

การปรับปรุงพื้นผิวของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

วรพันธ์ เหล็กเพชร* สุชาดา บุญนิยม สุนทรา เฟื่องฟูง และพรยุกธ สายัณต์

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ ศูนย์นนทบุรี นนทบุรี 11000
*E-mail: woranan.l@rmutsb.ac.th

รับบทความ: 11 พฤษภาคม 2563 แก้ไขบทความ: 2 กรกฎาคม 2563 ยอมรับตีพิมพ์: 24 กรกฎาคม 2563

บทคัดย่อ

การปรับปรุงพื้นผิวชั้นไฟฟ้าแอโนดของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีบทบาทสำคัญในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSCs) และส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ ในงานวิจัยนี้ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลใช้เป็นชั้นไฟฟ้าแอโนดที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แอมโมเนียมแอสซีเทต (AA) แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (AB) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) ภายใต้ปริมาณที่แตกต่างกัน ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกเคลือบลงบนพื้นผิวของกระจกที่นำไฟฟ้าได้ โดยวิธีการเคลือบด้วยมือและเผาที่ 500°C เป็นเวลา 35 นาที โครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และความสามารถในการดูดซับของสีย้อมไวแสงบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis) ตามลำดับ การใช้ประโยชน์จากเซลล์ทั้งสามชนิด AA- TiO_2 AB- TiO_2 และ AC- TiO_2 ที่มีเกลือแอมโมเนียม 7%wt ใช้เป็นชั้นทำงานของชั้นไฟฟ้าแอโนดสำหรับ DSSCs ในบรรดาเซลล์เหล่านี้ชั้นไฟฟ้า 7%wt AC- TiO_2 แสดงประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงสุดที่ 9.30% ซึ่งดีกว่าเซลล์ที่ประดิษฐ์ได้โดยไม่ได้ดัดแปลงด้วยเกลือแอมโมเนียม (a- TiO_2 , 6.85%) ที่ความหนาของฟิล์มเดียวกัน ($\sim 9 \mu\text{m}$) การเพิ่มขึ้นของการดูดซับสีย้อมที่ผ่านการเจือด้วยเกลือแอมโมเนียมเป็นผลมาจากชั้นไฟฟ้าแอโนดมีพื้นผิวจำเพาะสูง (7%wt AC- TiO_2 , $102.69 \text{ m}^2/\text{g}$) และมีรูพรุนกระจายสม่ำเสมอ การปรับปรุงนี้นำไปสู่การเก็บเกี่ยวแสงและประสิทธิภาพของเซลล์ที่ยอดเยี่ยม

คำสำคัญ: เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ เกลือแอมโมเนียม
การปรับปรุงพื้นผิว

Surface Modification of Ammonium Salts–Doped TiO₂ Pastes for Dye–Sensitized Solar Cell Applications

Woranan Lekphet^{*}, Suchada Boonniyom, Suntara Fueangfung and Pornyuth Sayan

Program Study of Science, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of
Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi Campus, Nonthaburi, 11000, Thailand

^{*}E-mail: woranan.l@rmutsb.ac.th

Received: 11 May 2020 Revised: 2 July 2020 Accepted: 24 July 2020

Abstract

Surface modification of TiO₂ photoanode currently has an important role in the dye–sensitized solar cells (DSSCs) and affects its performance. In this research, titanium dioxide nano–pastes (TiO₂ nano–pastes) were synthesized by hydrothermal method as photoanode with different doping amounts of ammonium salts such as ammonium acetate (AA), ammonium bicarbonate (AB), and ammonium carbonate (AC). The TiO₂ nano–pastes were coated onto the conductive glass substrate by the Doctor Blade method and then annealed at 500°C for 35 min. The crystal structure, morphology, and dye loading capability of the TiO₂ surface were studied by X–ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV–Vis spectrophotometry (UV–Vis), respectively. AA–TiO₂, AB–TiO₂, and AC–TiO₂ cells with 7%wt of ammonium salts were employed as working layers for photoelectrodes in DSSCs. Among them, the 7%wt AC–TiO₂ photoanode based DSSC exhibited the highest power conversion efficiency of 9.30%, which was also better than that fabricated without an ammonium salts modification (a–TiO₂, 6.85%) at the same film thickness of ~9 μm. Further increasing of the dye adsorption through ammonium salts doped–TiO₂ as a result of the photoanode has the highest specific surface area (7%wt AC–TiO₂, 102.69 m²/g) and porous evenly distributed on the film. This improvement leads to enhanced light–harvesting and excellent efficiency.

Keywords: Dye–sensitized solar cells, Titanium dioxide, Ammonium salts, Surface modification

บทนำ

ปัญหาของแหล่งพลังงานทดแทนกำลัง
เป็นประเด็นร้อนกันทั่วโลกในปัจจุบัน เนื่องจาก

วิถีชีวิตแบบดั้งเดิมที่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจาก
เชื้อเพลิงฟอสซิลมีน้อยลง และปัญหาสิ่งแวดล้อม
ที่ตามมาจากการใช้เชื้อเพลิงและปิโตรเลียมเหล่านี-

นั้น พลังงานแสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่มีอยู่มากมายและเชื่อกันว่าเป็นพลังงานทางเลือกที่สมบูรณ์แบบที่สุด อุปกรณ์ไฟฟ้าที่เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์หรือโซลาร์เซลล์ เป็นอุปกรณ์ที่สามารถแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ในบรรดาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดต่าง ๆ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cells, DSSCs) กำลังเป็นจุดสนใจสำคัญ เนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตต่ำ ประดิษฐ์ง่าย มีความเข้ากันได้กับเครื่องใช้ต่าง ๆ และมีประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานสูง (Grätzel, 2001; Hagfeldt *et al.*, 2010) องค์ประกอบพื้นฐานที่สำคัญของ DSSCs มี 4 องค์ประกอบ ได้แก่ สีย้อมไวแสง (sensitizer dye) ขั้วไฟฟ้าแอโนด (photoanode) ขั้วไฟฟ้าแคโทด (counter electrode) และสารอิเล็กโทรไลต์รีดอกซ์ (redox electrolyte) สำหรับขั้วไฟฟ้าแอโนดเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการเกิดการถ่ายโอน และการกักเก็บอิเล็กตรอน ตลอดจนเป็นองค์ประกอบที่ใช้สำหรับดูดซับสีย้อมไวแสงอีกด้วย ซึ่งประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าแอโนดจะมีอิทธิพลต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc}) แรงดันไฟฟ้าขณะเปิดวงจร (V_{oc}) และประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (power conversion efficiency) โดยรวมของเซลล์อีกด้วย มีวัสดุอินทรีย์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor materials) จำนวนมาได้รับการตรวจสอบเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับงาน DSSCs เช่น TiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 (Fukai *et al.*, 2007; Mahalingam *et al.*, 2016; Yun *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2009) ในบรรดาวัสดุสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ นักวิจัยส่วนใหญ่เลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด เนื่องจากมีคุณสมบัติทางกายภาพที่ยอดเยี่ยมมี

