเกาะตัวกัน ซึ่งทำให้การขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ด้วยการเคลือบในอ่างสารเคมี (Chemical bath reaction : CBD) ในขั้นต่อไปสามารถแทรกตัวเข้าไปในเนื้อฟิล์มของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ แสดงดังรูปที่ 11 ผลการเปรียบเทียบชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนที่อุณหภูมิในการหลอม 540°C กับชั้นฟิล์มที่มีลักษณะแน่นซึ่งเตรียมด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) ให้ผลว่าชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่สูงกว่าชั้นฟิล์มที่มีลักษณะแน่น แต่เมื่อเปรียบเทียบกับชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนซึ่งถูกขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 570 °C ผลที่ได้คือชั้นฟิล์มมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งเป็นเหตุมาจากขนาดของเกรนที่ใหญ่และรูพรุนที่ใหญ่

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นจะพบความพยายามในการปรับปรุงชั้นฟิล์มที่ก่อให้เกิดความแตกต่างของลักษณะรูปร่างซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพของชั้นฟิล์มที่ได้ ด้วยเหตุนี้ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจและควรได้รับการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อนำไปใช้เป็นข้อมูลในการพัฒนากระบวนการแยกน้ำต่อไป



รูปที่ 11 ภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกเตรียมโดยใช้อุณหภูมิในการหลอม 540°C และ 570°C ภายใต้บรรยากาศของซัลเฟอร์ และวิธีสปัตเตอร์ริง[33]

2.2 การขึ้นรูปชั้นฟิล์ม (Thin film deposition)

ชั้นฟิล์มสามารถขึ้นรูปได้จากหลายกระบวนการ โดยแต่ละกระบวนการมีสารตั้งต้นที่ใช้ ชั้นตอนและเงื่อนไขที่แตกต่างกัน สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มคือ การขึ้นรูปภายใต้สภาวะสุญญากาศ ได้แก่ การขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยลำโมเลกุล (Molecular Beam Epitaxy) การขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง และการขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยแสงเลเซอร์กำลังสูง (Pulsed laser deposition) เป็นต้น และการขึ้นรูปชั้นฟิล์มนอกสภาวะสุญญากาศ ได้แก่ การเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating) การเคลือบแบบหมุน การเคลือบในอ่างสารเคมี และการเคลือบโดยอาศัยการนำพา (Convective deposition) เป็นต้น การขึ้นรูปภายใต้สภาวะสุญญากาศให้ชั้นฟิล์มที่มีลักษณะเดียวกัน อีกทั้งยังควบคุมกระบวนการได้ง่ายและสามารถทำซ้ำได้อย่างแม่นยำ แต่การขึ้นรูปชนิดนี้ยังเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนสูง ใช้วัสดุสิ้นเปลืองและพลังงานสูง ในขณะที่การขึ้นรูปชั้นฟิล์มนอกสภาวะสุญญากาศใช้ต้นทุนและพลังงานที่ต่ำกว่า ทำให้วิธีนี้ถูกนำมาใช้ในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มหลากหลายชนิดที่ไม่จำเป็นต้องควบคุมสภาวะ[34]

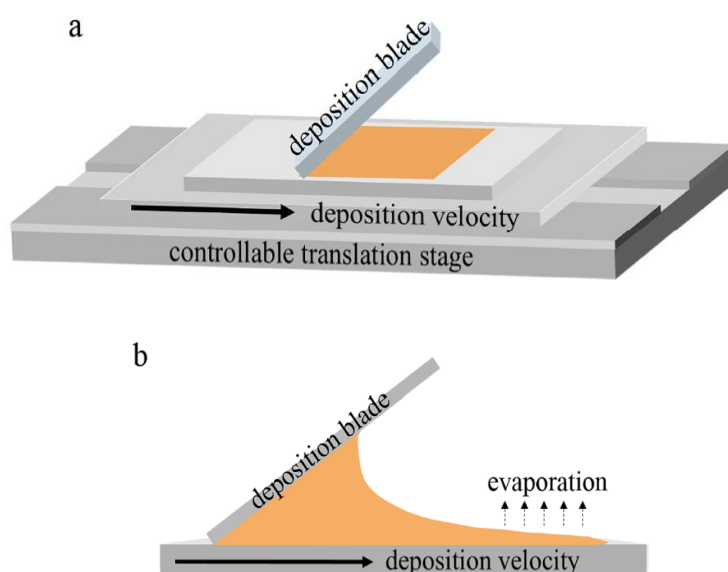
วิธีการที่กล่าวมาข้างต้นถูกนำไปใช้ในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ ดังแสดงใน **ตารางที่ 3** แต่การขึ้นรูปชั้นฟิล์มควรคำนึงหลายปัจจัย เช่น ต้นทุน ความยากง่ายในการขึ้นรูป ปริมาณสารที่ใช้ เป็นต้น เพราะฉะนั้น การมุ่งเน้นพัฒนาชั้นฟิล์มนอกสุญญากาศจึงเป็นเรื่องน่าสนใจ และควรนำไปปรับใช้ในการพัฒนาการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ต่อไป

การเคลือบโดยอาศัยการนำพา (Convective deposition) เป็นหนึ่งในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มนอกสภาวะสุญญากาศที่สามารถทำได้ง่าย ใช้ปริมาณสารที่น้อยทำให้เหลือสารจากกระบวนการต่ำ เมื่อเทียบกับการเคลือบแบบหมุนที่เป็นที่นิยมใช้กัน อีกทั้งยังเหมาะสมสำหรับการนำไปขยายเป็นระดับอุตสาหกรรม กระบวนการทำงานของเครื่องมือเริ่มต้นด้วยการตั้งองศาของใบมีดและความห่างระหว่างใบมีดกับกระจกที่ใช้เป็นตัวรองรับ (Substrate) จากนั้นหยดสารในบริเวณด้านหลังของใบมีด เมื่อตัวรองรับเคลื่อนตัว สารละลายจะถูกยึดให้แผ่ออกซึ่งอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายจะเคลื่อนตัวตามสารละลาย อีกทั้งยังมีการดึงดูดระหว่างอนุภาคด้วยแรงแคปิลลารี (Capillary force) จนเกิดการเรียงตัวเป็นชั้นฟิล์ม[35] แสดงตัวอย่างกระบวนการดังรูปที่ 12

การขึ้นรูปชั้นฟิล์มโดยอาศัยการนำพาจึงเป็นอีกหนึ่งวิธีที่น่าสนใจสำหรับการพัฒนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ด้วยประโยชน์ของวิธีการเคลือบดังที่กล่าวข้างต้น อีกทั้งยังเป็นวิธีการที่ยังไม่ถูกนำมาใช้ในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มสำหรับกระบวนการแยกน้ำ

ตารางที่ 3 ตัวอย่างชั้นฟิล์มสำหรับกระบวนการแยกน้ำ

เซลล์ไฟฟ้าเคมี	วิธีการขึ้นรูป ชั้นฟิล์มคอป เปอร์ซิงค์ทิน ซัลไฟด์	ความหนาแน่น กระแส (mA/cm ²)	ค่าประสิทธิภาพ การเปลี่ยน พลังงานแสงเป็น พลังงานไฟฟ้าที่ (%)	อ้างอิง
CZTS/Pt	การเคลือบแบบ หมุน	0.7 ที่ -0.4 V _{RHE}	4.5 ที่ 0 V _{RHE}	[30]
CZTS/CdS/TiO ₂	การเคลือบแบบ หมุน	0.165 ที่ 0 V _{RHE}	5 ที่ 0 V _{RHE}	[36]
CZTS/CdS/Pt	การชุบโลหะ ด้วยไฟฟ้า	12 ที่ -0.2 V _{RHE}	13.5 ที่ -0.1 V _{RHE}	[37]
CZTS	การเคลือบแบบ หมุน	1.32 ที่ 0 V _{RHE}	-	[38]
CZTS/CdS/TiO ₂ /Pt	วิธีสปัตเตอร์ริง	5.6 ที่ 0.22 V _{RHE}	8.1 ที่ -0.24 V _{RHE}	[39]



รูปที่ 12 การขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยการเคลือบโดยอาศัยการนำพา (Convective deposition)[35]

บทที่ 3

กระบวนการทดลอง

3.1 รูปแบบและวิธีการทดลอง

การทดลองภายในงานวิจัยจะแบ่งการทดลองและการอภิปรายผลออกเป็น 3 ส่วนหลักตามลำดับการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม ได้แก่

3.1.1 การขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

เริ่มต้นด้วยการทำความสะอาดกระจกซึ่งใช้เป็นตัวรองรับ จากนั้นเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ และนำสารละลายไปขึ้นรูปบนตัวรองรับเป็นชั้นฟิล์มจำนวน 2 ชั้น

การทำความสะอาดตัวรองรับ

- ตัดตัวรองรับให้มีขนาด 2.5 cm. x 2.5 cm. และนำไปใส่ในโถแก้วเตรียมสำหรับการล้าง
- เติมน้ำยาทำความสะอาดลงในโถแก้วให้ท่วมตัวรองรับภายในโถและนำไปล้างด้วยความถี่สูงด้วยเครื่องโซนิเคตเป็นเวลา 15 นาที
- ล้างตัวรองรับด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าฟองจะหายหมด
- เติมน้ำไฮโปฟอสฟอรัสลงในโถแก้วให้ท่วมตัวรองรับภายในโถและนำไปล้างด้วยความถี่สูงด้วยเครื่องโซนิเคตเป็นเวลา 15 นาที
- นำตัวรองรับมาเป่าให้แห้งด้วยไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูงและเก็บไว้ในโถแก้วเพื่อนำไปใช้งานในการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม

การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

- ชั่งสารซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) คอปเปอร์คลอไรด์ ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) ทินคลอไรด์ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) และไทโอยูเรีย (Thiourea) ตามความเข้มข้นที่ต้องการ
- ให้ความร้อน 2-เมทอกซีเอทานอล 20 ml (2-Methoxyethanol) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ $50^\circ C$ ด้วยเครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hot plate)
- เติม ซิงค์คลอไรด์ คอปเปอร์คลอไรด์ และทินคลอไรด์ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ตามลำดับลงในสารละลาย ปั่นกวนจนกระทั่งสารแต่ละชนิดละลายหมด

- เติมนิโธเอทานอลามีน (Mono Ethanolamine : MEA) 20 หยด
- เติมนิโธยูเรีย (Thiourea) ปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้เป็นสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

การขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพา

- นำตัวรองรับวางบนแท่นของเครื่องเคลือบโดยอาศัยการนำพา
- ปรับองศาของใบมีดที่ 45° และปรับความสูงของใบมีดให้สูงขึ้นจากตัวรองรับเล็กน้อย
- ตั้งอุณหภูมิของเครื่องกวนสารให้ความร้อนซึ่งวางอยู่บนเครื่องเคลือบโดยอาศัยการนำพาตามเงื่อนไขในการทดลอง
- หยดสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ลงบริเวณด้านหลังของใบมีด
- เริ่มต้นการเคลือบชั้นฟิล์มโดยใช้ความเร็วในการเคลือบ $100 \mu\text{m/s}$ และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 10 นาที โดยทำการเคลือบชั้นฟิล์มซ้ำจนได้ชั้นฟิล์มจำนวนชั้นที่ต้องการ
- ให้ความร้อนด้วยเตาเผาแก่ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 440°C เป็นเวลา 30 นาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
- นำชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ออกจากเตาเผาเมื่ออุณหภูมิลดเหลือเพียง 150°C

3.1.2 การขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ในขั้นตอนนี้จะกระทำซ้ำขั้นตอนของการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และเพิ่มการขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมี

การขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมี

- นำชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่จุ่มลงในบีกเกอร์ที่ใส่น้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 144 ml

- ค่อยๆเติมสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ (CdCl_2) 0.16 g ในปริมาตร 20 ml และสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) 0.43 g ในปริมาตร 8 ml ในขณะที่ทำการปั่นกวนที่ความเร็วรอบ 200 rpm
- ให้ความร้อนถึง 80°C ทำการเติมสารละลายไทโอยูเรีย (Thiourea) 0.61 g ในปริมาตร 20 ml
- เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความเข้มข้นร้อยละ 28-30 โดยมวล ปริมาตร 8 ml จะทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาขึ้นที่ความร้อน 75 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช (pH) ประมาณ 11
- นำชั้นฟิล์มที่จุ่มทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงออก ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเป่าแห้งด้วยไนโตรเจน

3.1.3 การขึ้นรูปเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

ในขั้นตอนนี้จะใช้กระจกโปร่งแสงนำไฟฟ้าชนิดทินออกไซด์เจือด้วยฟลูออรีนเป็นตัวรองรับและทำการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เพียงชั้นเดียว ในส่วนอื่นกระทำซ้ำขั้นตอนการขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคลเซียมซัลไฟด์บนฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และทำการเคลือบด้วยแพลตตินัมด้วยเครื่องสปีดเตอร์ริง

3.2 เงื่อนไขการทดลอง

เงื่อนไขในการทดลองแบ่งออกเป็น 2 เงื่อนไขหลัก ได้แก่

3.2.1 ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สามารถแบ่งออกเป็น 3 เงื่อนไขได้แก่ อัตราส่วน คอปเปอร์ : ซิงค์ : ทิน : ซัลเฟอร์ เท่ากับ

- 1) 0.5:0.25:0.25:2 ซึ่งจะเรียกว่า คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5
- 2) 1:0.5:0.5:4 ซึ่งจะเรียกว่า คอปเปอร์ เท่ากับ 1
- 3) 2:1:1:8 ซึ่งจะเรียกว่า คอปเปอร์ เท่ากับ 2

และสามารถเตรียมสารละลายได้ตามตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ปริมาณสารสำหรับการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

สารตั้งต้น	ปริมาณสาร (g) ต่อ 2-เมทอกซีเอทานอล 20 ml		
	1)	2)	3)
คอปเปอร์(II)คลอไรด์	1.70	3.41	6.82
ซิงค์(II)คลอไรด์	0.68	1.36	2.73
ทิน(II)คลอไรด์	1.13	2.26	4.51
ไทโอยูเรีย	3.04	6.09	12.18

3.2.2 อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สามารถแบ่งออกเป็น 3 เงื่อนไขได้แก่ อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C โดยการทดลองจะนำเครื่องกวนสารให้ความร้อนตั้งบนบนแท่นวาง

3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

การทดลองจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การทดสอบสมบัติและลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

3.3.1 การทดสอบสมบัติและลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

การทดสอบสมบัติและลักษณะรูปร่างจะใช้ตัวอย่างจากการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และการขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากนั้นทำการทดสอบดังต่อไปนี้

- เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD) สำหรับการวิเคราะห์เฟสของชั้นฟิล์ม
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) สำหรับวิเคราะห์พื้นผิววัดความหนาของชั้นฟิล์ม
- เอเนอร์จีดีสเพอร์ซีฟสเปกโทรเมตรี (Energy Dispersive Spectrometry : EDS) สำหรับการวิเคราะห์สัดส่วนธาตุบนชั้นฟิล์ม

- เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer) สำหรับการวิเคราะห์ช่วงคลื่นการดูดกลืนแสง

3.3.2 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงจะใช้ตัวอย่างจากการขึ้นรูปเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง โดยนำไปตรวจด้วยอุปกรณ์โพเทนชิออสแตท (Potentiostat) ด้วยเครื่อง Metrohm Autolab ร่วมกับโปรแกรม NOVA 2.1 เริ่มต้นด้วยการหนีบขั้วไฟฟ้าเข้ากับตัวรองรับและชั้นฟิล์มแพลตตินัม กำหนดค่าโดยป้อนแรงดันไฟฟ้า -0.01 V ได้จุดตัดแกน x เป็นแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage : V_{oc}) และได้จุดตัดแกน y เป็นค่าความหนาแน่นกระแส



บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

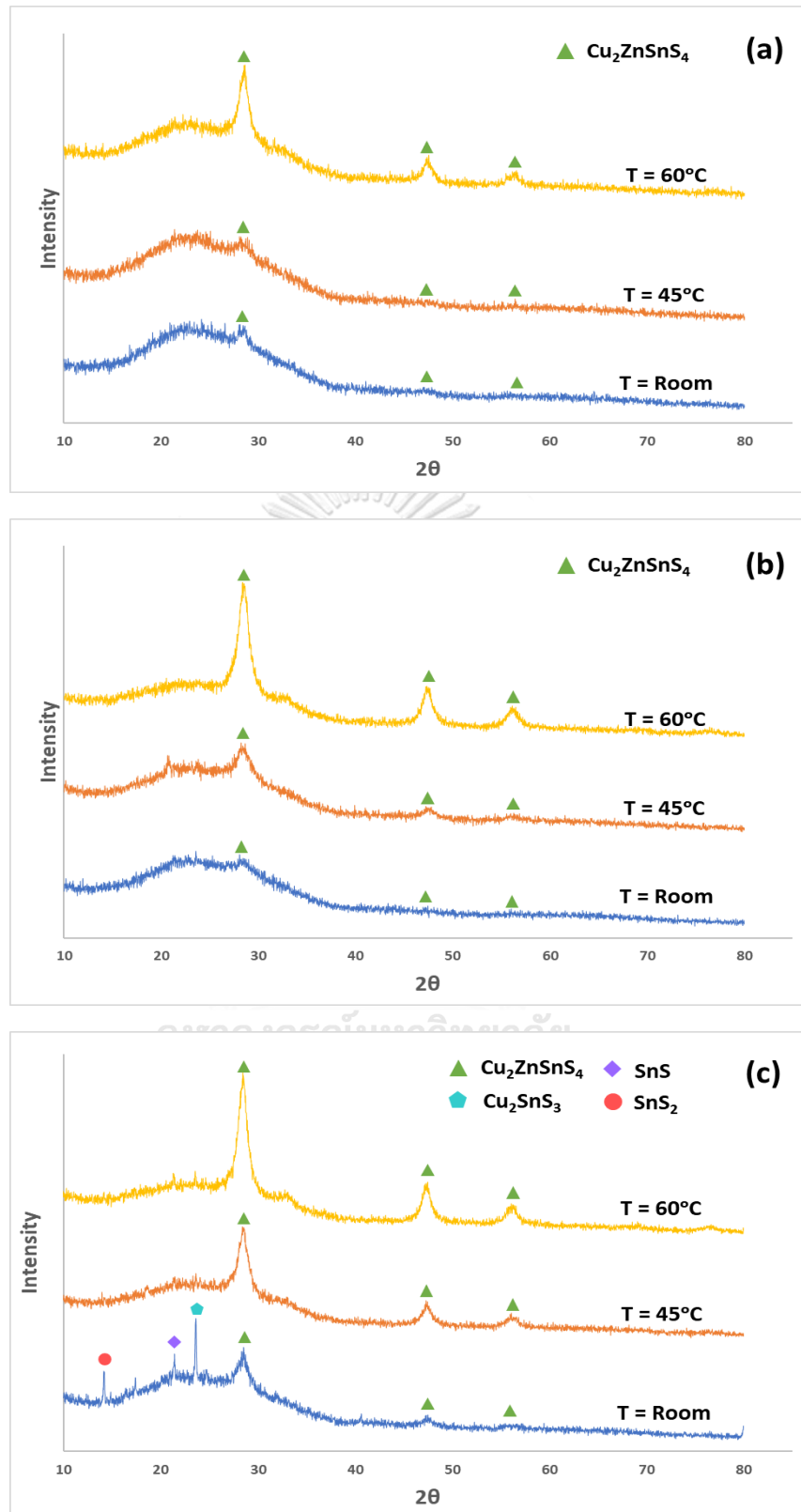
จากการศึกษาและทำการทดลองจึงสามารถรวบรวมและวิเคราะห์ผลการทดลองโดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนตามลำดับการขึ้นรูปดังต่อไปนี้

4.1 ผลของการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

การทดลองขั้นต้นจะทำการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาบนแผ่นกระจกขนาด 2.5 cm. x 2.5 cm. ด้วยสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ปริมาณแตกต่างกันคือ คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 1 และ 2 ที่อัตราส่วนเท่ากันคือ 2:1:1:8 ภายใต้เงื่อนไขการให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาที่แตกต่างกันคือ อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C ซึ่งเงื่อนไขในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่แตกต่างกัน ก่อให้เกิดสมบัติของชั้นฟิล์มทั้งในด้านความเป็นผลึก ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แตกต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพของชั้นฟิล์ม จึงมีการแบ่งการอภิปรายผลการทดลองออกเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

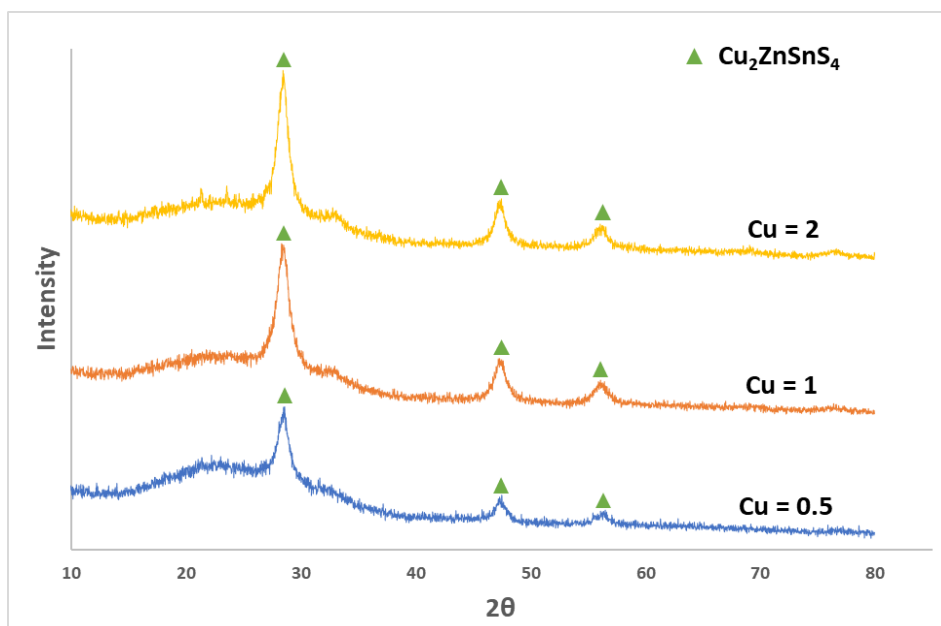
4.1.1 โครงสร้างผลึกและสัดส่วนของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

การจะนำชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาใช้งานในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ควรคำนึงถึงความเหมาะสมของชั้นฟิล์ม อันได้แก่ โครงสร้างผลึก องค์ประกอบและสัดส่วน เพื่อพิสูจน์และยืนยันชั้นฟิล์มที่จะถูกต่อยอดในการทดลองต่อไป โดยอาศัยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นฟิล์มและทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่แตกต่างกันภายใต้ความเข้มข้นเดียวกันสามารถรวบรวมและแสดงผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 13



รูปที่ 13 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น
(a) คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 (b) คอปเปอร์ เท่ากับ 1 (c) คอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีประสิทธิภาพและสามารถนำมาใช้ในกระบวนการแยกน้ำจะมีโครงสร้างผลึกแบบแคสเทอไรท์ซึ่งมีตำแหน่งในการเกิดพีคที่ 2θ เท่ากับ 28.53° 47.331° และ 56.858° ซึ่งอยู่ในระนาบ (112) (220) และ (303) ตามลำดับ (อ้างอิงจาก PDF cards 00-026-0575) [40] เมื่อนำตำแหน่งในการเกิดพีคไปเปรียบเทียบกับกราฟของชั้นฟิล์มที่เงื่อนไขในการทดลองแตกต่างกันจะพบว่าทำให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่แตกต่างกันส่งผลต่อความเป็นผลึกที่ต่างกัน กล่าวคือ ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปในสภาวะอุณหภูมิห้องจะแสดงโครงสร้างผลึกที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous phase) ในขณะที่ให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 45°C และ 60°C จะแสดงชั้นฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบแคสเทอไรท์ อีกทั้งการให้อุณหภูมิถึง 60°C ยังแสดงชั้นฟิล์มที่มีความเป็นผลึกสูงกว่าอันสังเกตได้จากความสูงของพีค ซึ่งสามารถอธิบายผลได้ว่าการให้อุณหภูมิกับสารประกอบในระหว่างการขึ้นรูปเป็นการเพิ่มพลังงานให้แก่ระบบ เมื่ออะตอมได้รับพลังงานจะเกิดการเคลื่อนที่และชนกันระหว่างอะตอม ยิ่งให้อุณหภูมิที่สูงขึ้น อะตอมจะเคลื่อนที่และชนกันมากขึ้น ทำให้โอกาสที่อะตอมจะเคลื่อนที่ชนกันในทิศทางที่เหมาะสมและเกิดเป็นผลึกมีมากขึ้นเช่นกัน ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อสังเกตลักษณะกราฟที่คอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิห้องจะเห็นพีคที่เกิดขึ้นเพิ่มเติมเป็นของสารข้างเคียงจำพวกคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ (Cu_2SnS_3) ทินซัลไฟด์ (SnS , SnS_2) ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากความเข้มข้น กล่าวคือ ที่คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 และ 1 ไม่พบสารที่กล่าวมาข้างต้น แต่ที่คอปเปอร์ เท่ากับ 2 กลับพบสารข้างเคียงเหล่านี้ ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าทุกๆความเข้มข้นเป็นไปได้ว่าจะเกิดสารข้างเคียง แต่ที่ความเข้มข้นสูง ทำให้โอกาสในการวิ่งชนกันของอะตอมและเกิดเป็นจำพวกอื่นมีมากขึ้น อีกทั้งเมื่อเปรียบเทียบกราฟจากคอปเปอร์เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันจะพบว่าทำให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปมีส่วนช่วยลดการเกิดของสารข้างเคียง ต่อมาเมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มข้นที่แตกต่างกันภายใต้อุณหภูมิจากการขึ้นรูปเดียวกัน ได้ผลลัพธ์ดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันภายใต้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นที่ 60°C

เมื่อทำการเปรียบเทียบกราฟที่ความเข้มข้นของสารละลายแตกต่างกันภายใต้ อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปชั้นที่ 60°C จะพบว่า เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น จะให้กราฟที่มีพีคสูงขึ้นหรือได้ชั้นฟิล์มที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น อันเนื่องมาจากการเพิ่มความเข้มข้น เป็นการเพิ่มอะตอมของธาตุในสารละลาย เมื่อให้ความร้อน อะตอมมีการเคลื่อนที่และชนกัน การที่อะตอมในสารละลายมีปริมาณมาก ทำให้อะตอมมีโอกาสเคลื่อนที่ชนกันในตำแหน่งที่เหมาะสมได้มาก จึงมีความเป็นผลึกที่สูงกว่าชั้นฟิล์มที่ขึ้นรูปจากความเข้มข้นที่ต่ำกว่า

การทดสอบโครงสร้างผลึกของชั้นฟิล์มที่ทำการขึ้นรูปภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน สามารถยืนยันได้ว่าชั้นฟิล์มที่ทำการขึ้นรูปมีโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้งานในกระบวนการแยกน้ำ ซึ่งนอกจากนี้ ยังจำเป็นต้องยืนยันสัดส่วนของธาตุแต่ละชนิดในชั้นฟิล์มเพื่อยืนยันปริมาณของธาตุโดยอาศัยวิธีเอนเนอร์จิสเปกโทรสโกปีสเปกโทรเมตรี สามารถรวบรวมและแสดงผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 5 และ 6

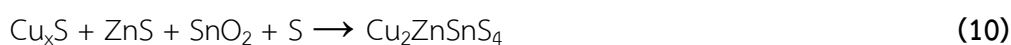
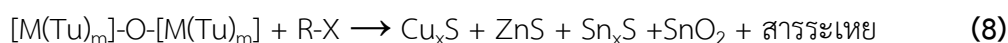
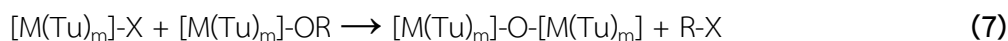
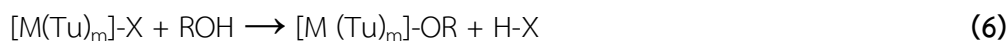
ตารางที่ 5 สัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันภายใต้ อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่อุณหภูมิห้อง

ความเข้มข้น	ร้อยละ (%)			
	Cu	Zn	Sn	S
Cu=0.5	2.05	1	1	2.97
Cu=1	2.23	1	1.37	4.07
Cu=2	1.79	1	1.10	3.91