ความเสถียรทางเคมี เช่น มีจุดไอโซอิเล็กทริกที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับสีย้อมไวแสง มีโครงสร้างของแถบพลังงานกว้างและเหมาะสำหรับการฉีดประจุที่มาจากโมเลกุลสีย้อมไวแสงและการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนที่โดดเด่นเพื่อที่จะไปลดการรวมตัวกลับคืนใหม่ของประจุ (charge recombination, CR) (Jose *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2014) อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ DSSCs ถูกจำกัดด้วยความสามารถในการถ่ายโอนและการรวมตัวกลับคืนใหม่ของอิเล็กตรอนในไทเทเนียมไดออกไซด์ นักวิจัยจึงพยายามที่จะพัฒนาเทคนิควิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดจากไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานที่สูงขึ้นจนนำไปสู่การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในเชิงพาณิชย์ที่มีศักยภาพทางเศรษฐกิจต่อไป

เมื่อไม่นานมานี้มีรายงานการวิจัยหลายฉบับที่พัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดด้วยการเติมโลหะไอออนในระหว่างการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน (metal ion doped- TiO_2) ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เช่น Y^{2+} , Sn^{4+} , Cd^{2+} (Duan *et al.*, 2012; Motlak *et al.*, 2019; Qu *et al.*, 2016) พบว่า การเติมโลหะเจือสามารถปรับปรุงคุณสมบัติหลายประการของขั้วไฟฟ้าแอโนดให้สูงขึ้นได้ เช่น มีค่า J_{sc} สูงขึ้น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเร็วขึ้น รวมทั้งค่า CR ลดลงและสามารถยกระดับแถบการนำ (conduction band) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สูงขึ้นอีกด้วย จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์โดยรวมดีขึ้น อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงในเชิงบวกของแถบการนำของไทเทเนียมไดออกไซด์นี้อาจทำให้ค่า V_{oc} ของเซลล์ลดลงได้ และการเติมโลหะไอออนเหล่านี้มีข้อเสียหลาย

ประการ เช่น ความเป็นพิษของตัวขั้วไฟฟ้าเอง รวมไปถึงความไม่เสถียรทางความร้อนของขั้วไฟฟ้าที่ถูกเจือด้วยโลหะไอออน (Palomares *et al.*, 2003) นอกจากนี้ยังมีกลยุทธ์ในการลดค่า CR ในไทเทเนียมไดออกไซด์ไปยังอิเล็กโทรไลต์และสีย้อมไวแสงอีกหลายแนวทาง เช่น การใช้ฟิล์มบางออกไซด์ที่มีแถบพลังงานกว้างเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น Al_2O_3 โดยชั้นฟิล์มบางที่กันน้ำมีวัตถุประสงค์เพื่อแยกลักษณะทางกายภาพของอิเล็กตรอนที่จับกับคู่ปฏิกริยารีดอกซ์ จึงสามารถช่วยชะลอการรวมตัวกลับคืนใหม่ได้ (Huang *et al.*, 2011) การใช้ตัวดูดซับร่วม (co-adsorbent) ที่เป็นสารอินทรีย์แอมฟิฟิลิก (amphiphilic molecules) เพื่อเสริมการดูดซับของสีย้อมไวแสงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น nicotinic acid stearic acid diphenylphosphinic acid (Lim *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2017; Shen *et al.*, 2011) เนื่องจากโมเลกุลของตัวดูดซับร่วมสามารถเชื่อมต่อกับพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดี จึงสามารถลดการรวมตัวของโมเลกุลสีย้อมไวแสง (aggregation dye) และลดการรวมตัวกลับคืนใหม่ของอิเล็กตรอน/ประจุใน DSSCs ได้ และอีกวิธีหนึ่งคือการชุบหรือการบำบัดขั้วไฟฟ้าแอโนดด้วยสารละลายต่าง ๆ เช่น $TiCl_4$ เพื่อให้เกิดชั้นฟิล์มบางที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งก่อให้เกิดการเหนี่ยวนำที่แถบการนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ไปในทางบวกและลดค่าคงที่อัตราการรวมตัวกันกลับคืนใหม่ของอิเล็กตรอน/อิเล็กโทรไลต์ด้วย (O'Regan *et al.*, 2017) นอกจากนี้การเติมเกลือแอมโมเนียม (ammonium salts) ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวิธีการหนึ่งซึ่งช่วยในการปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิว ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

และประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานของเซลล์ที่มีประสิทธิภาพเป็นอีกวิธีหนึ่ง Han *et al.* (2012) รายงานว่าการเติมเกลือแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) และแอมโมเนียมซัลเฟต $[(NH_4)_2SO_4]$ สามารถปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เหมาะสมขึ้นได้ รวมทั้งการเติมยูเรีย $[(NH_2)_2CO]$ ในภาวะที่เป็นเบสนั้นสามารถสลายตัวไปเป็นแก๊สแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นไอออนที่มีบทบาทสำคัญในการลดพลังงานพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ นอกจากนี้การเติมเกลือแอมโมเนียมที่มีสายโซ่แอลคิลชนิดต่าง ๆ เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เทตระเมทิล แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TMAH) เทตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAH) เทตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAH) ในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สามารถปรับปรุงโครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์และถูกนำไปใช้เป็นตัวขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพที่ 7.85% (Lekphet, 2017)

งานวิจัยนี้สนใจที่จะปรับปรุงพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ทำจากไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน ให้มีโครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เหมาะสม เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากยิ่งขึ้นเหมาะสำหรับการดูดซับสีย้อมไวแสงและการถ่ายโอนอิเล็กตรอน โดยการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเจือเกลือแอมโมเนียชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แอมโมเนียมแอสซีเตต (AA) แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (AB) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) ลงไปในของเหลวหนืด (paste) ของไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนก่อนการเคลือบลงบนพื้นผิวของกระจกนำ

ไฟฟ้า (FTO) แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เหมาะสมต่อการนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงต่อไป รวมทั้งอภิปรายถึงกลไกในการเกิดพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนบนขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเกลือแอมโมเนียมตามชนิดและปริมาณต่าง ๆ

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีและอุปกรณ์

สารตั้งต้นสำคัญที่ใช้เตรียมของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบด้วยไทเทเนียม (IV) บิวท็อกไซด์ ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, ACROS, 99.5%) กรดแอซิติค (CH_3COOH , Scharlau, 99.8%) เอทิลเซลลูโลส ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, SHOWA, 99.5%) และแอลฟา-เทอร์ปีนอล ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, Kantochemical, 95%) เกลือแอมโมเนียมที่ใช้สำหรับปรับปรุงของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Sigma-Aldrich, 99.5%) แอมโมเนียมแอซีเทต ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Showa, 99%) และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , Sigma-Aldrich 95%) สำหรับสีย้อมไวแสงที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้เป็นสีย้อมเชิงซ้อนประเภทรูทีเนียมไบพริดีล ($\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8$ RuS₂, N719, Solaronix, 99%) และใช้กรดคลอโรแพลตินิก (H_2PtCl_6 , Solaronix, 99%) เป็นสารสำหรับใช้ทำขั้วไฟฟ้าแคโทด อุปกรณ์ที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์คือ หลอดปฏิกรณ์ความร้อนไฮโดรเทอร์มอล (teflon lined autoclave reactor) เครื่องผสมสารคลื่นความถี่สูง (ACME-KORN, ultrasonic generator) และเครื่องกลั่นแบบลดความดัน (BUCHI, R205 V800) สำหรับพื้นผิวที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทด

เป็นกระจกนำที่นำไฟฟ้าได้ (fluorine-doped tin oxide: FTO, $8 \Omega/\text{cm}^2$, Solaronix)