ตารางที่ 6 สัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน ภายใต้ความเข้มข้นที่คอปเปอร์ เท่ากับ 2

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละ (%)			
	Cu	Zn	Sn	S
อุณหภูมิห้อง	1.79	1	1.10	3.91
45	2.29	1	1.25	3.84
60	1.89	1	1.05	3.20

ตารางที่ 5 แสดงสัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกเตรียมด้วยความเข้มข้น คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 1 และ 2 โดยใช้อัตราส่วน 2:1:1:8 ภายใต้การขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่อุณหภูมิห้อง เมื่อสังเกตผลการทดลองจะพบว่า ชั้นฟิล์มมีอัตราส่วนใกล้เคียง 2:1:1:4 ตามปริมาณสารสัมพัทธ์ แต่ปริมาณซัลเฟอร์ในชั้นฟิล์มมีความแตกต่างจากปริมาณที่ใช้เตรียมสารละลาย สำหรับการขึ้นรูปเป็นอย่างมาก ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการที่ (5) ถึง (10)[41]



โดยที่สัญลักษณ์ M คือ ไอออนประจุบวกหรือไอออนโลหะ ได้แก่ คอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) ซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ทินไอออน (Sn^{2+}) X คือ ไอออนประจุลบ ได้แก่ อะซิเตทไอออน (CH_3COO^-) คลอไรด์ (Cl^-) Tu คือ ไทโอยูเรีย และ R คือ สายโซ่โมเลกุลอินทรีย์ของ 2-เมทอกซีเอทานอล



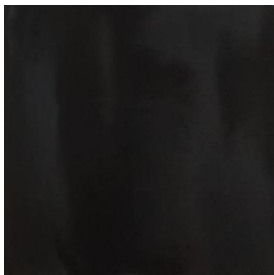






จากสมการที่ (5) ถึง (7) แสดงปฏิกิริยาเคมีสำหรับการเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ซึ่งจะได้สารละลายออกมาในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน ต่อมาเมื่อนำสารละลายมาขึ้นรูปชั้นฟิล์มและให้ความร้อนจะสังเกตเห็นว่ามีสารระเหยออกมาจากชั้นฟิล์ม ดังสมการที่ 8 สารระเหยเหล่านี้เป็นก๊าซหลากหลายชนิด โดยหนึ่งในนั้นคือก๊าซจำพวกซัลเฟอร์ ทำให้ซัลเฟอร์มีปริมาณลดลงจากปริมาณที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย เพราะฉะนั้น การเติมซัลเฟอร์เข้าไปในปริมาณมากมีจุดประสงค์เพื่อให้ซัลเฟอร์มีปริมาณเพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาและเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ อีกทั้งยังมีส่วนช่วยในการป้องกันการเกิดซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) ซึ่งเป็นสารข้างเคียงที่ไม่ต้องการ[42]

เมื่อสังเกตสัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มที่ความเข้มข้นแตกต่างกันจากตารางที่ 5 จะพบว่าร้อยละของอะตอมแต่ละธาตุยังไม่มีแนวโน้มที่มียสำคัญ แต่เมื่อสังเกตสัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มที่อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกันจากตารางที่ 6 จะพบว่า ร้อยละของอะตอมซัลเฟอร์มีปริมาณน้อยลงเมื่ออุณหภูมิในระหว่างการขึ้นรูปสูงขึ้น อาจเป็นผลมาจากการให้อุณหภูมิระหว่างชั้นรูปที่สูง ส่งผลให้สารระเหยสามารถระเหยออกมาได้ง่ายขึ้น ซัลเฟอร์จึงถูกดึงออกไปในปริมาณที่สูงกว่าการให้อุณหภูมิระหว่างชั้นรูปที่ต่ำ

4.1.2 ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ภายในงานวิจัยจะถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาภายใต้เงื่อนไขการทดลองทั้งความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่แตกต่างกัน ซึ่งปัจจัยเหล่านี้อาจส่งผลต่อลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม โดยเริ่มแรกจะสังเกตลักษณะพื้นผิวของชั้นฟิล์มด้วยตาเปล่า แสดงดังตารางที่ 7

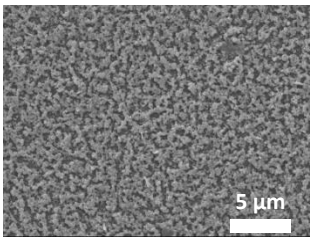
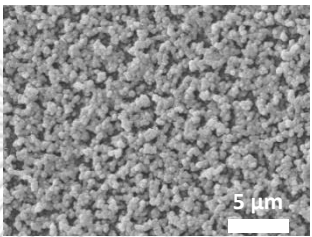
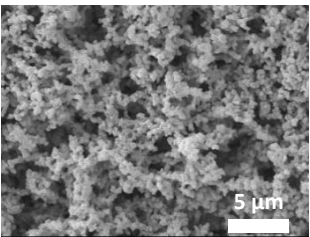
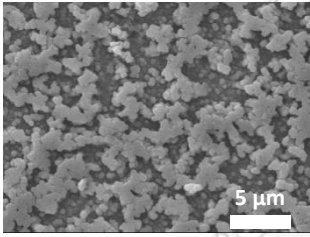
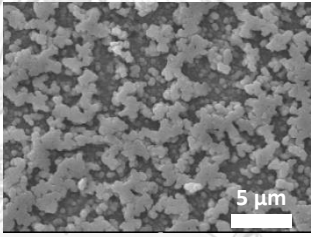
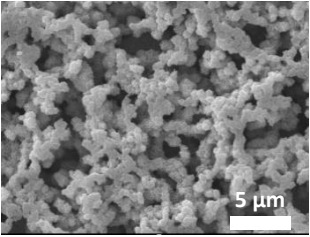
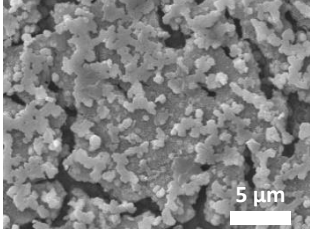
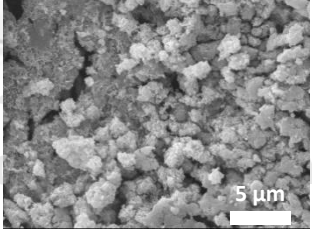
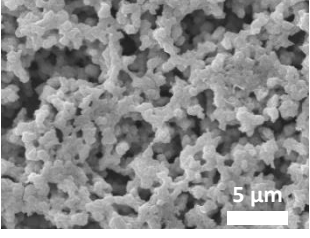
ตารางที่ 7 ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการสังเกตด้วยตาเปล่าที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5			
Cu=1			
Cu=2			

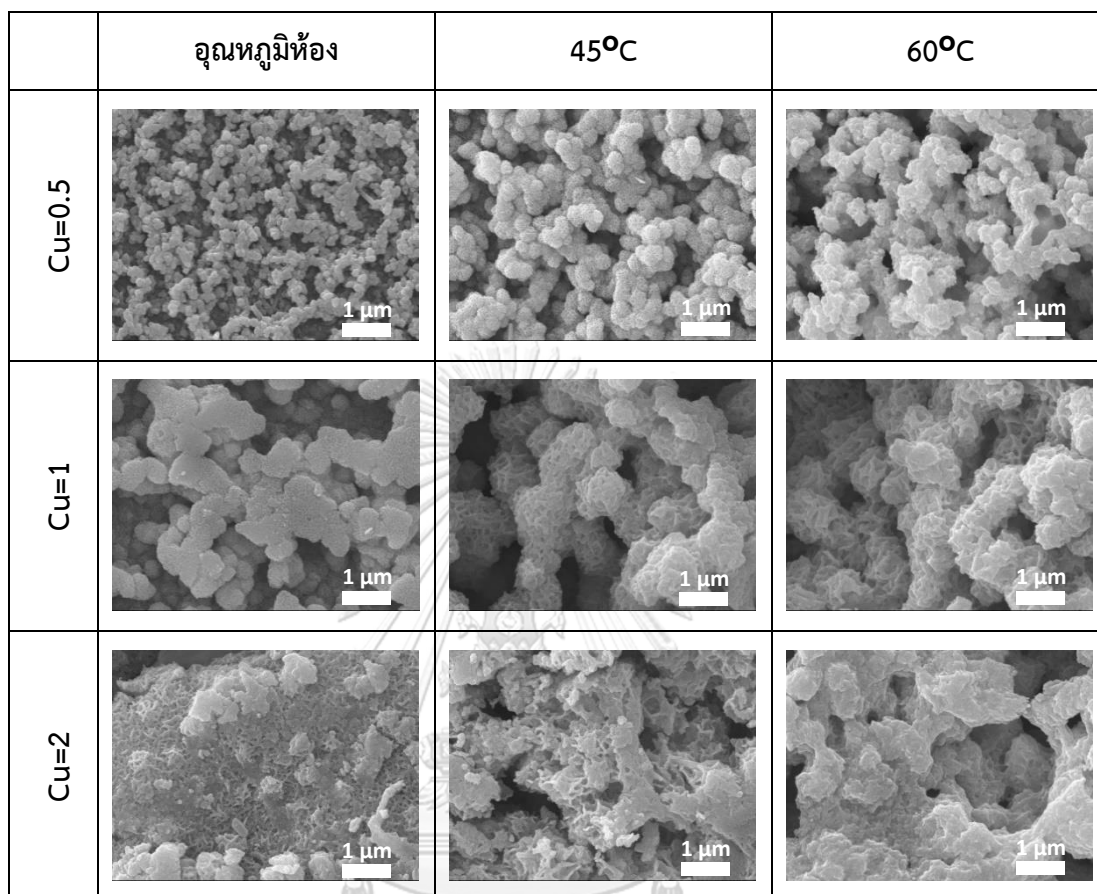
จากตารางที่ 7 จะเห็นว่าชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกันเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่ามีลักษณะพื้นผิวไม่แตกต่างกัน แต่มีข้อสังเกตว่าชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปภายใต้อุณหภูมิต่างกันระหว่างการขึ้นรูปที่อุณหภูมิห้องมีลักษณะโปร่งแสงมากกว่า

การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จำเป็นต้องอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสำหรับการวิเคราะห์รายละเอียดพื้นผิวของชั้นฟิล์มด้วยกำลังขยายที่แตกต่างกัน แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 8 และ 9

ตารางที่ 8 พื้นผิวชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้อุณหภูมิและความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5			
Cu=1			
Cu=2			

ตารางที่ 9 พื้นผิวชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 20000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน



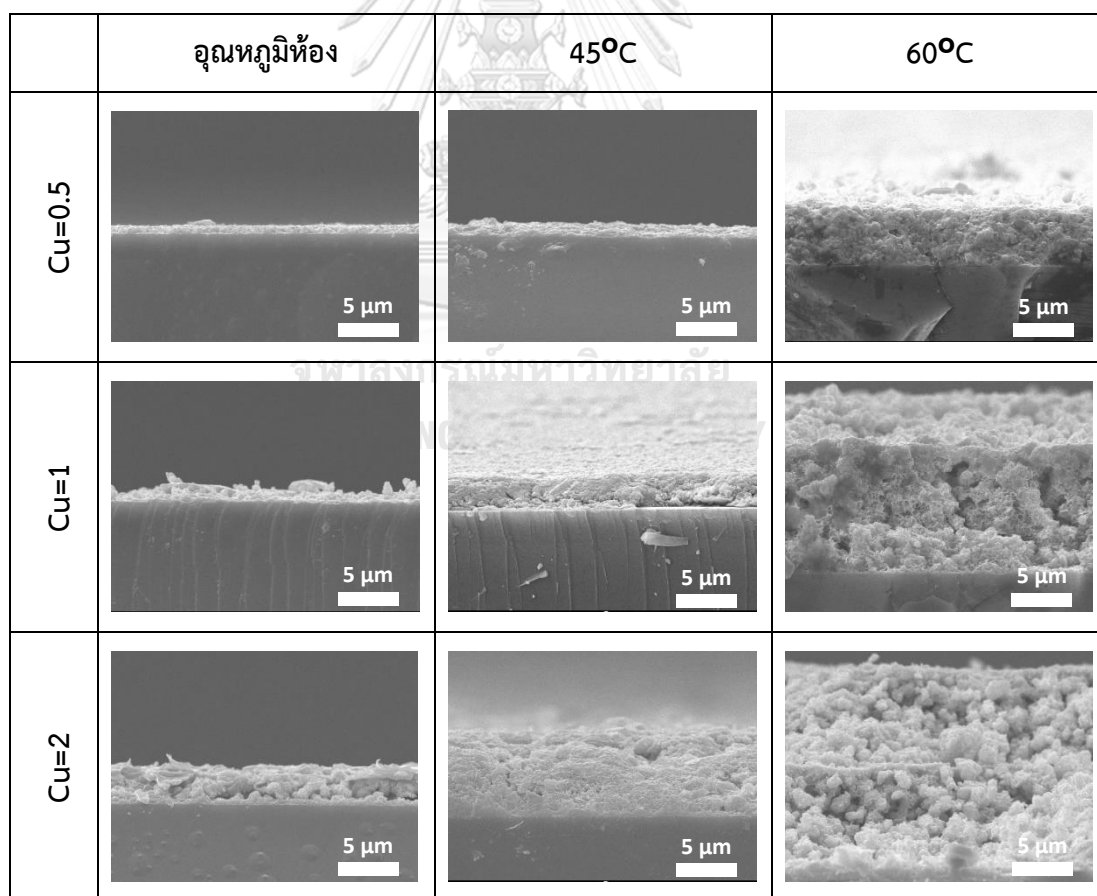
ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มจากตารางที่ 8 และ 9 จะสังเกตเห็นการกระจายตัวของอนุภาคบนชั้นฟิล์มซึ่งสามารถคำนวณขนาดอนุภาคโดยคร่าวด้วยโปรแกรม ImageJ แสดงผลดังตารางที่ 10

ตารางที่ 8 ถึง 10 แสดงลักษณะพื้นผิวของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า เพื่อแสดงลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มทั้งภาพมุมกว้างและพื้นผิวของอนุภาคที่เกาะกันเป็นชั้นฟิล์ม แต่การวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้ภาพในแนวตัดขวางเพื่อวิเคราะห์ชั้นฟิล์มในแนวลึกและดูการจัดเรียงตัวของอนุภาค แสดงผลดังตารางที่ 11