การสังเคราะห์ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน

การสังเคราะห์ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน (TiO_2 nano-pastes) เพื่อใช้เป็นวัสดุสำหรับทำขั้วไฟฟ้าแอโนดทำได้ดังนี้ เติมน้ำไทเทเนียม (IV) บิวท็อกไซด์ 15.0 กรัม ลงไปในสารละลายกรดแอซิติค เข้มข้น 2.0 M ปริมาตร 71.5 mL อย่างช้า ๆ คนสารผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 วัน จนกระทั่งสารผสมนี้มีลักษณะขาวใส จากนั้นถ่ายสารผสมทั้งหมดลงในหลอดปฏิกรณ์ความร้อน ขนาด 250 mL เพื่อสังเคราะห์สารให้เกิดเป็นผลึกด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำเจลขาว (sol gel) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมาล้างด้วยสารละลายเอทานอล 99.5% โดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยงเร่งการตกตะกอน (centrifuge) ที่ความเร็ว 12,000 rpm เป็นเวลา 35 นาที ล้างและปั่นเหวี่ยงซ้ำอีก 3-4 ครั้ง แล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องจะได้ผงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บริสุทธิ์

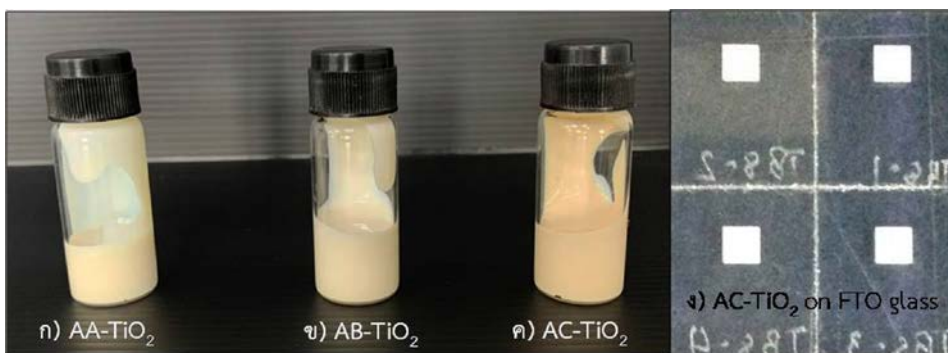
ผงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ข้างต้นนำมาเตรียมเป็นของเหลวหนืดตามขั้นตอนที่มีในรายงานของเราก่อนหน้านี้ (Lekphet *et al.*, 2016) สรุปอย่างย่อได้ดังนี้ ซึ่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.50 กรัม ละลายด้วยสารละลายเอทานอล 99.5% 20 กรัม ผสมสารให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้คลื่นความถี่สูง จากนั้นเติมเอทิลเซลลูโลส (ethyl cellulose: EC) ขนาด 45 cp 0.17 กรัม และ 10 cp 0.22 กรัม ที่ผสมในเอทานอล 3.60 กรัม และเติมแอลฟา-เทอร์ปีนอล (α -terpinoel)

3.25 กรัม ลงในของผสมข้างต้น ซึ่งในแต่ละขั้นตอนผสมโดยใช้คลื่นความถี่สูงครั้งละ 10 นาที เพื่อให้ของผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous mixture) นำของผสมทั้งหมดมาระเหยเอทานอลออกโดยใช้เครื่องกลั่นแบบลดความดันที่ 80 hPa เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นนำไปบดด้วยโกร่งบดสารเพื่อให้ได้ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่เป็นเนื้อเดียวกันไม่จับตัวเป็นก้อน

การเจือของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเกลือแอมโมเนียม

การปรับปรุงการสังเคราะห์ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ทำได้โดยการเจือเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนต ในปริมาณร้อยละ 0 3 5 7 และ 9 โดยมวล (%wt) ลงไปในสารละลายผสมของเอทานอล/น้ำกลั่น/แอลฟา-เทอร์ปินอล (20.0 กรัม/1.15 กรัม/3.25กรัม) คนตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ของผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมผงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน 0.50 กรัม และ EC (45 cp 0.17 กรัม และ 10 cp 0.22 กรัมในเอทานอล 3.60 กรัม) ลงไปในสารละลายข้างต้น ผสมสารในแต่ละขั้นตอน

ครั้งละ 10 นาที ด้วยคลื่นความถี่สูงเพื่อให้ได้ของผสมที่เป็นเนื้อเดียวกัน สุดท้ายระเหยตัวทำละลายทั้งหมดออกและบดให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปรุงของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์โดยเจือเกลือแอมโมเนียมเพิ่มอีก 2 ชนิด ได้แก่ แอมโมเนียมแอสซีเทต และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต โดยใช้วิธีการเตรียมเช่นเดียวกับกรณีของเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนต การกำหนดชื่อสำหรับศึกษาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานและหาลักษณะเฉพาะของเซลล์แสงอาทิตย์ในแต่ละชนิดนี้ใช้ชื่อเป็น AA-TiO₂ AB-TiO₂ และ AC-TiO₂ สำหรับของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมแอสซีเทต แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต และแอมโมเนียมคาร์บอเนต ตามลำดับ และปริมาณการเจือเกลือแอมโมเนียมต่าง ๆ กำหนดให้เป็น 0 3 5 7 และ 9%wt หน้าชื่อตั้งกล่าวข้างต้นลักษณะของของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมทั้ง 3 ชนิดและฟิล์มที่เคลือบลงบน FTO แสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย (ก) เกลือแอมโมเนียมแอสซีเทต (ข) แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (ค) แอมโมเนียมคาร์บอเนต และ (ง) ลักษณะของฟิล์ม 7%wt AC-TiO₂ ที่เคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าหลังการเผาเคลือบ

การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เริ่มต้นด้วยการเคลือบของเหลวชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ลงบนกระจกนำไฟฟ้าขนาด $1.67 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ ที่แห้งและสะอาด โดยเคลือบด้วยมือ (doctor blade method) (Bang *et al.*, 2012) จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 15 นาที เพื่อระเหยตัวทำละลายออก ทำการเคลือบอีกครั้งเพื่อควบคุมให้ฟิล์มมีความหนาอยู่ที่ประมาณ $9\text{--}11 \mu\text{m}$ นำฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้ไปเผา (annealed) ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 35 นาที พื้นที่ใช้งาน (TiO_2 working area) ของขั้วไฟฟ้าแอโนดเท่ากับ 0.16 cm^2 จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปแช่สีย้อมไวแสงด้วยสารละลาย 0.30 mM N719 ที่อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ผ่านการแช่สีย้อมมาฉีดล้างทำความสะอาดด้วยอะซิโตนไนโตรล์ 2–3 ครั้ง จากนั้นหยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (ประกอบด้วย 0.1 M LiI, 0.05 M I_2 , 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine และ 0.5 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide ในอะซิโตนไนโตรล์) ให้ทั่วฟิล์มแล้วนำมาประกบเข้ากับขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เคลือบด้วยเจลของกรดคลอโรแพลทินิกและเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 35 นาที อยู่ก่อนแล้ว ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะถูกผนึกด้วยการร้อนทั้ง 4 ด้านโดยไม่ให้มีฟองอากาศหรือสารอิเล็กโทรไลต์รั่วไหลออกมา