ตารางที่ 10 ขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

(μm)	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5	0.188±0.032	0.424±0.082	0.556±0.096
Cu=1	0.750±0.194	1.316±0.191	1.365±0.105
Cu=2	1.157±0.224	1.343±0.183	1.581±0.443

ตารางที่ 11 ภาพตัดขวางชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน



จากตารางที่ 11 สามารถคำนวณความหนาชั้นฟิล์มออกมาได้โดยอาศัยโปรแกรม ImageJ ช่วยในการคำนวณ แสดงผลดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ความหนาของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

(μm)	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5	0.569±0.022	0.740±0.134	4.812±0.140
Cu=1	1.439±0.105	2.908±0.129	10.919±0.471
Cu=2	2.566±0.324	6.859±0.291	16.685±0.778

จากตารางที่ 8 ถึง 12 เป็นลักษณะชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งสามารถอธิบายออกมาได้ดังต่อไปนี้

เมื่อสังเกตชั้นฟิล์มที่ขึ้นรูปภายใต้อุณหภูมิห้อง ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิห้องมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ ทำให้ชั้นฟิล์มดูบางเมื่อเทียบกับทุกเงื่อนไขการขึ้นรูป ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้องอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและชั้นฟิล์มหนาขึ้นเล็กน้อย และอนุภาคกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิห้อง ไม่สามารถระบุขนาดของอนุภาคได้แน่ชัด แต่คาดว่าแผ่นขนาดใหญ่เกิดจากการรวมตัวของอนุภาคจำนวนมากกลายเป็นชั้นฟิล์มที่มีรูพรุน อีกทั้งยังมีความหนาฟิล์มที่สูงกว่าคอปเปอร์ เท่ากับ 1 และ 2 ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้พบรอยแตกบนชั้นฟิล์ม

เมื่อสังเกตชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 45°C ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 45°C มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังสังเกตเห็นการซ้อนทับกันที่มากขึ้น ทำให้ชั้นฟิล์มหนาขึ้นเล็กน้อยและเกิดเป็นรูพรุนขนาดตื้นบนพื้นผิว นอกจากนี้พื้นผิวของอนุภาคมีรูพรุนขนาดเล็กและตันกระจายอยู่รอบอนุภาค ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 45°C มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นและบนพื้นผิวของอนุภาคยังมีลักษณะเป็นรูพรุนที่ใหญ่และลึกขึ้นเมื่อเทียบกับชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 45°C พื้นผิวของชั้นฟิล์มยังมีความหนาที่เพิ่มขึ้น ความสม่ำเสมอของพื้นผิวน้อยลงอันเกิดจาก

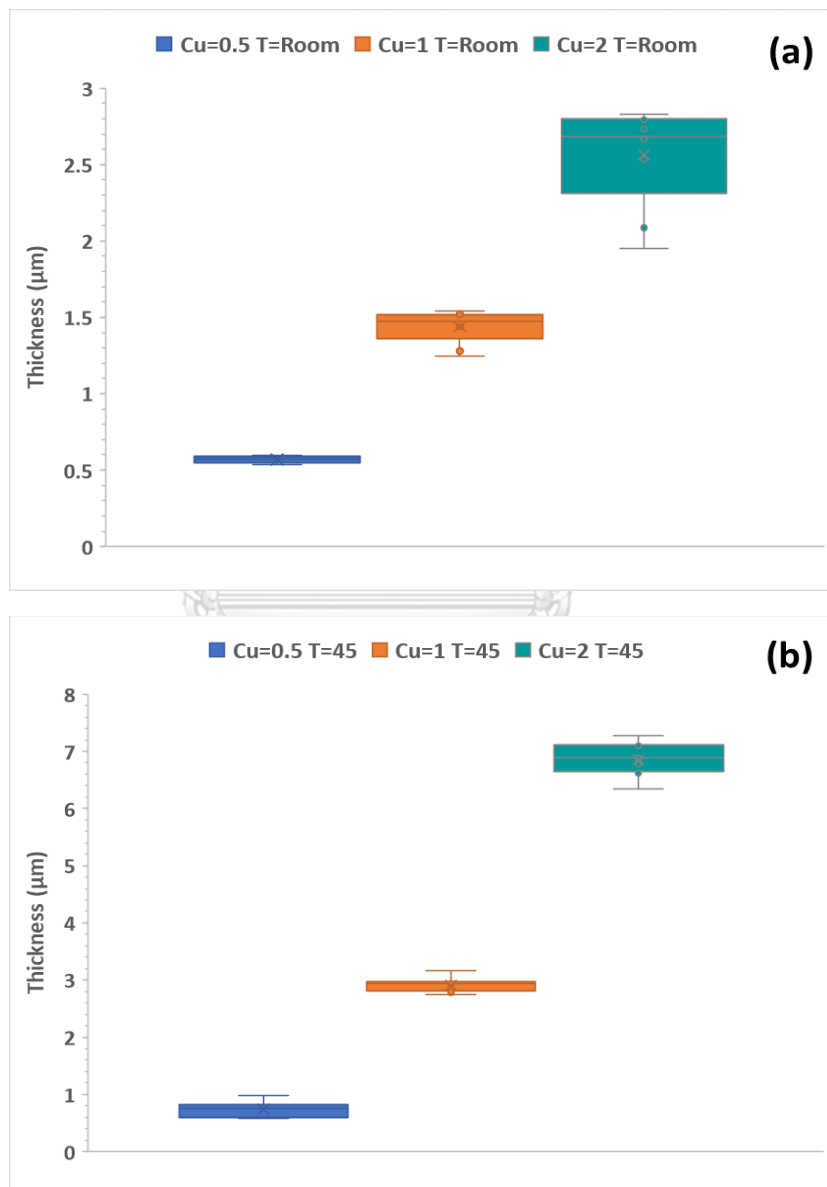
การซ้อนทับของอนุภาคทำให้ชั้นฟิล์มเกิดเป็นรูพรุน ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 45°C อนุภาคมีขนาดใหญ่อย่างเห็นได้ชัดและมีพื้นผิวที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กระจายตัว ล้อมรอบ อีกทั้งยังมีการซ้อนทับกันทำให้ได้ชั้นฟิล์มที่มีความหนามาก ทำให้ชั้นฟิล์มมีรูพรุนอัน เกิดจากพื้นผิวและการซ้อนทับกันของอนุภาค

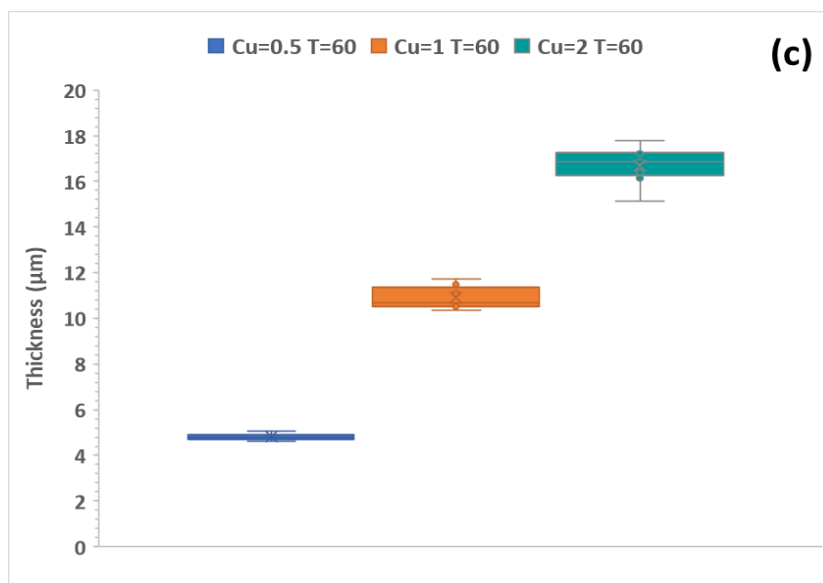
เมื่อสังเกตชั้นฟิล์มที่ขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 60°C ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C จะมีอนุภาคที่ขนาดใกล้เคียงกับชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 45°C แต่จะเห็นความแตกต่างที่ว่าพื้นผิวของอนุภาคของชั้นฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วย คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C ไม่เกิดเป็นรูพรุน แต่เป็นทรงกลมที่มีผิวขรุขระ พื้นผิวของ ชั้นฟิล์มขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C สังเกตเห็นรูพรุนขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ อีกทั้งยังเป็นรูพรุนที่มีความลึกอันเนื่องมาจากการซ้อนทับของอนุภาคที่ทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนา เพิ่มขึ้นสูงกว่าชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่ขึ้นรูปที่อุณหภูมิอื่น ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูป ด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C จะมีอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นรูพรุนซึ่งมีรูปร่าง คล้ายกับอนุภาคของชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 45°C แต่ลักษณะรูปร่าง ของชั้นฟิล์มเป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่และมีความลึกที่มากกว่าชั้นฟิล์มที่ถูกเตรียมด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C ด้วยความหนาที่เพิ่มสูงขึ้นมาก จึงเห็นลักษณะโพรงที่แทรกตัวอยู่ ในเนื้อฟิล์ม ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 60°C อนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกับ ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C และมีลักษณะพื้นผิวอนุภาคใกล้เคียง กับชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C ลักษณะพื้นผิวของชั้นฟิล์มมีรูพรุน ขนาดใหญ่ขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ ชั้นฟิล์มมีความหนามากที่สุดเมื่อเทียบกับชั้นฟิล์มที่เงื่อนไข การทดลองอื่นๆ เมื่อสังเกตภาพตัดขวางจะเห็นการซ้อนทับของอนุภาคจำนวนมาก ทำให้ชั้นฟิล์ม มีลักษณะเป็นโพรงมากกว่าชั้นฟิล์มที่ถูกเตรียมด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C

จากการอธิบายลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่กล่าวไป ข้างต้น สามารถอธิบายเหตุผลที่ชั้นฟิล์มมีลักษณะที่แตกต่างกันออกเป็น 2 ประเด็นหลักตามเงื่อนไข การทดลองดังต่อไปนี้

ผลของความเข้มข้นต่อลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม ในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยวิธีการ เคลือบโดยอาศัยการนำพา ขณะที่ฐานรองกระจกเคลื่อนตัว สารละลายที่ถูกหยดข้างหลังใบมีดปาด จะถูกดึงให้แผ่ออกเป็นแผ่นฟิล์มด้วยแรงตึงผิว ในระหว่างที่แผ่นฟิล์มแผ่ออก อนุภาคที่ดึงดูด

ระหว่างกันด้วยแรงแคพิลลารีจะถูกดึงให้เคลื่อนตัวและเกิดการเรียงตัวเข้ามาแทนที่ตัวทำละลายที่ระเหย สารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปมีอนุภาคกระจายตัวอยู่และอาจเกาะกันด้วยแรงแคพิลลารี การเกาะกันของอนุภาคอาจเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนจึงทำให้ไม่มีรูปทรงที่แน่ชัด เมื่อกลุ่มก้อนอนุภาคถูกดึงมาจัดเรียงอาจไม่ได้เรียงตัวในตำแหน่งที่เหมาะสมจึงเกิดเป็นรูพรุนของชั้นฟิล์ม เพราะฉะนั้นยิ่งความเข้มข้นสูงขึ้น โอกาสที่อนุภาคจะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนยิ่งมีมาก ทำให้ชั้นฟิล์มมีโอกาสเกิดเป็นรูพรุนได้มากอีกทั้งยังทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนาที่เพิ่มสูงขึ้นซึ่งมีข้อมูลสนับสนุนดังรูปที่ 15





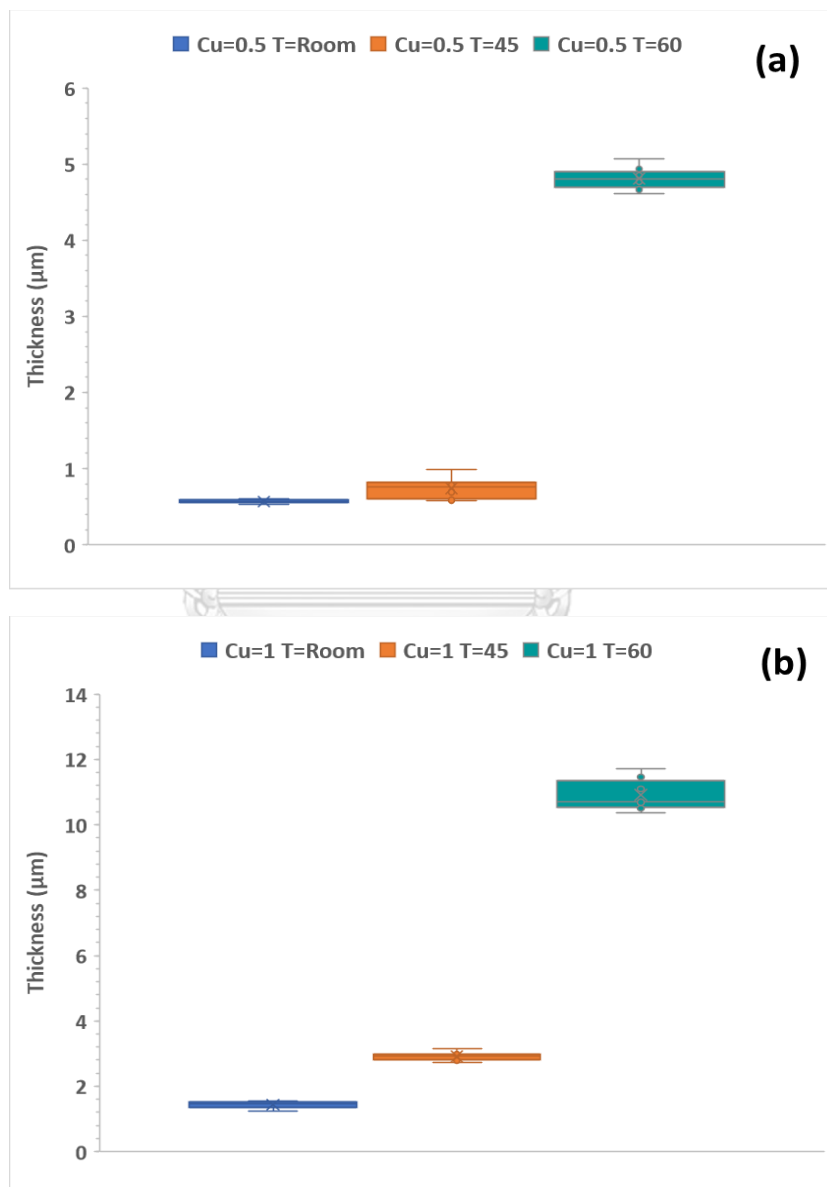
รูปที่ 15 กราฟความหนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ
(a) อุณหภูมิห้อง (b) 45°C (c) 60°C ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