การหาลักษณะเฉพาะของไทเทเนียมไดออกไซด์

ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ตลอดจนความหนาของฟิล์มตรวจสอบได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็ก-

ตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM, S-4800, Hitachi) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, H-7100, Hitachi) โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์วิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD, X'Pert PRO, MPD) การวิเคราะห์หาปริมาณสีย้อมไวแสง N719 ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ทุกเงื่อนไขการทดลองใช้วิธีชะล้าง (leaching the dye) ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดด้วย 0.10 M NaOH ปริมาตร 4 mL แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis, GENESYS 10S, Thermo) ที่ 522 nm เซลล์ที่ประดิษฐ์ได้ทั้งหมดจะถูกวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานและประสิทธิภาพควอนตัมจากเครื่องแสงอาทิตย์จำลอง (AM 1.5 G, Keithley 2400) และเครื่องวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนโฟตอนเป็นพลังงานไฟฟ้า (IPCE, Newport, QEPVSI-B) ตามลำดับ การวัดขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเติมเกลือแอมโมเนียมดำเนินการโดยใช้หลักการดูดซับแก๊สทางกายภาพ (N_2 physisorption) และคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller

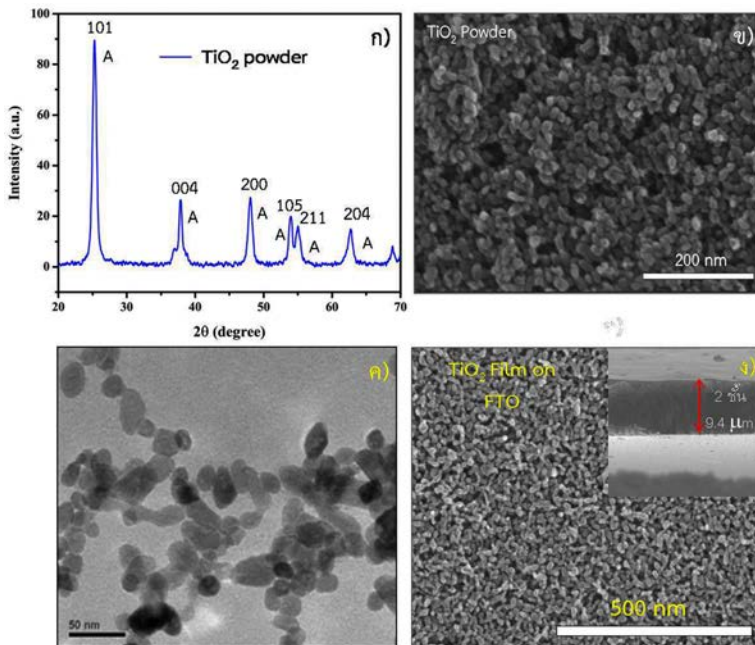
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ TiO_2

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของผงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน (TiO_2 nano-powder) ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่น (hydrolysis and polycondensation reaction) ของไทเทเนียม (IV) บิวทอกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200°C

เป็นเวลา 5 ชั่วโมงจากเทคนิค XRD ในภาพที่ 2(ก) แสดงให้เห็นว่าพีคการเลี้ยวเบน (diffraction peak) ทั้งหมดสอดคล้องกับระยะแอนาเทส (anatase phase, a-TiO₂) เมื่อเทียบกับฐานข้อมูล (JCPDS card No. 21-1272) พบว่าไม่มีพีคที่เป็นมลทินอื่นปรากฏอยู่ โดยแสดงพีคหลัก 6 ตำแหน่ง อยู่ที่ 25.28° 37.80° 48.05° 53.89° 55.06° และ 62.69° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (101) (004) (200) (105) (211) และ (204) ตามลำดับ และ

สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า (Lekphet *et al.*, 2017) ลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ยืนยันด้วยภาพถ่ายจากกล้อง FE-SEM ในภาพที่ 2(ข) พบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลม (spherical particle) และมีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ จากผลการวัดขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จากภาพถ่ายของ TEM พบว่ามีขนาดอยู่ในช่วง 20–30 nm ดังในภาพที่ 2(ค)



ภาพที่ 2 (ก) XRD pattern (ข) ภาพถ่าย FE-SEM (ค) ภาพถ่าย TEM ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และ (ง) ภาพถ่าย FE-SEM แสดงผิวหน้าและภาพตัดขวางของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการเผาเคลือบ

การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำได้โดยเคลือบ ของเหลวชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนกระจกนำไฟฟ้าแล้วนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 35 นาที จากภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์ม พบว่า ลักษณะและขนาดของ

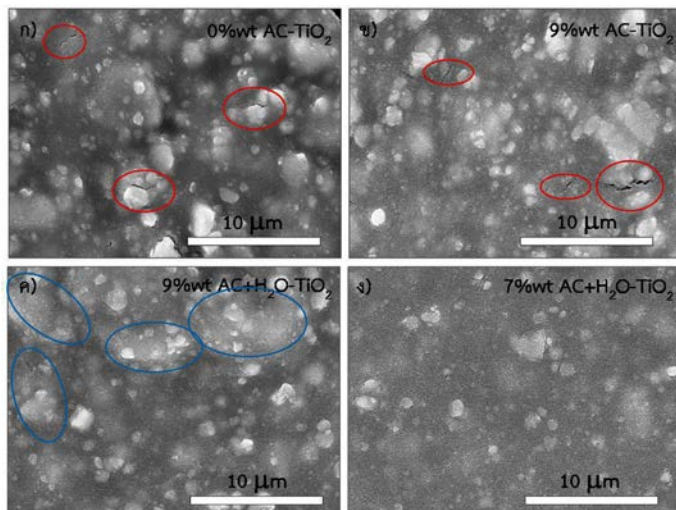
ไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการเผาไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มยังคงเรียบและมีการกระจายตัวของอนุภาคสม่ำเสมอ ดังปรากฏในภาพที่ 2(ง) สรุปได้ว่าความร้อนจากการเผาไม่มีผลต่อขนาดและลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ และสอดคล้อง

กับภาพที่ 2(ง) ที่เป็นภาพตัดขวางแบบย่อส่วน (cross-sectional) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์จากการเคลือบ 2 ชั้น (~9.4 μm) จะเห็นได้ว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะเรียบและมีความหนาสม่ำเสมอ

ผลการปรับปรุงของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเกลือแอมโมเนียม

ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาการเติมเกลือแอมโมเนียม เนื่องจากการสลายตัวด้วยความร้อนของเกลือแอมโมเนียมมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มได้มากขึ้น และประจุของเกลือเหล่านี้สามารถเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับโมเลกุลของสีย้อมไวแสงและพื้นผิวกระจกนำไฟฟ้าได้ การดำเนินงานวิจัยนี้เริ่มต้นด้วยการเตรียมของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเปลี่ยนรูปจากเจลไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วทำให้แห้งและบดเป็นผงก่อนเพื่อให้สามารถควบคุมปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อย่างแม่นยำและลดข้อผิดพลาดจากผลของการละลายเกลือแอมโมเนียมต่าง ๆ ที่เติมลงไป

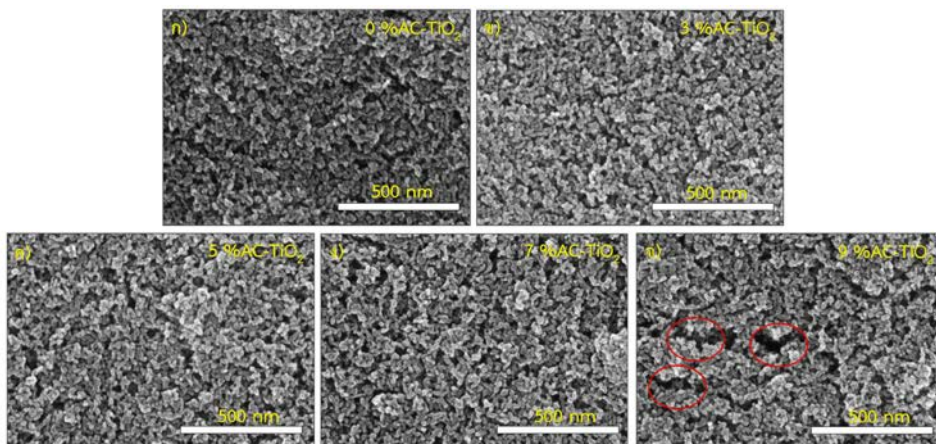
ซึ่งมีผลทำให้ฟิล์มเกิดการแตกร้าตามมา นอกจากนี้ได้ปรับสูตรของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเติม EC ทั้งแบบขนาดอนุภาค 10 และ 45 cps ลงไประหว่างการเตรียมซึ่งเป็นพอลิเมอร์สำหรับยึดเกาะ (binder) เสริมความแข็งแรงให้กับผิวฟิล์มอีกด้วย (Lee *et al.*, 2009) จากระบบข้างต้นเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนต $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{AC}]$ ใช้เป็นตัวเลือกในการกำหนดปริมาณการเจือ พบว่า ความเข้มข้นอิมัลชันสูงสุดที่ 9.0%wt ซึ่งความเข้มข้นนี้เกลือแอมโมเนียมสามารถละลายเข้ากับของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดี ไม่ทำให้เกิดการจับตัวเป็นก้อนและความหนืดไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงกำหนดปริมาณการเจือเกลือแอมโมเนียมต่าง ๆ เป็น 0 3 5 7 และ 9%wt ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาภาพถ่าย FE-SEM หลังการเคลือบเป็นฟิล์มและเผาแล้วพบรอยแตกร้าของฟิล์มทั้งที่ไม่เจือ (0%wt AC-TiO₂) และที่เจือ (9% wt AC-TiO₂) ดังในวงกลมสีแดงของภาพที่ 3(ก) และ 3(ข) ตามลำดับ



ภาพที่ 3 ภาพถ่าย FE-SEM แสดงพื้นผิวของฟิล์มหลังการเคลือบและเผาของ (ก) 0%wt AC-TiO₂ (ข) 9%wt AC-TiO₂ (ค) 9%wt AC+H₂O-TiO₂ และ (ง) 7%wt+H₂O AC-TiO₂

Agarwala *et al.* (2010) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเมื่อของเหลวชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบลงบนพื้นผิวกระจกนำไฟฟ้าประสิทธิภาพการยึดเกาะจะน้อยลงและเมื่อพบรอยแตกร้าวระดับไมครอน (micro-cracks) จะส่งผลต่อความเสถียรของฟิล์มและประสิทธิภาพการแปลงพลังงานได้ ดังนั้นเราจึงไม่สามารถยืนยันได้ว่าการเติม AC สามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์และส่งเสริมการยึดเกาะพื้นผิวได้ เนื่องจากเกลือแอมโมเนียมเป็นเกลืออินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ดีแต่ของเหลวชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในระบบน้ำมัน (oil paste) ดังนั้นจึงยังไม่เหมาะสำหรับการผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันและเป็นที่ยอมรับกันว่าน้ำ (H_2O) มีบทบาทสำคัญในการปรับความหนืดของสารละลายและยังช่วยเพิ่มการยึดเกาะของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติของพื้นผิวฟิล์มหลังการก่อตัวได้ด้วย (Bang *et al.*, 2012; Syrokostas *et al.*, 2009) ดังนั้นปริมาณน้ำจึงควรเหมาะสมที่สุดสำหรับการละลายเกลือเหล่านี้ จากการวิจัยพบว่าอัตราส่วน

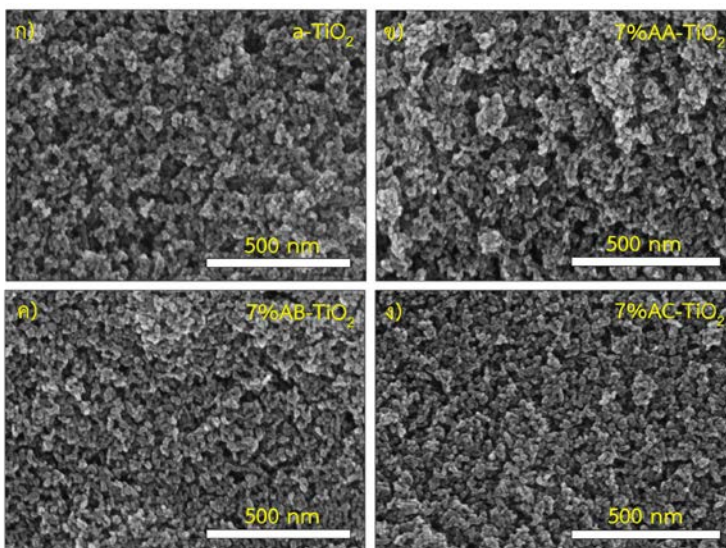
ของน้ำที่เหมาะสมที่สุดอยู่ที่ 4.12%wt ของปริมาณตัวทำละลายทั้งหมด (เอทานอล 23.6 g/น้ำกลั่น 1.15 g/แอลฟา-เทอร์ปีนอล 3.25 g) ซึ่งอัตราส่วนนี้สามารถป้องกันไม่ให้พื้นผิวของฟิล์มแตกร้าวได้อย่างมีประสิทธิภาพดังในภาพที่ 3(ค) อย่างไรก็ตามยังพบปัญหาการจับตัวเป็นก้อนและความไม่เข้ากันของเกลือ AC กับของเหลวชนิดนี้ (แสดงในภาพวงกลมสีน้ำเงิน) เราจึงปรับปริมาณ AC ใหม่เป็น 0 3 5 และ 7%wt จากการศึกษาพบว่าที่ปริมาณ 7%wt AC ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย 4.12%wt ไม่พบการแตกร้าวของฟิล์มและมีการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างสม่ำเสมอตั้งในภาพที่ 3(ง) สำหรับภาพที่ 4 แสดงภาพถ่ายจากกล้อง FE-SEM ที่มีกำลังขยายสูงขึ้น ($\times 100,000$) แสดงให้เห็นถึงพื้นผิวของฟิล์มที่เจือด้วย AC ในปริมาณต่าง ๆ สังเกตได้ว่าที่ 7%wt AC ไม่พบรอยแตกร้าวและมีโครงสร้างรูพรุนระหว่างอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวของฟิล์มที่สม่ำเสมอ



ภาพที่ 4 ภาพถ่าย FE-SEM ของพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนตในปริมาณต่าง ๆ (ก) 0%wt AC-TiO₂ (ข) 3%wt AC-TiO₂ (ค) 5%wt AC-TiO₂ (ง) 7%wt AC-TiO₂ และ (จ) 9%wt AC-TiO₂