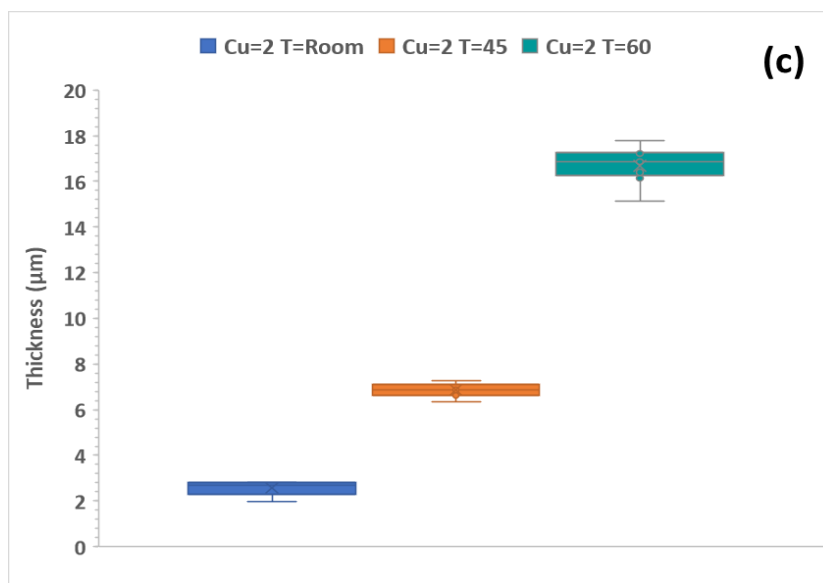
จากรูปที่ 15 เป็นการเปรียบเทียบความหนาชั้นฟิล์มที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ภายใต้อุณหภูมิต่างกันจะพบว่าการขึ้นรูปฟิล์มที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ชั้นฟิล์มมีความหนาที่มากขึ้น อีกทั้งยังมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เพิ่มสูงขึ้น แสดงว่าชั้นฟิล์มมีพื้นผิวที่ไม่เป็นระนาบเดียว แต่เป็นพื้นผิวที่มีความขรุขระซึ่งใช้เป็นข้อยืนยันรวมถึงเหตุผลของลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มที่กล่าวไปข้างต้น

ผลของอุณหภูมิต่อลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม ในการขึ้นรูปด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพา อนุภาคที่กระจายอยู่ในสารละลายจะถูกดึงให้เกิดการจัดเรียงตัว ในขณะที่เกิดการจัดเรียง สารระเหยบางส่วนจะระเหยออก เหลือเพียงอนุภาคที่เรียงตัวขึ้นเป็นชั้นฟิล์ม ในระหว่างการขึ้นรูปนั้นหากมีการให้อุณหภูมิ สารระเหยจะสามารถระเหยได้ง่ายและเร็วขึ้น ทำให้อนุภาคที่ควรเคลือบตัวมาเรียงติดกันจากการแผ่อกของสารละลายในการขึ้นรูป เกิดเป็นช่องว่างจากความเร็วที่ไม่เพียงพอในการเคลือบตัวเนื่องจากสารละลายระเหยออกไปก่อน เกิดเป็นรูพรุนของชั้นฟิล์ม ยิ่งให้อุณหภูมิสูงขึ้นจะสังเกตเห็นรูพรุนบนชั้นฟิล์มที่มากขึ้น อีกทั้งการให้อุณหภูมิยังมีส่วนช่วยเพิ่มการสะสมของอนุภาคทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนาที่สูงขึ้นซึ่งแสดงข้อมูลเพิ่มเติมดัง

รูปที่ 16

รูปที่ 16 เป็นการเปรียบเทียบความหนาชั้นฟิล์มที่อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกันภายใต้ความเข้มข้นเดียวกันจะพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ชั้นฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น แต่จะสังเกตเห็นว่าความหนาเพิ่มขึ้นแบบก้าวกระโดดเมื่อให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60°C ซึ่งเกิดจากการสะสมของอนุภาค อีกทั้งยังมีข้อสังเกตเพิ่มเติมว่าในขณะที่ทำการทดลองจะมีสารละลายเหลือในปริมาณน้อยมากหากมีการให้อุณหภูมิขณะขึ้นรูปซึ่งเป็นตัวยืนยันถึงเหตุผลของลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มที่กล่าวไปข้างต้น





รูปที่ 16 กราฟความหนาชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น

(a) คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 (b) คอปเปอร์ เท่ากับ 1 (c) คอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

จากข้อมูลและการอธิบายที่กล่าวไปข้างต้นอาจสรุปได้ว่าลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มเปลี่ยนแปลงไปตามเงื่อนไขการทดลอง ซึ่งจะพบว่า การขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่ความเข้มข้นสูงและการให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่สูงขึ้นจะได้ชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนและความหนาสูงขึ้น โดยข้อสรุปเหล่านี้จะถูกนำไปปรับใช้ในการทำชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในการทดสอบทางไฟฟ้าสำหรับใช้ในการแยกน้ำในขั้นตอนการทดลองต่อไป

4.1.3 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

โครงสร้างผลึก องค์ประกอบ ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นปัจจัยสำคัญที่จะกำหนดสมบัติของชั้นฟิล์ม ซึ่งจะส่งผลต่อความเหมาะสมและประสิทธิภาพของชั้นฟิล์ม แต่ยังมีอีกปัจจัยที่ควรคำนึงถึง คือ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน

จากทฤษฎีที่กล่าวมาข้างต้น ได้อธิบายความสำคัญของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานไว้ว่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็นช่องว่างระหว่างตำแหน่งพลังงานของแถบอิเล็กทรอนิกส์นอกสุดกับตำแหน่งพลังงานของแถบนำไฟฟ้า ซึ่งความเหมาะสมของตำแหน่งแถบพลังงานทั้ง 2 ต้องครอบคลุมตำแหน่งพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสำหรับการผลิตออกซิเจนและปฏิกิริยารีดักชันสำหรับการผลิตไฮโดรเจนหรือควรมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอย่างน้อย 1.23 eV และควรมีค่าไม่เกิน 3 eV เพื่อให้สามารถใช้พลังงานที่ดูดซับในช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ ด้วยเหตุนี้

งานวิจัยจึงเลือกใช้คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาศึกษาเนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานตามเงื่อนไขที่ต้องการ แต่ถึงกระนั้น ชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปยังจำเป็นต้องมีการยืนยันช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเพื่อพิสูจน์ความเหมาะสมในการนำไปใช้งาน

ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสงได้ผลออกมาเป็นค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับแสงที่ช่วงคลื่นที่แตกต่างกัน จากนั้นนำมาคำนวณด้วยสมการความสัมพันธ์พลังค์-ไอสไตน์ (Planck-Einstein relation) และสมการความสัมพันธ์ของทอร์ค (Tauc relation) นำค่าที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ หาจุดตัดแกน $h\nu$ ได้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกันดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

(eV)	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5	1.94	1.75	1.23
Cu=1	1.91	1.6	1.54
Cu=2	1.81	1.8	1.75

จากผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 13 จะพบว่าชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงสำหรับการแยกน้ำได้ ซึ่งความแตกต่างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอาจเป็นผลมาจากขนาดอนุภาค กล่าวคือ การที่อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นอาจทำให้พื้นผิวชั้นฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น แสงที่ตกกระทบบนชั้นฟิล์มจึงเกิดการสะท้อนน้อยกว่าชั้นฟิล์มที่มีผิวเรียบ ทำให้สามารถดูดซับแสงได้มากขึ้น ซึ่งอาจเปรียบเทียบได้จากการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่อุณหภูมิห้อง กล่าวคือ เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น จะสังเกตเห็นขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น จึงเห็นแนวโน้มที่ลดลงของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน [43] แต่ที่อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูป 45°C และ 60°C มีแนวโน้มที่สวนทางกันซึ่งอาจเป็นผลจากปัจจัยอื่น

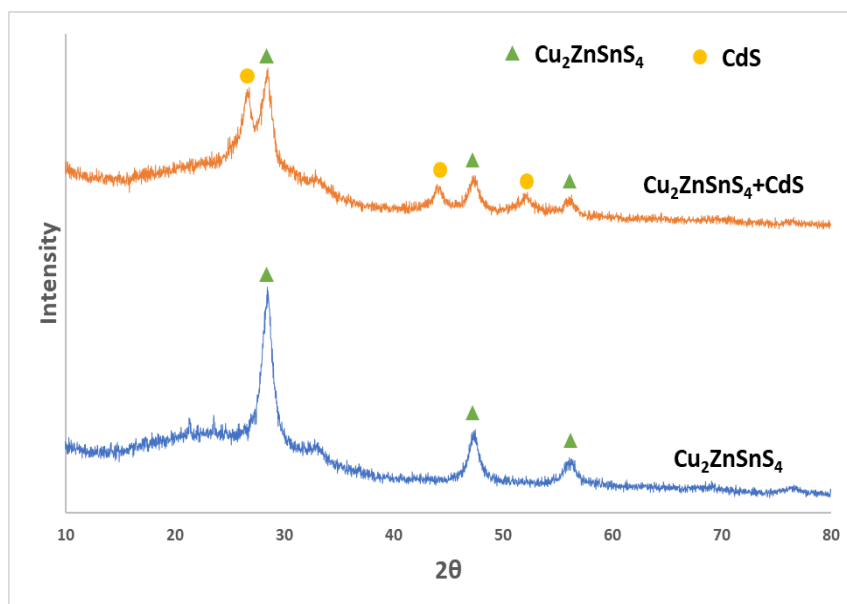
4.2 ผลของการขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ในขั้นต้น ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ถูกทดสอบตามเงื่อนไขการทดลองโดยการขึ้นรูปชั้นฟิล์มด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่ คอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 1 และ 2 ในอัตราส่วน 2:1:1:8 ภายใต้การให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C เพื่อพิจารณาถึงความเหมาะสมของชั้นฟิล์มซึ่งจะบ่งบอกถึงประสิทธิภาพที่จะนำไปใช้ในกระบวนการแยกน้ำ ซึ่งในขั้นต่อไปจะทำการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ตามเงื่อนไขการทดลองที่แตกต่างกันด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพบบนแผ่นกระจกขนาด 2.5 cm. x 2.5 cm. และนำไปขึ้นรูปแคดเมียมซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมีเพื่อดูลักษณะการเกาะตัวของชั้นฟิล์มซึ่งคาดว่าจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของชั้นฟิล์ม จึงมีการแบ่งการวิเคราะห์ผลการทดลองออกเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

4.2.1 โครงสร้างผลึกและสัดส่วนของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

แคดเมียมซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมีบนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จำเป็นต้องได้รับการยืนยันว่ามีแคดเมียมซัลไฟด์เคลือบอยู่ จึงใช้ตัวอย่างชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูเตรียมด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูป 60°C สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยอาศัยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ แสดงผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 17

ชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปจะแสดงตำแหน่งในการเกิดพีคที่ 2θ เท่ากับ 26.5° 44° และ 52° แสดงโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal structure) (อ้างอิงจาก PDF cards 01-075-0581) โดยเมื่อนำไปเทียบกับตำแหน่งพีคของชั้นฟิล์มในรูปที่ 17 ก็จะพบพีคดังกล่าวปรากฏอยู่ร่วมกับพีคของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จึงสามารถยืนยันได้ว่ามีแคดเมียมซัลไฟด์เคลือบติดอยู่บนชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ นอกจากการใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ในการยืนยันแล้ว ยังใช้วิธีเอนเนอร์จิสเปกโทรสโกปีเพื่อดูสัดส่วนธาตุบนชั้นฟิล์มสำหรับใช้ในการยืนยันร่วมกับกราฟเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชัน แสดงผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 14



รูปที่ 17 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ภายใต้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60°C

ตารางที่ 14 สัดส่วนธาตุของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกเตรียมด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ภายใต้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60 °C

ชั้นฟิล์ม	ร้อยละ (%)				
	Cu	Zn	Sn	S	Cd
Cu ₂ ZnSnS ₄	1.89	1	1.04	3.20	-
Cu ₂ ZnSnS ₄ + CdS	15.33	8.09	11.20	44.15	21.24

จากตารางที่ 14 จะพบว่าชั้นฟิล์มที่ถูกเคลือบด้วยแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์พบธาตุแคดเมียมกระจายอยู่บนชั้นฟิล์ม แต่สัดส่วนที่ได้จากการวิเคราะห์อาจไม่สามารถนำไปลดทอนได้เนื่องจากชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ถูกซ่อนทับด้วยแคดเมียมซัลไฟด์ ทำให้สัดส่วนธาตุคาดเคลื่อนได้

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและสัดส่วนของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สามารถยืนยันได้ว่าสามารถนำไปขึ้นรูปสำหรับการทดสอบทางไฟฟ้าในกระบวนการแยกน้ำและนำไปต่อยอดสำหรับใช้งานในกระบวนการทดลองต่อไปได้

4.2.2 ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาภายใต้เงื่อนไขการทดลองที่แตกต่างกัน ให้ชั้นฟิล์มที่มีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยเริ่มแรกทำการสังเกตชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยตาเปล่าเพื่อดูความต่างของชั้นฟิล์ม ได้ผลดังตารางที่ 15

ตารางที่ 15 ความแตกต่างของลักษณะชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ แคดเมียมซัลไฟด์ และแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	CdS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 + \text{CdS}$
		

จากตารางที่ 15 จะพบว่าชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์นั้นมีลักษณะเป็นสีส้มและเมื่อเคลือบลงบนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีสีดำด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมีทำให้ชั้นฟิล์มสีดำมีสีเทาเข้มที่มีความเงา และจะสังเกตเห็นแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีสีส้มกระจายตัวอยู่ในบางพื้นที่บนชั้นฟิล์ม

นอกจากการสังเกตด้วยเปล่า การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จำเป็นต้องวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อวิเคราะห์รายละเอียดพื้นผิวของชั้นฟิล์มที่เปลี่ยนไปหลังจากทำการเคลือบแคดเมียมซัลไฟด์ แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 16 ถึง 18 ซึ่งสามารถอภิปรายลักษณะของชั้นฟิล์มร่วมกับชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่แสดงดังตารางที่ 8 9 และ 11 ได้ดังต่อไปนี้

เมื่อสังเกตชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ 45 °C จะสังเกตลักษณะพื้นผิวที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจเป็นเพราะชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีลักษณะและความหนาที่ไม่แตกต่างกันมาก แคดเมียมซัลไฟด์จึงเคลือบทับชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ได้ดี ทำให้ชั้นฟิล์มมีความคล้ายคลึงกัน อีกทั้งยังมีลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มที่คล้ายกับชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 และ 2 ที่อุณหภูมิห้อง แต่แตกต่างกันเล็กน้อยตรงที่ลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มดูมีรูพรุนที่ลึกกว่า

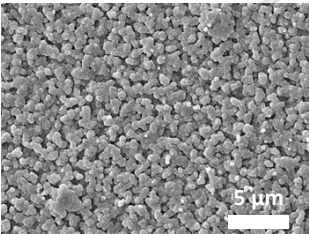
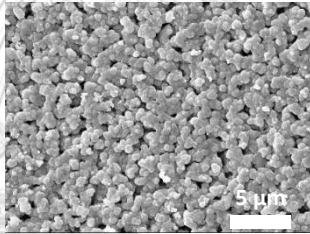
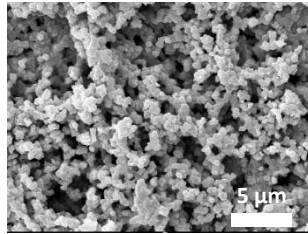
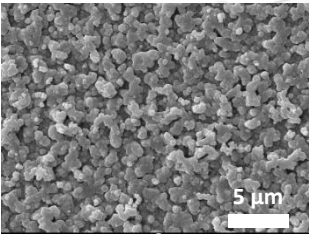
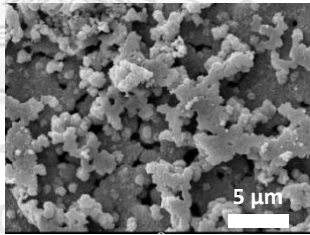
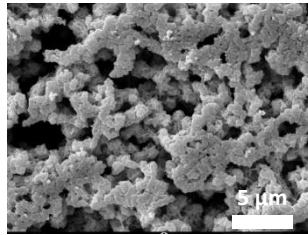
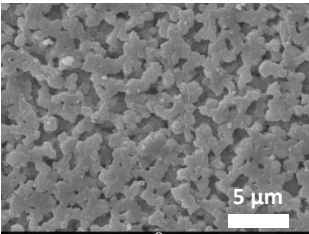
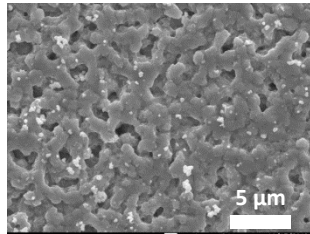
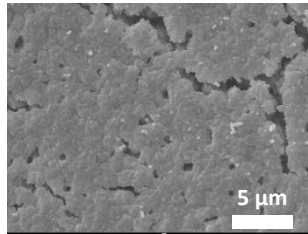
ชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C และชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 45°C และ 60°C จะสังเกตเห็นรูพรุนและลักษณะอนุภาคบนชั้นฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอาจเป็นผลมาจากชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีรูพรุนจำนวนมาก ทำให้การเคลือบแคดเมียมซัลไฟด์สามารถแทรกตัวและครอบคลุมอนุภาคบนชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ได้ดี อีกทั้งหากสังเกตชั้นฟิล์มในแนวตัดขวางจะพบว่า มีลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มที่แตกต่างกันอยู่ 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งเป็นบริเวณเหนือกระจกถึงบริเวณกึ่งกลางของชั้นฟิล์มและส่วนที่มีแคดเมียมซัลไฟด์เคลือบอยู่บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ซึ่งเป็นบริเวณกึ่งกลางถึงผิวของชั้นฟิล์ม

ชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 45°C และ 60°C คาดว่าพื้นผิวของชั้นฟิล์มถูกปกคลุมด้วยแคดเมียมซัลไฟด์ทำให้สังเกตเห็นรูพรุนบนพื้นผิวได้น้อย แต่เมื่อสังเกตในแนวตัดขวางจะพบแคดเมียมซัลไฟด์สามารถแทรกตัวลงมาที่เนื้อฟิล์มได้เพียงเล็กน้อยเนื่องจากชั้นฟิล์มมีความหนา

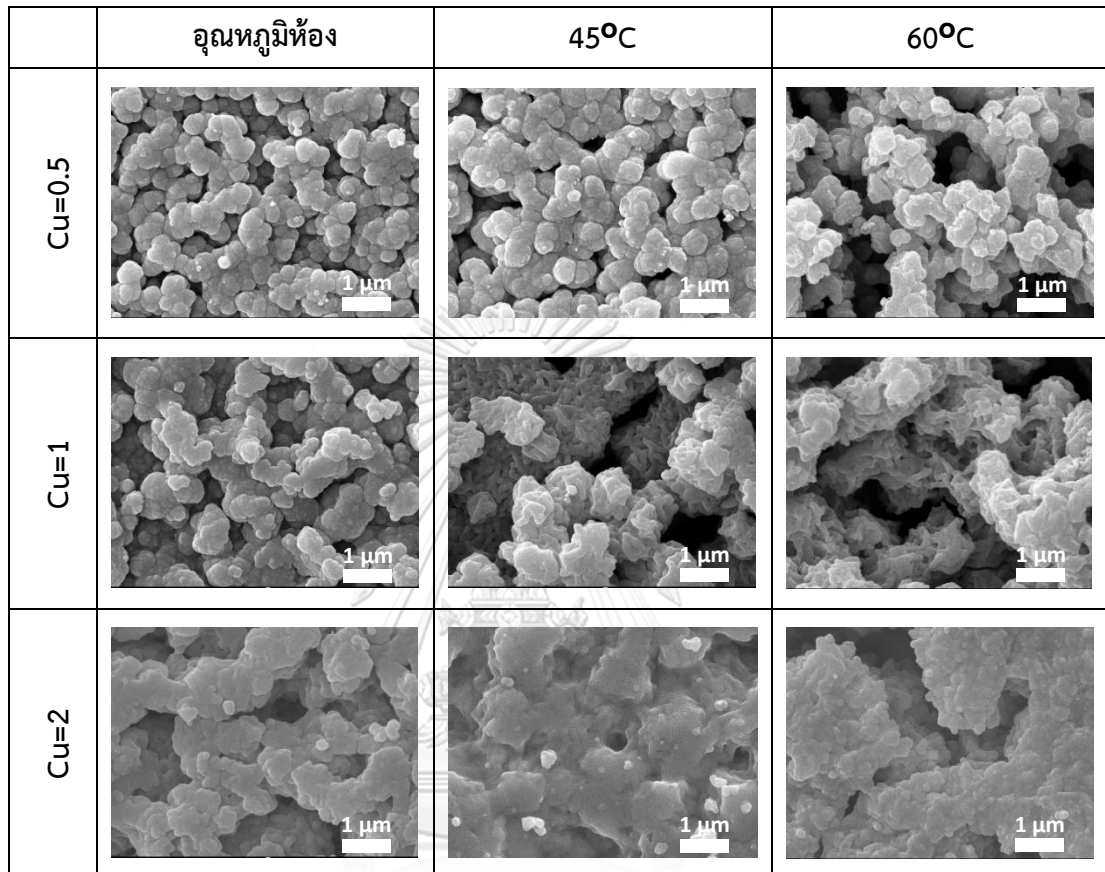
ภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากตารางที่ 18 และความหนาชั้นฟิล์มจากตารางที่ 19 แสดงให้เห็นว่าการเคลือบแคดเมียมซัลไฟด์ทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น แต่ที่ชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 และ 2 ที่ อุณหภูมิห้องมีความหนาที่น้อยกว่าชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์อาจเกิดจากปัญหาในระหว่างการตัดชั้นฟิล์มไปวิเคราะห์ทำให้มีความหนาที่ลดลง

จากการวิเคราะห์ลักษณะของชั้นฟิล์มจะพบว่าลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีผลต่อการเคลือบแคดเมียมซัลไฟด์ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อความสามารถทางไฟฟ้า เพราะฉะนั้น ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 และชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60 °C จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับศึกษาต่อไป ด้วยเหตุผลที่ว่า มีลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มที่เป็นรูพรุนทำให้แคดเมียมซัลไฟด์สามารถแทรกตัวและสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น

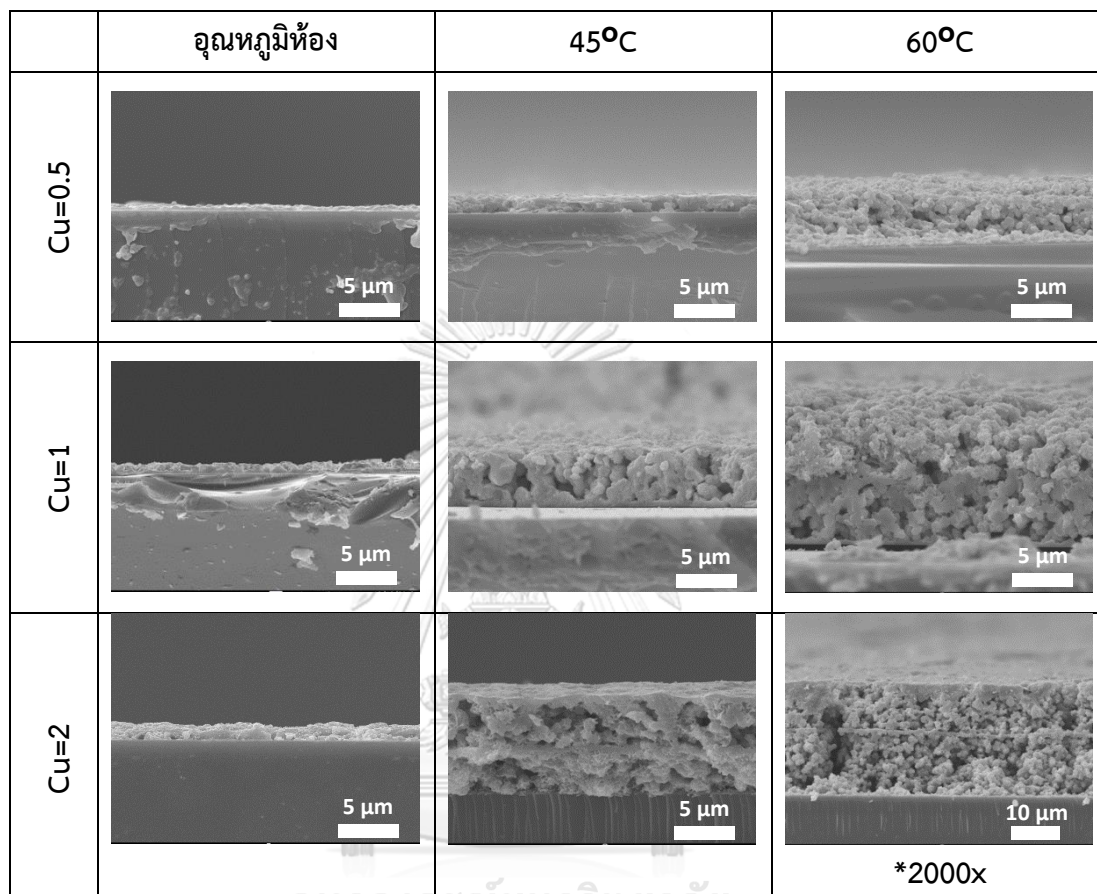
ตารางที่ 16 พื้นผิวชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5			
Cu=1			
Cu=2			

ตารางที่ 17 พื้นผิวชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 20000 เท่าภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน



ตารางที่ 18 ภาพตัดขวางชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน



*หมายเหตุ : เนื่องจากชั้นฟิล์มมีความหนาที่สูงเกินกว่าจะถ่ายด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า จึงจำเป็นต้องถ่ายด้วยกำลังขยาย 2000 เท่า

ตารางที่ 19 ความหนาของชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ภายใต้ความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปแตกต่างกัน

(μm)	อุณหภูมิห้อง	45°C	60°C
Cu=0.5	0.567±0.065	1.383±0.102	5.728±0.183
Cu=1	0.836±0.079	5.271±0.303	13.521±0.944
Cu=2	1.525±0.149	8.202±0.405	23.888±0.374

4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

จากการทดสอบและอภิปรายผลการทดลองไปข้างต้นจะพบว่าชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 และชั้นฟิล์มที่ให้อุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปที่ 60°C จะให้ลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนซึ่งจะส่งผลดีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นฟิล์มตามทฤษฎีที่กล่าวไว้ข้างต้น เพราะฉะนั้น 2 เงื่อนไขการทดลองนี้จึงถูกเลือกนำมาใช้ในการขึ้นรูปเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงเพื่อดูประสิทธิภาพของชั้นฟิล์ม โดยเริ่มต้นจากการขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สำหรับการสร้างกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาบนกระจกนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปขึ้นรูปชั้นฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์สำหรับช่วยในการลำเลียงอิเล็กตรอนด้วยวิธีการเคลือบในอ่างสารเคมี ต่อมาทำการขึ้นรูปแพลตตินัมสำหรับการใช้เป็นขั้วในการส่งผ่านอิเล็กตรอนด้วยวิธีสัปดาห์ตรง นำเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงไปทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าโดยแบ่งการทดสอบออกเป็น 2 ส่วนคือผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูปได้ผลดังตารางที่ 20 และ 21

ตารางที่ 20 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 1 และ 2 ที่อุณหภูมิ 60°C

ความเข้มข้น	ความหนาแน่นกระแส ($J_{sc} : \text{mA/cm}^2$)	แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด ($V_{oc} : \text{V}$)
Cu=0.5	0.00573	0.0028
Cu=1	0.03293	0.0020
Cu=2	0.00370	0.0029

จากตารางที่ 20 สามารถแบ่งการอภิปรายผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าตามความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการขึ้นรูปดังต่อไปนี้

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60 °C จะพบลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนจำนวนมากซึ่งเป็นไปได้ว่าแคดเมียมซัลไฟด์อาจสามารถแทรกตัวลงมายังเนื้อฟิล์มได้ดี แต่ด้วยขนาดอนุภาคซึ่งเมื่อเทียบกับทุกความเข้มข้นแล้วมีขนาดเล็กที่สุด ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสของอนุภาค (Grain boundaries) จำนวนมากเชื่อมติดกันซึ่งอาจทำให้