จากที่กล่าวมาข้างต้นทำให้ทราบว่า การใช้พอลิเมอร์ยึดเกาะเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) และตัวทำละลายมีผลต่อคุณสมบัติของของเหลวหนืดไทเทเนียมไดออกไซด์ จากนั้นจึงศึกษาผลของเกลือแอมโมเนียมที่แตกต่างกัน ได้แก่ แอมโมเนียมแอสซีเทต ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, AA) และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , AB) เพื่อปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิวและการทำงานของขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยใช้อัตราส่วนการเจือที่ 7%wt AC เป็นอัตราส่วนการเจือสำหรับเกลือแอมโมเนียมชนิดอื่น ๆ ภายใต้สภาวะเช่นเดิม จากภาพที่ 5 (ข) – 5(ง) พบว่าเกลือทั้ง 3 ชนิดสามารถปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิวและการจัดเรียงอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับในกรณีที่ไม่เจือเกลือเหล่านี้ ($\alpha\text{-TiO}_2$) ในภาพที่ 5(ก)

เหตุผลที่เป็นไปได้ประการหนึ่งเมื่อเกลือ AB และ AC ที่เจือในของเหลวหนืดผ่านกระบวนการเผาเคลือบ เกลือเหล่านี้สลายตัวให้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) (Liu *et al.*, 2011) โมเลกุลของแก๊สเหล่านี้มีบทบาทสำคัญช่วยให้การรวมและการปรับแต่งโครงสร้างของพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีโครงสร้างรูพรุนขึ้นโดยผลของพันธะไฮโดรเจน (Han *et al.*, 2012; Lekphet *et al.*, 2017) แต่สำหรับเกลือ AA จะไม่พบปรากฏการณ์นั้น และเนื่องจากค่าการละลายและมวลต่อโมลของเกลือแต่ละชนิดไม่ต่างกันมาก ดังนั้นปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างพื้นผิวจึงควรมาจากแรงผลักระหว่างไอออน (ionic repulsion) ของเกลือเหล่านั้นด้วย (Li *et al.*, 2016)



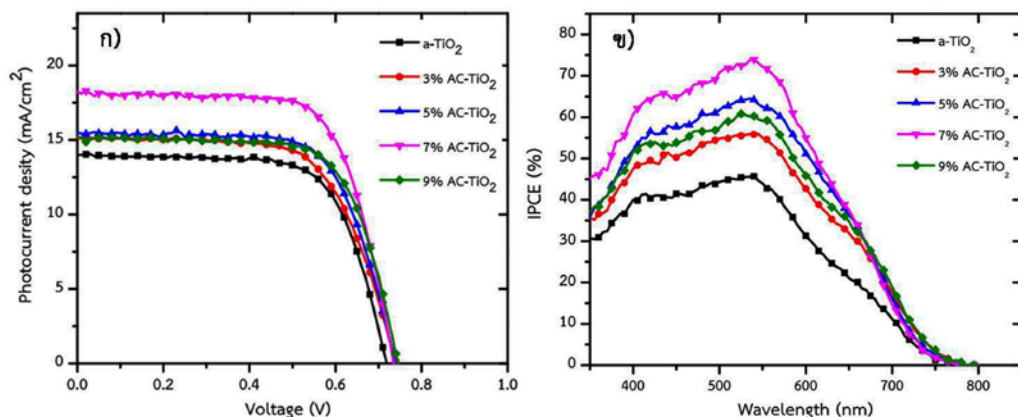
ภาพที่ 5 ภาพถ่าย FE-SEM ของพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย 7%wt ของเกลือแอมโมเนียมชนิดต่าง ๆ (ก) $\alpha\text{-TiO}_2$ (ข) 7%wt AA- TiO_2 (ค) 7%wt AB- TiO_2 และ (ง) 7%wt AC- TiO_2

ผลของประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเกลือแอมโมเนียมจากการศึกษาประสิทธิภาพการแปลง

พลังงานของเซลล์ที่ประดิษฐ์ได้จากการเจือ AC ในปริมาณที่แตกต่างกันลงในของเหลวหนืดที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด พบว่าที่ 7%wt AC- TiO_2 แสดง

ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (%η) สูงสุดอยู่ที่ 9.30% ($J_{sc} = 18.22 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.74 \text{ V}$, และ $FF = 0.69$) แสดงในภาพที่ 6(ก) และรายละเอียดในตาราง 1 จากลักษณะเส้นโค้งกระแส-แรงดัน (I-V curve) พบว่าค่า J_{sc} ของ 7%wt AC-TiO₂ มีค่าสูงสุดอย่างเห็นได้ชัด เป็นไปได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเจือเกลือไนโตรเจนนี้มีผลต่อโครงสร้างพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งส่งเสริมการดูดซับสีย้อมไวแสง N719 ที่

ขั้วไฟฟ้าแอโนด ($1.87 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$) จึงนำไปสู่การเพิ่มของประสิทธิภาพการแปลงพลังงานส่วนใหญ่ของเซลล์ (Liao *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตามกลับพบว่าเซลล์ 9%wt AC-TiO₂ มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานลดลง เหตุผลที่สำคัญในกรณีนี้คือปริมาณของแก๊สแอมโมเนีย (NH₃) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่สลายออกมามากเกินไปในระหว่างการเผาฟิล์มส่งผลให้พื้นผิวของฟิล์มมีรอยแตกกร้าวและไม่เรียบสม่ำเสมอ



ภาพที่ 6 (ก) I-V characteristics และ (ข) IPCE สเปกตรัมของเซลล์ที่เจือด้วย AC ในปริมาณที่แตกต่างกัน

ตาราง 1 คุณสมบัติทางไฟฟ้าและปริมาณสีย้อมของ DSSCs ที่เจือแอมโมเนียคาร์บอนไนโตรเจนในปริมาณที่แตกต่างกัน

ขั้วไฟฟ้าแอโนด	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	การดูดซับสีย้อม ($\times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$)
a-TiO ₂	13.99	0.72	0.68	6.85	1.06
3% AC-TiO ₂	15.16	0.74	0.67	7.52	1.10
5% AC-TiO ₂	15.57	0.74	0.69	7.95	1.24
7% AC-TiO ₂	18.22	0.74	0.69	9.30	1.87
9% AC-TiO ₂	15.24	0.74	0.69	7.77	1.33

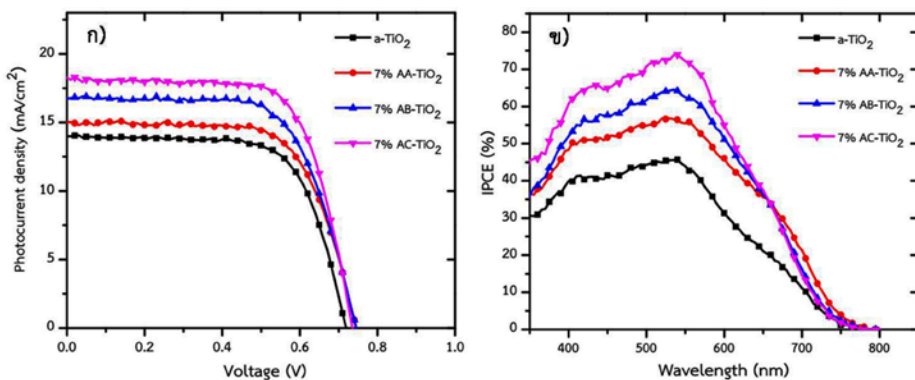
ภาพที่ 6(ข) แสดงสเปกตรัม IPCE ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่ได้เจือและที่เจือ AC ในปริมาณที่แตกต่างกัน สังเกตได้ว่าทุกเซลล์ที่ผลิตได้จะมีลักษณะของเส้นโค้งคล้ายคลึงกัน โดยมีช่วง

การดูดกลืนแสงครอบคลุมความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (visible light) และทุกเซลล์มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (maxima absorption) คล้ายคลึงกันที่ประมาณ 525 nm ซึ่งสอดคล้องกับค่า

การดูดกลืนแสงสูงสุดของสีย้อมไวแสง N719/TiO₂ (Hwang *et al.*, 2010; Liao *et al.*, 2012) และพบว่าค่า IPCE สูงสุดอยู่ที่ประมาณ 73% (7%wt AC-TiO₂) บ่งบอกได้ว่าเซลล์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเจือ AC สามารถเก็บเกี่ยวแสงได้ดีเหนือกว่าเซลล์ที่ไม่มีการเจือ

ในงานวิจัยนี้ได้ขยายการศึกษาถึงผลของเกลือแอมโมเนียมชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อโครงสร้างพื้นผิวและประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ภาพถ่ายจากกล้อง FE-SEM ในภาพ

ที่ 5 แสดงให้เห็นว่าเกลือแต่ละชนิดสามารถปรับพื้นที่ผิวให้กับฟิล์มมากขึ้นในระหว่างการเผาซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) ดังในตาราง 2 พบว่าฟิล์มที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมมีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 89.13–102.69 m²/g ซึ่งสูงกว่าฟิล์มที่บริสุทธิ์ (a-TiO₂, 76.54 m²/g) ปัจจัยนี้เป็นประโยชน์ต่อความสามารถในการโหลดหรือดูดซับสีย้อมไวแสงของเซลล์มากขึ้น (Agarwala *et al.*, 2010; Yun *et al.*, 2016)



ภาพที่ 7 (ก) I-V characteristics และ (ข) IPCE สเปกตรัมของเซลล์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมที่แตกต่างกัน

ตาราง 2 คุณสมบัติทางไฟฟ้า ปริมาณของสีย้อมไวแสงและพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยของ DSSCs ที่เจือเกลือแอมโมเนียมชนิดต่าง ๆ

ขั้วไฟฟ้าแอโนด	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	การดูดซับสีย้อม (×10 ⁻⁷ mol/cm ²)	พื้นที่ผิวจำเพาะ เฉลี่ย (m ² /g)
a-TiO ₂	13.99	0.72	0.68	6.85	1.06	76.54
7% AA-TiO ₂	15.03	0.74	0.68	7.56	1.24	89.13
7% AB-TiO ₂	16.75	0.74	0.67	8.30	1.51	95.70
7% AC-TiO ₂	18.22	0.74	0.69	9.30	1.87	102.69

ภาพที่ 7(ก) แสดงเส้นโค้ง I-V และตาราง 2 ข้อมูลคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมที่แตกต่างกันที่ปริมาณ 7%wt ได้แก่ AA-TiO₂ AB-TiO₂ และ AC-TiO₂

โดยใช้สีย้อมไวแสง N719 สารอิเล็กโทรไลต์ I⁻/I₃⁻ และมีขั้วแคโทดเป็นแพลทินัม (Pt) ภายใต้สภาวะแสงอาทิตย์จำลอง AM 1.5G สรุปได้ว่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานโดยรวมของเซลล์มีลำดับ

เป็น AC-TiO₂ (9.30%) > AB-TiO₂ (8.30%) > AA-TiO₂ (7.56%) > a-TiO₂ (6.85%) ตามลำดับ และพบว่ามีค่า J_{SC} ที่ได้จากการเจือเกลือแอมโมเนียมมีค่าอยู่ระหว่าง 15.03–18.22 mA/cm² ซึ่งสูงกว่าเซลล์ที่ไม่ถูกเจือด้วยเกลือแอมโมเนียม (13.99 mA/cm², a-TiO₂) อย่างชัดเจน ค่า J_{SC} นี้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวพลังงานแสง (Φ_{LH}) ของเซลล์ (Liao *et al.*, 2012; O'Regan *et al.*, 2017) ดังความสัมพันธ์ในสมการที่ (1)

$$J_{sc} = I_0 \Phi_{LH} \Phi_{CS} \Phi_{COL} \quad \dots (1)$$

แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของแสงที่เพิ่มขึ้นส่วนใหญ่เกิดจากประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวแสง (LH) เนื่องจากโมเลกุลสีย้อมไวแสงสามารถแทรกซึมผ่านพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนดที่มีโครงสร้างรูพรุนได้มากขึ้นนั่นเอง ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัม IPCE ที่ยืนยันได้ว่าเซลล์ที่ทำจากขั้วไฟฟ้าเหล่านี้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงได้มากขึ้นจาก 45% (a-TiO₂) เป็น 74% (AC-TiO₂) ที่ความยาวคลื่น 525 nm ดังแสดงในภาพที่ 8(ข) และเมื่อพิจารณาค่า V_{OC} จะเห็นว่าเซลล์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมทุกชนิดมีค่า V_{OC} สูงกว่าเซลล์ที่ไม่เจืออย่างเห็นได้ชัด Liao *et al.* (2012) รายงานว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นทรงกลมและมีโครงสร้างพื้นผิวรูพรุน สามารถส่งเสริมให้ electron lifetime และ recombination time ในแถบการนำของไทเทเนียมไดออกไซด์สูงขึ้นจึงสามารถเพิ่มค่า V_{OC} ได้และส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ด้วย

สรุปผลการวิจัย

การดัดแปลงพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด เตรียมได้จากการนำผงของไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง มาเติมด้วยเกลือแอมโมเนียมชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แอมโมเนียมแอสซิเตด แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต และแอมโมเนียมคาร์บอเนตในปริมาณที่แตกต่างกัน ของเหลวชนิดที่นำมาเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าได้ (FTO) แล้วเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 35 นาที และศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของตัวทำละลายและพอลิเมอร์ยึดเกาะที่มีผลต่อศักยภาพการยึดเกาะของพื้นผิวของฟิล์ม จากผลการวิจัยพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ประดิษฐ์ได้จากเซลล์ที่เจือด้วยเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) ในปริมาณ 7%wt ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงสุดที่ 9.30% ซึ่งสูงกว่าเซลล์ที่ไม่ได้ทำการเจือด้วยเกลือแอมโมเนียมถึง 35.8% และสูงมากกว่าการเจือด้วยเกลือแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (AB) และแอมโมเนียมแอสซิเตด (AA) ตามลำดับ เนื่องจากการสลายตัวด้วยความร้อนของเกลือแอมโมเนียมคาร์บอเนตจะให้แก๊สแอมโมเนียและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้พื้นผิวจำเพาะของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้น การแทรกซึมของสีย้อมไวแสงเข้าไปในขั้วไฟฟ้าแอโนดจึงมากขึ้น นอกจากนี้ ประจุของเกลือแอมโมเนียมสามารถเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับโมเลกุลของสีย้อมไวแสงและพื้นผิวกระจกนำไฟฟ้าได้ยิ่งขึ้น การปรับปรุงนี้จึงนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของการเก็บเกี่ยวแสงและการมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ DSSCs ที่ดีเยี่ยม

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุกหน่วยงานและทุกท่านที่ผลักดันให้บทความฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี อาทิ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ ที่อุดหนุนงบประมาณจากเงินกองทุนส่งเสริมงานวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2561 ขอขอบคุณ Prof. Chaochin Su แห่งมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีแห่งชาติไทเป ประเทศไต้หวัน ที่มีส่วนช่วยสนับสนุนการทำงานวิจัยหลังปริญญาเอกและคอยชี้แนะให้คำปรึกษาที่ดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ตักदानุภาพ ภาควิชาเทคโนโลยีระบบการผลิตวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์บริการด้านงานวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือขั้นสูงจนทำให้วิจัยนี้สำเร็จสมบูรณ์

เอกสารอ้างอิง

Agarwala, S., Kevin, M., Wong, A. S. W., Peh, C. K. N., Thavasi, V., and Ho, G. W. (2010). Mesophase ordering of TiO₂ film with high surface area and strong light harvesting for dye-sensitized solar cell. **ACS Applied Materials & Interfaces** 2(7): 1844–1850.

Bang, H.-G., Chung, J.-K., Jung, R.-Y., and Park, S.-Y. (2012). Effect of acetic acid in TiO₂ paste on the performance of dye-sensitized solar cells. **Ceramics International** 38: S511–S515.

Duan, Y., Fu, N., Liu, Q., Fang, Y., Zhou, X., Zhang, J., and Lin, Y. (2012). Sn-doped TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar

cells. **The Journal of Physical Chemistry C** 116(16): 8888–8893.

Fukai, Y., Kondo, Y., Mori, S., and Suzuki, E. (2007). Highly efficient dye-sensitized SnO₂ solar cells having sufficient electron diffusion length. **Electrochemistry Communications** 9(7): 1439–1443.

Gratzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. **Nature** 414(6861): 338–344.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews** 110(11): 6595–6663.

Han, X., Wang, X., Xie, S., Kuang, Q., Ouyang, J., Xie, Z., Zheng, L. (2012). Carbonate ions-assisted syntheses of anatase TiO₂ nanoparticles exposed with high energy (001) facets. **RSC Advances** 2(8): 3251–3253.

Huang, F., Cheng, Y.-B., and Caruso, R. A. (2011). Al-doped TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells. **Australian Journal of Chemistry** 64(6): 820–824.

Hwang, K.-J., Shim, W.-G., Jung, S.-H., Yoo, S.-J., and Lee, J.-W. (2010). Analysis of adsorption properties of N719 dye molecules on nanoporous TiO₂ surface for dye-sensitized solar cell. **Applied Surface Science** 256(17): 5428–5433.

Jose, R., Thavasi, V., and Ramakrishna, S. (2009). Metal oxides for dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Cera-**

- mic Society** 92(2): 289–301.
- Lee, J.–K., Jeong, B.–H., Jang, S., Kim, Y.–G., Jang, Y.–W., Lee, S.–B., and Kim, M.–R. (2009). Preparations of TiO₂ pastes and its application to light–scattering layer for dye–sensitized solar cells. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 15(5): 724–729.
- Lekphet, W., Ho, S.–Y., Su, C., Sireesha, P., Kathirvel, S., Lin, Y.–F., and Li, W.–R. (2017). Effect of ammonium salts on the hydrothermal synthesis of TiO₂ nanocubes for dye–sensitized Solar Cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** 17: 1–9.
- Lekphet, W., Ke, T.–C., Su, C., Kathirvel, S., Sireesha, P., Akula, S. B., and Li, W.–R. (2016). Morphology control studies of TiO₂ microstructures via surfactant–assisted hydrothermal process for dye–sensitized solar cell applications. **Applied Surface Science** 382: 15–26.
- Li, H., Li, S., Zhang, Y., and Yan, F. (2016). Inorganic salt templated porous TiO₂ photoelectrode for solid–state dye–sensitized solar cells. **RSC Advances** 6(1): 346–352.
- Liao, J.–Y., He, J.–W., Xu, H., Kuang, D.–B., and Su, C.–Y. (2012). Effect of TiO₂ morphology on photovoltaic performance of dye–sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres. **Journal of Materials Chemistry** 22(16): 7910–7918.
- Lim, J., Kwon, Y. S., and Park, T. (2011). Effect of coadsorbent properties on the photovoltaic performance of dye–sensitized solar cells. **Chemical Communications** 47(14): 4147–4149.
- Liu, P., Zhang, H., Liu, H., Wang, Y., Yao, X., Zhu, G., Zhao, H. (2011). A facile vapor–phase hydrothermal method for direct growth of titanate nanotubes on a titanium substrate via a distinctive nanosheet roll–up mechanism. **Journal of the American Chemical Society** 133(47): 19032–19035.
- Mahalingam, S., and Abdullah, H. (2016). Electron transport study of indium oxide as photoanode in DSSCs: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 63: 245–255.
- Motlak, M., Hamza, A. M., Hammed, M. G., and Barakat, N. A. M. (2019). Cd–doped TiO₂ nanofibers as effective working electrode for the dye sensitized solar cells. **Materials Letters** 246: 206–209.
- Nguyen, P. T., Nguyen, V. S., Phan, T. A. P., Le, T. N. V., Le, D. M., Le, D. D., and Lund, T. (2017). Nicotinic acid as a new co–adsorbent in dye–sensitized solar cells. **Applied Surface Science** 392: 441–447.
- O’Regan, B. C., Durrant, J. R., Sommeling, P. M., and Bakker, N. J. (2007). Influence of the TiCl₄ treatment on nanocrystalline TiO₂

- films in dye-sensitized solar cells. 2. charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit. **The Journal of Physical Chemistry C** 111(37): 14001–14010.
- Palomares, E., Clifford, J. N., Haque, S. A., Lutz, T., and Durrant, J. R. (2003). Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. **Journal of the American Chemical Society** 125(2): 475–482.
- Qu, X., Hou, Y., Liu, M., Shi, L., Zhang, M., Song, H., and Du, F. (2016). Yttrium doped TiO₂ porous film photoanode for dye-sensitized solar cells with enhanced photovoltaic performance. **Results in Physics** 6: 1051–1058.
- Shen, H., Lin, H., Liu, Y., Li, X., Zhang, J., Wang, N., and Li, J. (2011). A Novel Diphenylphosphinic acid coadsorbent for dye-sensitized solar cell. **Electrochimica Acta** 56(5): 2092–2097.
- Syrrokostas, G., Giannouli, M., Yianoulis, P. (2009). Effects of paste storage on the properties of nanostructured thin films for the development of dye-sensitized solar cells. **Renewable Energy** 34(7): 1759–1764.
- Wang, X., Li, Z., Shi, J., and Yu, Y. (2014). One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts. **Chemical Reviews** 114(19): 9346–9384.
- Yun, J.-H., Wang, L., Amal, R., and Ng, Y. (2016). One-dimensional TiO₂ nanostructured photoanodes: from dye-sensitised solar cells to perovskite solar cells. **Energies** 9(12): 1030.
- Zhang, Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X., and Cao, G. (2009). ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials** 21(41): 4087–4108.