แคดเมียมซัลไฟด์ไม่สามารถแทรกตัวลงมาครอบคลุมทุกๆพื้นผิวอนุภาคได้ จึงเกิดการขัดขวางการส่งผ่านอิเล็กตรอนและอาจเพิ่มโอกาสการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้มีความหนาแน่นกระแสในปริมาณน้อย

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60 °C จะพบลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มที่มีรูพรุนจำนวนมาก อีกทั้งอนุภาคยังมีขนาดใหญ่ซึ่งเป็นการลดพื้นผิวสัมผัส ทำให้แคดเมียมซัลไฟด์สามารถแทรกตัวได้ดีและสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีที่สุดจึงมีผลให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่สูงที่สุด

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 60°C ชั้นฟิล์มมีลักษณะที่เป็นรูพรุนและมีขนาดอนุภาคใหญ่ แต่ด้วยความหนาที่สูงเกินไป อาจทำให้การแทรกตัวของแคดเมียมซัลไฟด์เป็นไปได้ยาก เป็นเหตุให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนแย่งและได้ความหนาแน่นกระแสที่ต่ำ

ตารางที่ 21 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง 45°C และ 60°C

อุณหภูมิ	ความหนาแน่นกระแส ($J_{sc} : \text{mA/cm}^2$)	แรงดันไฟฟ้าวงจรถัด ($V_{oc} : \text{V}$)
อุณหภูมิห้อง	0.00522	0.0022
45°C	0.00564	0.0022
60°C	0.03293	0.0020

จาก**ตารางที่ 21** สามารถแบ่งการอธิบายผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าตามอุณหภูมิ ระหว่างการขึ้นรูปดังต่อไปนี้

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง ชั้นฟิล์มมีความหนาที่น้อยมากอาจทำให้ไม่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ดี และอนุภาคมีขนาดเล็กซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นผิวสัมผัสของอนุภาค ทำให้ได้ความหนาแน่นกระแสที่ต่ำ

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 45°C และ 60°C มีลักษณะรูปร่างที่มีความคล้ายกัน แต่อาจอนุมานได้ว่าชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 60°C แคดเมียมซัลไฟด์สามารถแทรกตัวได้ดีกว่า จึงความหนาแน่นกระแสที่สูงกว่า

จากผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสงจะพบว่าชั้นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C ให้ความสามารถทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด เนื่องจากลักษณะรูปร่างชั้นฟิล์มมีรูพรุน อนุภาคมีขนาดใหญ่ มีความเป็นผลึกสูงและมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะงานวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองที่มีการแบ่งการศึกษาตามลำดับในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มสามารถสรุปผลการทดลองได้เป็น 2 ส่วนหลัก คือ ผลของความเข้มข้นและผลอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูป

ผลของความเข้มข้น จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ความเป็นผลึกที่มากขึ้นและมีลักษณะรูปร่างที่เป็นรูพรุนมากขึ้น อีกทั้งยังมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นฟิล์ม แต่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น สิ่งที่มาคือความหนาที่เพิ่มสูงขึ้นตามเช่นกัน ความหนาที่มากเกินไปอาจลดการแทรกตัวของแคดเมียมซัลไฟด์มายังเนื้อฟิล์ม เกิดเป็นผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นฟิล์ม

ผลของอุณหภูมิระหว่างการขึ้นรูป จะพบว่าเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้น ชั้นฟิล์มมีความเป็นผลึกที่มากขึ้นและสารระเหยถูกกำจัดออกได้ง่ายยิ่งขึ้น ชั้นฟิล์มมีลักษณะที่เป็นรูพรุนมากขึ้นจากการระเหยที่รวดเร็วของสารระเหยและขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นฟิล์ม

5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย

จากผู้ทำการทดลองมีข้อเสนอแนะสำหรับเป็นแนวทางในการปรับแก้ข้อบกพร่องและต่อขยายงานวิจัยที่จะนำไปสู่ความสามารถในการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่มีประสิทธิภาพดังต่อไปนี้

5.2.1 ความแม่นยำในการขึ้นรูปชั้นฟิล์ม

การขึ้นรูปชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีการเคลือบโดยอาศัยการนำพาเป็นวิธีที่สามารถทำได้ง่าย แต่สามารถควบคุมได้ยาก เพราะฉะนั้นผู้ที่ทำการทดลองเพื่อต่อขยายจำเป็นต้องมีทักษะและความชำนาญในการใช้เครื่องมือโดยอาศัยการฝึกฝนซึ่งจะทำให้ได้ชั้นฟิล์มที่มีประสิทธิภาพ

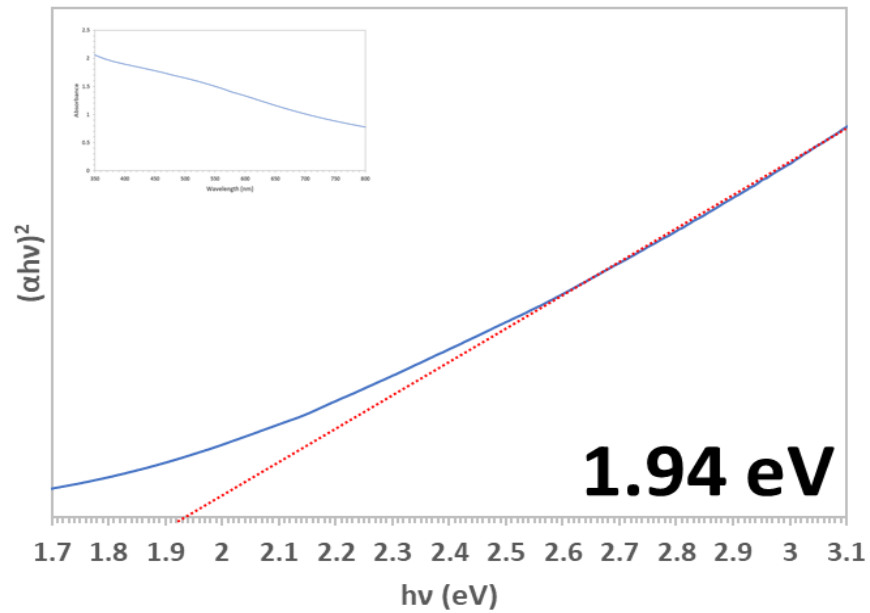
5.2.2 ตัวทำละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ตัวทำละลายนับเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่อาจควบคุมลักษณะรูปร่างของชั้นฟิล์ม เนื่องจากการใช้ตัวทำละลายที่ความสามารถในการระเหยที่แตกต่างกัน อาจทำให้ได้ชั้นฟิล์มที่มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกัน จึงเป็นอีกหนึ่งเงื่อนไขการทดลองที่น่าสนใจสำหรับการนำไปต่อยอดการขึ้นรูปชั้นฟิล์มที่มีประสิทธิภาพ

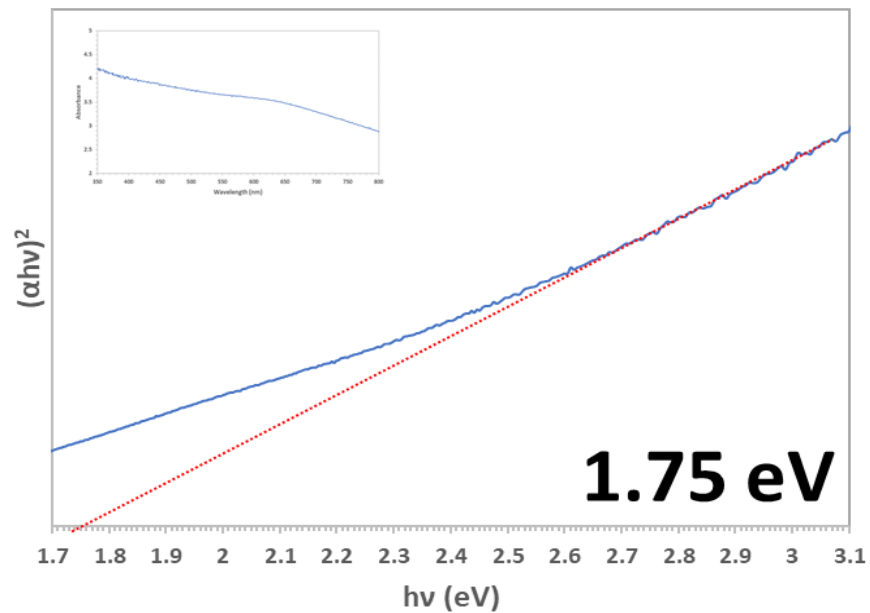


ภาคผนวก ก

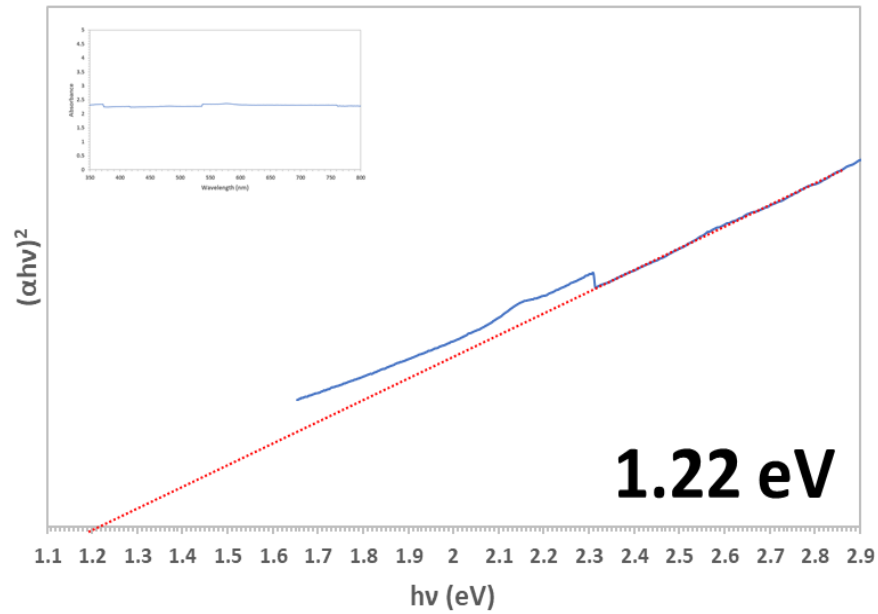
กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน



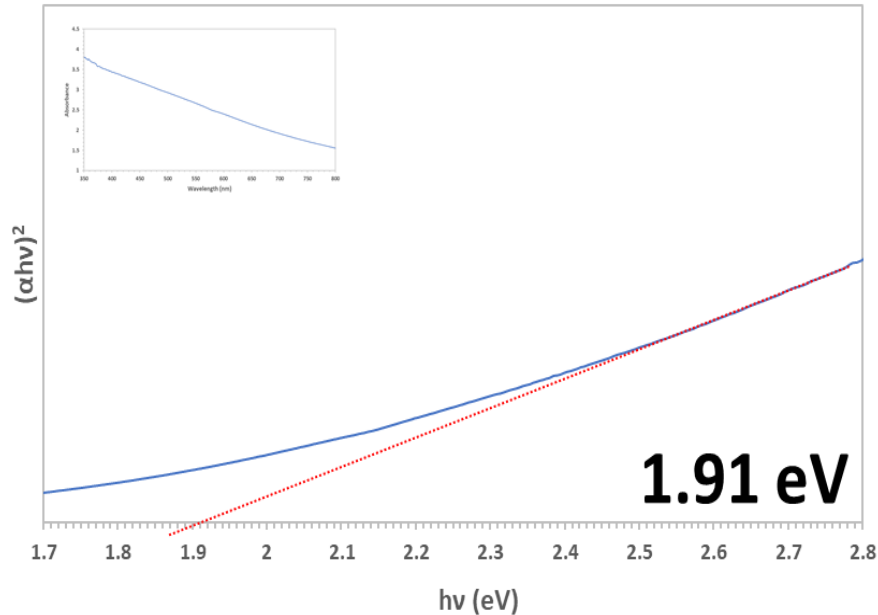
รูปที่ 18 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิห้อง



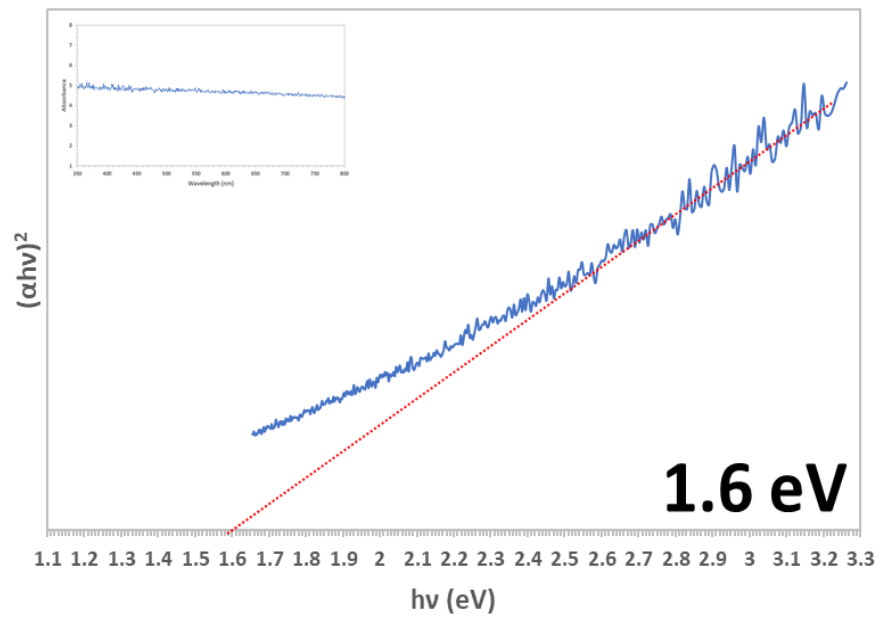
รูปที่ 19 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 45°C



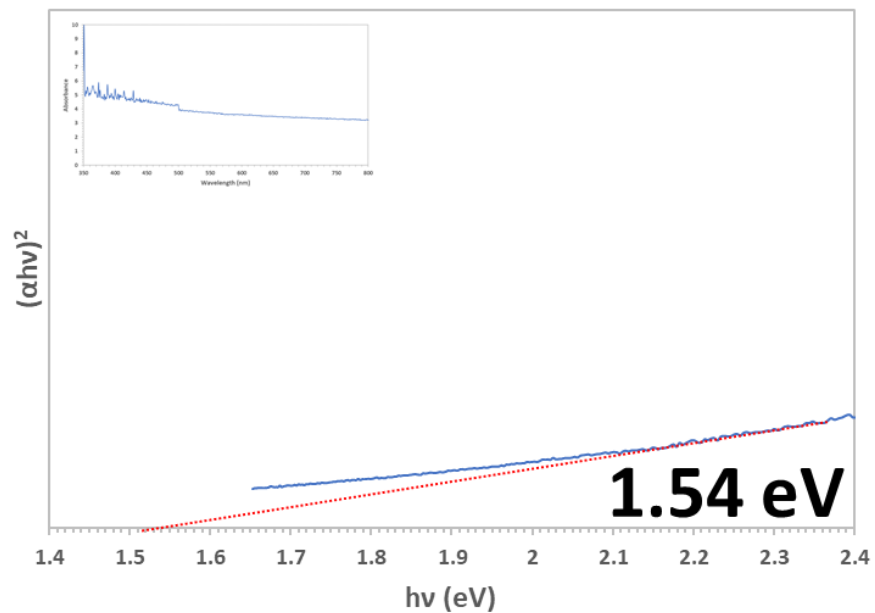
รูปที่ 20 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิ 60°C



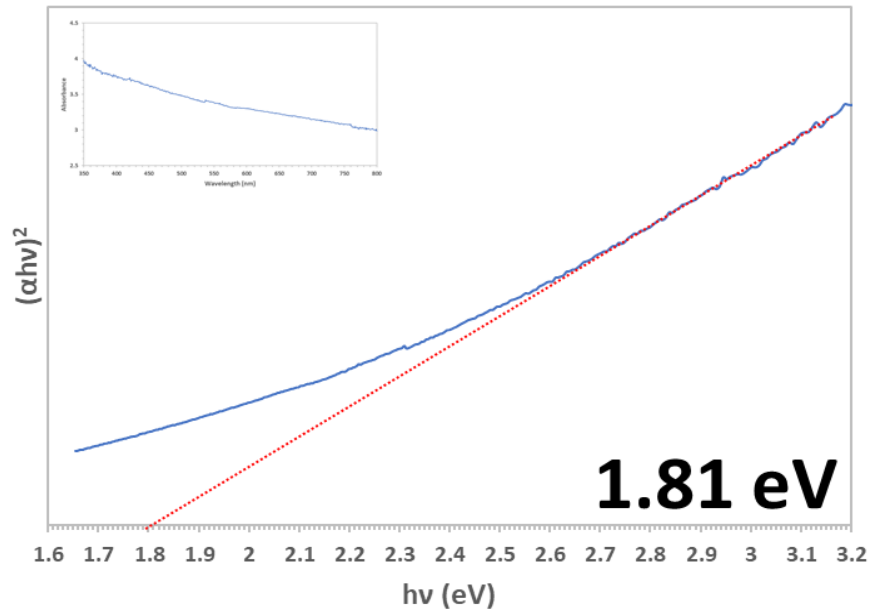
รูปที่ 21 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง



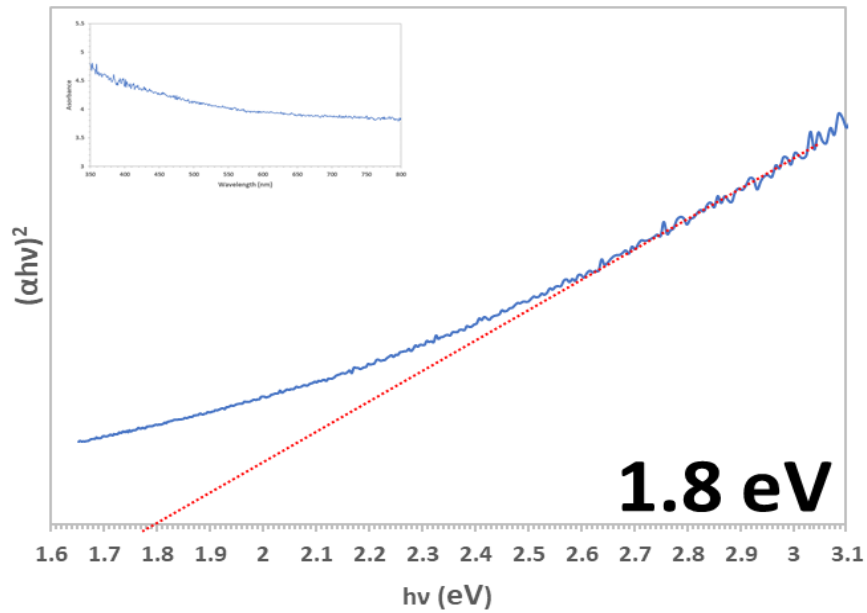
รูปที่ 22 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 45°C



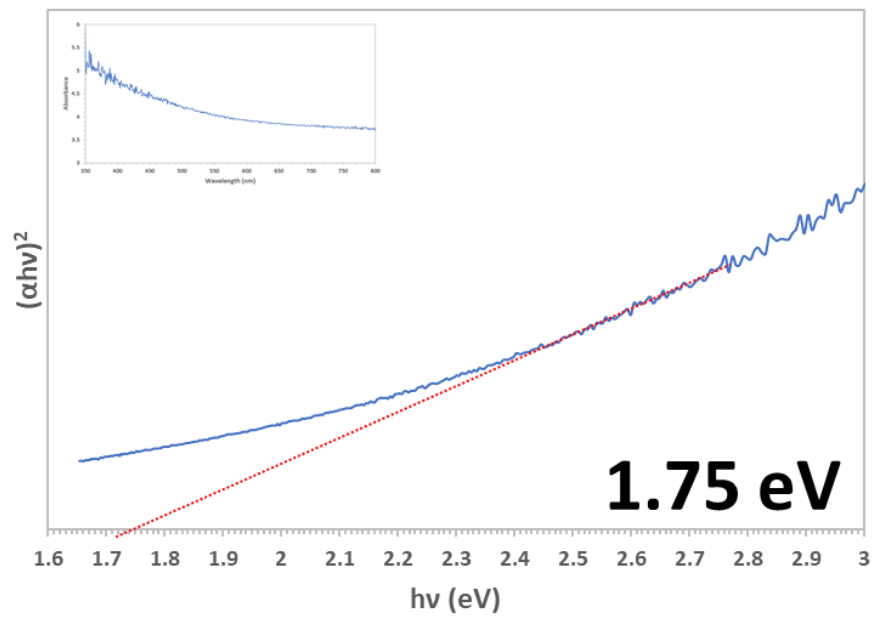
รูปที่ 23 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C



รูปที่ 24 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 25 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 45°C



รูปที่ 26 กราฟการคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกขึ้นรูปด้วยคอปเปอร์ เท่ากับ 2 ที่อุณหภูมิ 60°C



บรรณานุกรม

1. Laboratory, N.R.E., *Hydrogen Energy*.
2. Vinoth Kanna, I., A. Vasudevan, and K. Subramani, *Internal combustion engine efficiency enhancer by using hydrogen*. International Journal of Ambient Energy, 2018: p. 1-4.
3. Karim Nice, J.S., *How Fuel Cells Work*. 2000.
4. Turner, J.A., *Sustainable Hydrogen Production*. Science, 2004. 305(5686): p. 972.
5. Roger, I., M.A. Shipman, and M.D. Symes, *Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting*. Nature Reviews Chemistry, 2017. 1: p. 0003.
6. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. 238(5358): p. 37-38.
7. Ismail, A.A. and D.W. Bahnemann, *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. 128: p. 85-101.
8. Tentu, R.D. and S. Basu, *Photocatalytic water splitting for hydrogen production*. Current Opinion in Electrochemistry, 2017. 5(1): p. 56-62.
9. Wang, J., et al., *Synthesis and performance of Cu₂ZnSnS₄ semiconductor as photocathode for solar water splitting*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 688: p. 923-932.
10. Kumnorkaew, P., et al., *Investigation of the Deposition of Microsphere Monolayers for Fabrication of Microlens Arrays*. Langmuir, 2008. 24(21): p. 12150-12157.
11. Sharma, G., et al., *15 Fundamental Aspect of Photoelectrochemical Water Splitting*, in *The Water–Food–Energy Nexus*. 2017. p. 677-690.
12. Maeda, K. and K. Domen, *New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(22): p. 7851-7861.
13. Walter, M.G., et al., *Solar Water Splitting Cells*. Chemical Reviews, 2010. 110(11):

- p. 6446-6473.
14. Lau, L.C., *THE EFFECT OF BAND ENGINEERING OF SEMICONDUCTORS ON PHOTOCATALYTIC WATER SPLITTING: A REVIEW*. Vol. 02. 2013. 195-206.
 15. Kandiel, T.A., et al., *Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts*. *Chemistry of Materials*, 2010. 22(6): p. 2050-2060.
 16. Ismail, A.A., T.A. Kandiel, and D.W. Bahnemann, *Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010. 216(2): p. 183-193.
 17. Ismail, A.A., *Single-step synthesis of a highly active photocatalyst for oxidation of trichloroethylene*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 85(1): p. 33-39.
 18. Ismail, A.A., L. Robben, and D.W. Bahnemann, *Study of the Efficiency of UV and Visible-Light Photocatalytic Oxidation of Methanol on Mesoporous RuO₂-TiO₂ Nanocomposites*. 2011. 12(5): p. 982-991.
 19. Zhao, Y., N. Hoivik, and K. Wang, *Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting*. *Nano Energy*, 2016. 30: p. 728-744.
 20. Zhang, D., M. Yang, and S. Dong, *Improving the photocatalytic activity of TiO₂ through reduction*. *RSC Advances*, 2015. 5(45): p. 35661-35666.
 21. Sato, S. and J.M. White, *Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts*. *Chemical Physics Letters*, 1980. 72(1): p. 83-86.
 22. Domen, K., et al., *Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO-SrTiO₃ catalyst*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1980(12): p. 543-544.
 23. Domen, K., et al., *Photodecomposition of water and hydrogen evolution from aqueous methanol solution over novel niobate photocatalysts*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1986(4): p. 356-357.
 24. G. Kim, H., et al., *Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting*. *Chemical Communications*, 1999(12): p. 1077-1078.
 25. Akihiko, K. and K. Hideki, *Photocatalytic Decomposition of Water into H₂ and*

- O₂ over Novel Photocatalyst K₃Ta₃Si₂O₁₃ with Pillared Structure Consisting of Three TaO₆ Chains.* 1997. 26(9): p. 867-868.
26. Kato, H. and A. Kudo, *New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂.* Chemical Physics Letters, 1998. 295(5): p. 487-492.
 27. Sato, J., et al., *Photocatalytic activities for water decomposition of RuO₂-loaded AlnO₂ (A=Li, Na) with d10 configuration.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. 158(2): p. 139-144.
 28. Sato, J., et al., *Photocatalytic water decomposition by RuO₂-loaded antimonates, M₂Sb₂O₇ (M=Ca, Sr), CaSb₂O₆ and NaSbO₃, with d10 configuration.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. 148(1): p. 85-89.
 29. Williams, R., *Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds.* The Journal of Chemical Physics, 1960. 32(5): p. 1505-1514.
 30. Wen, X., W. Luo, and Z. Zou, *Photocurrent improvement in nanocrystalline Cu₂ZnSnS₄ photocathodes by introducing porous structures.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(48).
 31. Jaffe, J.E. and A. Zunger, *Theory of the band-gap anomaly in AB_2C_2 chalcopyrite semiconductors.* Physical Review B, 1984. 29(4): p. 1882-1906.
 32. Walsh, A., et al., *Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu₂ZnSnS₄.* Advanced Energy Materials, 2012. 2(4): p. 400-409.
 33. Park, S.N., et al., *Nanostructured p-type CZTS thin films prepared by a facile solution process for 3D p-n junction solar cells.* Nanoscale, 2015. 7(25): p. 11182-9.
 34. Suryawanshi, M.P., et al., *CZTS based thin film solar cells: a status review.* Materials Technology, 2013. 28(1-2): p. 98-109.
 35. Chonsut, T., et al., *Rapid convective deposition; an alternative method to prepare organic thin film in scale of nanometer.* Materials Today: Proceedings, 2017. 4(5): p. 6134-6139.
 36. Wang, J., et al., *Cu₂ZnSnS₄ thin films: spin coating synthesis and photoelectrochemistry.* RSC Adv., 2014. 4(41): p. 21318-21324.

37. Ma, G., et al., *Photoelectrochemical hydrogen production on Cu₂ZnSnS₄/Mo-mesh thin-film electrodes prepared by electroplating*. Chemical Physics Letters, 2011. 501(4-6): p. 619-622.
38. Li, B.-J., et al., *Single crystalline Cu₂ZnSnS₄ nanosheet arrays for efficient photochemical hydrogen generation*. RSC Advances, 2015. 5(4): p. 2543-2549.
39. Yokoyama, D., et al., *H₂Evolution from Water on Modified Cu₂ZnSnS₄Photoelectrode under Solar Light*. Applied Physics Express, 2010. 3(10): p. 101202.
40. Riha, S.C., B.A. Parkinson, and A.L. Prieto, *Solution-Based Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, 2009. 131(34): p. 12054-12055.
41. Su, Z., et al., *Fabrication of Cu₂ZnSnS₄solar cells with 5.1% efficiency via thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol-gel route*. J. Mater. Chem. A, 2014. 2(2): p. 500-509.
42. Park, S.-N., et al., *Solution-processed Cu₂ZnSnS₄ absorbers prepared by appropriate inclusion and removal of thiourea for thin film solar cells*. RSC Adv., 2014. 4(18): p. 9118-9125.
43. Ramana, C.V., R.J. Smith, and O.M. Hussain, *Grain size effects on the optical characteristics of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films*. physica status solidi (a), 2003. 199(1): p. R4-R6.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ชลันธร ศรีวารี
วัน เดือน ปี เกิด	19 มีนาคม 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล
ที่อยู่ปัจจุบัน	44 ซอยพาดิษยการณูรี 11 ถนนจรัญสนิทวงศ์ 13 แขวงวัดท่าพระ เขต บางกอกใหญ่ กรุงเทพมหานคร 10600



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY