



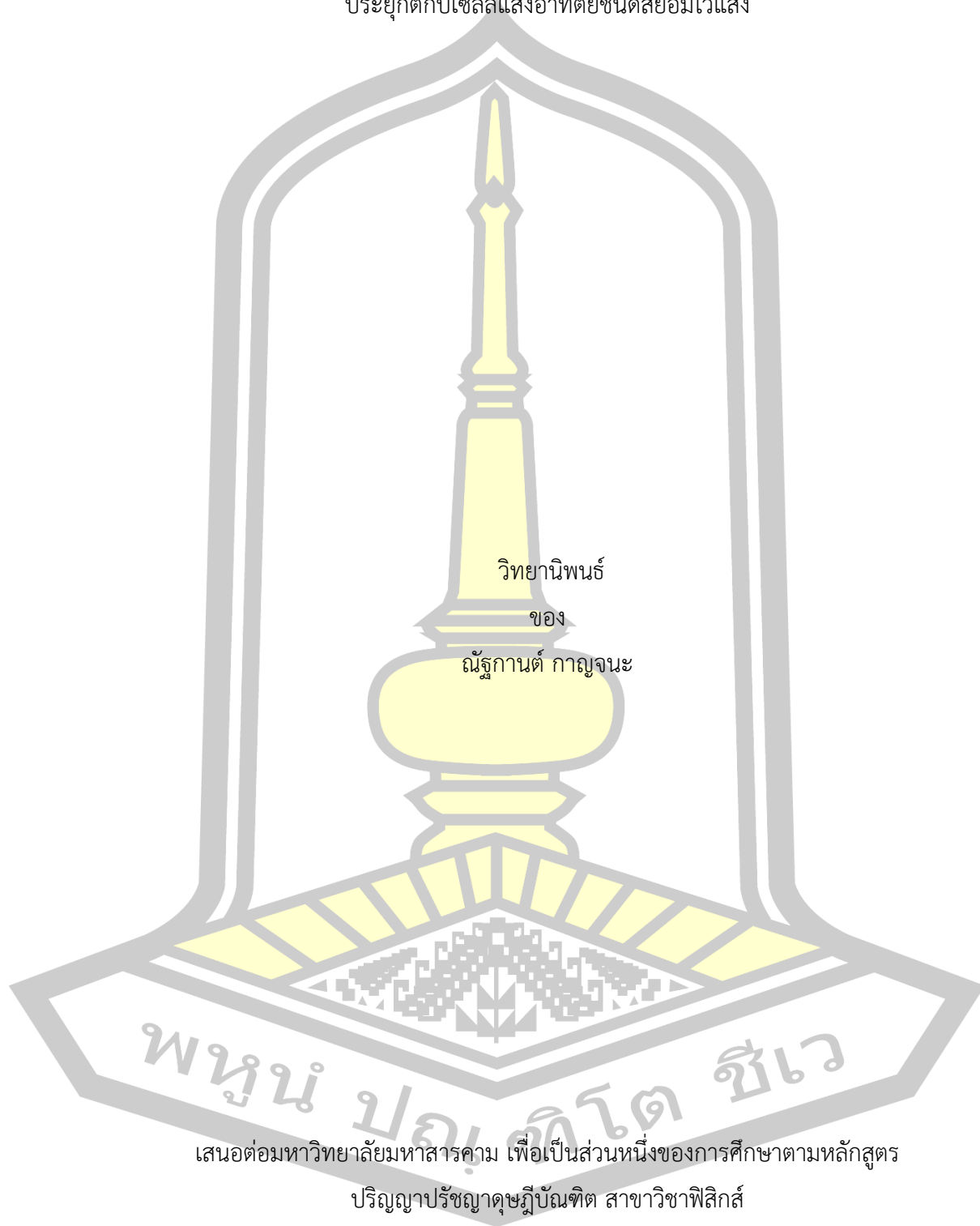
การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของ TiO_2 แบบทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe สำหรับการ
ประยุกต์กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

วิทยานิพนธ์
ของ
ณัฐกานต์ กาญจนะ

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
พฤษภาคม 2564

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของ TiO_2 แบบทรงกลมกลางเจือด้วย Fe สำหรับการ
ประยุกต์กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



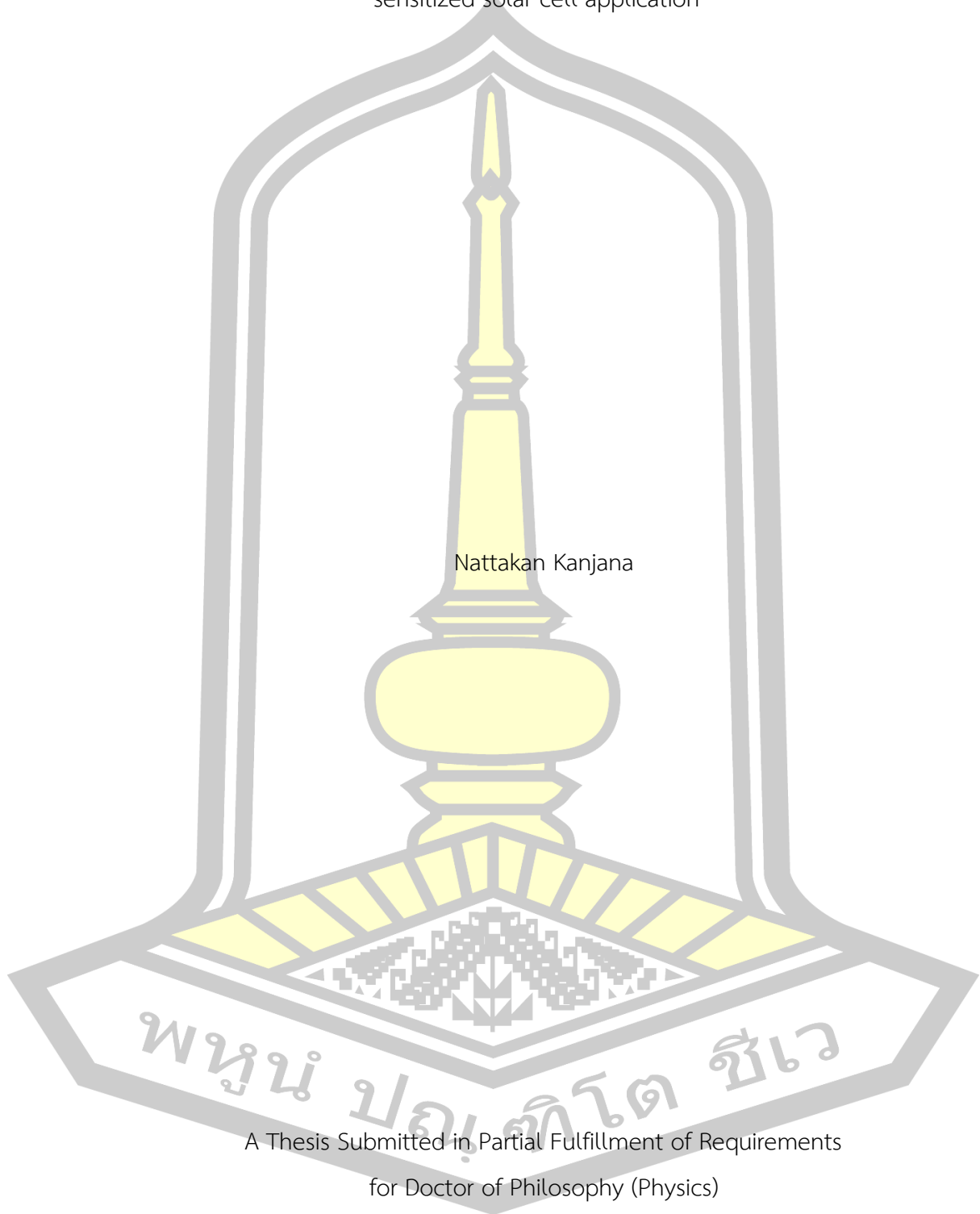
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2564

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Synthesis and characterizations of Fe doped TiO₂ hollow spheres for dye-sensitized solar cell application



Nattakan Kanjana

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for Doctor of Philosophy (Physics)

May 2021

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนายณัฐกานต์ กาญจนะ
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชา
ฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร. วิรัตน์ เจริญบุญ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผศ. ดร. ปวีณา เหลากุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. วสันต์ ไม้อกรี)

กรรมการ

(ผศ. ดร. ขวัญฤทัย วงศาพร)

กรรมการ

(ผศ. ดร. อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน)

มหาวิทยาลัยอนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ศ. ดร. ไพโรจน์ ประมวล)

(รศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

พหุ ประทีป ชีวะ

ชื่อเรื่อง การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของ TiO_2 แบบทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe สำหรับการประยุกต์กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ผู้วิจัย ณัฐกานต์ กาญจนะ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปวีณา เหลากุล

ดร. วสันต์ โมอัครี

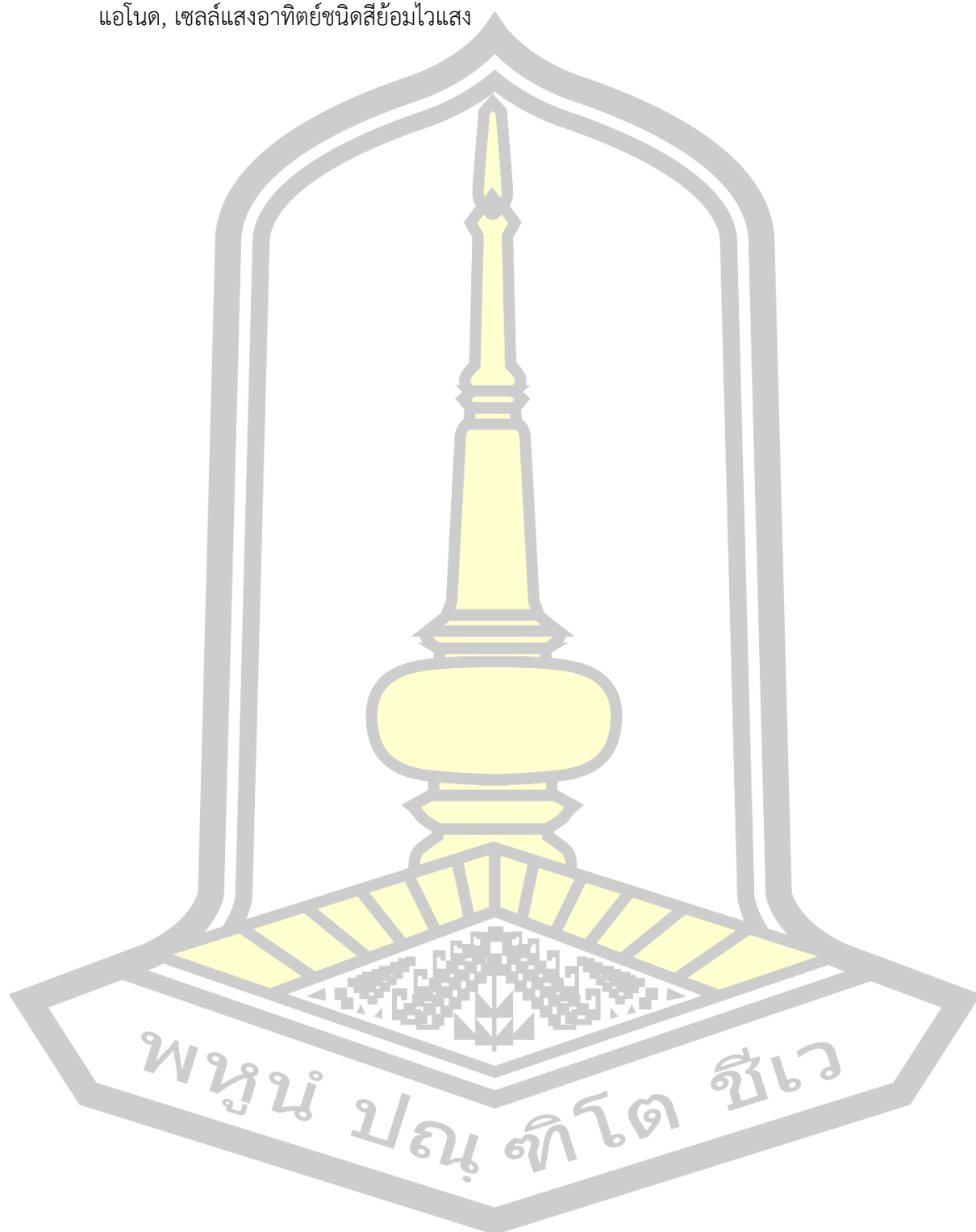
ปริญญา ปรัชญาคุณภิรมย์บัณฑิต สาขาวิชา ฟิสิกส์

มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ปีที่พิมพ์ 2564

บทคัดย่อ

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือเหล็กที่ปริมาณแตกต่างกันคือ 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 mol% (THs@Fe) ถูกเตรียมโดยใช้อุณหภูมิคาร์บอนเป็นแม่แบบ เพื่อใช้เป็นขั้วโฟโตแอโนดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิค XRD FESEM TEM HR-TEM SAED EDS BET-BJH XPS PL และ UV-Vis spectroscopy ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้เป็นผลึกอะนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดและความเป็นผลึกลดลงตามปริมาณของสารเจือเพิ่มขึ้น โดยมีสาเหตุมาจากจุดบกพร่อง เช่น Ti^{3+} Fe^{4+} Fe^{2+} และตำแหน่งว่างของออกซิเจน เกิดขึ้นภายในโครงสร้างผลึกเนื่องจากการแทนที่ไอออน Ti^{4+} หรือเข้าแทรกตำแหน่งที่ว่างแลตทิซไทเทเนียมไดออกไซด์ของไอออน Fe^{3+} จากผลการทดสอบสมบัติทางแสงพบว่า โครงสร้างแบบทรงกลมกลวงของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเหล็กช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น ระยะทางการเคลื่อนที่ของแสง และความสามารถในการกระเจิงแสงได้มากขึ้นซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพการกักเก็บแสงของขั้วโฟโตแอโนดมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทำให้เกิดการเพิ่มปริมาณการดูดซับโมเลกุลสีย้อมไวแสงบนโฟโตแอโนด ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นกระแสและประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง นอกจากนี้ยังพบว่า ขั้วโฟโตแอโนดแบบสองชั้นที่อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือเหล็กที่ปริมาณ 0.25 mol% ถูกใช้เป็นชั้นกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านแสงที่ถูกเตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 -18NR แสดงประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าได้สูงสุดเท่ากับ $6.03 \pm 0.14\%$ และมีค่า J_{sc} V_{oc} และ FF เท่ากับ $15.39 \pm 0.46 \text{ mA cm}^{-2}$ $0.759 \pm 0.001 \text{ V}$ และ 0.516 ± 0.018 ตามลำดับ ซึ่งค่าประสิทธิภาพที่สูงที่สุดเป็นผลมาจากความสามารถในการขนส่งพาหะประจุและประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงภายในเซลล์ DSSCs ที่สูง

คำสำคัญ : โทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยเหล็ก, โครงสร้างทรงกลมกลวง, การกระเจิงแสง, โฟโต
แอนด, เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



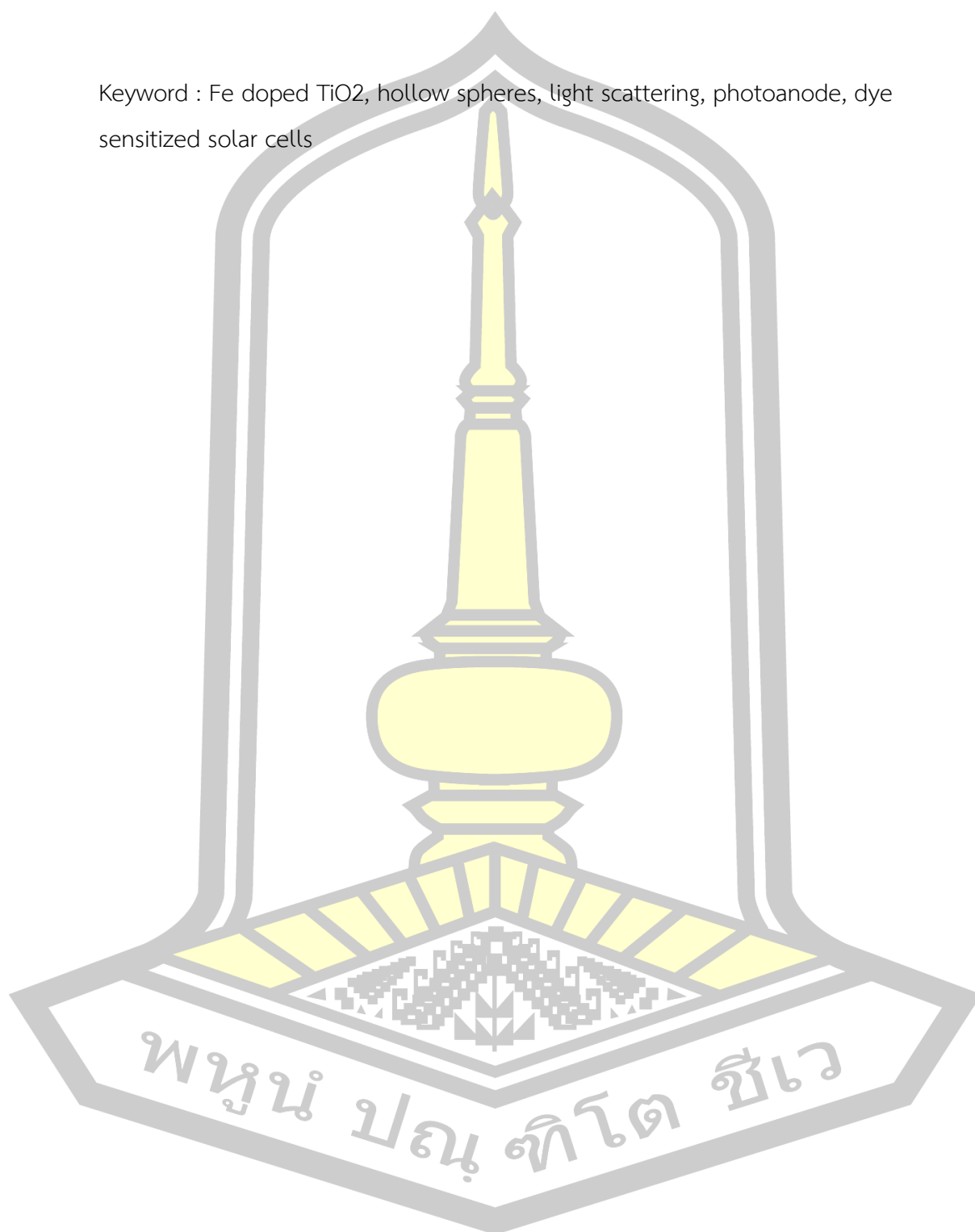
TITLE	Synthesis and characterizations of Fe doped TiO ₂ hollow spheres for dye-sensitized solar cell application		
AUTHOR	Nattakan Kanjana		
ADVISORS	Assistant Professor Paveena Laokul , Ph.D. Wasan Maiaugree , Ph.D.		
DEGREE	Doctor of Philosophy	MAJOR	Physics
UNIVERSITY	Maharakham University	YEAR	2021

ABSTRACT

Fe-doped TiO₂ hollow spheres (THs@Fe) with various Fe contents, 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00 mol%, were prepared using carbon templates and further employed as photoanode for dye-sensitized solar cells. The obtained samples were analyzed by XRD, FESEM, TEM, HR-TEM, SAED, EDS, BET-BJH, XPS, PL and UV-Vis spectroscopic techniques. The prepared samples were anatase titanium dioxide structure and the crystallite size and crystallinity were decreased with increasing the amount of Fe dopant. This result was possibly due to the defect states, such as Ti³⁺, Fe⁴⁺, Fe²⁺ and oxygen vacancies, were appeared when the Fe³⁺ ions substituted into the Ti⁴⁺ or incorporated into the structures of TiO₂ lattice. The optical analytical results indicated that the hollow structure of THs@Fe promoted an effective the absorption in the visible light region, optical path length and scattering capability, which resulted in the increased light-harvesting efficiency of the as-prepared photoanodes. In addition, the increase in specific surface area and pore volume caused the enhancement of dye molecules adsorbed on the photoanodes, which directly affected the increased current density and performance of the DSSCs. The bilayer photoelectrodes fabricated using Fe doped TiO₂ hollow spheres with Fe content 0.25 mol% as scattering layer on top the TiO₂-18NR transparent layer showed the highest power conversion efficiency of $6.03 \pm 0.14\%$ with J_{SC} , V_{OC} and FF values of $15.39 \pm 0.46 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.759 \pm 0.001 \text{ V}$, and 0.516 ± 0.018 , respectively. The highest PCE value was attributed to the high charge transport and good light-

harvesting efficiency of the DSSCs.

Keyword : Fe doped TiO₂, hollow spheres, light scattering, photoanode, dye sensitized solar cells



กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้ผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา เหลลากุล และ ดร.วสันต์ ไม้อัครี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ สั่งสอน อบรมให้มีความมุ่งมั่นพยายามในการทำงานวิจัย และคอยให้โอกาสในหลายๆ เรื่อง พร้อมทั้งคอยให้ความช่วยเหลือในทุกปัญหาทั้งในการทำงาน และการใช้ชีวิต

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขวัญฤทัย วงศาพรม ที่คอยช่วยเหลือและให้คำแนะนำในการทำวิจัย รวมทั้งเสียสละเวลาในการตรวจสอบและแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์นี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัตน์ เจริญบุญ ที่ได้สละเวลาเพื่อเป็นประธานคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงรวมถึงการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ ที่กรุณาให้ผู้วิจัยได้ใช้เครื่องไฮโดรเทอร์มอล และเครื่องมืออื่นๆ ในการทำงานวิจัยนี้ จนประสบความสำเร็จ

ขอขอบพระคุณอาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ทุกท่านที่ให้ความกรุณาอบรมสั่งสอน และความรู้ในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่เอื้อเพื่อการใช้เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ในการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ทั้งที่มหาวิทยาลัยมหาสารคาม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และมหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่คอยให้คำปรึกษา กำลังใจ และการช่วยเหลือในการใช้ชีวิตและการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยที่สนับสนุนทุนในการศึกษาจนจบปริญญาเอก

ขอขอบพระคุณ นางสาวอรอนงค์ แซ่ตั้ง ที่คอยเป็นแรงบันดาลใจ กำลังใจ และไม่ทอดทิ้งกัน
ไม่ว่าจะสุขหรือทุกข์ รวมถึงแม่ทั้ง 8 ตัวของผู้วิจัยที่คอยเติมเต็มความสุข

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อทองปทกร กาญจนะ และคุณแม่ศิริรัตน์ อีโนอุเอะ ที่
เป็นกำลังใจในทุกเรื่องของชีวิตนี้ และคอยเป็นห่วง สนับสนุนในทุกๆ เรื่องไม่เคยห่าง

ณัฐกานต์ กาญจนะ



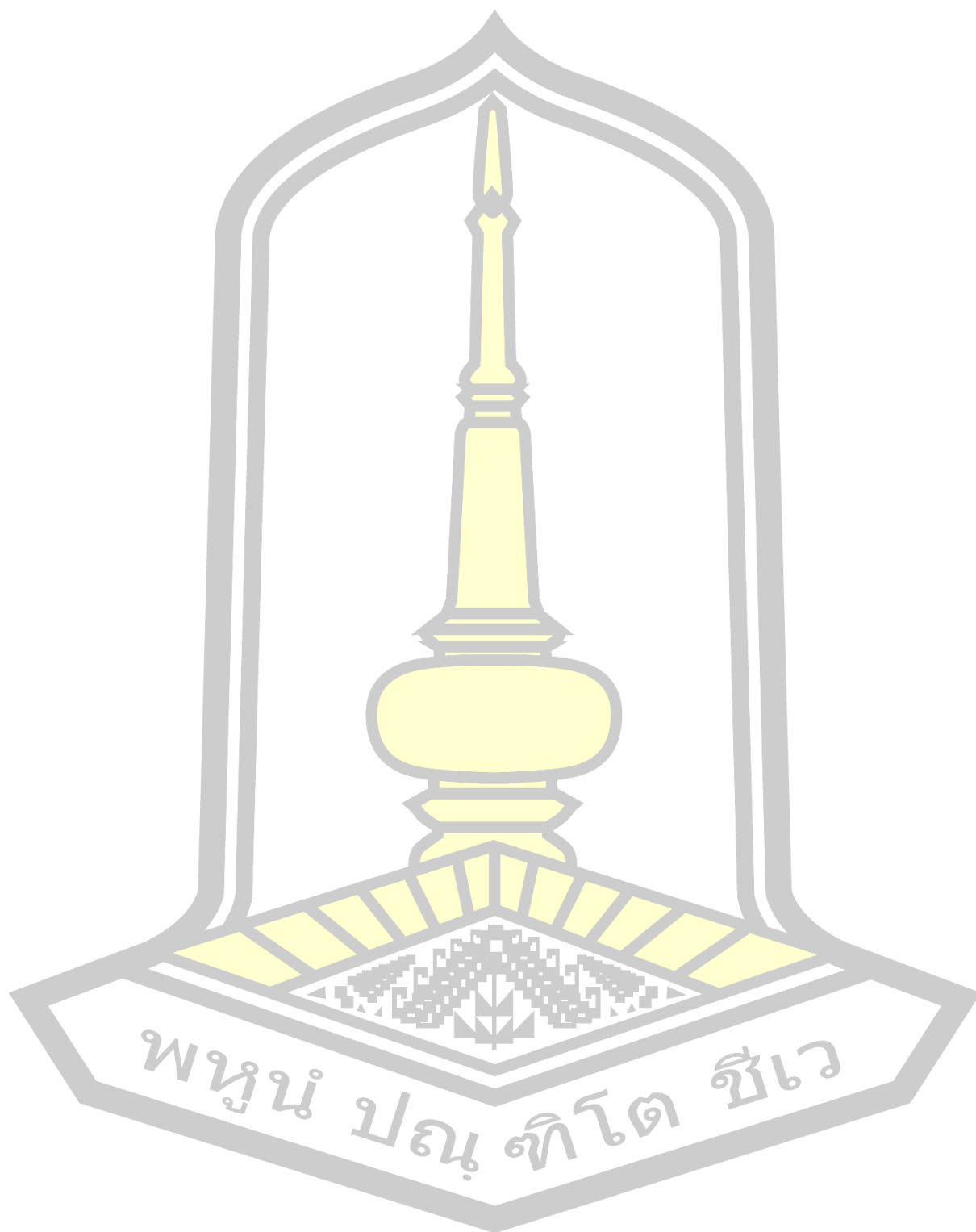
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ญ
สารบัญภาพประกอบ.....	ฒ
สารบัญตาราง.....	ฬ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 หลักการและเหตุผล.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 สถานที่ทำการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ปริทัศน์เอกสารข้อมูล.....	5
2.1 สมบัติทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	5
2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง.....	6
2.2.1 วิธีการเตรียมโดยใช้แม่แบบ.....	6
2.2.2 วิธีการเตรียมโดยไม่ใช้แม่แบบ (free-templates) สำหรับการเกิดโครงสร้างทรงกลม.....	7
2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	8
2.3.1 กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conductive oxide glass, TCO).....	9
2.3.2 โฟโตแอโนด (photoanode).....	9
2.3.3 สีย้อมไวแสง (dye sensitizer).....	15

2.3.4 สารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte).....	18
2.3.5 ชั้นแคโทดอิเล็กโทรด (counter electrode, CE).....	19
2.4 หลักการทำงานของ DSSC.....	20
2.5 การวัดประสิทธิภาพ DSSC.....	22
2.6 เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์.....	27
2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD).....	27
2.6.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)	29
2.6.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, 30	
2.6.4 เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างโดยการแจกแจงพลังงานของรังสี . 32	
2.6.5 เทคนิคการตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและแสงในย่านที่ตามองเห็น	32
2.6.6 เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	34
2.6.7 เทคนิคการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน (thermo gravimetry/differential... 38	
2.6.8 เทคนิค electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	39
2.6.9 เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีทางพื้นผิวและสถานะออกซิเดชัน X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	43
2.6.10 เทคนิค photoluminescence spectroscopy (PL).....	45
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	46
2.7.1 ผลของลักษณะสัณฐานที่มีต่อประสิทธิภาพ DSSC.....	46
2.7.2 ผลของการเจือโลหะที่มีต่อประสิทธิภาพ DSSC.....	54
2.7.3 ผลของการเจือโลหะที่มีต่อสมบัติด้านการสะท้อนแสงของสารกึ่งตัวนำโลหะ	59
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	63
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	63
3.2 การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลางเจือด้วย Fe	64

3.2.1 การเตรียมอนุภาคทรงกลมคาร์บอน	64
3.2.2 การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง	65
3.2.3 การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe	66
3.3 การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง	70
3.3.1 การประดิษฐ์ขั้วเวิร์คกิ้งหรือโพโตแอโนดบนกระจกนำไฟฟ้า	70
3.3.2 ขั้นตอนการย้อมสีย้อมไวแสง	70
3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์	72
3.3.4 ขั้นตอนการเตรียมขั้วเคาน์เตอร์	72
3.3.5 ขั้นตอนการประกอบ DSSC	72
3.4 เทคนิคการวิเคราะห์	73
3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	76
บทที่ 4 การศึกษาสมบัติเบื้องต้นของผงสารตัวอย่างที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสง	77
4.1 สมบัติเบื้องต้นของอนุภาคทรงกลมคาร์บอน	77
4.1.1 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคทรงกลมคาร์บอน	77
4.2 สมบัติเบื้องต้นของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวง	79
4.2.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนและอนุภาค TiO ₂	80
4.2.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวง	82
4.2.3 การศึกษาทางสัณฐานวิทยา และโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลม	90
4.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวง	105
4.2.5 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวง	117
4.2.6 ผลการศึกษาสมบัติการเรืองแสงของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวง	124
4.2.7 ผลการศึกษาสมบัติการส่งถ่ายประจุของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวง	125
4.3 สมบัติเบื้องต้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe	127

4.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe	127
4.3.2 การศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe	131
4.3.3 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe.....	140
4.3.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe	143
4.3.5 การศึกษาสมบัติการเรืองแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe	149
4.3.6 การศึกษาสถานะทางเคมีและองค์ประกอบทางพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe.....	151
4.3.7 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe	156
บทที่ 5 การศึกษาสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	159
5.1 สมบัติทางแสงของขั้วเวิร์กกิ้งที่เตรียมด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe.....	159
5.2 การศึกษาปริมาณสีย้อมที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กกิ้ง.....	162
5.3 การศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง	165
5.4 การศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง	169
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	176
6.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe	176
6.2 ผลการศึกษาสมบัติทางพื้นผิวและสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe	177
6.3 ผลการศึกษาสมบัติของขั้วเวิร์กกิ้งที่ถูกประดิษฐ์โดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe	178
6.4 ผลการศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง	179
6.5 ข้อเสนอแนะ	180
บรรณานุกรม.....	181



สารบัญภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ TiO ₂ ที่แตกต่างกัน (a) อะนาเทส (b) รูไทล์ (c) บรูคไคท์ [7]	5
รูปที่ 2.2 กลไกการสร้าง TiO ₂ แบบทรงกลมกลางพื้นผิวมีลักษณะพรุณโดยใช้ CS เป็นแม่แบบ	7
รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของ DSSC [20].....	9
รูปที่ 2.4 ระดับชั้นขอบพลังงานของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์แต่ละชนิดที่ใช้สำหรับเตรียมโฟโตแอโนด [24].....	10
รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของชั้นโฟโตแอโนดในเซลล์ DSSC [26].....	11
รูปที่ 2.6 โครงสร้างชั้นบล็อกกิ้งที่ (a) แลบการนำสูงกว่า [27] (b) แลบการนำใกล้เคียงกัน [28] และ (c) แลบการนำต่ำกว่า [29] เมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำที่ทำปฏิกิริยา.....	11
รูปที่ 2.7 ความสามารถในการกระเจิงแสงในโครงสร้างโฟโตแอโนดแบบไม่มีชั้นกระเจิงแสง (ซ้าย) กับแบบที่มีชั้นกระเจิงแสง (ขวา) [37]	15
รูปที่ 2.8 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมไวแสงกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูธีนีเยมกับลิแกนด์โพลีไพริดีน [43]	16
รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมไวแสงอินทรีย์ (a) coumarin based NKX-2677 และ (b) perylene dye [44]	17
รูปที่ 2.10 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมไวฟอร์ไพรีน (a) Cu-MP และ (b) Zn-TCPP [44].....	17
รูปที่ 2.11 (a) กลไกการทำงาน [19] และ (b) กระบวนการโอนถ่ายอิเล็กตรอนใน DSSC [20]	20
รูปที่ 2.12 แสดงสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ AM 0 และ 1.5 G [50]	23
รูปที่ 2.13 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ในอุดมคติในการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์อย่างง่าย [51].....	23
รูปที่ 2.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ [52].....	24
รูปที่ 2.15 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ THs เตรียมที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน [10]	27
รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง SEM [53].....	29
รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง TEM [54].....	30
รูปที่ 2.18 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของ TiO ₂ [55]	31

รูปที่ 2.19 การเกิดอันตรกิริยาของสารตัวอย่างกับการแผ่รังสีหรือแสง [56]	33
รูปที่ 2.20 การจำแนกประเภทของไอโซเทอมการดูดซับทางกายภาพ [58]	37
รูปที่ 2.21 วงจรสมมูลของ DSSC (a) แบบทั่วไป และ (b) วงจรสมมูลอย่างง่ายภายใต้การฉายแสงที่มีความเข้มสูง [60]	39
รูปที่ 2.22 (a) กลไกการถ่ายเทประจุภายใน DSSC (b) Nyquist plots ของ DSSC ที่ถูกวัดภายใต้แรงดันวงจรเปิด และ (c) Bode plots และความต้านทานที่สอดคล้องกับ Nyquist plots [61], [62]	41
รูปที่ 2.23 (a) ไดอะแกรมกลไกการทำงานของ DSSC ภายใต้การฉายแสงและที่เงื่อนไขวงจรเปิด (b) Nyquist plots ของ DSSC ภายใต้การฉายแสงที่มีความเข้มแสง 100 mW/cm ² ที่เงื่อนไขแรงดันต่างกัน	43
รูปที่ 2.24 ปฏิกิริยาการโฟโตอิเล็กทริกและลักษณะสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเหล็กจากการวัดด้วยเทคนิค XPS [63]	44
รูปที่ 2.25 แสดงปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของวัสดุ [64]	46
รูปที่ 2.26 (a) ภาพตัดขวางของฟิล์ม P25-HSs จากเทคนิค FE-SEM (b) แบบจำลองการกระเจิงแสงในโครงสร้าง (c) UV-Vis diffused reflection spectra และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm ²) [65]	48
รูปที่ 2.27 เส้นโค้ง J-V ของ DSSC ที่มีลักษณะสัญญาณของชั้นการกระเจิงแสงแตกต่างกัน (1.5G, 100 mW/cm ²) [67]	49
รูปที่ 2.28 ภาพถ่ายภาพตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM ของ (a) ฟิล์ม THS (b) ฟิล์ม P25 (c) UV-Vis diffused reflection spectra และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm ²) [68]	49
รูปที่ 2.29 (a) ภาพถ่ายภาพตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM ของ THS-400 (b) UV-Vis diffused reflection spectra (c) เส้นโค้ง IPCE ของ DSSC และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm ²) [9]	51
รูปที่ 2.30 แผนภาพแสดงกลไกที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพ LHE ในโฟโตแอโนดของ (a) ฟิล์ม TiO ₂ -HMSs (b) ฟิล์ม TiO ₂ -HMSs-NSs (c) ภาพถ่าย SEM ของ TiO ₂ -HMSs-NSs และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm ²) [71]	52

รูปที่ 2.31 (a) ไดอะแกรมกลไกแสดงประสิทธิภาพ LHE ในโฟโตแอโนดของฟิล์ม $\text{TiO}_2\text{-HMSs}$ (b) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm^2) [8].....	53
รูปที่ 2.32 (a) XPS valence band spectra (b) แบบจำลองแสดงขอบเขตของแถบการนำและแถบวาเลนซ์ ของ SOVO และ S7V15 [78].....	57
รูปที่ 2.33 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็น และ (b) เส้นโค้ง J-V ของฟิล์มโฟโตแอโนดที่มีชั้นการกระเจิงแสงแตกต่างกัน [84].....	61
รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการสะท้อนแสงในช่วง 200-1000 nm ของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย V [85].....	62
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคทรงกลมคาร์บอน.....	67
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง	68
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe.....	69
รูปที่ 3.4 แผนภาพประกอบวิธีการเคลือบชั้นฟิล์มบนกระจก FTO ด้วยวิธีการสกรีน.....	71
รูปที่ 3.5 แผนภาพชั้นฟิล์มที่ถูกเคลือบลงบนกระจก FTO ด้วยวิธีสกรีน	71
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนในการประกอบ DSSC.....	73
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย FE-SEM ของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่มีค่า pH ต่างกัน (a) CS-pH3 (b) CS-pH7 และ (c) CS-pH10.....	79
รูปที่ 4.2 กราฟ TG-DSC ของสารตัวอย่างทรงกลมคาร์บอน CS-pH7.....	81
รูปที่ 4.3 กราฟ TG-DSC ของสารตัวอย่าง TiO_2 เคลือบบนพื้นผิวของทรงกลมคาร์บอน CS-pH7..	82
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 450 550 และ 650 $^{\circ}\text{C}$	84
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 450 550 และ 650 $^{\circ}\text{C}$	85
รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 450 550 และ 650 $^{\circ}\text{C}$	86

รูปที่ 4.7 แผนภูมิขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบ (a) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 (b) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และ (c) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C..... 87

รูปที่ 4.8 แผนภูมิสัดส่วนโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบ (a) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 (b) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และ (c) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C .89

รูปที่ 4.9 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 92

รูปที่ 4.10 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 93

รูปที่ 4.11 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 94

รูปที่ 4.12 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 96

รูปที่ 4.13 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 97

รูปที่ 4.14 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 98

รูปที่ 4.15 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C..... 100

รูปที่ 4.16 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C..... 101

รูปที่ 4.17 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C..... 102

รูปที่ 4.18 แผนภูมิแท่งแสดง (a) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย และ (b) ความหนาเปลือกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้ค่า pH ของสารละลายเด็กซ์โตรสแตกต่างกัน 104

รูปที่ 4.19 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 106

รูปที่ 4.20 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 106

รูปที่ 4.21 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C 107

รูปที่ 4.22 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 107

รูปที่ 4.23 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 108

รูปที่ 4.24 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C 108

- รูปที่ 4.34** (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C..... 114
- รูปที่ 4.35** (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C..... 114
- รูปที่ 4.36** (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C 115
- รูปที่ 4.37** แผนภูมิแสดงค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบ (a) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 (b) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และ (c) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C..... 116
- รูปที่ 4.38** แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 118
- รูปที่ 4.39** แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 119
- รูปที่ 4.40** แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C..... 119
- รูปที่ 4.41** แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 120
- รูปที่ 4.42** แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C..... 120

รูปที่ 4.43 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $550\text{ }^\circ\text{C}$	121
รูปที่ 4.44 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $650\text{ }^\circ\text{C}$	121
รูปที่ 4.45 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $650\text{ }^\circ\text{C}$	122
รูปที่ 4.46 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $650\text{ }^\circ\text{C}$	122
รูปที่ 4.47 แผนภูมิ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ (b) เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน และ (c) ปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนต่างกันคือ CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$	123
รูปที่ 4.48 สเปกตรา PL ของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$	125
รูปที่ 4.49 กราฟ Nyquist ของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$	126
รูปที่ 4.50 วงจรสมมูลของการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนแบบสามขั้ว.....	126
รูปที่ 4.51 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณของสารเจือต่างกัน 0% 0.25% 0.50% และ 1 mol% โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 1 ชั่วโมง.....	129
รูปที่ 4.52 แผนภูมิขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือต่างกัน และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 1 ชั่วโมง.....	131
รูปที่ 4.53 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงปราศจากการเจือ.....	134

รูปที่ 4.54 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% 135

รูปที่ 4.55 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.50 mol% 136

รูปที่ 4.56 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.75 mol% 137

รูปที่ 4.57 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 1.00 mol% 138

รูปที่ 4.58 ภาพถ่าย TEM และแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคปฐมภูมิของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงด้วย Fe ที่ (a) 0% (b) 0.25% (c) 0.50% และ (d) 1 mol% 139

รูปที่ 4.59 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ 141

รูปที่ 4.60 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% 141

รูปที่ 4.61 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.50 mol% 142

รูปที่ 4.62 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.75 mol% 142

รูปที่ 4.63 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 1.00 mol% 143

รูปที่ 4.64 สเปกตรากการดูดกลืนแสงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol% 145

รูปที่ 4.65 ลักษณะสีผงอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol% 145

รูปที่ 4.66 สเปกตรากการสะท้อนแสงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol% 146

รูปที่ 4.67 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ 0-1 mol%	147
รูปที่ 4.68 แผนภูมิแสดงค่าช่องว่างพลังงาน (a) แบบตรง และ (b) แบบอ้อมของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณความเข้มข้นสารเจือตั้งแต่ 0-1.00 mol%.....	148
รูปที่ 4.69 สเปกตรัม PL ของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe	149
รูปที่ 4.70 แบบจำลองการเกิดแถบพลังงานย่อยจากการเจือด้วย Fe ในโครงสร้างผลึกของ TiO ₂ ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงในย่านที่ตามองเห็น [102].....	150
รูปที่ 4.71 สเปกตรัม XPS ของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือ 0-1.00 mol%	154
รูปที่ 4.72 สเปกตรัม XPS ความละเอียดสูง (a) Ti2p (b) O1s และ (c) Fe2p ของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือ 0-1.00 mol%.....	155
รูปที่ 4.73 (a) ไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) เส้นโค้งการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe ในปริมาณต่างกัน	157
รูปที่ 4.74 แผนภูมิ (a) เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (b) พื้นที่ผิวจำเพาะและ (c) ปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงที่เจือ Fe ในปริมาณต่างกัน	158
รูปที่ 5.1 (a) สเปกตรัมการสะท้อนแสง และ (b) สเปกตรัมการทะลุผ่านแสง ของฟิล์มที่มีชั้นการกระเจิงแสงของอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe	160
รูปที่ 5.2 กลไกการการเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บแสงในโครงสร้างขั้วเว็รกกิ่งแบบสองชั้นที่ประดิษฐ์ขึ้นจากอนุภาคนาโน TiO ₂ ชนิด 18NR เป็นชั้นส่องผ่านอิเล็กตรอนและอนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง	162
รูปที่ 5.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายสีขมชนิด N719 ที่ยึดเกาะบนพื้นผิวของขั้วเว็รกกิ่งแบบชั้นเดียวที่ถูกเตรียมโดยใช้อนุภาค TiO ₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe เป็นชั้นการส่องผ่านอิเล็กตรอน	164

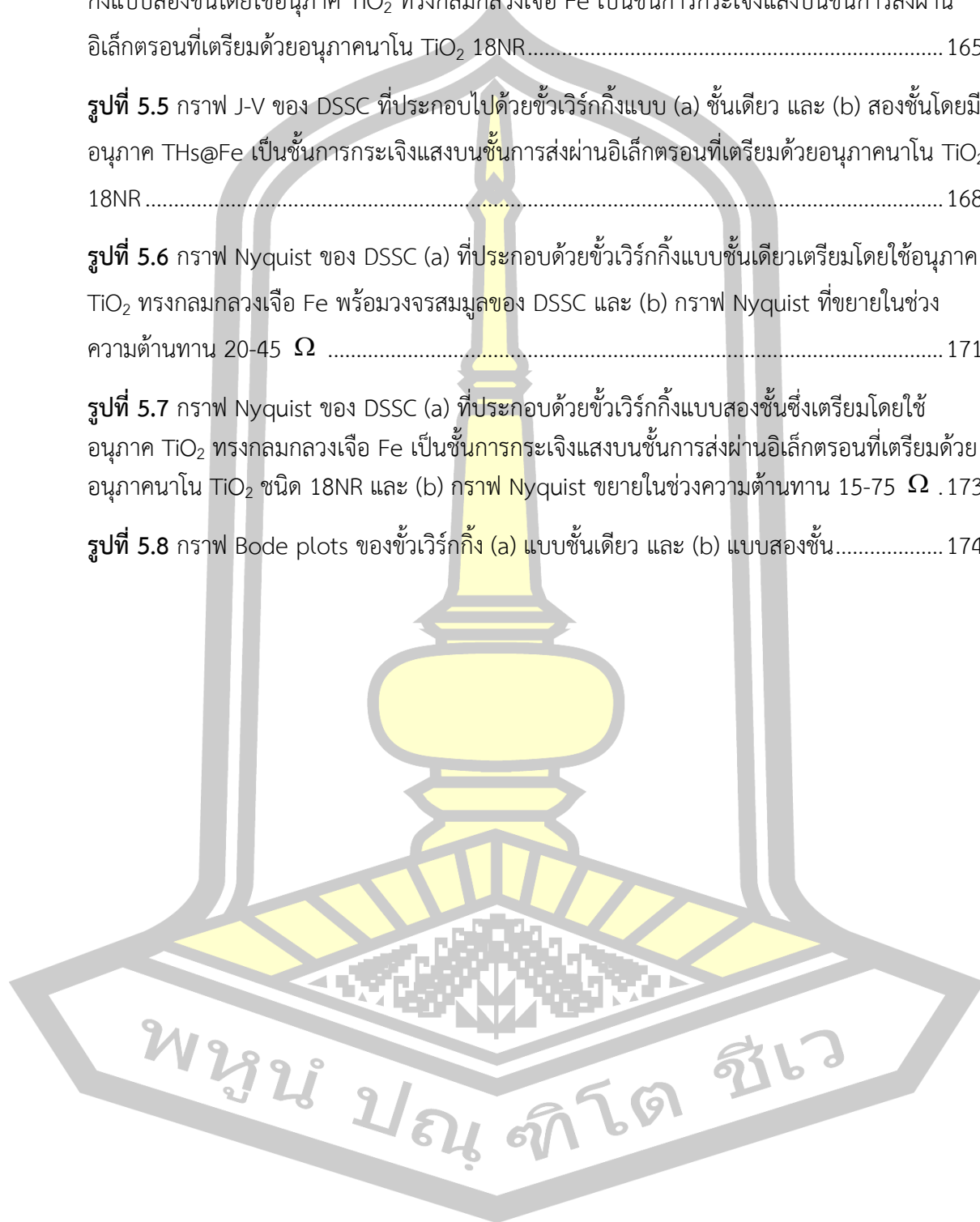
รูปที่ 5.4 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีข้มชนิด N719 ที่ยึดเกาะบนพื้นผิวของขั้วเวิร์ก กิ่งแบบสองชั้นโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือ Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่าน อิเล็กตรอนที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 18NR..... 165

รูปที่ 5.5 กราฟ J-V ของ DSSC ที่ประกอบไปด้วยขั้วเวิร์กกิ่งแบบ (a) ชั้นเดียว และ (b) สองชั้นโดยมี อนุภาค THs@Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 18NR 168

รูปที่ 5.6 กราฟ Nyquist ของ DSSC (a) ที่ประกอบด้วยขั้วเวิร์กกิ่งแบบชั้นเดียวเตรียมโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือ Fe พร้อมวงจรมูลของ DSSC และ (b) กราฟ Nyquist ที่ขยายในช่วง ความต้านทาน 20-45 Ω 171

รูปที่ 5.7 กราฟ Nyquist ของ DSSC (a) ที่ประกอบด้วยขั้วเวิร์กกิ่งแบบสองชั้นซึ่งเตรียมโดยใช้ อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือ Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เตรียมด้วย อนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR และ (b) กราฟ Nyquist ขยายในช่วงความต้านทาน 15-75 Ω .173

รูปที่ 5.8 กราฟ Bode plots ของขั้วเวิร์กกิ่ง (a) แบบชั้นเดียว และ (b) แบบสองชั้น..... 174



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมอนุภาค THs ด้วยวิธีไม่ใช้แม่แบบโดยอาศัยกระบวนการโซลโวเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นและตัวทำละลายต่างกัน 8

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพของ DSSC ที่มีชั้นบล็อกกิ้งภายในโครงสร้างของโฟโตแอโนดภายใต้การทดสอบด้วยแสงที่มีความเข้ม 100 mW/cm² ที่ AM 1.5..... 12

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพของ DSSC ที่มีชั้นกระเจิงในโฟโตแอโนดแบบต่างๆ (N719 ruthenium dye ทดสอบที่ 100 mW/cm² ที่ AM 1.5)..... 14

ตารางที่ 2.4 แสดงประสิทธิภาพของ DSSC ที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงชนิดของชั้นแคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (N719 ruthenium dye ที่ 100 mW/cm² ที่ AM 1.5)..... 20

ตารางที่ 2.5 ขนาดผลึกและสัดส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกของ THs เตรียมที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [10] 28

ตารางที่ 2.6 แสดงโฟโตโวลตาอิกพารามิเตอร์ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) [66]..... 47

ตารางที่ 2.7 แสดงโฟโตโวลตาอิกพารามิเตอร์ของ DSSC ที่ 100 mW/cm², AM 1.5..... 53

ตารางที่ 2.8 โฟโตโวลตาอิกพารามิเตอร์ของโฟโตแอโนดที่เตรียมจาก TiO₂ เจือด้วย Fe ใน DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) 55

ตารางที่ 2.9 พารามิเตอร์ทางโวลตาอิกและ EIS ของ DSSC ที่เตรียมจากโฟโตแอโนดแบบอนุภาคผนังนาโน TiO₂ เจือด้วยทองแดง (1.5G, 100 mW/cm²)..... 57

ตารางที่ 2.10 พารามิเตอร์ทางโฟโตโวลตาอิกและ EIS ของโฟโตแอโนด TiO₂ ที่เจือด้วยโลหะชนิดต่างๆ ใน DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) [80] 58

ตารางที่ 2.11 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค THs ที่เจือด้วย Fe Nd และ C N S ด้วยความเข้มข้นต่างกัน..... 60

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 63

ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนโดยโมลและมวลของสารตั้งต้น..... 66

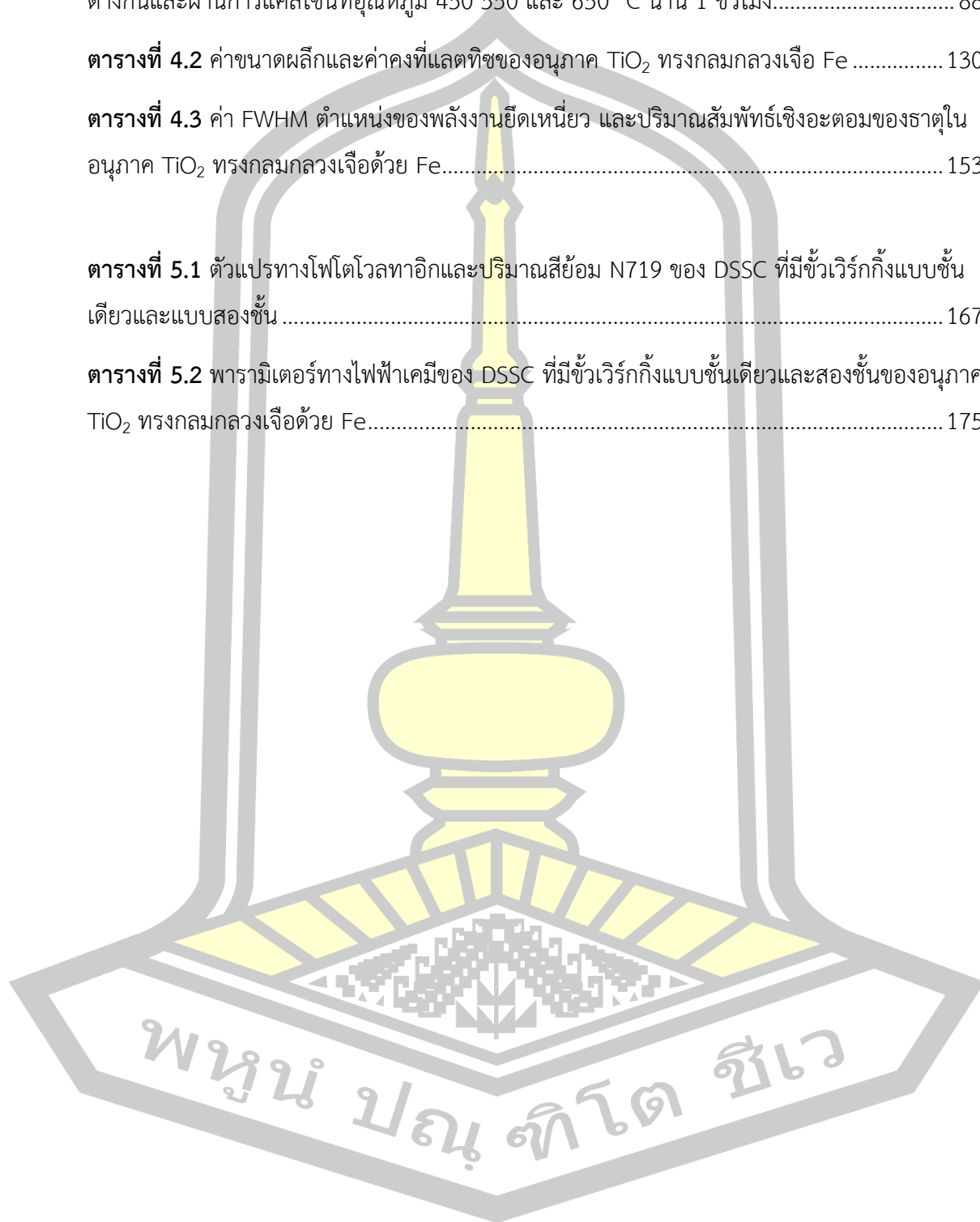
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่แลตทิซของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมจากทรงกลมคาร์บอนขนาดต่างกันและผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C นาน 1 ชั่วโมง..... 88

ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe 130

ตารางที่ 4.3 ค่า FWHM ตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยว และปริมาณสัมพัทธ์เชิงอะตอมของธาตุในอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe..... 153

ตารางที่ 5.1 ตัวแปรทางโฟโตโวลทาอิกและปริมาณสีย้อม N719 ของ DSSC ที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดี่ยวและแบบสองชั้น 167

ตารางที่ 5.2 พารามิเตอร์ทางไฟฟ้าเคมีของ DSSC ที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดี่ยวและสองชั้นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe..... 175



บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

แนวคิดใหม่เกี่ยวกับการพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์เพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า และเป็นแหล่งพลังงานสำรองได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากแสงอาทิตย์เป็นพลังงานสะอาดที่มีไม่จำกัดและไม่ก่อให้เกิดมลพิษเมื่อเทียบกับแหล่งพลังงานที่ได้จากฟอสซิล ดังนั้นเทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมหรือเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อ P-N จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เพื่อเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยกระบวนการโฟโตโวลตาอิก (photovoltaic effect) แต่ทว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีขั้นตอนในการผลิตที่ยุ่งยาก ขั้นตอนในการสร้างก่อให้เกิดมลพิษ และมีต้นทุนในการผลิตที่สูง ด้วยเหตุผลเหล่านี้จึงส่งผลให้มีการพัฒนาเทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic device) ยุคใหม่ขึ้นมาในปี ค.ศ. 1991 ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell, DSSC) ได้ถูกเสนอขึ้นครั้งแรกโดย O'Regan และ Grätzel [1] เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เป็นส่วนประกอบที่สำคัญเนื่องจากเป็นส่วนที่ทำหน้าที่ในการยึดเกาะและส่งผ่านอิเล็กตรอนจากโมเลกุลสีย้อมไปยังกระจกนำไฟฟ้า

ปัจจุบันอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นวัสดุที่นิยมนำไปใช้ประยุกต์เป็นโฟโตแอโนด (photoanode) ใน DSSC เนื่องจากมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีราคาถูก และมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงซึ่งเป็นสมบัติสำคัญที่นำไปสู่ความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมที่สูง ส่งผลให้มีค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (power conversion efficiency) หรือ PCE สูงเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์ชนิดอื่น อย่างไรก็ตามเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ยังมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมอยู่ ส่งผลให้มีการศึกษาวิจัยเพื่อพัฒนาแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC โดยการเพิ่มความสามารถในการกระเจิงแสง (light scattering ability) ซึ่งถูกนำเสนอโดย Usami [2] ด้วยการเพิ่มชั้นการกระเจิงแสง (scattering layer) ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่หรือมีลักษณะสัญญาณที่แตกต่างจากชั้นฟิล์มโปร่งแสง (transparent layer) ที่เตรียมจากอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการเพิ่มชั้นการกระเจิงแสงใน DSSC ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงหรือประสิทธิภาพในการกักเก็บแสง (light harvesting efficiency, LHE) ของโฟโตแอโนดและนำไปสู่ค่า PCE ที่สูงขึ้น [3] โดยโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง (TiO_2 hollow spheres, THs) ได้รับความสนใจจากนักวิจัย และถูกนำมาใช้เป็นชั้นการกระเจิงแสงเนื่องจากลักษณะโครงสร้างทรงกลมขนาดใหญ่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่

สูง จึงทำให้สามารถดูดซับโมเลกุลสีย้อมได้ดี นำไปสู่ค่าความหนาแน่นกระแส (current density) ที่สูง นอกจากนี้ยังพบว่าชั้นฟิล์มของอนุภาคที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมสามารถลดการย้อนกลับของอิเล็กตรอนที่เรียกว่า อิเล็กตรอนรีคอมบิเนชัน (recombination) ได้จึงทำให้มีค่า PCE ที่เพิ่มขึ้น จากการศึกษาวรรณกรรมวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีงานวิจัยจำนวนหนึ่งได้ทำการเจือวัสดุในชั้นกระเจิงแสงด้วยไอออนโลหะ เช่น Fe Co B Nb W Ce และ Mg เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ DSSC ซึ่งในงานวิจัยของ Lin และคณะ [4] ได้เตรียมอนุภาค THs ที่เจือด้วย Fe ความเข้มข้นในช่วง 0-1 wt.% และพบว่า ขนาดพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือของ Fe ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jaiswal และคณะ [5] ที่ได้เจือ Co และ B ในอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยพบว่า ค่าพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุมีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการเจือ โดยได้อธิบายไว้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากไอออนของสารเจือเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} หรือแทรกในตำแหน่งที่ว่างแลตทิซภายในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่า การเจือด้วยปริมาณสารเจือที่เหมาะสมส่งผลต่อการเลื่อนต่ำลงของตำแหน่งขบถ่วงสูงสุดในแถบการนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้อัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนที่แถบการนำกับสารอิเล็กโทรไลต์ลดลง ปริมาณอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่สถานะกระตุ้นของโมเลกุลสีย้อมที่เคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรดจึงมีค่าเพิ่มขึ้นและส่งผลให้ค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (open-circuit voltage, V_{oc}) จึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [6] ซึ่งผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถนำไปสู่ประสิทธิภาพที่ดีขึ้นของ DSSC

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe (THs@Fe) ปริมาณของตัวเจือในช่วง 0-1 mol% โดยใช้อนุภาคทรงกลมคาร์บอน (carbon spheres, CS) เป็นแม่แบบ เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุในชั้นกระเจิงแสงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณที่แตกต่างกัน (0-1 mol%) โดยใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบ

1.2.2 ศึกษาผลของการเตรียมโพโตแอโนดโดยใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นกระเจิงแสง ที่มีต่อประสิทธิภาพของ DSSC

1.2.3 พัฒนาศักยภาพของ DSSC ให้มีค่าประสิทธิภาพเพียงพอในการประยุกต์ใช้จริงในอนาคต

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ความเข้มข้นในช่วง 0-1 mol% โดยใช้ทรงกลมคาร์บอนแม่แบบที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เหมาะสม

1.3.2 ประดิษฐ์โฟโตแอโนดที่ประกอบไปด้วยชั้นบล็อกกิ้ง (blocking layer) ซึ่งเป็นชั้นโปร่งแสงที่ทำจากอนุภาคนาโน TiO_2 และชั้นการกระเจิงแสงด้วยอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณแตกต่างกัน

1.3.3 ศึกษาลักษณะพื้นฐาน โครงสร้างทางจุลภาค โครงสร้างผลึกและสมบัติทางแสงของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือ Fe ด้วยเทคนิค file emission scanning electron microscopy (FE-SEM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), selected area electron diffraction (SAED), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), photoluminescent spectroscopy (PL), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) และ diffused reflectance spectroscopy (DRS)

1.3.4 ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน และการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) และ thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA)

1.3.5 ศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนด้วยเทคนิค electrochemical impedance spectroscopy (EIS) และประสิทธิภาพของ DSSC ภายใต้เครื่องจำลองแสงอาทิตย์ (solar simulator) ความเข้มแสง 100 mW/cm^2 ที่ AM 1.5

1.4 สถานที่ทำการวิจัย

1.4.1 ห้องปฏิบัติการ advanced materials physics laboratory (AMP) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.4.2 หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

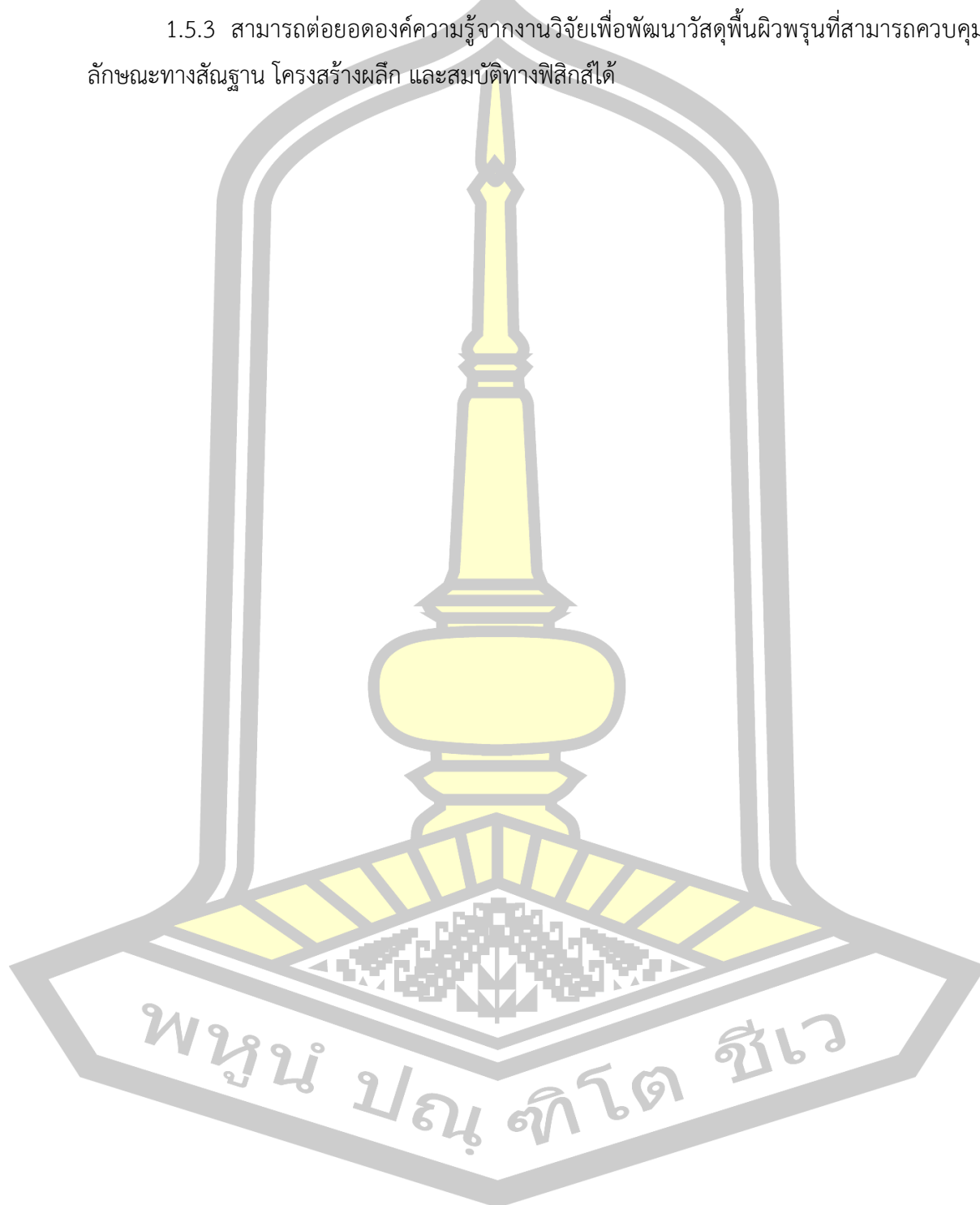
1.4.3 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe โดยใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบ

1.5.2 สามารถประดิษฐ์โฟโตแอโนดที่มีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า 5%

1.5.3 สามารถต่อยอดองค์ความรู้จากงานวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุพื้นผิวพูนที่สามารถควบคุมลักษณะทางสัญญาณ โครงสร้างผลึก และสมบัติทางฟิสิกส์ได้



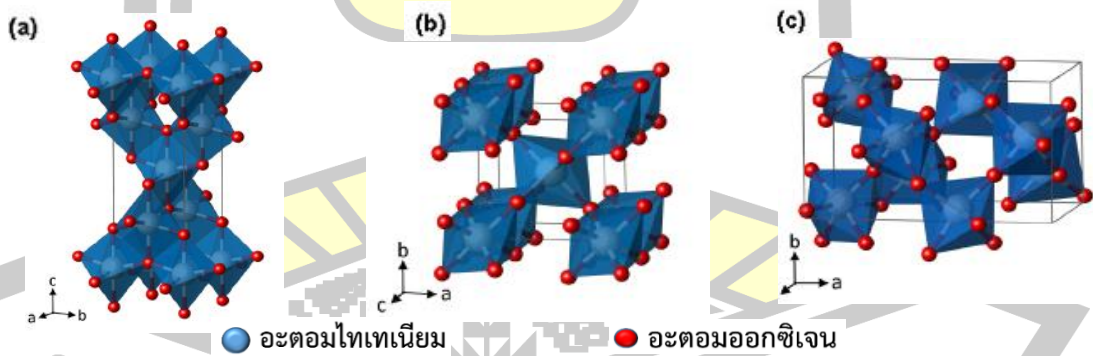
บทที่ 2

ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกประยุกต์ใช้เป็นโฟโตแอโนดในเซลล์ DSSC โดยมีเนื้อหาเกี่ยวกับสมบัติทั่วไป ส่วนประกอบภายในเซลล์ หลักการทำงาน และการเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC รวมถึงเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะและรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 สมบัติทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium Dioxide, TiO_2) มีลักษณะเป็นผงสีขาว เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีน้ำหนักโมเลกุล 79.88 g/mol โดยโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์แบ่งออกได้ 3 แบบ ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูคไคท์ (brookite) โดยแต่ละเฟสมีค่าช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกัน ได้แก่ 3.23 3.02 และ 2.96 eV ตามลำดับ โดยโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส และรูไทล์จะมีโครงสร้างแบบเททรากอนอล (tetragonal) ส่วนบรูคไคท์จะมีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก (orthorhombic) [7] ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ TiO_2 ที่แตกต่างกัน (a) อะนาเทส (b) รูไทล์ (c) บรูคไคท์ [7]

จากรูปที่ 2.1 (a) แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ซึ่งมีอะตอมของออกซิเจนอยู่ระหว่างอะตอมของไทเทเนียม ความยาวแกน a และ b จะยาวเท่ากัน ส่วนแกน c จะยาวกว่าทุกๆ แกน ค่าคงที่ของแลตทิซมีค่า $a = b = 3.784 \text{ \AA}$ และ $c = 9.514 \text{ \AA}$ สำหรับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสมี

ศูนย์กลางการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 390 nm รูปที่ 2.1 (b) แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบรูทูล์ ซึ่งมีอะตอมของไทเทเนียม 1 อะตอม ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอม ความยาวแกน a และ b เท่ากัน ส่วนแกน c จะสั้นกว่าทุกๆ แกนโดย $a = b = 4.593 \text{ \AA}$ และ $c = 2.959 \text{ \AA}$ โดยโครงสร้างผลึกแบบรูทูล์มีศูนย์กลางการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 415 nm ส่วนรูปที่ 2.1 (c) แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบบรูคไคต์ ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่เสถียรและพบได้น้อย [7]

จากสมบัติทั่วไปของ TiO_2 พบว่า โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูทูล์ และยังได้รับความนิยมใช้เป็นขั้วโฟโตแอโนดใน DSSC มากกว่า เนื่องจากเกิดการกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^- และ h^+ (electron-hole recombination) ได้ช้ากว่า มีความหนาแน่นเชิงโครงสร้างผลึกต่ำกว่า รวมไปถึงพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และค่าดัชนีหักเหแสง (refractive index) ที่สูง ($n=2.55$) จึงเหมาะที่จะใช้เป็นชั้นที่ทำหน้าที่กระเจิงแสงในโฟโตแอโนด เนื่องจากผลึกแบบอะนาเทสสามารถก่อเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำจึงทำให้อนุภาคเดี่ยวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดที่เล็กในระดับนาโน พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าสูงและส่งผลให้โมเลกุลสีย้อมที่เกาะบนผิวของ TiO_2 ได้มากขึ้นจึงทำให้เซลล์สามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้นด้วย โดย He และคณะ [8] ได้รายงานไว้ว่า ความสามารถในการกระเจิงแสงของวัสดุจะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเก็บเกี่ยวและดูดกลืนแสงทำให้ประสิทธิภาพของ DSSC เพิ่มขึ้น

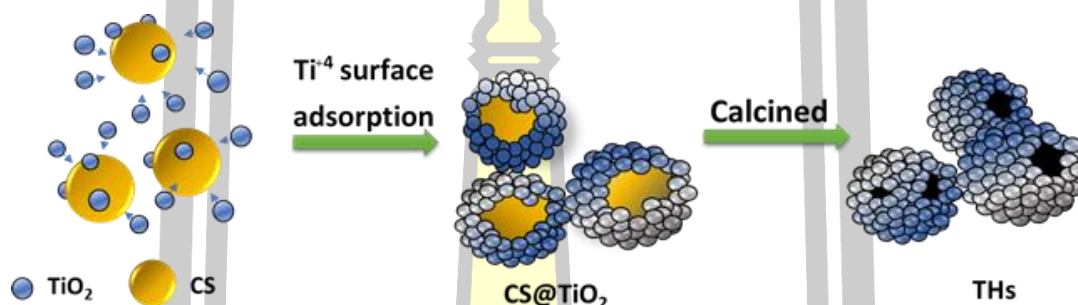
2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง

ไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง (TiO_2 hollow spheres, THs) เป็นรูปทรงที่ได้รับความนิยมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นโฟโตแอโนดสำหรับ DSSC เป็นอย่างมากเนื่องจากโครงสร้าง THs มีสมบัติที่โดดเด่นคือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และมีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมและการแทรกซึมผ่าน (permeability) ของสารอิเล็กโทรไลต์ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการกระเจิงของแสงที่ส่องผ่านไปยังโฟโตแอโนดทำให้ค่า LHE เพิ่มขึ้น ด้วยสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้ จึงส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC โดยทั่วไปแล้วอนุภาค THs สามารถเตรียมได้ 2 วิธี ได้แก่

2.2.1 วิธีการเตรียมโดยใช้แม่แบบ

2.2.1.1 แม่แบบแข็ง (hard templates) เป็นวิธีการที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของขนาดอนุภาค และรูปร่างของทรงกลมกลวงได้ง่ายกว่าวิธีที่ไม่ใช้แม่แบบ โดยจะทำการสังเคราะห์แม่แบบขึ้นมาก่อน ยกตัวอย่างเช่น ทรงกลมคาร์บอน ทรงกลมซิลิกา (SiO_2) [9] และทรงกลมพอลิสไตรีน (polystyrene) [10] เป็นต้น กลไกการเกิดโครงสร้างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แบบทรงกลมกลวงที่พื้นผิวมีลักษณะพรุนโดยใช้ทรงกลมคาร์บอนหรือ CS เป็นแม่แบบ สามารถเขียน

แสดงด้วยแผนภาพในรูปที่ 2.2 โดยอ้างมาจากการวิจัยของ Wang และคณะ [11] และ Ngaw และคณะ [12] โดยพื้นผิวของ CS ถูกเคลือบเอาไว้ด้วยไอออนของ Ti^{4+} เมื่อผ่านกระบวนการก่อให้เกิดผลึก (nucleation process) เนื่องจากบนพื้นผิวของ CS ประกอบไปด้วยกลุ่มฟังก์ชันที่มีประจุลบ เช่น C-OH -OH C=C C=O และ CH [13] เมื่อมีการกระจายตัวในสารละลายเอทานอล กลุ่มของไทเทเนียมไอออนจะเข้าไปแทนที่ในกลุ่ม OH ของ CS แล้วเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ -Ti-O- โดยไอออนไทเทเนียมจะเกาะบนพื้นผิวของ CS เมื่อเวลาในการเกิดกระบวนการเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกิดเป็นกลุ่ม -Ti-O-Ti- บนพื้นผิวของ CS ($CS@TiO_2$) เพื่อให้เกิดลักษณะโครงสร้างแบบกลวงพื้นผิวพรุน แม่แบบจะถูกกำจัดออกไปโดยอาศัยกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเหมาะสม



รูปที่ 2.2 กลไกการสร้าง TiO₂ แบบทรงกลมกลวงพื้นผิวมีลักษณะพรุนโดยใช้ CS เป็นแม่แบบ

2.2.1.2 แม่แบบอ่อน (soft templates) ตัวอย่างของแม่แบบอ่อน ได้แก่ ฟองแก๊ส (gas bubbles) ไมเซลล์ (micelles) และสารลดแรงตึงผิว (surfactants) เป็นต้น

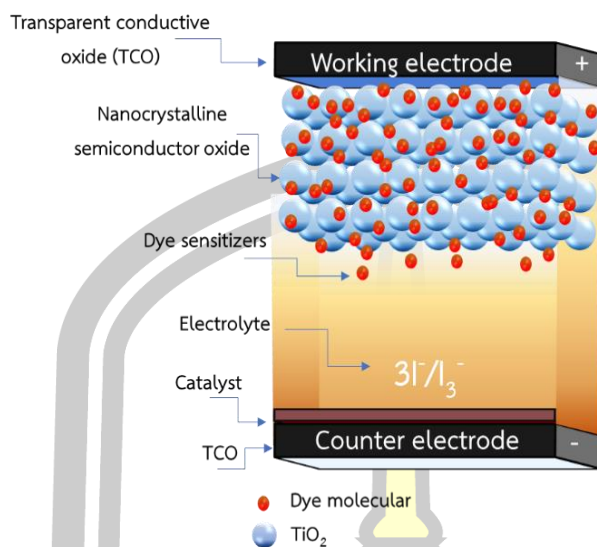
2.2.2 วิธีการเตรียมโดยไม่ใช้แม่แบบ (free-templates) สำหรับการเกิดโครงสร้างทรงกลมกลวง TiO₂ นั้นจะอาศัยกระบวนการก่อให้เกิดผลึก เช่น กลไกแบบออสต์วาลด์รีเพนนิ่ง (Ostwald ripening) ภายใต้กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal process) หรือกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal process) เช่นเดียวกับวิธีเตรียมโดยใช้แม่แบบ โดยตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงการเตรียมอนุภาค THs ด้วยวิธีไม่ใช้แม่แบบภายใต้กระบวนการโซลโวเทอร์มอลโดยใช้สารตั้งต้นและตัวทำละลายที่ต่างกัน

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมอนุภาค THs ด้วยวิธีไม่ใช้แม่แบบโดยอาศัยกระบวนการโซลโวเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นและตัวทำละลายต่างกัน

Ti-sources	precursors	solvent	ref.
TBT and $TiCl_4$	hydrochloric acid	methylbenzene	He และคณะ [8]
titanium(IV) butoxide (TBT)	propane diacid	ethanol	Kang และคณะ [14]
titanium(IV) butoxide (TBT)	NH_4HCO_3	ethanol	Yang และคณะ [15]
titanium tetrachloride ($TiCl_4$)	acetone	ethanol	Shang และคณะ [16]
titanium tetrachloride ($TiCl_4$)	isopropanol	ethanol	Jin และคณะ [17]
titanium sulfate ($Ti(SO_4)_2$)	n-propanol	ethanol	Rui และคณะ [18]

2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเป็นอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิกที่จัดอยู่ในกลุ่มเทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์ที่เกิดขึ้นใหม่และมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ ได้แก่ ต้นทุนในการผลิตต่ำ ขั้นตอนในการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และให้ประสิทธิภาพที่สูงเมื่อเทียบกับเซลล์ประเภทอื่น ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ DSSC ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อหาแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานให้มีค่าสูงสุด โดยองค์ประกอบหลักของเซลล์ DSSC นั้นมีหลายส่วนที่สำคัญ ซึ่งล้วนส่งผลโดยตรงต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์เป็นอย่างยิ่ง ส่วนประกอบสำคัญของ DSSC ได้แก่ กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสงทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า ชั้นโฟโตแอโนดที่ประกอบไปด้วยโลหะออกไซด์ที่เป็นตัวยึดเกาะโมเลกุลสารสีย้อมและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง โมเลกุลสีย้อมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และชั้นแคโทดอิเล็กโทรดที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าลบ [19] ส่วนประกอบต่างๆ ของ DSSC สามารถเขียนแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับแต่ละองค์ประกอบสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้



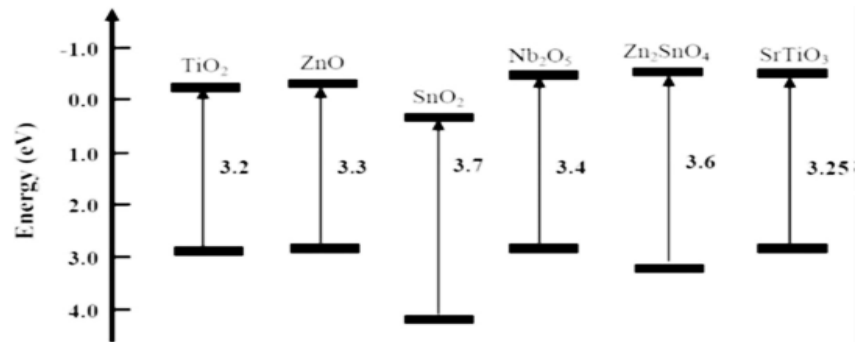
รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของ DSSC [20]

2.3.1 กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conductive oxide glass, TCO)

กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสงเป็นกระจกที่เคลือบด้วยวัสดุตัวนำไฟฟ้าที่มีความโปร่งแสง โดยทั่วไปเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีความเข้มข้นของอิเล็กตรอนอิสระสูง แถบช่องว่างพลังงานกว้าง และมีสภาพต้านทานต่ำ ส่วนใหญ่มักทำมาจากสารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น ทินเจืออินเดียมออกไซด์ (tin-doped indium oxide, ITO) ฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (fluorine-doped tin oxide, FTO) และอลูมิเนียมเจือซิงค์ออกไซด์ (aluminum-doped zinc oxide, AZO) เป็นต้น [21] แต่เนื่องจาก ITO มีความไม่เสถียรเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงจึงส่งผลให้สภาพต้านทานมีค่ามากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากเกิดการลดลงของช่องว่างพลังงานที่เกิดขึ้นจากที่ว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระต่ำโดยปัจจัยที่เกิดขึ้นเหล่านี้เป็นผลให้ประสิทธิภาพของ DSSC ลดลง [22] ดังนั้นจึงนิยมนำ FTO และ AZO มาใช้เป็นขั้วใน DSSC เนื่องจากมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง มีสภาพการนำไฟฟ้า และการส่องผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับ ITO [23]

2.3.2 โฟโตแอโนด (photoanode)

ชั้นโฟโตแอโนดประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง มีสภาพนำอิเล็กตรอนได้ดี และมีแถบพลังงานกว้าง (wide band gap) แต่ขอบล่างของแถบการนำ (conduction band edge) ต้องต่ำกว่าพลังงานที่สถานะกระตุ้นของสีย้อม วัสดุที่มีสมบัติดังกล่าว ได้แก่ TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , Zn_2SnO_4 , WO_3 และ SrTiO_3 เป็นต้น โดยค่าแถบพลังงานของวัสดุแต่ละชนิดอ้างอิงจากงานวิจัยของ Yang และคณะ [24] ดังแสดงในรูปที่ 2.4



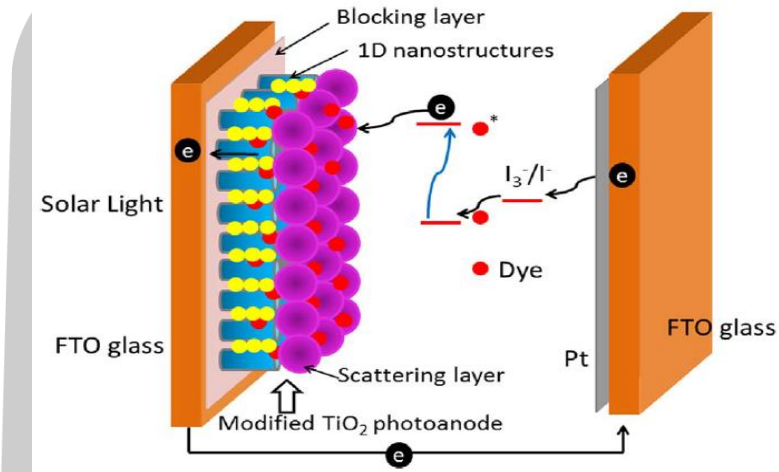
รูปที่ 2.4 ระดับชั้นขอบพลังงานของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์แต่ละชนิดที่ใช้สำหรับเตรียมโฟโตแอโนด [24]

ในชั้นโฟโตแอโนดโลหะออกไซด์เหล่านี้มีบทบาทสำคัญในการให้โมเลกุลของสีย้อมไวแสงยึดเกาะ รวมทั้งรับอิเล็กตรอนจากสีย้อมและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังวงจรไฟฟ้าภายนอก ปัจจุบัน TiO₂ และ ZnO นับเป็นวัสดุที่ถูกเลือกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวางสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นโฟโตแอโนดใน DSSC เนื่องจากมีค่าแถบพลังงานที่เหมาะสม ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีสูง ราคาถูกและให้ค่า PCE ที่สูง โดย Chandiran และคณะ [25] ได้รายงานไว้ว่า วัสดุ ZnO ควรมีอัตราการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอน (transport rate of electrons) ที่สูงกว่า TiO₂ เนื่องจาก ZnO มีค่าสภาพการเคลื่อนที่อิเล็กตรอน (mobility) ที่สูงกว่า โดยในกรณีของ ZnO มีค่าสภาพการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนเท่ากับ 200-300 cm²Vs⁻¹ และ TiO₂ มีค่าเท่ากับ 0.1-4 cm²Vs⁻¹) แต่ในทางปฏิบัติแล้วพบว่าเซลล์ที่เตรียมจาก TiO₂ ให้ค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือ PCE ที่สูงกว่า ZnO ทั้งนี้ เป็นผลมาจาก TiO₂ มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เหมาะสม นั่นคือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนตัวสูง ซึ่งสมบัติทั้งสองประการนี้ส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการดูดซับสีย้อมปริมาณที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่า TiO₂ มีอัตราการรีคอมบิเนชันที่ต่ำ และสามารถฉีดอิเล็กตรอนจากสีย้อมไปยังแถบการนำได้เร็ว ดังนั้นในงานวิจัยของ Chandiran จึงมุ่งเน้นศึกษาวัสดุ TiO₂ เป็นหลัก และหาแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC โดยได้มีการเสริมโครงสร้างชั้นโฟโตแอโนดที่ทำหน้าที่ต่างกัน ประกอบด้วย ชั้นบล็อกกิ้ง และชั้นกระเจิงแสง โครงสร้างของชั้นโฟโตแอโนดที่ถูกปรับปรุงขึ้นสามารถแสดงดังรูปที่ 2.5 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

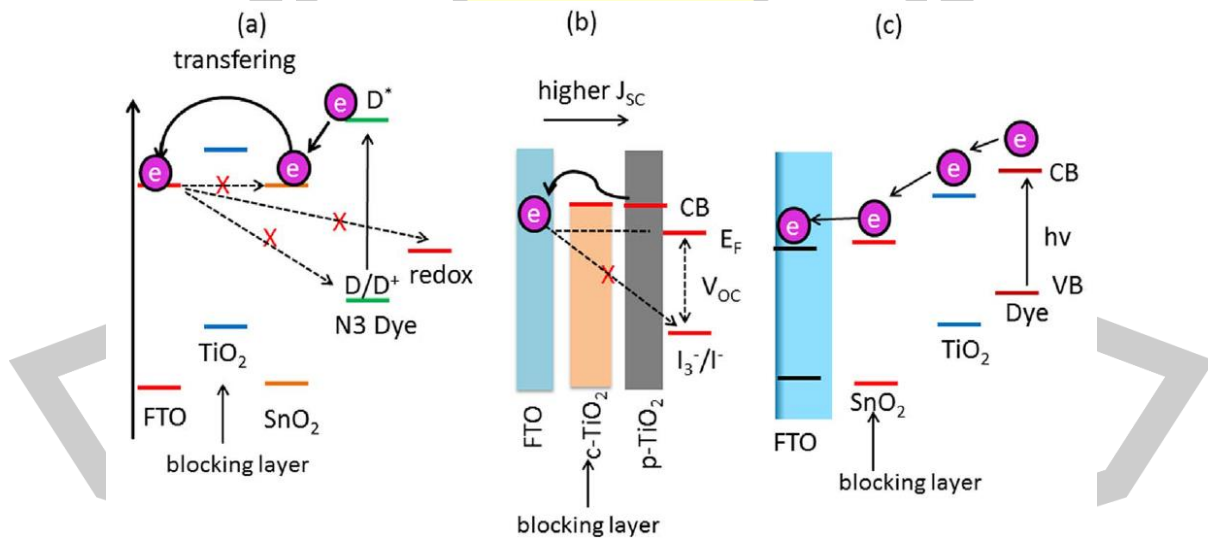
1) ชั้นบล็อกกิ้ง (blocking layer)

ปัญหาที่สำคัญประการหนึ่งของ DSSC คือ การกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลสีย้อมที่อยู่ในสถานะถูกออกซิไดซ์ หรืออิเล็กตรอนกับสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งส่งผลให้เกิดการลดลงของความหนาแน่นประจุบนอิเล็กโทรด และลดทอนประสิทธิภาพของ DSSC

เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงจำเป็นต้องมีชั้นบล็อกกิ้ง ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งชั้นบล็อกกิ้งนี้จะทำหน้าที่เป็นเหมือนกำแพงพลังงาน (energy barrier) ที่ช่วยยับยั้งการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC ตัวอย่างวัสดุที่นำมาใช้เป็นชั้นบล็อกกิ้ง ได้แก่ TiO_2 ZnO Nb_2O_5 Al_2O_3 และ HfO_2 เป็นต้น [26]



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของชั้นโฟโตแอโนดในเซลล์ DSSC [26]



รูปที่ 2.6 โครงสร้างชั้นบล็อกกิ้งที่ (a) แถบการนำสูงกว่า [27] (b) แถบการนำใกล้เคียงกัน [28] และ (c) แถบการนำต่ำกว่า [29] เมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำที่ทำปฏิกิริยา

โดยระดับแถบการนำของชั้นบล็อกกิ้งสามารถแบ่งออกไปเป็น 3 ลักษณะ ได้แก่

(1) กรณีที่ระดับแถบการนำของชั้นบล็อกกิ้งสูงกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำที่ทำปฏิกิริยา (active semiconductor) โดย Yang และคณะ [27] ได้เตรียม TiO_2 เพื่อใช้เป็นชั้นบล็อกกิ้งของ SnO_2 โดยระดับพลังงานของชั้นบล็อกกิ้งและ SnO_2 สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6 (a) จากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์พบว่า แรงดันวงจรเปิด (V_{oc}) และประสิทธิภาพของ DSSC มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากกำแพงพลังงานที่เกิดขึ้นในชั้นบล็อกกิ้งได้ยับยั้งการเคลื่อนที่ย้อนกลับของอิเล็กตรอนจาก FTO ไปยังสีย้อมหรืออิเล็กโทรไลต์ได้ อย่างไรก็ตามหากระดับชั้นแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) ของชั้นบล็อกกิ้งสูงเกินไปจะทำให้กำแพงพลังงานมีค่าสูงมากขึ้นและส่งผลให้มีการยับยั้งการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปยัง FTO ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสลัดวงจร (short-circuit current, J_{sc}) มีค่าลดลงพร้อมกันกับค่าประสิทธิภาพของ DSSC [28]

(2) กรณีที่ระดับแถบการนำของชั้นบล็อกกิ้งกับสารกึ่งตัวนำที่ทำปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน แสดงดังรูปที่ 2.6 (b) โดย Li และคณะ [28] ได้เตรียม TiO_2 (c- TiO_2) เพื่อเป็นชั้นบล็อกกิ้งตามด้วยชั้นของอนุภาคนาโนที่มีความพรุนตัวสูง TiO_2 (p- TiO_2) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างดังกล่าวสามารถลดการเคลื่อนที่ย้อนกลับของอิเล็กตรอนจาก FTO ไปยังสีย้อมหรืออิเล็กโทรไลต์ได้ดีและนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC ที่ดีกว่ากรณีที่มีระดับแถบการนำของชั้นบล็อกกิ้งสูงกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำที่ทำปฏิกิริยา

(3) กรณีที่ระดับแถบการนำของชั้นบล็อกกิ้งต่ำกว่าสารกึ่งตัวนำที่ทำปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.6 (c) โดย Duong และคณะ [29] ได้เตรียม SnO_2 เพื่อเป็นชั้นบล็อกกิ้งตามด้วยชั้นของ TiO_2 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างดังกล่าวสามารถลดการย้อนกลับของอิเล็กตรอนจาก FTO ไปยังสีย้อมและอิเล็กโทรไลต์ได้ เนื่องจากเวลาที่อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ (electron lifetime) มีค่าเพิ่มขึ้น จากการเคลื่อนที่ลงไปยัง FTO จากชั้น CB ของสีย้อม เป็นแบบหลายขั้น (multistep electron transport) ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างของ DSSC ที่มีชั้นบล็อกกิ้งต่างกันถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพของ DSSC ที่มีชั้นบล็อกกิ้งภายในโครงสร้างของโฟโตแอโนดภายใต้การทดสอบด้วยแสงที่มีความเข้ม 100 mW/cm^2 ที่ AM 1.5

photoanode structure	blocking layer	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)	ref.
FTO/*ZnO/ TiO_2	ZnO	7.03	0.71	15.60	0.63	26	Shaban และคณะ [30]
FTO/* Nb_2O_5 / TiO_2	Nb_2O_5	5.60	0.74	12.6	0.60	15	Lim และคณะ [31]

photoanode structure	blocking layer	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	I (%)	ref.
FTO/*F-TiO ₂ / TiO ₂	F-TiO ₂	5.24	0.67	13.89	0.57	35	Noh และคณะ [32]
FTO/*TiO ₂ / porous-TiO ₂	TiO ₂	7.21	0.72	15.68	0.64	9	Guai และคณะ [33]
FTO/TiO ₂ / *HfO ₂	HfO ₂	9.59	0.72	20.23	0.66	69	Ramasamy และคณะ [34]
FTO/*Nb-TiO ₂ / TiO ₂	Nb-TiO ₂	5.10	0.64	12.03	0.65	90	Parthiban และคณะ [35]
FTO/*SnO ₂ / TiO ₂	SnO ₂	8.38	0.82	15.84	0.64	14	Duong และคณะ [29]
FTO/* TiO ₂ QD/ TNT	TiO ₂ QD	8.43	0.68	16.28	0.68	36	Lan และคณะ [36]

หมายเหตุ * คือวัสดุชั้นบล็อกกิ้ง TNT คือ TiO₂ nanotube และ I (%) คือ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพเปรียบเทียบกับเซลล์

2) ชั้นการกระเจิงแสง (scattering layer)

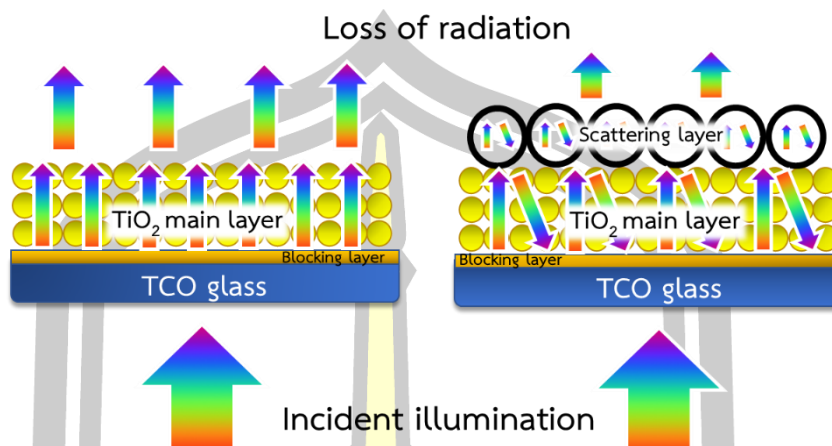
สำหรับปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ DSSC ของโฟโตแอโนด นอกเหนือจากพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงและอัตราการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนที่เร็วแล้ว อีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญคือ ความสามารถในการกระเจิงแสง (light scattering ability) ซึ่งเป็นค่าที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดกลืนแสง หรือประสิทธิภาพในการกักเก็บแสง (LHE) ของสีย้อมภายในโฟโตแอโนดและส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC อย่างไรก็ตาม โครงสร้างอนุภาคนาโน TiO₂ ที่ใช้เป็นวัสดุหลักในชั้นโฟโตแอโนดมีความสามารถในการกระเจิงแสงได้น้อยเนื่องจากมีขนาดเล็ก ดังนั้นเพื่อปรับปรุง DSSC ให้มีประสิทธิภาพที่สูงจึงสามารถทำได้โดยการเพิ่มความสามารถในการกระเจิงแสง แนวทางหนึ่งที่ถูกเสนอโดย Usami [2] ในปี ค.ศ. 1997 คือ การเพิ่มชั้นการกระเจิงแสง (ชั้นบน) แสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีอนุภาคใหญ่กว่าหรือมีลักษณะสัณฐานที่แตกต่างจากชั้นอนุภาคนาโน TiO₂ (ชั้นล่าง) ตัวอย่างของวัสดุที่ถูกนำมาใช้ในชั้นการกระเจิงแสงคือ โครงสร้างแบบ 1 มิติหรือ 1D และโครงสร้างแบบ 2 มิติหรือ 2D ได้แก่ เส้นลวดนาโน (nanowires) ลิ่มนาโน (nanospindles) แท่งนาโน (nanorods) และแผ่นนาโน (nanosheets) เป็นต้นนอกจากนี้รูปแบบโครงสร้าง 3D หรือโครงสร้างแบบมีลำดับชั้น (hierarchical structures) เช่น ทรงกลมกลวง (hollow spheres) ดอกไม้นาโน (nanoflower) และทรงกลมคล้ายหอยเม่นทะเล (sea-urchin-like spheres) เป็นต้น ซึ่งวัสดุในชั้นการกระเจิงเหล่านี้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงเพิ่มขึ้นโดยอาศัยการ

เพิ่มขึ้นของระยะที่แสงเดินทางในตัวกลาง (optical path length) และการดูดกลืนกลับ (reabsorption) ของแสงที่เข้าผ่านโฟโตแอโนดได้ดังรูปที่ 2.7 (ขวา) ซึ่งการกระเจิงที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของโฟโตแอโนดในลักษณะนี้นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC โดย Duan และคณะ [37] ได้รายงานเกี่ยวกับการใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 100°C ในการสังเคราะห์ TiO₂ แบบมีรูพรุนระดับนาโนเมตร (mesoporous TiO₂ microspheres, TMs) เป็นชั้นการกระเจิงแสง โดยพบว่าสามารถเพิ่มค่าประสิทธิภาพทางควอนตัม (quantum yield) หรือค่าความสามารถในการเปลี่ยนโปรตอนเป็นอิเล็กตรอน (incident photon-to-current efficiency, IPCE) ที่ความยาวคลื่นในช่วง 550-700 nm การเพิ่มขึ้นของปริมาณดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าเกิดการกระเจิงแสงที่เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่นในช่วงนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างโฟโตแอโนดแบบไม่มีชั้นการกระเจิงพบว่า ค่าประสิทธิภาพ DSSC หรือ PCE ของโฟโตแอโนดที่มีชั้นการกระเจิงมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นถึง 24% จากผลการวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ลักษณะสัณฐานของวัสดุที่ได้รับความสนใจในการประยุกต์ใช้เป็นชั้นการกระเจิงแบบหนึ่ง คือ โครงสร้างที่มีความพรุนและทรงกลมกลวง เนื่องจากวัสดุที่มีโครงสร้างดังกล่าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงซึ่งนำไปสู่ค่า PCE ที่สูง รายงานวิจัยเกี่ยวกับผลกระทบของโครงสร้างโฟโตแอโนดแบบสองชั้นซึ่งเตรียมจากวัสดุชั้นการกระเจิงที่แตกต่างกัน ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพของ DSSC ที่มีชั้นกระเจิงในโฟโตแอโนดแบบต่างๆ (N719 ruthenium dye ทดสอบที่ 100 mW/cm² ที่ AM 1.5)

bottom layer material /size (nm)	scattering layer /size (nm)	T (μm)	PCE (%)	I (%)	ref.
TiO ₂ nanocrystalline /14.2	TMs /400	15	9.33	24	Duan และคณะ [37]
TiO ₂ nanoparticles /5-20	TiO ₂ nanobelts /width: 80-100, length: 500-3000	10	4.81	35	Fan และคณะ [38]
TiO ₂ nanocrystalline /20	Hierarchical TiO ₂ sphere /150-200	19	9.07	25	Zhang และคณะ [39]
hollow TiO ₂ nanoparticle /80-150	TiO ₂ spindle (SP)/ length: 2000, diameter: 250	30	8.65	25	Wang และคณะ [40]
TiO ₂ Degussa P25/25	yolk-shell like TiO ₂ /yolk: 3000-5000, shell: 200	12	6.01	27	Guo และคณะ [41]
TiO ₂ Degussa P25/25	3D-TiO ₂ hollow spheres /40	14.4	7.00	46	Chen และคณะ [42]

หมายเหตุ T คือความหนาของโฟโตแอโนด และ I คือ ร้อยละการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพเปรียบเทียบกับเซลล์โครงสร้างแบบดั้งเดิม



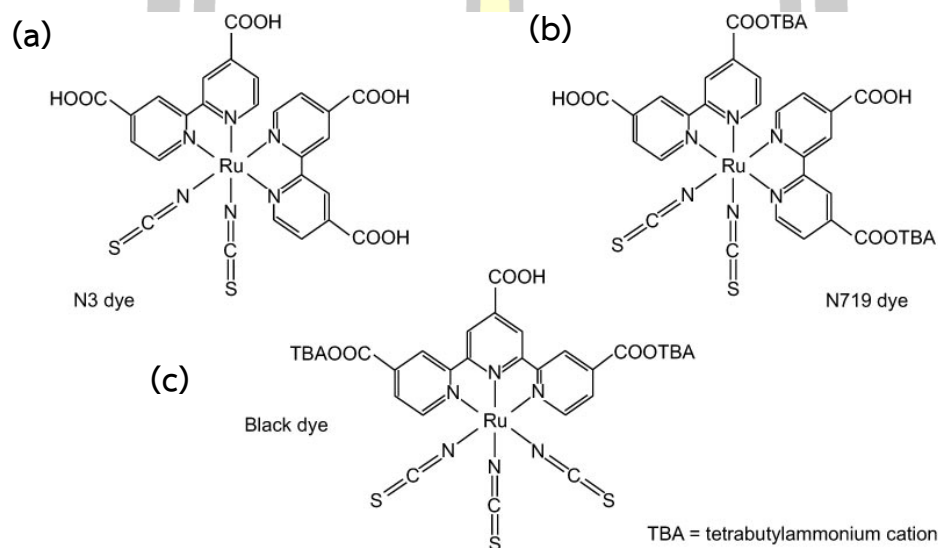
รูปที่ 2.7 ความสามารถในการกระเจิงแสงในโครงสร้างโฟโตแอโนดแบบไม่มีชั้นกระเจิงแสง (ซ้าย) กับแบบที่มีชั้นกระเจิงแสง (ขวา) [37]

2.3.3 สีย้อมไวแสง (dye sensitizer)

สีย้อมทำหน้าที่ดูดกลืนแสงและเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดของ DSSC เนื่องจากสีย้อมเป็นแหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน เมื่อสีย้อมได้รับพลังงานแสงอิเล็กตรอนของสีย้อมที่อยู่ในสถานะพื้น (highest occupied molecular orbital, HOMO) จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในสถานะกระตุ้น (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) โฟโตอิเล็กตรอนจากตัวรับแสงจะถูกฉีดเข้าไปในชั้นแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นสีย้อมไวแสงจะต้องมีสมบัติที่สำคัญ คือ มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงกว้างครอบคลุมย่านที่ตามองเห็นและใกล้อินฟราเรดเพื่อเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนในสถานะเร้าให้มากที่สุด นอกจากนี้ยังต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวโฟตอนที่ตกกระทบ นอกจากนี้สีย้อมจะต้องมีสมบัติของสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นที่เหมาะสมกับระดับพลังงานต่ำสุดของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ มีเสถียรภาพสูงในสถานะถูกออกซิไดส์ และสามารถยึดเกาะบนผิวอนุภาคโลหะออกไซด์ได้ดี จากสมบัติดังกล่าวทำให้สามารถจำแนกสีย้อมไวแสงออกเป็น 3 กลุ่มหลัก ดังนี้

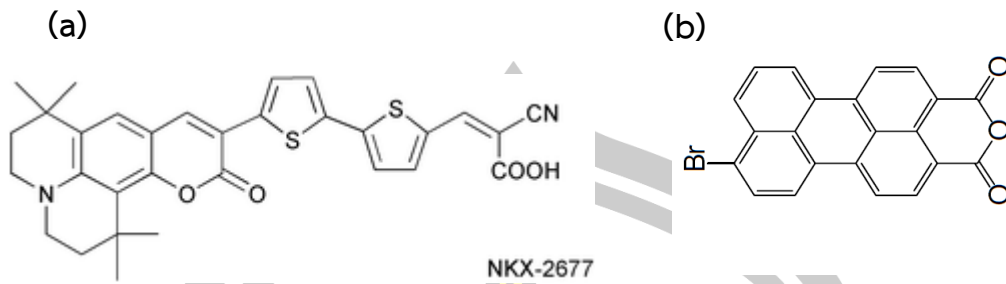
(1) กลุ่มสีย้อมไวแสงจำพวกสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมกับลิแกนด์โพลีไพริดีน โดยในปี ค.ศ. 1991 Grätzel และ Regan [1] เป็นกลุ่มวิจัยแรกที่ประสบความสำเร็จในการพัฒนาสีย้อมไวแสงประเภทนี้ โดยสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมกับลิแกนด์โพลีไพริดีนหรืออนุพันธ์ของโพลีไพริดีน ซึ่งรูทีเนียมเป็นโลหะที่มีความต่างศักย์รีดอกซ์สูงทำให้เหมาะสมสำหรับการกระตุ้นและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำโลหะ

ออกไซด์ออกไซด์ได้ดี รวมถึงลิแกนด์โพลีไพริดีนจะประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล ($-\text{COOH}$) ที่มีความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์ได้ดี ตัวอย่างสีย้อมไวแสงกลุ่มนี้ได้แก่ N3 N719 และ black dye โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมทั้งสามชนิดสามารถแสดงดังรูปที่ 2.8 สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้สีย้อมไวแสงกลุ่มนี้พบว่าให้ประสิทธิภาพรวมค่อนข้างสูงแสดงดังข้อมูลที่สรุปในตารางที่ 2.4 อย่างไรก็ตาม สีย้อมกลุ่มนี้ยังมีข้อจำกัดหลายประการ เช่น มีช่วงการดูดกลืนคลื่นแสงอาทิตย์ที่แคบ การสังเคราะห์ทำให้บริสุทธิ์ยาก และมีราคาแพง ในปัจจุบันนักวิจัยจึงมีความพยายามที่จะศึกษาและทดลองใช้สีย้อมไวแสงชนิดอื่นๆ ทดแทน



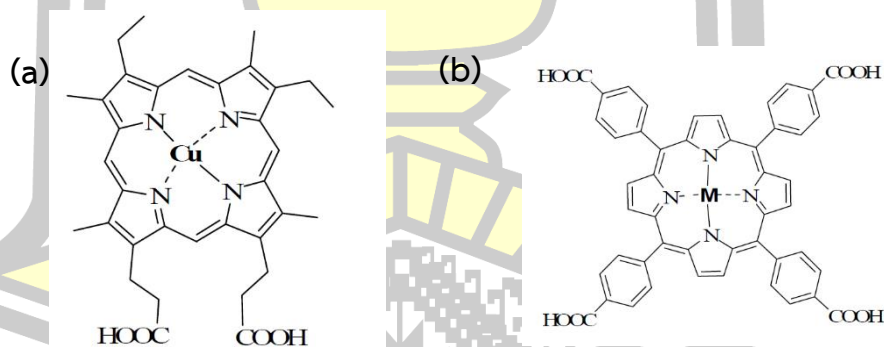
รูปที่ 2.8 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมไวแสงกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมกับลิแกนด์โพลีไพริดีน [43]

(2) กลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์เป็นสีย้อมที่มีอยู่ในธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้นมา ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวต่อกันยาวและมีหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วสูง โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ อนุพันธ์ของควมาริน (coumarin) และกลุ่มเพอริลีน (perylene dye) ดังแสดงในรูป 2.9 ซึ่งให้ประสิทธิภาพรวมที่ใกล้เคียงกัน แม้ว่าสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์จะให้ประสิทธิภาพรวมต่ำกว่ากลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียม แต่ยังคงได้รับความสนใจและศึกษาพัฒนาอย่างต่อเนื่องเนื่องจากถูกสังเคราะห์ได้ง่าย และมีความเป็นพิษต่ำ



รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมไวแสงอินทรีย์ (a) coumarin based NKX-2677 และ (b) perylene dye [44]

(3) กลุ่มสีย้อมไวแสงพอร์ไฟริน (porphyrin) สีย้อมชนิดนี้พัฒนามาจากโมเลกุลของคลอโรฟิลล์ซึ่งเป็นโครโมฟอร์ที่สำคัญในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช ตัวอย่างเช่น Cu-MP และ Zn-TCPP เป็นต้น ดังรูปที่ 2.10 อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพรวมของสีย้อมกลุ่มพอร์ไฟรินมีค่าต่ำกว่าของสีย้อมกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมมาก แต่การสังเคราะห์สีย้อมไวแสงพอร์ไฟรินสามารถปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันภายในโมเลกุลได้ง่ายและมีแนวโน้มในการเพิ่มประสิทธิภาพไปในทางที่ดีขึ้น ทำให้ยังได้รับความสนใจในการศึกษาอย่างมาก



รูปที่ 2.10 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมไวแสงพอร์ไฟริน (a) Cu-MP และ (b) Zn-TCPP [44]

2.3.4 สารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

สารอิเล็กโทรไลต์ เป็นส่วนประกอบที่สำคัญใน DSSC ทำหน้าที่ขจัดเซมิอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลสีย้อมไวแสงหรือรับประจุจากขั้วไฟฟ้าแคโทด โดยสารที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องเป็นสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น สารอิเล็กโทรไลต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ [45]

(1) สารอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลว (liquid electrolyte)

เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทไนไตร์ (nitrile) เช่น อะซีโตนไนไตรล์ (acetonitrile) เมทอกซีอะซีโตนไนไตรล์ (3-methoxypropionitrile) และสารประเภทเอสเทอร์ (esters) เช่น โพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) เป็นต้น โดย อิเล็กโทรไลต์แบบเหลว สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

- สารอิเล็กโทรไลต์ตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent electrolytes) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่ให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์สูงกว่า 10% เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการขนส่งของไอออนที่รวดเร็ว แต่มีข้อเสียคือตัวทำละลายที่ใช้ระเหยง่าย จึงทำให้เกิดปัญหาการหายไปหรือรั่วซึมของสารละลายออกจากตัวเซลล์แสงอาทิตย์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพรวม อายุการใช้งาน และความคงทนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงลดลงไป ตัวอย่างของสารอิเล็กโทรไลต์ประเภทนี้ ได้แก่ คู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ของ Γ / I_3^- , Br^-/Br_2 และ $SCN^-/(SCN)_2$ เป็นต้น [45]

- สารอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวไอออนิก (ionic liquid electrolyte) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีจุดเดือดสูง มีกานำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรต่อสารเคมีและความร้อนที่ดี และไม่ติดไฟ ระบบอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิกที่นิยมใช้คือสารประกอบของ imidazolium แม้ว่าระบบอิเล็กโทรไลต์นี้จะสามารถแก้ไขปัญหาการระเหยได้ แต่ยังมีปัญหาการรั่วซึมอยู่ และให้กระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่ำกว่าระบบอิเล็กโทรไลต์ของเหลว เพราะมีความหนืดสูง ทำให้ไอออนไอโอดีนที่ใช้เป็นหลักแพร่ได้ช้าและส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์ที่ได้ยังไม่สูงมากนัก (2-4%) ต่อมาได้มีรายงานว่า ระบบอิเล็กโทรไลต์ 1-methyl-3-propylimidazolium iodide, 1-methyl-3-ethylimidazolium dicyanamide และ lithium iodide สามารถให้ประสิทธิภาพรวมสูงขึ้นไปเป็น 6.6% เมื่อนำไปประกอบรวมกับเซลล์ที่ใช้สีย้อมไวแสงกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนโลหะรูทีเนียม การเติม lithium iodide สามารถเพิ่มประสิทธิภาพรวมได้อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่ายังผลของการฉีดอิเล็กตรอน (electron injection yield) และอัตราการให้อิเล็กตรอนจากสีย้อม (dye regeneration rate) จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าระบบอิเล็กโทรไลต์ของเหลวที่ไม่ระเหยส่วนใหญ่จะใช้ไอโอดีน แต่ประสิทธิภาพรวมที่ได้ก็ยังไม่สูงมากนัก ทำให้ยังมีการพัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์อย่างต่อเนื่อง เช่น ระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากตัวทำละลายของคู่

ปฏิกิริยารีดอกซ์ $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$ ซึ่งมีความหนืดที่ต่ำกว่าระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ imidazolium iodide มาก [45]

(2) สารอิเล็กโทรไลต์แบบกึ่งของแข็ง (quasi-solid state electrolyte)

เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่อาศัยพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นเจล ผสมกับสารคู่ควบรีดอกซ์ เช่น I_2/NaI และนอกจากนั้นยังมีการเติมตัวทำละลายลงไปด้วยเพื่อที่จะลดความเป็นผลึกและเพิ่มความสามารถในการนำไอออนให้กับสารพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเจลในสารอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ พอลิเมอร์ในตระกูลพอลิอะคริเลต พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) พอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) และพอลิโพรพิลีนออกไซด์ (PPO) เป็นต้น จุดเด่นสำคัญคือความสามารถในการนำพาไอออนที่สูงกว่าของไหลและสามารถแข็งตัวได้ง่าย โดยพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์มีลักษณะเป็นเจลที่มีโครงสร้างแบบโครงร่างแหแบบสามมิติ เพื่อเพิ่มผิวสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์แบบกึ่งของแข็งและชั้นรูพรุนระดับนาโนของอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์นอกจากนี้สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และไม่มีขั้นตอนการเตรียมที่ซับซ้อน [45]

(3) สารอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง (solid state electrolyte)

ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบฟิล์มบาง (thin-film solid-electrolytes) หรือตัวส่งผ่านประจุบวก (hole conductors) โดยจะเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นตัวส่งผ่านประจุบวก เช่น โมเลกุลคาร์บาโซล (carbazole) อิเล็กโทรไลต์ระบบนี้จะไม่มีปัญหาการรั่วซึมของอิเล็กโทรไลต์และมีอายุการใช้งานนาน

จากที่กล่าวมาข้างต้น ระบบอิเล็กโทรไลต์ยังคงต้องได้รับการพัฒนาต่อไปอย่างต่อเนื่อง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพรวมของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงให้สูงขึ้น [45]

2.3.5 ชั้นเคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (counter electrode, CE)

ชั้นเคาน์เตอร์ ทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากขั้วแอโนดหรือเรียกว่าขั้วเวิร์กกิ้ง (working electrode, WE) ให้กับสารอิเล็กโทรไลต์โดยที่ชั้นเคาน์เตอร์จะต้องมีสมบัติที่ดีในด้านการนำไฟฟ้า มีพื้นผิวที่เป็นรูพรุนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี และสามารถทนต่อสภาพกัดกร่อนได้ ซึ่งส่วนประกอบของชั้นเคาน์เตอร์จะประกอบไปด้วย แผ่นกระจกใส นำไฟฟ้าที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ เช่น โลหะแพลทินัม (Pt) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่เนื่องจากแพลทินัมมีราคาที่สูงจึงมีการศึกษาและนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นมาทดแทนเพื่อลดต้นทุนในการผลิต ตัวอย่างของวัสดุชนิดอื่นที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสรุปได้ดังตารางที่

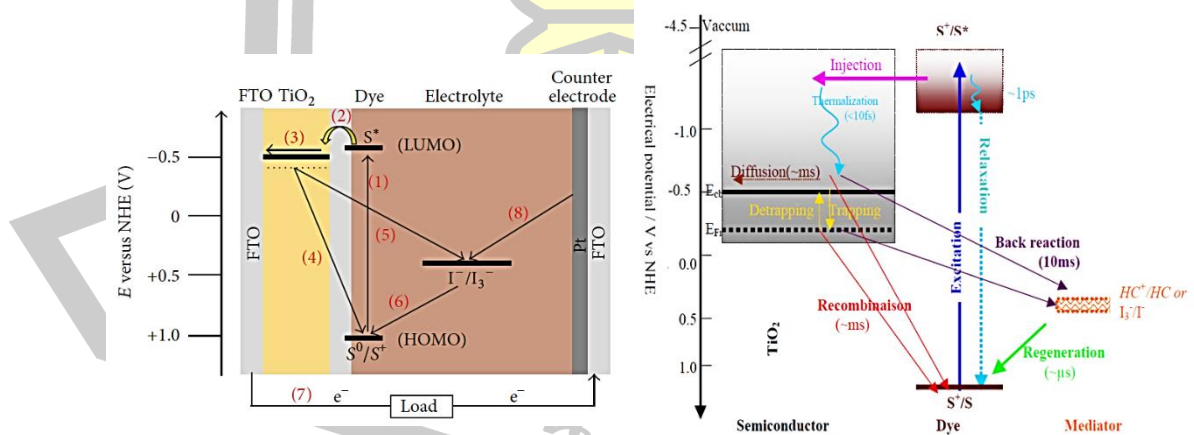
ตารางที่ 2.4 แสดงประสิทธิภาพของ DSSC ที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงชนิดของชั้นแคโทดอิเล็กโทรด (N719 ruthenium dye ที่ 100 mW/cm^2 ที่ AM 1.5)

counter electrode	photoanode	electrolyte	PCE (%)	ref.
Pt	FTO/TiO ₂ */TiO ₂	iodide/triiodide	7.00	Zuo และคณะ [46]
Pt-Co	FTO/TiO ₂ */TiO ₂	iodide/triiodide	6.49	Zheng และคณะ [47]
Pt-Ni	FTO/TiO ₂ */TiO ₂	iodide/triiodide	5.91	Zheng และคณะ [47]
PtNi ₃	FTO/TiO ₂	iodide/triiodide	7.75	Xiao และคณะ [48]
NiS	FTO/TiO ₂	iodide/triiodide	6.49	Zuo และคณะ [46]
NiS ₂	FTO/TiO ₂	iodide/triiodide	7.13	Zuo และคณะ [46]
CuS nanotubes	FTO/TiO ₂ nanoporous	iodide/triiodide	3.34	Shuai และคณะ [48]
N-HCMSC	FTO/TiO ₂	Co(bpy) ₃ ^{2+/3+}	8.76	Yang และคณะ [49]

หมายเหตุ * คือวัสดุชั้นบล็อกกิ้ง และ N-HCMSC คือ N-doped hollow core mesoporous shell carbon

2.4 หลักการทำงานของ DSSC

หลักการทำงานพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ประกอบไปด้วย 8 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 (a) กลไกการทำงาน [19] และ (b) กระบวนการโอนถ่ายอิเล็กตรอนใน DSSC [20]

จากรูปที่ 2.11 ในลำดับที่ (1) เมื่อโมเลกุลสี้อมถูกกระตุ้นโดยแสงแล้วอิเล็กตรอนในสถานะพื้นของโมเลกุลสี้อมจะเคลื่อนที่จากสถานะพื้น (ground state, S^0) ขึ้นไปที่สถานะกระตุ้น (excited state, S^*) ในกระบวนการนี้ใช้เวลาในช่วงนาโนวินาที (nanosecond, ns) และเป็นไปตามสมการที่ (2.1)



จากนั้นในลำดับที่ (2) อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นจะถูกฉีด (inject) ไปที่แถบการนำไฟฟ้าของสารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น TiO_2 โดยระยะเวลาในการฉีดอิเล็กตรอนจะอยู่ในระดับเฟมโตวินาที (femtosecond, fs) เป็นไปตามสมการที่ (2.2) ซึ่งนิยมใช้วัสดุในกลุ่มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุน เพื่อเป็นตัวยึดเกาะโมเลกุลสารสี้อม และตัวส่งผ่านอิเล็กตรอนลำดับที่ (3) จะเป็นการแพร่ (diffusion) ของโฟโตอิเล็กตรอนไปสู่ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง ซึ่งอยู่ด้านหน้าและทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด ใช้เวลาในช่วงนาโนวินาที (ns)



ในลำดับที่ (4-6) แสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดไปยังแถบการนำของ TiO_2 อาจถูกตกลงไปยังชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าทำให้มีโอกาสที่อิเล็กตรอนจะกลับลงไปยังสถานะพื้น S^0 หรือการรีคอมบิเนชันของโมเลกุลสี้อม หรือไปรวมกับไตรไอโอไดต์ (I_3^-) เรียกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ (back reaction) ในกระบวนการเหล่านี้ใช้เวลาในช่วงมิลลิวินาที (millisecond, ms) และเป็นไปตามสมการที่ (2.3) และ (2.4) ตามลำดับ



ลำดับที่ (7) แสดงให้เห็นขั้นตอนที่เกิดจากการต่อ DSSC กับอุปกรณ์ไฟฟ้าแล้วจะทำให้กระแสไหลครบวงจร โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดผ่านอุปกรณ์ไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทดหรือเรียกว่าแคโทดรีเล็กโทรด ที่เคลือบด้วยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักใช้เป็นตัวแพลทินัม

ลำดับที่ (8) แสดงให้เห็นถึงการขนส่งอิเล็กตรอนในชั้นอิเล็กโทรไลต์ นิยมใช้เป็น (I^- / I_3^-) ทำหน้าที่เป็นตัวรับและส่งอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน (redox or oxidation-reduction reaction) เมื่อโมเลกุลสีย้อมปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาจะกลายเป็นประจุบวก (dye cation) และจะรับอิเล็กตรอนจากไอโอดีน (I^-) เมื่อไอโอดีนเสียอิเล็กตรอนจะกลายเป็นไตรไอโอดีน (I_3^-) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ดังสมการที่ (2.5) และที่ขั้วแคโทด ไตรไอโอดีนจะมารับอิเล็กตรอนกลายเป็นไอโอดีนอีกครั้ง เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) และแสดงได้ดังสมการที่ (2.6)



โดยกระบวนการทั้งหมดนี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาที่ DSSC ได้รับพลังงานแสงอาทิตย์

2.5 การวัดประสิทธิภาพ DSSC

ความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบถึงผิวโลก สามารถอธิบายได้ในรูปของมวลอากาศ (air mass, AM) ซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับมุมตกกระทบของดวงอาทิตย์ตามสมการที่ (2.7) [50]

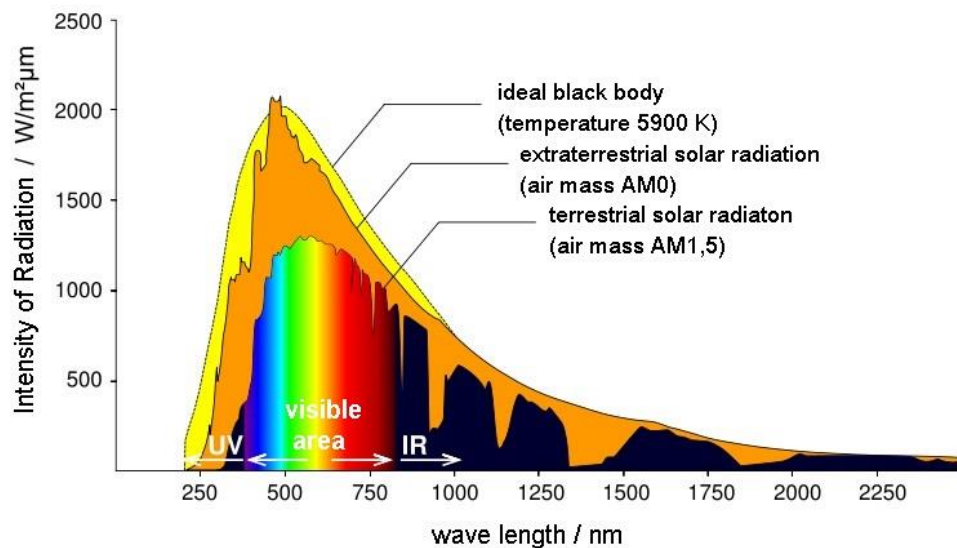
$$AM = \frac{1}{\cos\theta_z} \quad (2.7)$$

เมื่อ θ_z คือ มุมขอบฟ้าหรือ zenith ซึ่งเป็นมุมที่ตำแหน่งของดวงอาทิตย์อยู่ตรงศีรษะพอดี มีค่า $\theta_z = 0^\circ$ ดังนั้นมี AM เท่ากับ 1.0 สำหรับความเข้มแสงอาทิตย์นอกชั้นบรรยากาศกำหนดเป็น AM 0.0

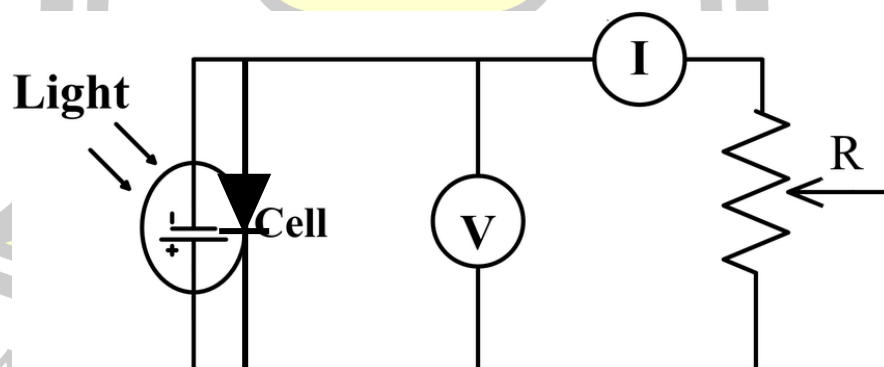
การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์จะนิยมศึกษาภายใต้ความเข้มแสง ที่ AM 1.5 ความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm^2 สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ ที่ AM 0.0 และ 1.5 แสดงดังรูปที่ 2.12

สำหรับการวัดประสิทธิภาพ DSSC จะใช้วงจรทดสอบอย่างง่ายดังแสดงในรูปที่ 2.13 จากวงจรประกอบด้วย เซลล์แสงอาทิตย์ ตัวต้านทานปรับค่าได้ (variable resistor) แอมมิเตอร์ (ammeter) และโวลต์มิเตอร์ (voltmeter) จากวงจรเมื่อให้แสงที่มีกำลัง (P_{light}) ที่ทราบค่าและคงที่

ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจร ซึ่งตัวต้านทานปรับค่าได้นี้จะเป็นตัวควบคุมขนาดของกระแสที่ไหลออกจากเซลล์แสงอาทิตย์ โดยเปลี่ยนค่าความต้านทานจาก 0 โอห์ม ไปจนถึงอนันต์ ขณะที่เปลี่ยนความต้านทานนั้นจะวัดความต่างศักย์และกระแส เมื่อนำข้อมูลที่ได้ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า จะได้กราฟดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.12 แสดงสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ AM 0 และ 1.5 G [50]



รูปที่ 2.13 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ในอุดมคติในการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์อย่างง่าย [51]

จากวงจรในรูปที่ 2.13 เมื่อพิจารณาความต่างศักย์และกระแสที่ไหลในวงจรสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณี กรณีแรก การลัดวงจรจะเกิดขึ้นเมื่อความต้านทาน $R=0$ โอห์ม ดังนั้นความต่างศักย์

V=0 โวลต์ กระแสในกรณีนี้เรียกว่า กระแสลัดวงจร (I_{sc}) ซึ่งมีค่าเท่ากับกระแสที่ไหลผ่านโหลด (I_L)
พิจารณาได้ดังสมการที่ (2.8)

$$I_L = I_{sc} \tag{2.8}$$

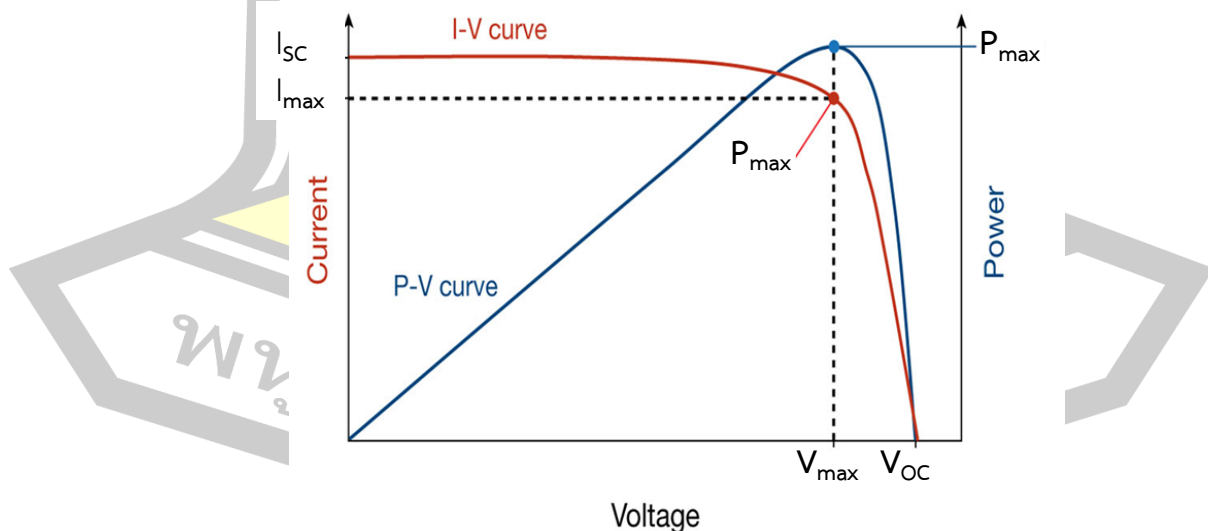
กรณีที่สอง การเปิดวงจรจะเกิดขึ้นเมื่อ $R \rightarrow \infty$ ค่ากระแสสุทธิเป็นศูนย์ แรงดันที่เกิดขึ้นคือ แรงดันวงจรเปิด (V_{oc}) โดยกระแสโฟโตจะเท่ากับกระแสรอยต่อไบอัสไปข้างหน้า (กระแสไดโอด)

$$I_L = 0 = I_p - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \tag{2.9}$$

เมื่อ I_p คือ กระแสโฟโต (photocurrent)
แรงดันเปิดวงจร V_{oc} สามารถเขียนได้ดังสมการต่อไปนี้

$$V_{oc} = V_t \ln\left(1 + \frac{I_p}{I_0}\right) \tag{2.10}$$

เมื่อ V_t คือ ความต่างศักย์อันเนื่องมาจากความร้อน (thermal voltage)



รูปที่ 2.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ [52]

ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ มีค่าขึ้นกับความยาวคลื่นแสง โดยประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (IPCE) หรือบางครั้งเรียกว่า ประสิทธิภาพควอนตัม สามารถคำนวณได้จาก

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \times J_{sc} (\text{A/cm}^2)}{\lambda (\text{nm}) \times I_{inc} (\text{W/cm}^2)} \quad (2.11)$$

หรือเขียนให้อยู่ในรูปของประสิทธิภาพการดูดกลืนแสง $LHE(\lambda)$

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta \quad (2.12)$$

เมื่อ
$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\Gamma \sigma(\lambda)} \quad (2.13)$$

โดย	J_{sc}	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (short circuit current density) ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โฟโตอิเล็กโทรด (A/m^2)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของแสงที่ตกกระทบ
	I_{inc}	คือ	ความเข้มแสงที่ตกกระทบต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โฟโตอิเล็กโทรด (W/m^2)
	ϕ_{inj}	คือ	ค่าควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ในการส่งผ่านอิเล็กตรอน
	η	คือ	ประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก
	Γ	คือ	จำนวนโมลของสีย้อมต่อตารางเมตร (mol/cm^2)
	$\sigma(\lambda)$	คือ	พื้นที่หน้าตัดของการดูดกลืนแสง (cm^2/mol) คำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ทหารด้วย $1000 \text{ cm}^3/\text{L}$)

พารามิเตอร์ Fill Factor ใช้ตัวย่อ FF มีนิยามคือ อัตราส่วนระหว่างกำลังไฟฟ้าสูงสุดต่อผลคูณของแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดและกระแสไฟฟ้าลัดวงจร โดยสามารถพิจารณาได้จากกราฟดังรูปที่ (2.14) ซึ่งจะได้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ในอุดมคติมีค่า FF เท่ากับหนึ่ง

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.14)$$

เมื่อ	I_{max}	คือ	ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด (A)
	V_{max}	คือ	แรงดันไฟฟ้าสูงสุด (V)
	I_{sc}	คือ	กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (A)
	V_{oc}	คือ	แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (V)
	P_{max}	คือ	กำลังไฟฟ้าสูงสุด (W)

ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (energy conversion efficiency, η) หรือประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (PCE) ซึ่งบางครั้งเรียกว่า ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell efficiency) โดยนิยามว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างกำลังไฟฟ้าที่เซลล์จ่ายออกมา ต่อ กำลังไฟฟ้าที่เซลล์ได้รับ

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.15)$$

เมื่อเขียนในเทอมของ Fill Factor จะได้ว่า

$$\eta = \frac{I_{max}V_{max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.16)$$

โดยทั่วไปเทอมของกระแสในสมการ (2.16) นิยมวัดเป็นกระแสต่อพื้นที่ (A) ซึ่งก็คือความหนาแน่นกระแส (J) และ P_{in} จะมีค่าเท่ากับกำลังงานของแสงที่ตกกระทบผิวหน้าเซลล์ (P_{in}) ดังนั้นสมการ (2.16) จึงเขียนใหม่ได้

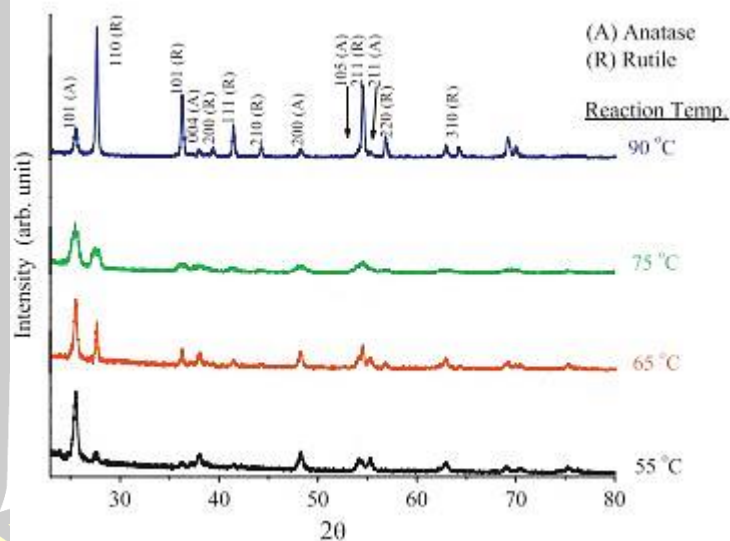
$$\eta = \frac{J_{sc}AV_{oc}FF}{P_{light}} \times 100\% \quad (2.17)$$

เมื่อ	J_{sc}	คือ	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (A/cm^2)
	P_{light}	คือ	กำลังของแสงที่ตกกระทบเซลล์ (W)
	A	คือ	พื้นที่รับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ (cm^2)

2.6 เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์

2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD)

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของสารและวัสดุโดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีขนาดในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมของสารเกือบทุกชนิด ซึ่งอะตอมภายในสารมีการเรียงตัวแบบซ้ำๆ เหมือนเป็นเกรตติง เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบแล้วจะกระเจิงออกมาจากสารตัวอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งสามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.18) และมุมที่รังสีสะท้อนกระทำกับรังสีตกกระทบเรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมตกกระทบ จากนั้นความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนจะถูกตรวจสอบด้วยดีเทคเตอร์ (detector) โดยลดทอนการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จะมีลักษณะเฉพาะตัวขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบและโครงสร้างผลึกของสารประกอบนั้นๆ แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ THs เตรียมที่อุณหภูมิที่ต่างกันได้ [10]

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.18)$$

- เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)
 θ คือ มุมสะท้อนของรังสีเอกซ์เท่ากับมุมตกกระทบ
 n คือ ลำดับการเลี้ยวเบน ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงดังรูป 2.15 เป็นตัวอย่างของงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับผลของอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในการเตรียม THs ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโครงสร้างระหว่างผลึกอะนาเทสกับรูไทล์ของ TiO_2 สามารถใช้ในการคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของผลึกได้โดยอาศัยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) และสามารถหาสัดส่วนโดยมวลของเฟสโครงสร้างโดยวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณ หรือ reference intensity ratio (RIR) ดังสมการที่ (2.19) และ (2.20) ตามลำดับ ผลการคำนวณที่ได้ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.5

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.19)$$

- เมื่อ β คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน
 k คือ ค่าคงที่ ซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างของผลึก ($k = 0.9-1$)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ($\text{Cu K}\alpha = 0.15405 \text{ nm}$)
 θ คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ในหน่วยเรเดียน

$$X_A = \frac{1}{[1 + 1.265(I_R / I_A)]} \quad (2.20)$$

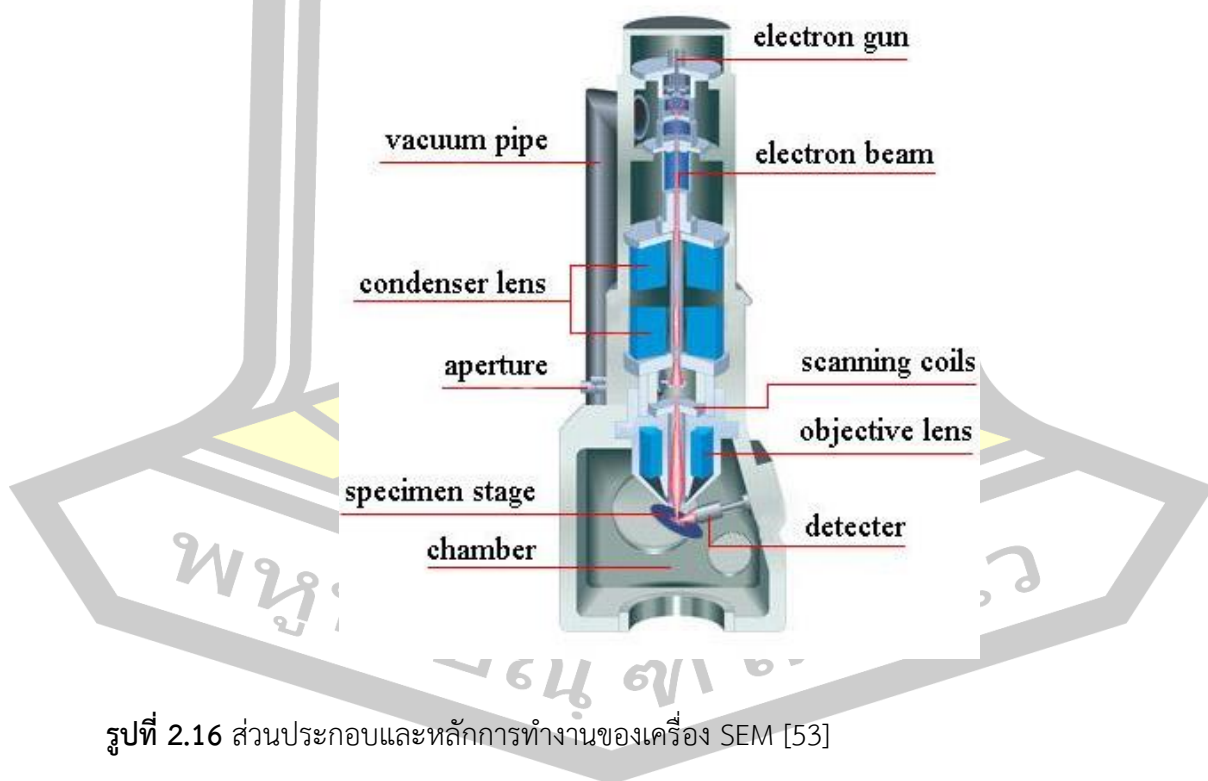
- เมื่อ X_A คือ สัดส่วนโดยมวลของอะนาเทส
 I_R คือ integrated intensity จากผลึกรูไทล์ระนาบ (110)
 I_A คือ integrated intensity จากผลึกอะนาเทสระนาบ (101)

ตารางที่ 2.5 ขนาดผลึกและสัดส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกของ THs เตรียมที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [10]

reaction temperature (°C)	crystallite size (nm)		phase percentage (%)	
	anatase	rutile	anatase	rutile
55	20.4	102.2	84.4	15.6
65	24.1	112.8	71.0	29.0
75	23.4	100.0	66.8	33.2
90	23.4	104.7	20.0	80.0

2.6.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)

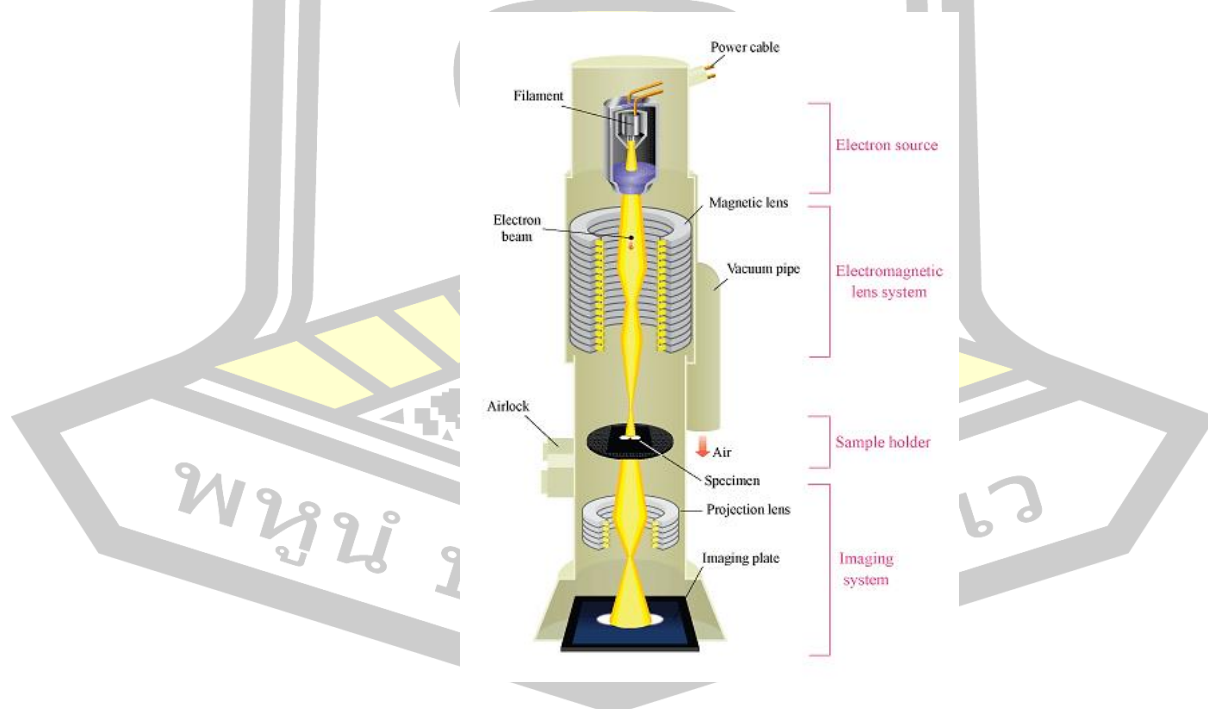
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค โดยหลักการทำงานของ SEM จะใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่ยิงจากปืนอิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดและถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าความเข้มสูงจากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ซึ่งทำหน้าที่เป็นเลนส์รวบรวม (condenser lens) ซึ่งจะสามารถปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กหรือใหญ่ได้ ถ้าลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กจะทำให้ได้ภาพที่คมชัด หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา เมื่อลำอิเล็กตรอนถูกส่องกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์แล้วถูกนำไปสร้างเป็นภาพต่อไปส่วนประกอบต่างๆ ของ SEM แสดงดังรูปที่ 2.16 ซึ่งภาพถ่ายที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพถ่ายแบบ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาพื้นฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง SEM [53]

2.6.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างภายในของสารตัวอย่าง ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร) มีหลักการทำงานคล้ายกับเครื่อง SEM โดยเครื่อง TEM จะทำการวัดอิเล็กตรอนที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะบางมาก (ขนาดอยู่ระหว่าง 1 - 100 nm) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงของอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอร์รับ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง เกิดเป็นภาพ 2 มิติขึ้นโดยที่วัตถุที่มีค่าเลขอะตอม (atomic number) มาก ภาพที่ได้จะมีสีดำส่วนวัตถุที่มีเลขอะตอมน้อยภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว ภาพที่ได้จะถูกบันทึกด้วยกล้อง CCD (charge coupled device) องค์ประกอบของเครื่อง TEM แสดงดังรูปที่ 2.17



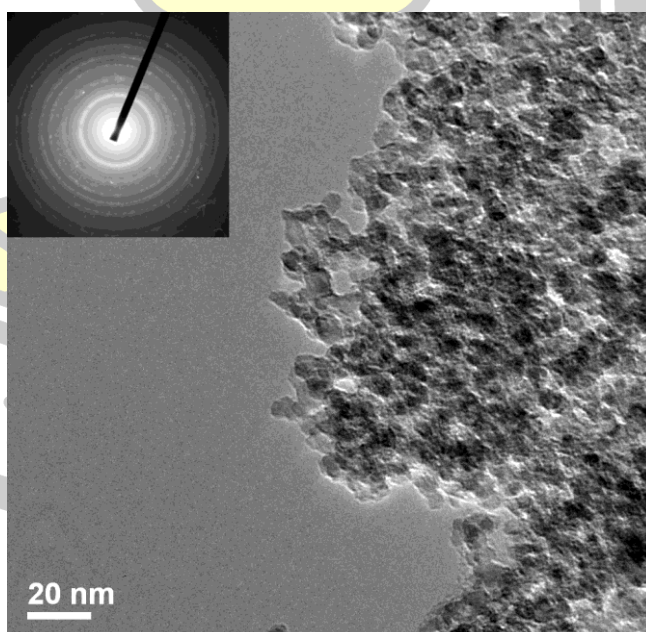
รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง TEM [54]

นอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยังสามารถนำมาใช้ตรวจสอบลักษณะการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือกไว้ (selected area electron diffraction, SAED) ดังรูปที่ 2.18 โดยปกติจะใช้ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนในช่วง 100-400 keV ซึ่งสามารถนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมาหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้โดยอาศัยสมการที่ (2.21) และ (2.22)

$$\lambda L = Rd \quad (2.21)$$

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.22)$$

เมื่อ λ	คือ	ความยาวคลื่นของลำอิเล็กตรอน
L	คือ	ความยาวของกล้องในเครื่อง TEM
R	คือ	ระยะห่างระหว่างจุดสว่าง หรือรัศมีวงแหวนของรูปแบบการเลี้ยวเบน
d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ
โดยที่ λL	คือ	ค่าคงที่ของกล้อง (camera constant)



รูปที่ 2.18 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของ TiO_2 [55]

2.6.4 เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างโดยการแจกแจงพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)

เทคนิค EDS เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถทำควบคู่กับการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM หรือ TEM โดยมีหลักการในการวิเคราะห์คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้ว เกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นโคจร อิเล็กตรอนจึงหลุดจากวงโคจรทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเป็นค่าเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด

สำหรับการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS สามารถทำได้ 3 วิธี

1) การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเอกซ์เรย์แมปปิง (x-ray mapping) ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นอยู่กับกำลังขยายที่ใช้ ลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวาและจากบนลงล่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุนบนพื้นที่ของสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์

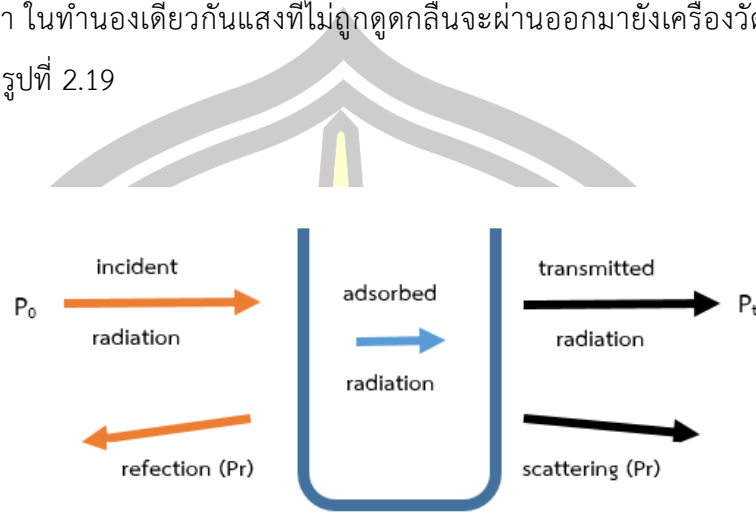
2) การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนตามแนวนบนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มข้นของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวนิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง

3) การวิเคราะห์เฉพาะจุด (point scan analysis) เป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่กับที่บนพื้นผิวตัวอย่าง ตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดค่าปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดจากตัวอย่าง

2.6.5 เทคนิคการตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและแสงในย่านที่ตามองเห็น

UV-Vis spectroscopy เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่ตามองเห็นซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190–800 nm โดยในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสม

จะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมดูดกลืนแสงไว้บางส่วนเพื่อเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ในทำนองเดียวกันแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนจะผ่านออกมาเป็นเครื่องวัดแสง หรือมีการสะท้อนกลับดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 การเกิดอันตรกิริยาของสารตัวอย่างกับการแผ่รังสีหรือแสง [56]

ซึ่งเครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนการดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นเส้นโค้งหรือสเปกตรัม ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance, A) กับค่าความยาวคลื่นและความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสะท้อน (reflectance, R) กับค่าความยาวคลื่น เนื่องจากเป็นวิธีที่ให้ความเที่ยงตรงและมีสภาพไว (sensitivity) สูงทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ นอกจากนี้ค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างยังสามารถนำไปใช้ในการหาการเปลี่ยนแปลงปริมาณโมเลกุลของสารตัวอย่างได้โดยอาศัยกฎ Beer-Lambert แสดงดังสมการที่ (2.23) ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda cl \quad (2.23)$$

- เมื่อ A_λ คือ ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance)
 ϵ_λ คือ specific absorbance ($M^{-1}cm^{-1}$) ที่เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น
 c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (solution concentration) (M)
 l คือ ความหนาของ standard cuvette glass (cm)

นอกจากนี้ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DRS สามารถนำมาคำนวณหา ค่าช่องว่างของแถบพลังงาน ซึ่งเป็นค่าเฉพาะที่แสดงถึงสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างได้ โดยใช้ สมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc นั่นคือ

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (2.24)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง (optical absorbance coefficient)
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (planck constant)
 ν คือ ค่าความถี่ของโฟตอน (frequency of photon)
 E_g คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน
 n คือ ค่าที่ขึ้นอยู่กับชนิดของการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน (type of optical transition) แบ่งเป็น 2 กรณี นั่นคือถ้า $n=2$ เป็นการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานโดยอ้อม (indirect band gap) และในกรณีถ้า $n=1/2$ เป็นการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานโดยตรง (direct band gap)

ดังนั้นจากสมการที่ (2.24) เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(\alpha hv)^n$ กับ พลังงานโฟตอน ($h\nu$) จะสามารถหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานได้จากการลากเส้นตรงสัมผัสกับ เส้นกราฟในย่านที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบเชิงเส้นและมีความชันสูงสุด ลงมาตัดกับแกน X โดยอนุมาน ว่าค่าพลังงานที่อ่านได้จะสอดคล้องกับพลังงานโฟตอนที่ม่ค่าต่ำสุดที่สามารถใช้กระตุ้นให้เกิดเอ็กซิตอน (Exciton) หรือคู่อิเล็กตรอน-โฮลได้

2.6.6 เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

เทคนิค BET surface area analysis (Brunauer-Emmett-Teller) และเทคนิค pore size BJH (Barrett-Joyner-Halenda) เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของ สารตัวอย่าง โดยอาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและคายบนพื้นผิวของสาร แล้วมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (S) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของวัสดุที่อยู่ในสถานะของแข็งจะมี ลักษณะเป็นโมเลกุลแบบหลายชั้น (multilayer) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐานพบว่า แก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า สมการของ BET [57] ดังสมการที่ (2.25)

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.25)$$

เมื่อ	P	คือ	ความดันของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ
	P_0	คือ	ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ
	W	คือ	ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพันธ์ P/P_0
	W_m	คือ	ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของวัสดุด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุล
	C	คือ	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุได้โดยการนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ปกคลุมผิวของสาร (W_m) ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล (monolayer) แล้วนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ สมการที่ (2.27)

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.26)$$

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (2.27)$$

เมื่อ	S	คือ	พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (m^2/g)
	S_t	คือ	พื้นที่ผิวของวัสดุ (m^2)
	A_{cs}	คือ	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ 16.2×10^{-20} (m^2)
	N	คือ	เลขอาโวกาโดร 6.02×10^{23} (molecular/mole)
	M	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 g/mol)
	W	คือ	น้ำหนักของวัสดุหรือตัวดูดซับ (g)
	W_s	คือ	ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุที่ความดันสัมพันธ์ $(P/P_0) \approx 1$

และสามารถคำนวณหาปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุ ได้ดังสมการที่ (2.28) และ (2.29) ตามลำดับ

$$V_p = \frac{W_s}{\rho} \quad (2.28)$$

$$r_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (2.29)$$

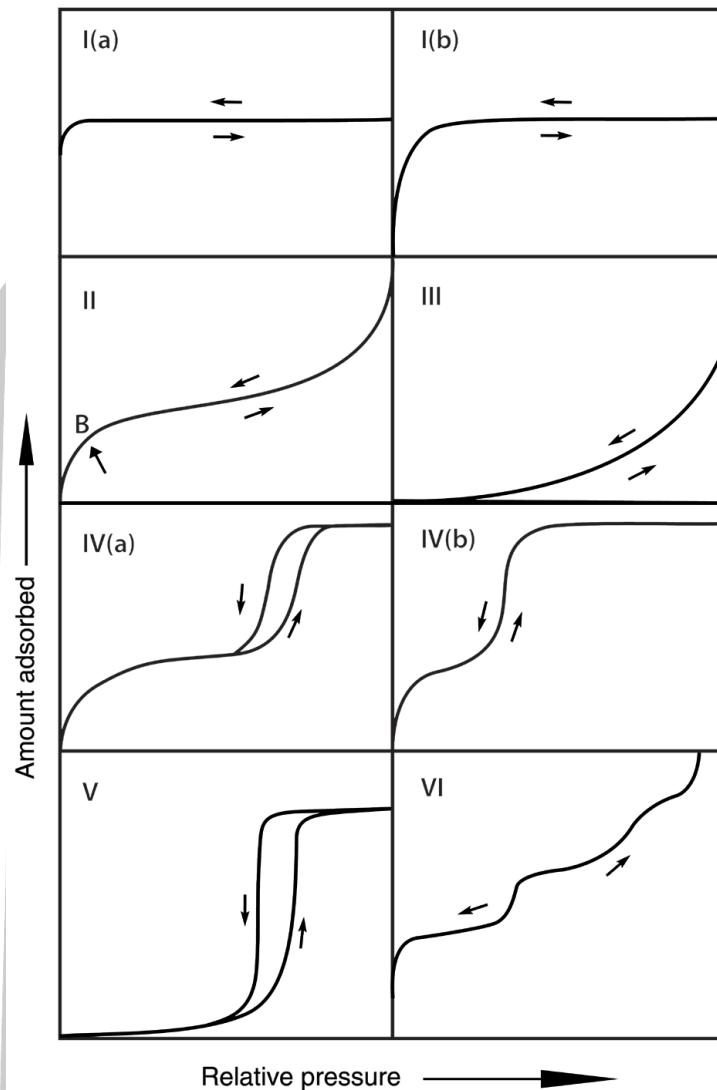
เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$

อย่างไรก็ตาม สัญญาที่ได้จากขั้นตอนการคายนี้จะมีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับสัญญาณในขั้นตอนของการดูดซับแก๊ส ดังนั้นจึงมักนำข้อมูลจากขั้นตอนการคายแก๊สนี้ไปประมวลผลเพื่อหาปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง

ในปี ค.ศ.1985 ได้มีการจำแนกประเภทของไอโซเทอมเป็น 6 ประเภทโดย IUPAC (international union of pure and applied chemistry) [58] ซึ่งถูกใช้เพื่ออธิบายถึงลักษณะโครงสร้างของรูพรุนแบบต่างๆ โดยลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับทางกายภาพถูกแสดงได้ดังรูปที่ 2.20 และสามารถอธิบายลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับทางกายภาพได้ดังนี้

ประเภทที่ I แสดงลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับของสารที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์รัส (microporous) กับพื้นที่ผิวภายนอกของสารดูดซับที่ต่ำ โดยไอโซเทอมจะมีลักษณะโค้งกว้างไปตามแกน P/P_0 เป็นผลมาจากสารดูดซับมีขนาดที่ใหญ่กว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเพราะโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนที่มีขนาดเล็กได้ในช่วงความดันสัมพัทธ์ P/P_0 ที่ต่ำมากสำหรับไนโตรเจนและอาร์กอนที่อุณหภูมิ 77 และ 87 K นอกจากนี้ยังพบว่าลักษณะของไอโซเทอมแบบ I(a) จะเกิดขึ้นในกลุ่มสารที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์รัสที่มีความกว้างของรูพรุนที่น้อยกว่าหรือประมาณ 1 nm และรูปแบบไอโซเทอมชนิด I(b) สามารถถูกพบได้ในวัสดุที่มีการกระจายตัวของรูพรุนแบบไมโครพอร์รัสที่กว้างขึ้นและมีค่าใกล้เคียงกับรูพรุนแบบเมโซพอร์รัส (mesoporous) ที่มีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ต่ำกว่า 2.5 nm

ประเภทที่ II ส่วนใหญ่ถูกพบในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (nonporous) หรือแมโครพอร์รัส (macroporous) ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่ ซึ่งลักษณะของไอโซเทอมประเภทที่ 2 นี้โมเลกุลของตัวที่ถูกดูดซับจะถูกเรียงตัวเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) อย่างสมบูรณ์แล้วจึงเกิดการจัดเรียงตัวเป็นแบบหลายชั้นในเวลาถัดมาเนื่องจากการดูดซับที่ต่อเนื่องในช่วงความดันสัมพัทธ์สูง โดยที่บริเวณของจุดเปลี่ยนโค้งหรือจุด B (break through) จะแสดงถึงลักษณะของการดูดซับแบบชั้นเดียวที่เสร็จสมบูรณ์จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับแบบต่อเนื่องในชั้นถัดไป



รูปที่ 2.20 การจำแนกประเภทของไอโซเทอมการดูดซับทางกายภาพ [58]

ประเภทที่ III แสดงลักษณะของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดแบบอ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับในขณะที่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวถูกดูดซับมีค่าที่สูง ดังนั้นจึงทำให้เกิดการเกาะกลุ่มหรือรวมกันของตัวถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่แบบแมคโค-รพอร์ส ซึ่งจะมีความแตกต่างจากลักษณะไอโซเทอมชนิดที่ 2 คือปริมาณของตัวที่ถูกดูดซับถูกจำกัดที่ความดันอิ่มตัว

ประเภทที่ IV ถูกพบในการดูดซับของตัวดูดซับที่มีรูพรุนในระดับกลางหรือเมโซพอร์สที่มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วง 2 ถึง 50 nm ซึ่งจากลักษณะของไอโซเทอมที่เกิดขึ้นสามารถบ่งบอกได้ถึงขนาดที่ใหญ่ของรูพรุนเมื่อเทียบกับเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ทำให้เกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่พื้นผิวของสารดูดซับเป็นแบบสองชั้น และเมื่อความดันเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการ

ความควบแน่นภายในรูพรุนของแข็ง (capillary condensation in pores) จากการเข้าไปเติมเต็มบริเวณรูพรุนของตัวดูดซับที่เพิ่มขึ้น โดยในช่วงแรกของไอโซเทอมการดูดซับจะมีลักษณะที่สอดคล้องกับไอโซเทอมประเภทที่ II ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบลักษณะของไอโซเทอมแบบย่อยของประเภทที่ IV คือรูปแบบของไอโซเทอมการดูดซับทางกายภาพแบบ IV(a) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของฮิสเทอรีซิสที่เกิดจากการควบแน่นของรูพรุนที่มีความกว้างเกินกว่าค่าวิกฤตซึ่งขึ้นอยู่กับระบบการดูดซับและอุณหภูมิ (กรณีการดูดซับไนโตรเจนและอาร์กอนของรูพรุนแบบทรงกระบอกจะเกิดฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิ 77 และ 87 K ตามลำดับ) โดยการเกิดฮิสเทอรีซิสจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อรูพรุนมีความกว้างมากกว่าหรือประมาณ 4 nm และสำหรับตัวดูดซับที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์สกับความกว้างของรูพรุนน้อยกว่า 4 nm จะแสดงลักษณะของไอโซเทอมเป็นแบบ IV(b)

ประเภทที่ V แสดงลักษณะไอโซเทอมการดูดซับที่เกิดขึ้นในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำซึ่งมีลักษณะที่คล้ายกับไอโซเทอมประเภทที่ III โดยสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากแรงดึงดูดแบบอ่อนระหว่างพื้นผิวของตัวดูดซับและโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ซึ่งถูกพบในสารที่มีรูพรุนในช่วงเดียวกับไอโซเทอมประเภทที่ IV

ประเภทที่ VI แสดงให้เห็นถึงลักษณะไอโซเทอมที่เกิดจากการดูดซับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของสารที่ไม่มีรูพรุนเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ซึ่งความหนาของการดูดซับในแต่ละชั้นจะขึ้นอยู่กับ การดูดซับแบบชั้นเดียวที่ผ่านการดูดซับแบบสมบูรณ์ของชั้นต่างๆ

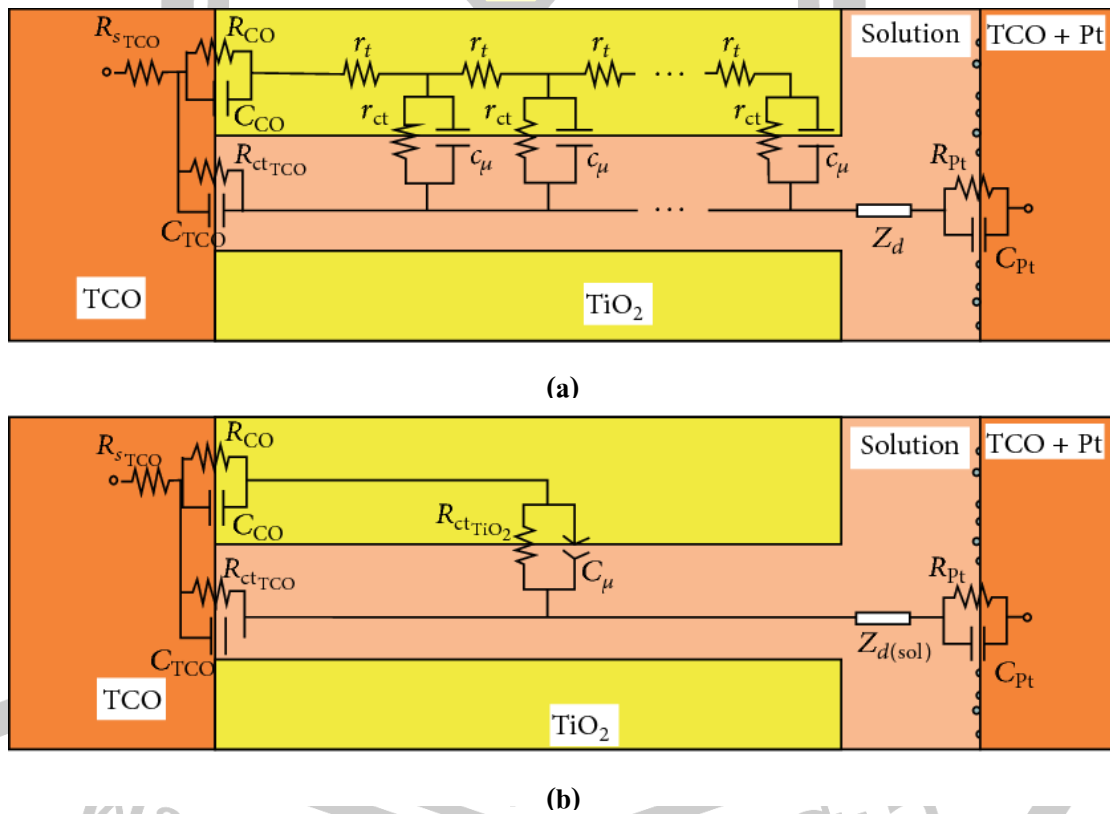
2.6.7 เทคนิคการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน (thermo gravimetry/differential thermal analyzer, TG/DTA)

เทคนิค TG/DTA เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้น โดยวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก การเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น โดยวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน ภายใต้บรรยากาศที่กำหนดโดยเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยที่สารอ้างอิงนี้จะต้องมีความเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในย่านที่ทำการศึกษา การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักถูกวัดด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวและความละเอียดสูง ซึ่งในการวิเคราะห์ความร้อนนั้น ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างต่ำกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (endothermic) แต่ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างสูงกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน (exothermic) ซึ่งเป็นผลของการเปลี่ยนเฟส (phase transition) หรือ การเกิดปฏิกิริยาทางเคมี [59]

ลักษณะตัวอย่างวัสดุที่ใช้ในการวิเคราะห์สามารถอยู่ในรูปของแข็ง หรือของเหลว โดยขนาดน้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วง 0.5–1 mg หรือน้อยในระดับ 0.1 mg ก็สามารถใช้ได้ ข้อจำกัดของวิธีนี้คือ การตีความการเปลี่ยนแปลงเฟสยังไม่สมบูรณ์ ต้องมีการใช้ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือจากกล้องจุลทรรศน์มาประกอบในการอธิบาย

2.6.8 เทคนิค electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

การวัดความต้านทานเชิงซ้อนของ DSSC ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EIS โดยอาศัยการพิจารณาวงจรสมมูลของ DSSC ถูกแสดงดังรูปที่ 2.21 ซึ่งถูกกำหนดโดยพารามิเตอร์ทางกายภาพจากลักษณะเส้นโค้ง Nyquist plots

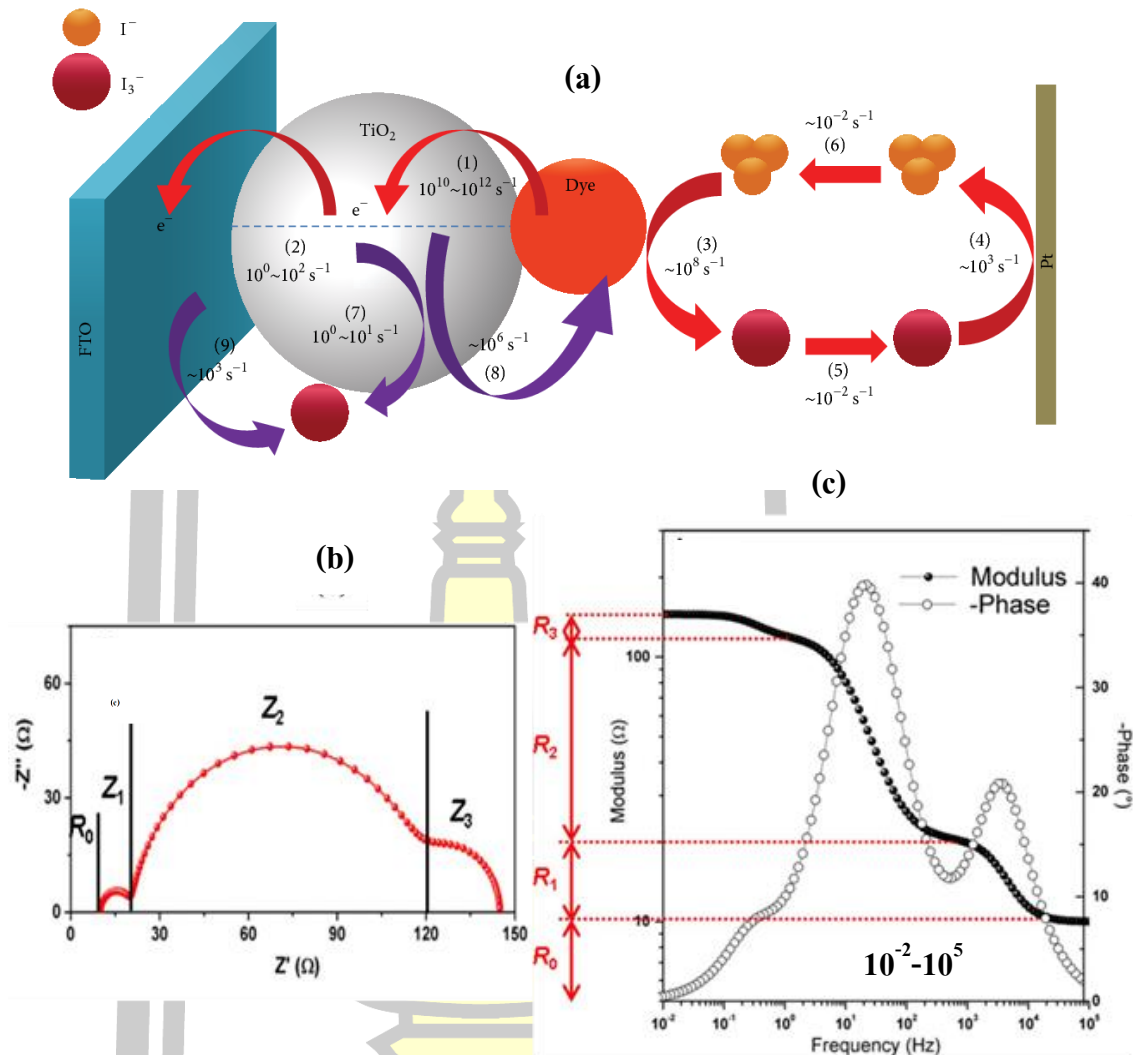


รูปที่ 2.21 วงจรสมมูลของ DSSC (a) แบบทั่วไป และ (b) วงจรสมมูลอย่างง่ายภายใต้การฉายแสงที่มีความเข้มสูง [60]

โดยลักษณะของวงจรสมมูลที่ถูกใช้กันอย่างกว้างขวางในด้าน DSSC ถูกแสดงดังรูปที่ 2.21(a) ซึ่งจากรูปประกอบไปด้วย r_{ct} หรือค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุของกระบวนการรี-

คอมบิเนชันของประจุที่บริเวณของ TiO_2 กับ I_3^- ในสารอิเล็กโทรไลต์, C_μ คือ ค่าความจุทางเคมีของฟิล์ม (chemical capacitance) TiO_2 , r_t คือ ความต้านทานการขนส่งอิเล็กตรอนในฟิล์ม TiO_2 , Z_d คือ องค์ประกอบของ Warburg ที่แสดงถึงการแพร่แบบ Nernst ของ I_3^- ในสารอิเล็กโทรไลต์, R_{Pt} และ C_{Pt} คือ ค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุและค่าการเก็บประจุแบบสองชั้นที่ขั้วแคโทดแบบแพลทินัม, R_{TCO} และ C_{TCO} คือ ค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุและค่าการเก็บประจุแบบสองชั้นที่สอดคล้องรอยต่อระหว่างชั้นโลหะออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conducting oxide) กับสารอิเล็กโทรไลต์ (TCO/electrolyte interface), R_{CO} และ C_{CO} คือ ค่าความต้านทานและค่าการเก็บประจุที่บริเวณสัมผัสระหว่าง TiO_2 และ TCO, R_s คือ ค่าความต้านทานในแนวนุกรม (series resistance) และ L คือ ค่าความหนาของชั้นฟิล์ม TiO_2 [59] อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวัดภายใต้เงื่อนไขการฉายแสงรูปแบบของวงจรถูกปรับให้อยู่ในรูปอย่างง่ายดังรูปที่ 2.21 (b) โดยพบว่าค่า R_{ct} ถูกกำหนดแทนค่าความต้านทานการขนส่งอิเล็กตรอนในฟิล์ม TiO_2 ทั้งหมด สามารถบ่งบอกได้ถึง การถ่ายเทประจุของกระบวนการรีคอมบิเนชันระหว่าง TiO_2 กับ I_3^- ในสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ทางกายภาพต่างๆ จะถูกประมาณค่าโดยการพล็อตกราฟ Nyquist plots โดยใช้โปรแกรม Echem analyst เพื่อจำลองหาค่าพารามิเตอร์เหล่านี้ได้





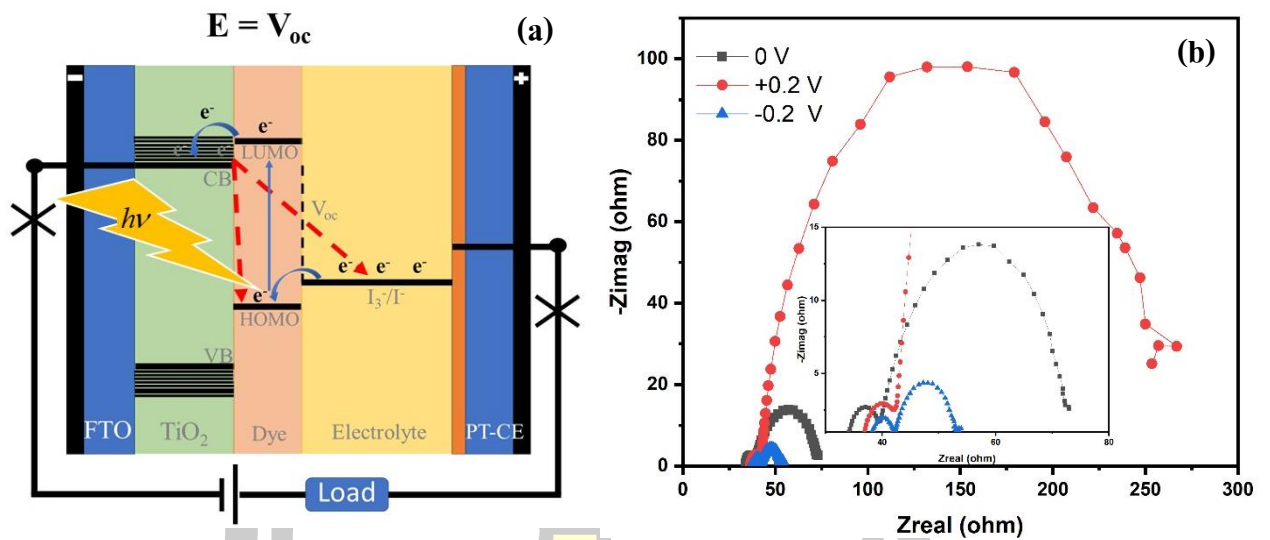
รูปที่ 2.22 (a) กลไกการถ่ายเทประจุภายใน DSSC (b) Nyquist plots ของ DSSC ที่ถูกวัดภายใต้แรงดันวงจรมืด และ (c) Bode plots และความต้านทานที่สอดคล้องกับ Nyquist plots [61], [62]

สำหรับกลไกการเกิดของการถ่ายเทประจุของ DSSC ถูกแสดงได้ดังรูปที่ 2.22(a) โดยในลำดับที่ (1) แสดงการฉีดของอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของสีย้อมไปยังชั้นการนำไฟฟ้าของ TiO_2 ซึ่งเกิดในช่วงความถี่ประมาณ $10^{10} \sim 10^{12} \text{ Hz}$ ลำดับถัดมาที่ (2) แสดงให้เห็นถึงการแพร่ของอิเล็กตรอนจากชั้นการนำไฟฟ้าของ TiO_2 ไปยังชั้นของกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง ซึ่งเกิดในช่วงความถี่ประมาณ $10^0 \sim 10^2 \text{ Hz}$ ต่อมาลำดับที่ (3) คือการกลับเข้าสู่สถานะพื้นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลสีย้อมจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ I^- ซึ่งเกิดในช่วงความถี่ประมาณ 10^8 Hz ในลำดับที่ (4) (5) และ (6) แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของคู่ I_3^-/I^- การแพร่ของไอออน I_3^- และการแพร่ของไอออน I^- ซึ่งเกิดในช่วงความถี่ประมาณ 10^3 และ 10^{-2} Hz ตามลำดับ ถัดมาคือการเกิดกระบวนการรีคอมบิเนชันของ

อิเล็กตรอนอิสระระหว่างชั้นการนำไฟฟ้าของ TiO_2 กับไอออน I_3^- และโมเลกุลสี่ย้อม ในลำดับที่ (7) และ (8) ซึ่งสอดคล้องกับช่วงความถี่ประมาณ 10^0 - 10^1 และ 10^6 Hz ตามลำดับ และในลำดับที่ (9) แสดงการไหลย้อนกลับของอิเล็กตรอนอิสระที่ขึ้นของกระแสจลน์นำไฟฟ้ากับไอออนของ I_3^- ที่เกิดในช่วงความถี่ประมาณ 10^3 Hz

สำหรับ Nyquist plots โดยทั่วไปของ DSSC ภายใต้การวัดด้วยเงื่อนไขวงจรเปิดถูกแสดงดังรูปที่ 2.22(b) และลักษณะของ Bode plots ถูกแสดงดังรูปที่ 2.22(c) โดยจากรูปที่ 2.22(b) สามารถแสดงให้เห็นถึงลักษณะของครึ่งวงกลมทั้งหมดสามวงโดยวงแรกเกิดขึ้นในช่วงความถี่สูงถูกแทนด้วย Z_1 ซึ่งสอดคล้องกับช่วงโมดูลัสที่ R_1 และพีก Bode plots ที่ความถี่สูง ต่อมาในช่วงความถี่กลางแสดงให้เห็นถึงครึ่งวงกลมขนาดใหญ่เกิดขึ้นถูกแทนด้วย Z_2 ซึ่งสอดคล้องกับช่วงโมดูลัสที่ R_2 และพีก Bode plots ที่ความถี่กลาง และในช่วงความถี่ต่ำถูกแทนด้วย Z_3 ซึ่งสอดคล้องกับช่วงโมดูลัสที่ R_3 และพีก Bode plots ที่ความถี่ต่ำ นอกจากนี้จากรูป Nyquist plots สามารถแสดงให้เห็นถึงความต้านทานในช่วงความถี่ต่ำที่สังเกตได้จากจุดเริ่มต้นในแนวแกน X ถูกแทนด้วย R_0 ซึ่งสอดคล้องกับช่วงโมดูลัสที่ R_0 และพีก Bode plots ที่ความถี่ต่ำดังรูปที่ 2.22(c) โดยจากรูปที่ 2.22 สามารถสรุปพฤติกรรมของการถ่ายเทประจุภายในเซลล์ DSSC ได้ดังนี้ 1. การถ่ายเทพาหะประจุที่ขั้วแคโทดเกิดขึ้นในช่วงความถี่มากกว่า 1 kHz 2. การถ่ายเทประจุที่แสดงถึงการเกิดรีคอมบิเนชันระหว่าง TiO_2 กับสารอิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้นในช่วงความถี่ประมาณ 1 Hz ถึง 1 kHz และ 3. การแพร่ภายในสารอิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้นในช่วงความถี่ที่ต่ำกว่า 1 Hz [62]

ลักษณะของกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสงถูกแสดงดังรูปที่ 2.23(a) โดยถูกวัดด้วยเงื่อนไข $E=V_{oc}$ ซึ่งจะไม่มีการไหลผ่านวงจรภายนอกดังนั้นจึงสามารถแสดงพฤติกรรมที่เกิดขึ้นภายในรอยต่อของ DSSC จากการศึกษาค้นคว้าการกำหนดแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ DSSC ในการวัด EIS สามารถแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมของการถ่ายเทอิเล็กตรอนภายในเซลล์ได้ โดยลักษณะของ Nyquist plots ที่เป็นผลจากการให้แรงดันไฟฟ้าแก่เซลล์ DSSC ที่แตกต่างกันถูกแสดงดังรูปที่ 2.23(b) จากรูปพบว่าขนาดของ Nyquist plots มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อให้แรงดันเท่ากับ +0.2 V เป็นผลมาจากการที่อิเล็กตรอนอิสระที่ชั้นการนำของ TiO_2 เกิดการแพร่ออกมายังชั้นโลหะออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสงได้มากกว่าการเกิดกระบวนการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนลงไปยังชั้นของสารอิเล็กโทรไลต์และสถานะพื้นของโมเลกุลสี่ย้อม จึงส่งผลให้ครึ่งวงที่ความถี่กลางซึ่งอ้างถึงความต้านทานการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนระหว่าง TiO_2 กับสารอิเล็กโทรไลต์ หรือ R_{ct} มีขนาดที่กว้างขึ้น ในทางตรงกันข้ามเมื่อทำการให้แรงดันเท่ากับ -0.2 V พบว่าลักษณะของ Nyquist plots มีขนาดเล็กลง เป็นผลมาจากการที่แรงดันตกคร่อมเซลล์มีค่าน้อยกว่าค่า V_{oc} จึงทำให้อิเล็กตรอนเกิดการไหลย้อนกลับหรือเกิดกระบวนการรีคอมบิเนชันได้มากขึ้น ผลนี้ชี้ให้เห็นถึงการลดลงของค่า R_{ct}

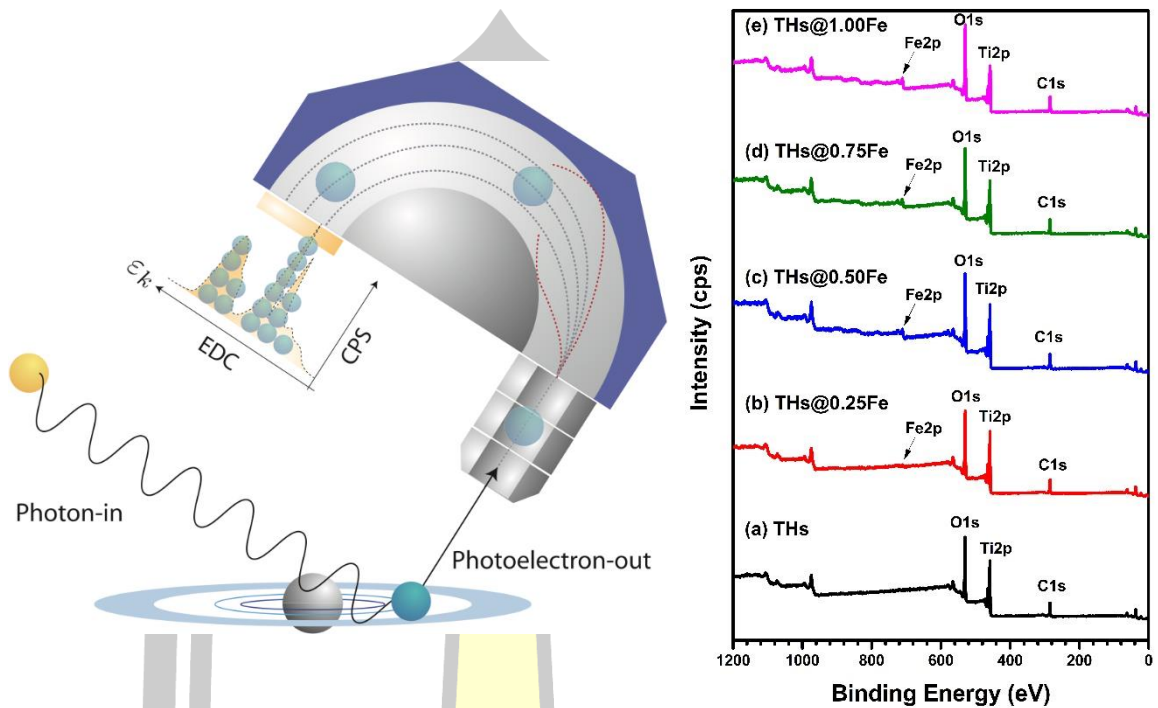


รูปที่ 2.23 (a) ไดอะแกรมกลไกการทำงานของ DSSC ภายใต้การฉายแสงและที่เงื่อนไขวงจรเปิด (b) Nyquist plots ของ DSSC ภายใต้การฉายแสงที่ความเข้มแสง 100 mW/cm^2 ที่เงื่อนไขแรงดันต่างกัน

2.6.9 เทคนิคการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบเคมีทางพื้นผิวและสถานะออกซิเดชัน X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

เทคนิค XPS เป็นเทคนิคการทดลองที่นำมาใช้ศึกษาคุณสมบัติบริเวณพื้นผิวของวัสดุ โดยอาศัยหลักการจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric effect) นั่นคือ เมื่อฉายรังสีเอกซ์เฉพาะค่าบนพื้นผิวของวัสดุ ถ้าแสงที่ฉายมีค่าพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากอะตอม และพื้นผิวของวัสดุดังรูปที่ 2.24 ค่าพลังงานจลน์ (KE) ของอิเล็กตรอนที่วัดได้โดยเครื่องวัดพลังงาน มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (BE) ของอิเล็กตรอนในอะตอม พลังงานแสง ($h\nu$) และฟังก์ชันงาน ($e\phi$) ดังสมการที่ 2.30

$$KE = h\nu - BE - e\phi \quad (2.30)$$



รูปที่ 2.24 ปราบการณโพโตอิเล็กทริกและลักษณะสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเหล็กจากการวัดด้วยเทคนิค XPS [63]

เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าพลังงานเฉพาะของอะตอมแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุได้ สามารถประยุกต์ใช้กับพื้นผิววัสดุได้หลากหลายชนิด เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำและเซรามิก เป็นต้น จากลักษณะเฉพาะของ XPS จากสเปกตรัมสามารถระบุบ่งชี้ข้อมูลต่างๆ ดังนี้

1. สามารถระบุชนิดของธาตุ (ตั้งแต่ Li ถึง U) ที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของวัสดุ
2. สามารถระบุสถานะทางเคมี (chemical state) เช่น สถานะทางออกซิเดชัน (oxidation state) หรือ พันธะทางเคมีระหว่างอะตอม ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้
3. สามารถระบุร้อยละที่มีอยู่ของธาตุที่สนใจเทียบกับธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบ
4. สามารถศึกษาคุณสมบัติของสารในระดับพื้นผิว (surface sensitive) ที่ระดับความลึกตั้งแต่ 5-1000 nm
5. สามารถตรวจสอบวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อยๆ หรือความเข้มข้นต่ำในระดับร้อยละ 0.1

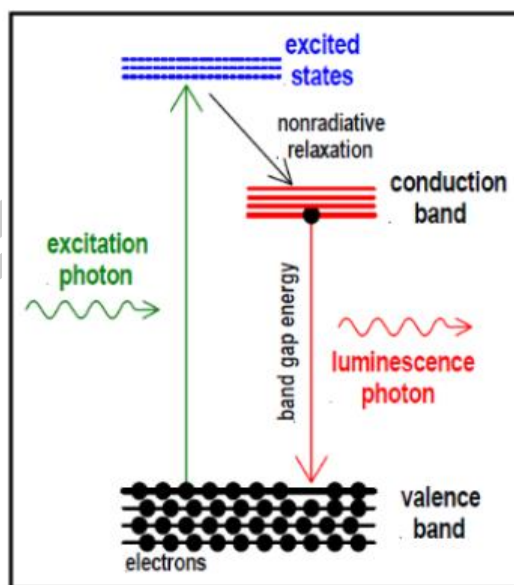
6. สามารถระบุการกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิว การกระจายตัวของธาตุ ด้านข้างจากการปรับตำแหน่งของการวัดและการกระจายตัวของธาตุในแนวลึกจากการใช้เทคนิค depth profile

2.6.10 เทคนิค photoluminescence spectroscopy (PL)

เทคนิค PL เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์การเปล่งแสงของสารตัวอย่างที่เกิดจาก อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและกลับลงสู่สถานะพื้น (excitation-deexcitation process) โดยโฟตอน (photon) หรือพลังงานแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างในการ กระตุ้นอิเล็กตรอนในสถานะพื้นให้ขึ้นไปยังสถานะกระตุ้น ซึ่งอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานและถูก กระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในชั้นการนำไฟฟ้าที่มีระดับพลังงานสูง แต่ในสภาวะที่ถูกกระตุ้นนี้เป็นสภาวะที่ไม่ เสถียร อิเล็กตรอนจึงคายพลังงานเพื่อกลับลงไปยังชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าเพื่อความเสถียร ซึ่งในการย้าย กลับลงมาของอิเล็กตรอนสามารถกลับลงมาแบบตรง หรือเป็นขั้นๆ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุ นั้น ซึ่งพลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมานั้นจะออกมาในรูปของโฟตอน ซึ่งเป็นอนุภาคของแสง โดยความ เข้มแสงที่เปล่งออกมานั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการวัด และพลังงานของแสงที่เข้าไปกระตุ้น หรือ สเปกตรัมการกระตุ้นการเปล่งแสง (photoluminescence excitation หรือ PLE spectrum) ซึ่ง โดยทั่วไปแล้วสเปกตรัมการกระตุ้นการเปล่งแสงจะมีพลังงานมากกว่าพลังงานของสเปกตรัมการ เปล่งแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.25 อย่างไรก็ตามโฟโตลูมิเนสเซนซ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทได้แก่

1. ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) การเรืองแสงชนิดที่การปลดปล่อยแสงออกมาเกิดขึ้นทันทีทันใดภายในเวลา 10^{-8} วินาที และหยุดทันทีเมื่อเลิกการกระตุ้น
2. ปรากฏการณ์ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) คือกระบวนการเรืองแสงชนิดที่การปลดปล่อยแสงออกมาเกิดขึ้นหลังจากได้รับการกระตุ้นแล้วนานกว่า 10^{-8} วินาที และการเรืองแสงดำเนินต่อไปอีกนานกว่าสัดส่วนของวินาทีเมื่อหยุดการกระตุ้นแล้ว

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 2.25 แสดงปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของวัสดุ [64]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในหัวข้อนี้ทางผู้วิจัยได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับผลของการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัญญาณ และการเจือไอออนโลหะ ใน THs ที่มีต่อการพัฒนาสมบัติของวัสดุให้เหมาะสมในการประยุกต์เป็นโฟโต-แอโนดใน DSSC เนื่องจากปัจจัยดังกล่าวส่งผลโดยตรงต่อลักษณะพื้นที่ผิวจำเพาะสำหรับการดูดซับ โมเลกุลสีย้อม และสมบัติในด้านการดูดกลืนหรือเก็บเกี่ยวแสง LHE ภายในเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งจะนำไปสู่ค่าประสิทธิภาพ DSSC ที่เพิ่มขึ้นต่อไป

2.7.1 ผลของลักษณะสัญญาณที่มีต่อประสิทธิภาพ DSSC

ในปี ค.ศ. 2012 Lin และคณะ [65] ได้เตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง (HSs) โดยใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบ เพื่อใช้เป็นชั้นกระเจิงแสงในโฟโตแอโนดผลการประดิษฐ์ชิ้นงาน และผลการทดสอบสมบัติเฉพาะสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.26 (a) เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและลักษณะสัญญาณด้วยเทคนิค XRD และ FESEM ตามลำดับ พบว่า HSs เกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคประมาณ 500–800 nm และเมื่อนำฟิล์มที่ใช้ HSs เป็นชั้นกระเจิงแสงบนชั้นของอนุภาค $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (P25-HSs) ไปทดสอบสมบัติในการกระเจิงแสงด้วยเทคนิค DRS พบว่า P25-HSs มีค่าการสะท้อนในช่วง 400–800 nm ที่สูงกว่าฟิล์ม P25 ดังรูป 2.26 (c) ส่งผลให้ฟิล์มแบบ P25-HSs มีค่า LHE ที่สูงกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.26 (b) เพื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมพบว่า ฟิล์ม P25-HSs สามารถดูดซับโมเลกุลสีย้อมได้

มากกว่า ด้วยสมบัติเหล่านี้นำไปสู่ค่า J_{sc} , V_{oc} , FF และ PCE ที่สูงกว่าฟิล์ม P25 จากการวิเคราะห์กราฟในรูปที่ 2.24 (d) สามารถหาพารามิเตอร์เหล่านี้ได้ซึ่งมีค่าเท่ากับ 14.14 mA/cm², 736 mV 54% และ 5.64% ตามลำดับ ซึ่งให้ค่า PCE สูงกว่าฟิล์ม P25 (3.80%) ถึง 48%

ในปีเดียวกัน Liu และคณะ [66] ได้เตรียมอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวง ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคประมาณ 250 nm และมีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทส ด้วยวิธีแม่แบบเชิงเคมี (Chemical template method) โดยนำมาใช้เป็นโพโตแอโนดเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพ DSSC กับ TiO₂ (P25) ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน พารามิเตอร์ทางโฟโตโวลตาอิกที่ได้จากการทดสอบถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.6 โดยพบว่า ฟิล์มโพโตแอโนดแบบ TiO₂ ทรงกลมกลวงมีค่าประสิทธิภาพที่สูงกว่าฟิล์มแบบ P25 ทั้งนี้เป็นผลมาจากมีความสามารถในการกระเจิงแสงที่ดีกว่าจึงทำให้มีค่า LHE ที่สูงกว่า

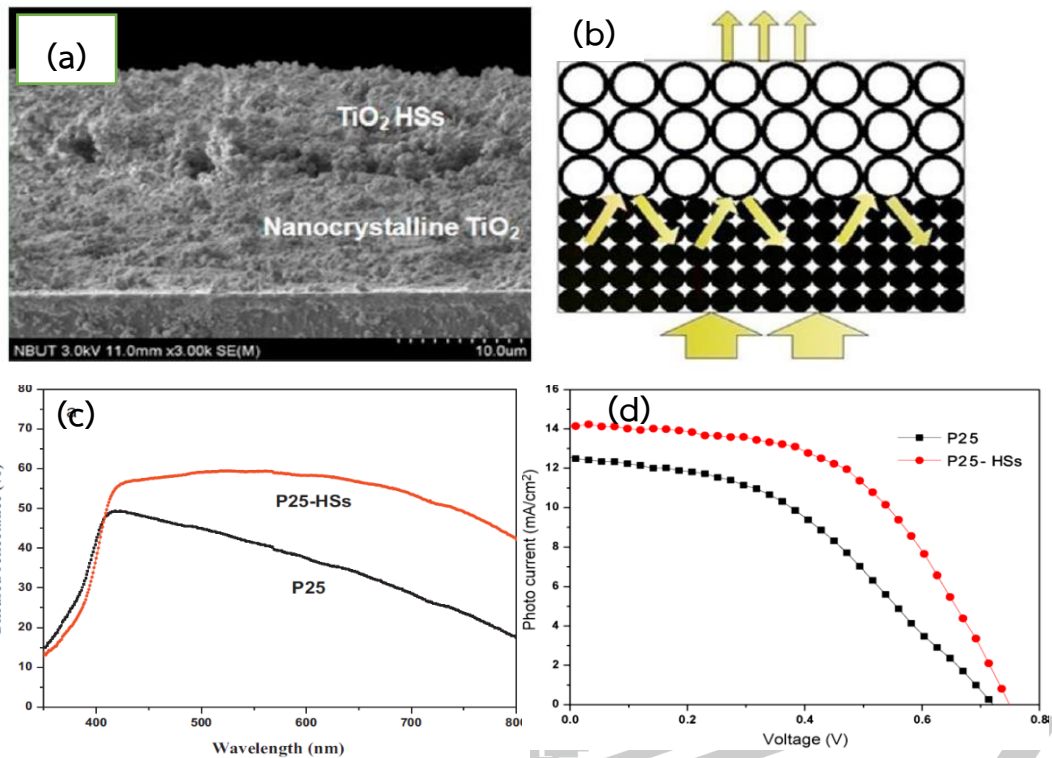
ตารางที่ 2.6 แสดงโฟโตโวลตาอิกพารามิเตอร์ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) [66]

samples	thickness (μm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Hollow	15.0±0.5	8.00	0.732	65	3.79
P25	15.0±0.5	7.25	0.702	59	2.96

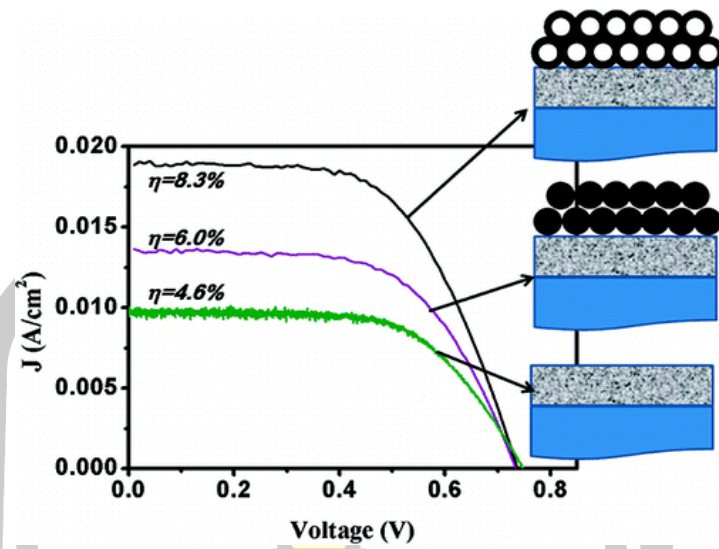
นอกจากนี้ ยังมีผลการรายงานของ Dadgostar และคณะ [67] ที่ได้นำ TiO₂ ทรงกลมกลวง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 300-700 nm ไปใช้เป็นชั้นกระเจิงแสงบนชั้นอนุภาคนาโน TiO₂ เพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงค่า LHE และประสิทธิภาพของ DSSC ที่มีชั้นกระเจิงแสงทำจากอนุภาค TiO₂ ที่มีลักษณะสัณฐานแตกต่างกัน จากกราฟในรูปที่ 2.27 แสดงให้เห็นว่าชั้นการกระเจิงแสงที่เป็นโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC เนื่องจากเป็นโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง และมีความสามารถในการกระเจิงแสงที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างแบบทรงกลมตันหรือโครงสร้างแบบอนุภาคนาโน ซึ่งผลจากการตรวจสอบสมบัติของชิ้นงานมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu [66] และ Lin [65] ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ต่อมาในปี ค.ศ. 2014 Lei และคณะ [68] ได้เตรียมอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวง (THS) โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 1.0–2.5 μm ความหนาของเปลือกประมาณ 200 nm และมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 48 m²g⁻¹ เพื่อใช้สำหรับ

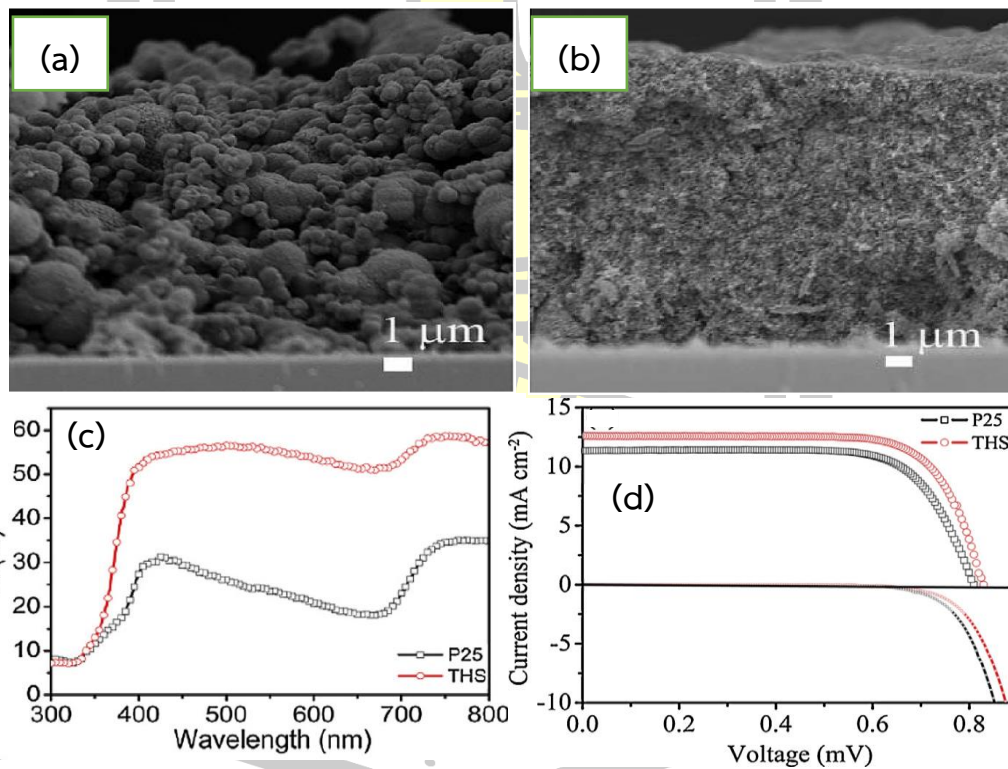
เตรียมเป็นฟิล์มโฟโตแอโนด (THS-film) และเปรียบเทียบผลการทดสอบกับฟิล์มโฟโตแอโนดที่เป็นอนุภาค TiO_2 (P25-film) ภาคตัดขวางของฟิล์มทั้งสองชนิดสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.28 (a) และ 2.28 (b) ตามลำดับ ผลการตรวจสอบสมบัติในการกระเจิงแสงของทั้งสองฟิล์มด้วยเทคนิค DRS แสดงดังรูปที่ 2.28 (c) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์ม THS มีค่าเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงที่สูงกว่าฟิล์ม P25 ในช่วงแสงที่ตามองเห็นไปจนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด จากสมบัติในการกระเจิงแสงที่ตรววมถึงพื้นที่ผิวที่สูงของ THS จึงส่งผลให้มีค่า LHE ที่สูง นอกจากนี้เมื่อวัดค่าความหนาแน่นกระแสกับแรงดัน ผลการทดสอบที่ได้ถูกแสดงในรูปที่ 2.28 (d) เมื่อพิจารณาเส้นโค้ง I-V พบว่าฟิล์ม THS มีค่า J_{sc} , V_{oc} , FF, และ PCE เท่ากับ 12.61 mA/cm^2 , 828 mV , 73.55% และ 7.68% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพ DSSC หรือ PCE สูงกว่า P25-film (6.65%) ที่มีลักษณะทางสัณฐานแบบอนุภาคนาโนถึง 16%



รูปที่ 2.26 (a) ภาคตัดขวางของฟิล์ม P25-HSs จากเทคนิค FE-SEM (b) แบบจำลองการกระเจิงแสงในโครงสร้าง (c) UV-Vis diffused reflection spectra และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G , 100 mW/cm^2) [65]



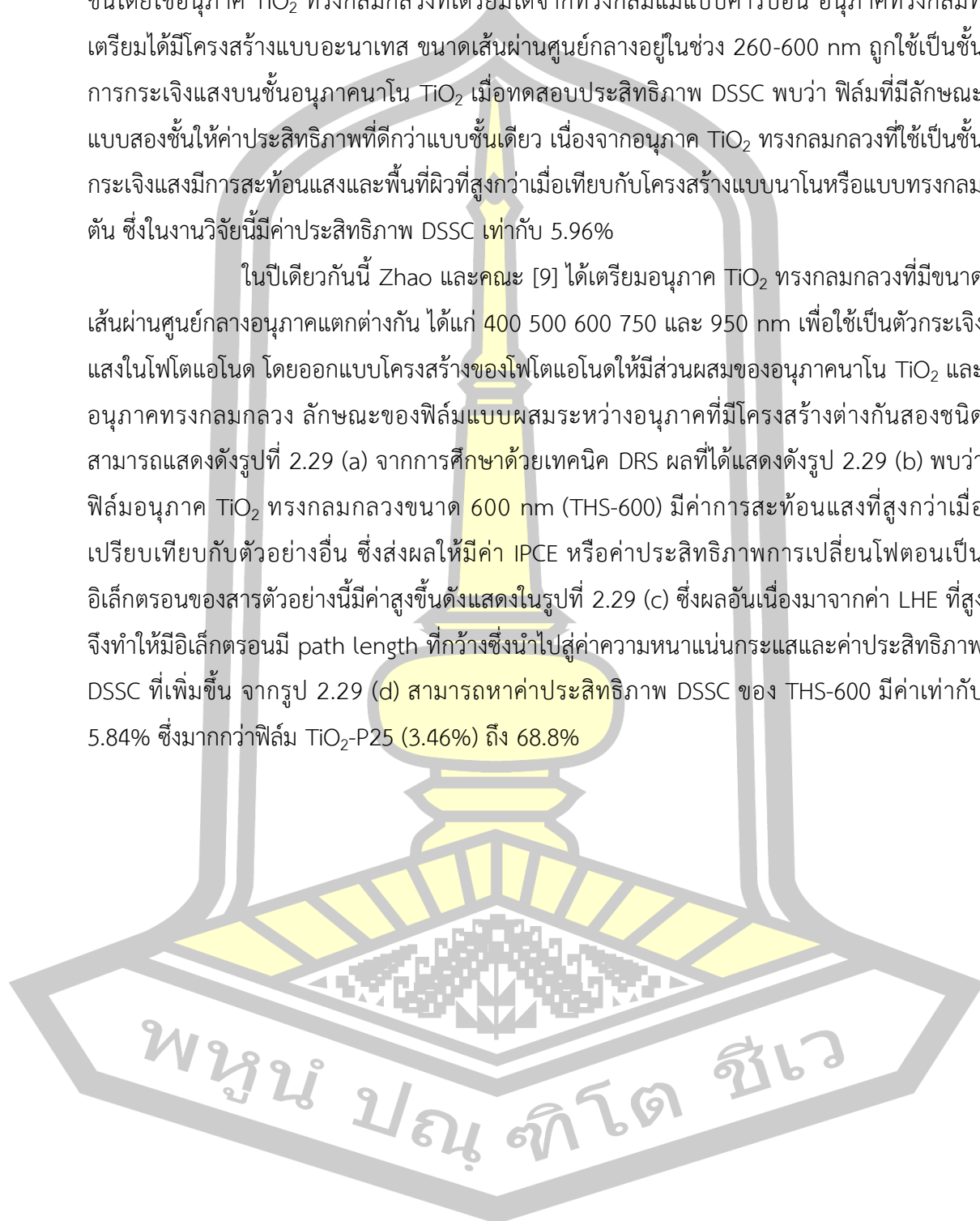
รูปที่ 2.27 เส้นโค้ง J-V ของ DSSC ที่มีลักษณะสัณฐานของชั้นการกระเจิงแสงแตกต่างกัน (1.5G, 100 mW/cm²) [67]

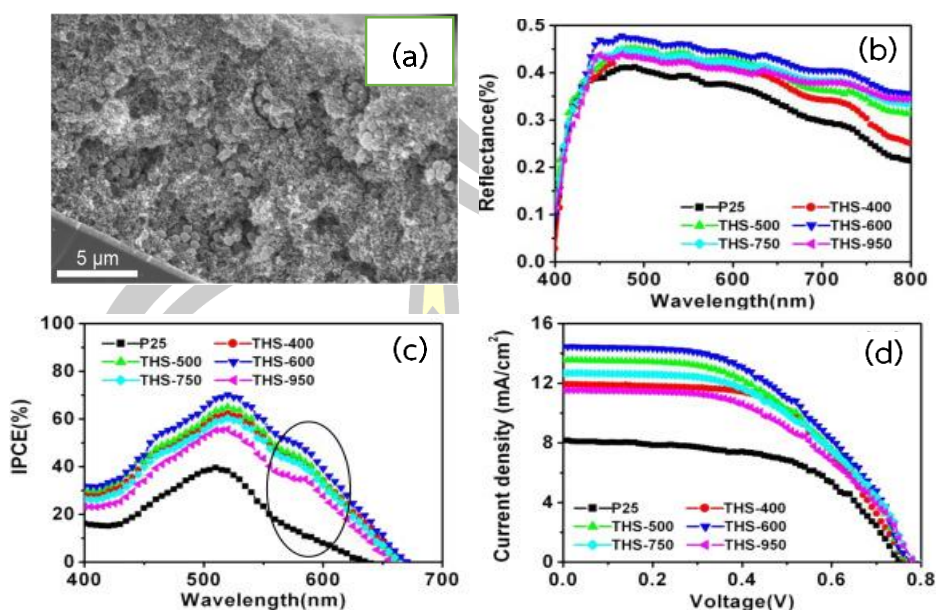


รูปที่ 2.28 ภาพถ่ายภาคตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM ของ (a) फिल्म THS (b) फिल्म P25 (c) UV-Vis diffused reflection spectra และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) [68]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2016 Pirhadi และคณะ [69] ได้เตรียมฟิล์มโฟโตแอโนดแบบสองชั้นโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางที่เตรียมได้จากทรงกลมแม่แบบคาร์บอน อนุภาคทรงกลมที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบอะนาเทส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 260-600 nm ถูกใช้เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นอนุภาคนาโน TiO_2 เมื่อทดสอบประสิทธิภาพ DSSC พบว่า ฟิล์มที่มีลักษณะแบบสองชั้นให้ค่าประสิทธิภาพที่ดีกว่าแบบชั้นเดียว เนื่องจากอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางที่ใช้เป็นชั้นการกระเจิงแสงมีการสะท้อนแสงและพื้นที่ผิวที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบนาโนหรือแบบทรงกลมตัน ซึ่งในงานวิจัยนี้มีค่าประสิทธิภาพ DSSC เท่ากับ 5.96%

ในปีเดียวกันนี้ Zhao และคณะ [9] ได้เตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคแตกต่างกัน ได้แก่ 400 500 600 750 และ 950 nm เพื่อใช้เป็นตัวกระเจิงแสงในโฟโตแอโนด โดยออกแบบโครงสร้างของโฟโตแอโนดให้มีส่วนผสมของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาคทรงกลมกลาง ลักษณะของฟิล์มแบบผสมระหว่างอนุภาคที่มีโครงสร้างต่างกันสองชนิดสามารถแสดงดังรูปที่ 2.29 (a) จากการศึกษาด้วยเทคนิค DRS ผลที่ได้แสดงดังรูป 2.29 (b) พบว่าฟิล์มอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางขนาด 600 nm (THS-600) มีค่าการสะท้อนแสงที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น ซึ่งส่งผลให้มีค่า IPCE หรือค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนโฟตอนเป็นอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างนี้มีค่าสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.29 (c) ซึ่งผลอันเนื่องมาจากค่า LHE ที่สูงจึงทำให้มีอิเล็กตรอนมี path length ที่กว้างซึ่งนำไปสู่ค่าความหนาแน่นกระแสและค่าประสิทธิภาพ DSSC ที่เพิ่มขึ้น จากรูป 2.29 (d) สามารถหาค่าประสิทธิภาพ DSSC ของ THS-600 มีค่าเท่ากับ 5.84% ซึ่งมากกว่าฟิล์ม TiO_2 -P25 (3.46%) ถึง 68.8%



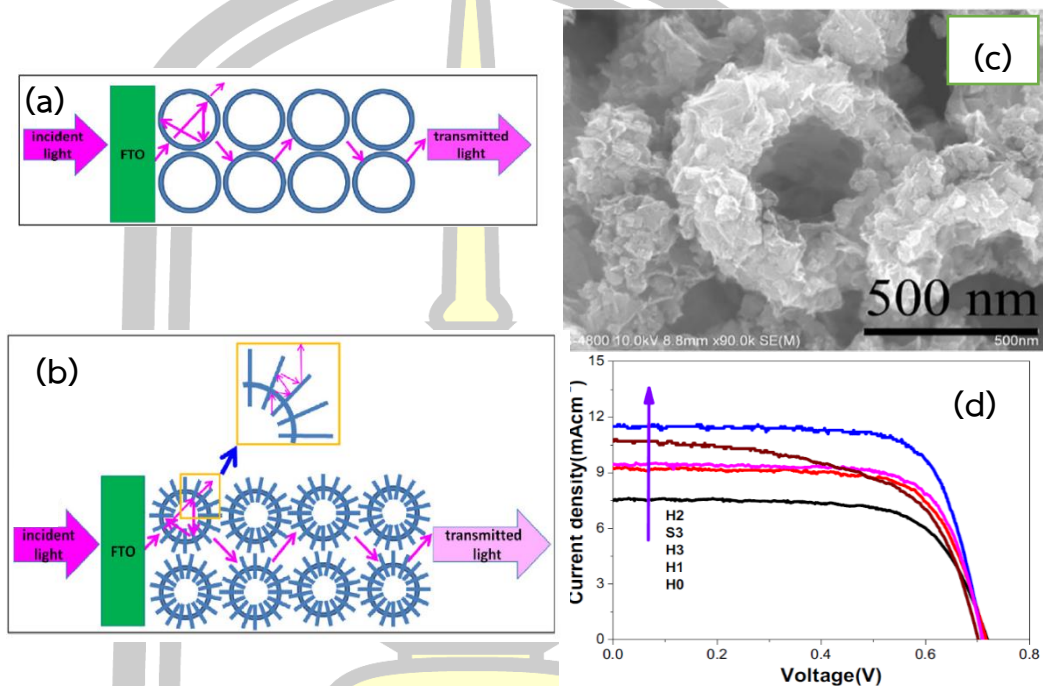


รูปที่ 2.29 (a) ภาพถ่ายภาคตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM ของ THS-400 (b) UV-Vis diffused reflection spectra (c) เส้นโค้ง IPCE ของ DSSC และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) [9]

นอกเหนือจากงานวิจัยของ Pirhadi [69] และ Zhao [9] แล้วในปีเดียวกัน Zhao และคณะ [70] ได้เตรียมอนุภาค TiO₂ แบบอะนาเทส ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงขนาดรูพรุนระดับเมโซซึ่งมีการกระจายอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ (monodisperse mesoporous TiO₂) ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 145 m²g⁻¹ และมีปริมาตรรูพรุน 0.26 cm³/g เพื่อใช้เป็นโฟโตแอโนด ซึ่งพบว่าเซลล์ที่เตรียมได้ให้ค่าประสิทธิภาพที่สูงถึง 8.5%

ในปีถัดมา ค.ศ. 2017 Yang และคณะ [71] ได้เสนอแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพ DSSC โดยได้ปรับปรุงพื้นผิวของทรงกลมกลวง TiO₂ ให้ประกอบขึ้นจากแผ่นนาโน (TiO₂-HMSs-NSS) ดังแสดงในรูปที่ 2.30 (c) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ทรงกลมกลวง TiO₂ ขนาดในระดับไมครอน (TiO₂-HMSs) เป็นสารตั้งต้น โดยกระจายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ภายใต้อุณหภูมิ 120 °C โดยใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกันในช่วง 0–3 ชั่วโมง (กำหนดด้วยสัญลักษณ์ H0–H3) และใช้ TiO₂ ทรงกลมตันขนาดในระดับไมครอน (TiO₂-SMS) เป็นสารตั้งต้นโดยใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 3 ชั่วโมง (S3) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ LHE รวมถึงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เมื่อเปรียบเทียบผลการศึกษาลักษณะเฉพาะที่ได้กับอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวง (H0) พบว่า ตัวอย่างผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวแล้วจะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้นจาก 21 ไปเป็น 184 m²/g ในรูปที่ 2.30 (a) และ 2.30 (b) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่มีการปรับปรุงพื้นผิวมีค่า

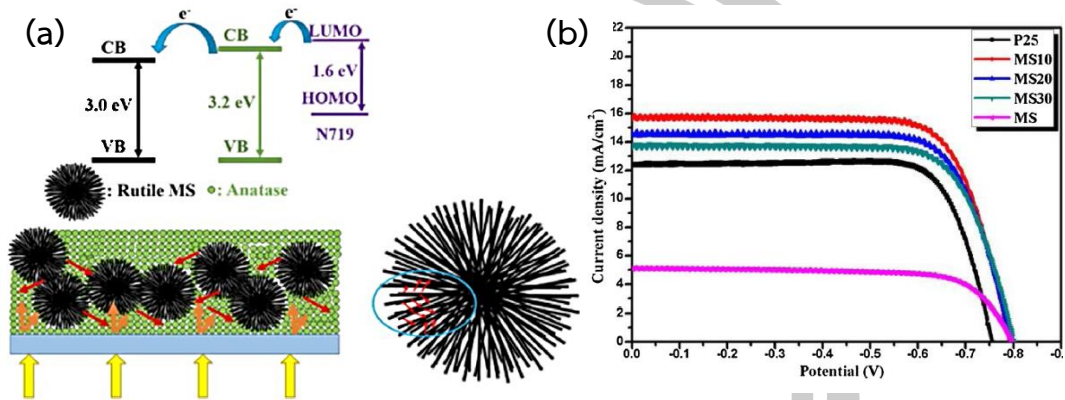
ประสิทธิภาพ LHE ที่สูงขึ้น จากสมบัติที่ได้กล่าวมานี้ส่งผลให้ TiO_2 -HMSs-NSs แสดงค่าประสิทธิภาพที่สูงขึ้น ซึ่งจากรูปที่ 2.30 (d) แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 2 ชั่วโมง มีค่าประสิทธิภาพสูงสุด โดยมีค่าเป็น 5.97% ซึ่งมากกว่า H0 หรือ TiO_2 -HMSs (3.75%) ถึง 37.19%



รูปที่ 2.30 แผนภาพแสดงกลไกที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพ LHE ในโฟโตแอโนดของ (a) ฟิล์ม TiO_2 -HMSs (b) ฟิล์ม TiO_2 -HMSs-NSs (c) ภาพถ่าย SEM ของ TiO_2 -HMSs-NSs และ (d) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G , 100 mW/cm^2) [71]

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ He และคณะ [8] ที่ได้เตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมขนาดระดับไมครอน และมีลักษณะคล้ายดอกแดนดิไล (dandelion-like MS TiO_2) โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ซึ่งก่อโครงสร้างขึ้นจากการรวมกันของแท่งนาโน TiO_2 ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพื่อใช้เป็นตัวกระเจิงแสงในโฟโตแอโนด โดยผสมเข้ากับอนุภาคนาโนอะนาเทส TiO_2 ดังรูปที่ 2.31 (a) ในอัตราส่วนที่ต่างกันคือ 1:9, 2:8, 3:7 และ 1:0 ซึ่งเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ MS10, MS20, MS30 และ MS ตามลำดับ จากการวัดประสิทธิภาพของ DSSC ดังแสดงรูปที่ 2.31 (b) พบว่า MS10 แสดงค่าโฟโตโวลทาจิกพารามิเตอร์ J_{sc} , V_{oc} , FF และ PCE เท่ากับ 15.6 mA/cm^2 , 792 mV , 75.3% และ 9.30% ตามลำดับ ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพที่สูงกว่าฟิล์มที่มีลักษณะสัณฐานแบบอนุภาคนาโน P25 (7.37%) ถึง 20.75% ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวจำเพาะ รวมไปถึงประสิทธิภาพ LHE

และค่า electron lifetime ของอนุภาคแบบ MS ที่มีค่ามากกว่าอนุภาคนาโน ส่งผลให้เกิดการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนที่ TiO_2 กับอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำลง



รูปที่ 2.31 (a) ไดอะแกรมกลไกแสดงประสิทธิภาพ LHE ในโฟโตแอโนดของฟิล์ม TiO_2 -HMSs (b) เส้นโค้ง I-V ของ DSSC (1.5G, 100 mW/cm²) [8]

นอกเหนือจากการศึกษาการปรับปรุงลักษณะทางพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ที่นำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพ DSSC ในงานวิจัยที่ได้กล่าวมานี้ ปัจจุบันพบว่ามีลักษณะสัณฐานของ TiO_2 ที่ได้รับความสนใจเพื่อนำไปประดิษฐ์เป็นโฟโตแอโนดใน DSSC ตัวอย่างเช่น อนุภาคทรงกลม TiO_2 ขนาดไมครอนที่พื้นผิวประกอบด้วยแท่งหมุด (MMS spindles) [72] อนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบมีลำดับชั้น (TNPs) [73] อนุภาคโครงสร้างผสมระหว่าง CeO_2 เคลือบบนพื้นผิวของ TiO_2 ทรงกลมกลวง (D- CeO_2 @ TiO_2) [3] อนุภาค TiO_2 รูปร่างคล้ายหอยเม่นทะเล (sea-urchin-like TiO_2) [74] และ อนุภาค TiO_2 รูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like TiO_2) [74] เป็นต้น ซึ่งค่าพารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาลิกของโฟโตแอโนดที่ประดิษฐ์จากอนุภาค TiO_2 ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 แสดงโฟโตโวลทาลิกพารามิเตอร์ของ DSSC ที่ 100 mW/cm², AM 1.5

morphology	photoanode composition	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	PCE (%)	FF (%)	ref.
MMS spindles	monolayer	16.15	740	8.43	68.10	Ma และคณะ [72]
TNPs	monolayer	7.71	730	4.25	75.67	Wang J และคณะ

morphology	photoanode composition	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	PCE (%)	FF (%)	ref.
						[73]
TiO ₂ spindles	THs/TiO ₂ spindles	19.07	675	8.65	67.00	Wang Gu และคณะ [40]
D-CeO ₂ @TiO ₂	TiO ₂ / D-CeO ₂ @TiO ₂	16.07	713	7.95	70.10	Bai และคณะ [3]
sea-urchin-like TiO ₂	monolayer	20.5	980	8.04	40.00	Zhou และคณะ [74]
flower-like TiO ₂	monolayer	11.4	880	3.61	36.00	Zhou และคณะ [74]

2.7.2 ผลของการเจือโลหะที่มีต่อประสิทธิภาพ DSSC

ในปี ค.ศ. 2012 Lin และคณะ [4] ได้เตรียมอนุภาค THs ที่เจือด้วย Fe ที่ในปริมาณ 0–1 wt% เพื่อศึกษาผลของการเจือโลหะเข้าไปในโครงสร้าง TiO₂ ที่มีต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดพื้นผิวจำเพาะ โดยพบว่าพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Fe ที่เจือเข้าไป โดย Lin ได้อธิบายสาเหตุที่ทำให้สารตัวอย่างที่เจือ Fe มีประสิทธิภาพดีขึ้นว่าเป็นผลเนื่องจากไอออนของสารเจือ Fe³⁺ นั้นเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti⁴⁺ หรือแทรกตัวตรงที่ว่างแลตทิซภายในโครงสร้าง TiO₂ ส่งผลให้สารตัวอย่างมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นและทำให้ THs มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสียอมได้เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่าผลของการเจือส่งผลต่อการเลื่อนระดับพลังงานศักย์ในแถบการนำของ TiO₂ ส่งผลให้อัตราการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนที่แถบการนำกับสารอิเล็กโทรไลต์ลดลง ปริมาณอิเล็กตรอนที่ได้จากโมเลกุลสียอมและค่าแรงดันวงจรเปิด (V_{oc}) มีค่าเพิ่มขึ้น [6] จากแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของปริมาณดังกล่าวจึงนำไปสู่ประสิทธิภาพที่ดีขึ้นของ DSSC

ในปีเดียวกัน Subramanian และ Wang [75] ได้ศึกษาผลของการเจือโบรอน (boron, B) ในอนุภาคท่อนานา TiO₂ (B-TNA) ที่ความเข้มข้น 5 wt.% และประดิษฐ์เป็นโพโตแอโนดใน DSSC เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ DSSC กับอนุภาคท่อนานา TiO₂ ที่ไม่ถูกเจือ (TNA) ผลการศึกษาพบว่าอะตอมของ B³⁺ เข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างผลึกของ TiO₂ ทำให้ขนาดผลึกของอนุภาค B-TNA มีขนาดเล็กกว่า TNA ซึ่งเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดการเลื่อนของแถบการนำซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin [4] ที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ และจากการทดสอบประสิทธิภาพของ DSSC พบว่าอนุภาค B-TNA มีค่าประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นเมื่อ

เทียบกับอนุภาค TNA โดยผู้วิจัยได้รายงานว่าเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของค่า electron lifetime ที่ยาวนานขึ้นและมีอัตราการฉีดอิเล็กตรอนจาก LUMO ของโมเลกุลสีย้อมไปยังแถบการนำของ TiO_2 ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากระดับชั้นพลังงานทั้งสองนี้มีความเหมาะสมกัน

ต่อมาในปี ค.ศ. 2014 Liu [76] ได้เจือ Fe ลงในอนุภาคนาโน TiO_2 ที่ความเข้มข้นของ Fe เป็น 0, 0.5, 1.0 และ 2.0 mol% เพื่อนำมาใช้เป็นโฟโตแอโนดใน DSSC จากการทดสอบประสิทธิภาพของโฟโตแอโนดที่เตรียมได้พบว่า ค่า PCE ของ TiO_2 ที่ถูกเจือด้วย Fe มีค่ามากกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เจือถึง 22.9% ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IMPS (intensity modulated photocurrent spectroscopy) ทำให้สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่า PCE ได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากประสิทธิภาพในการฉีดอิเล็กตรอนจากระดับ LUMO ของโมเลกุลสีย้อมไปยังแถบการนำของ TiO_2 เพิ่มขึ้นและมีอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เร็วขึ้น โดยพารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาทิกของตัวอย่างทั้งหมดถูกแสดงไว้ในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 โฟโตโวลทาทิกพารามิเตอร์ของโฟโตแอโนดที่เตรียมจาก TiO_2 เจือด้วย Fe ใน DSSC (1.5G, 100 mW/cm^2)

dopant concent	dye loading ($\times 10^{-7}$ molcm^{-2})	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
TiO_2	1.29	18.4	615	0.51	6.07
0.5 mol%	1.27	18.8	625	0.53	6.33
1.0 mol%	1.23	18.9	625	0.63	7.46
2.0 mol%	1.28	18.2	645	0.62	7.23

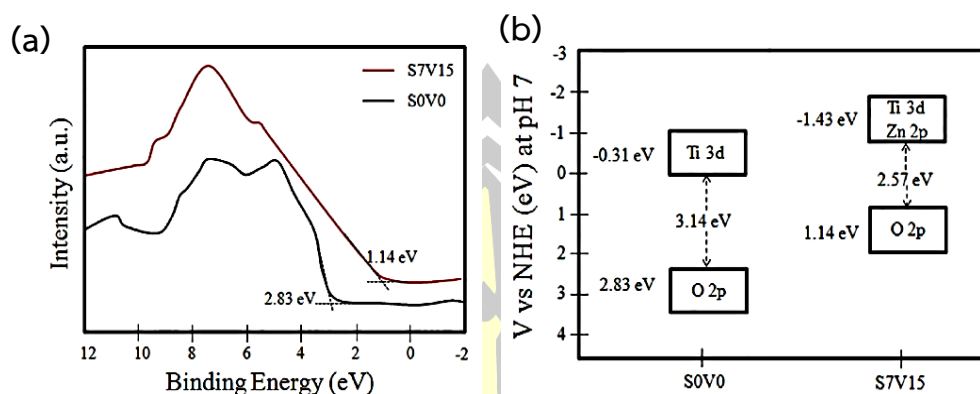
ในปีเดียวกัน Motlak และคณะ [77] ได้ทำการเจือไนโตรเจน (Nitrogen, N) ในเส้นใยนาโน TiO_2 เพื่อใช้เป็นโฟโตแอโนดใน DSSC และเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับเส้นใยนาโน TiO_2 ที่ไม่ได้เจือด้วย N จากการศึกษาพบว่า การเจือ N ในเส้นใยนาโน TiO_2 ส่งผลให้มีอัตราการฉีดอิเล็กตรอนจาก LUMO ของโมเลกุลสีย้อมไปยังแถบการนำของ TiO_2 เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยดังที่กล่าวก่อนหน้านี้ ที่ได้เจือโลหะและโลหะชนิดต่างๆ ลงใน TiO_2 โดย Motlak ได้ให้เหตุผลของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุไว้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากอะตอมของสารเจือเข้าไปแทรกในโครงสร้างผลึกของเส้นใยนาโน TiO_2 ทำให้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นรวมถึงการลดลงของค่าช่องว่างแถบพลังงานของเส้นใยนาโน TiO_2 นอกจากนี้เมื่อศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์ DSSC ด้วยเทคนิค EIS พบว่า ค่าความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่าง $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ ของเส้นใยนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย N มีค่าลดลง ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโฟโตแอโนดดีขึ้น

ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นถึงการลดลงของอัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับ I_3^- และเมื่อพิจารณาหาค่า electron lifetime โดยใช้สมการ $0.5/(\pi \times f_{\max})$ พบว่า เส้นใยนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย N มีค่า electron lifetime เพิ่มขึ้น ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC ที่สูงถึง 4.7% ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าโฟโตแอโนดที่ทำจากเส้นใยนาโน TiO_2 ที่ไม่มีการเจือ (1.56%)

ต่อมาในปี ค.ศ. 2016 Bakhshayesh [78] ได้เจือ Sr กับ V ลงในอนุภาคนาโน TiO_2 ขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 60 nm ที่ประกอบกันเป็นอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย $2.5 \mu\text{m}$ โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนสารเจือ Sr^{2+} และ V^{5+} อยู่ในช่วง 0–0.1 และ 0–2 at.% ตามลำดับ ซึ่งสารเจือทั้งสองชนิดนี้เมื่อเติมเข้าไปในโครงสร้างของ TiO_2 แล้วไม่เพียงแต่จะยับยั้งการก่อเกิดเฟสรูไทล์ แต่ยังทำให้ขนาดเกรนลดลงด้วย ซึ่งส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้รายงานว่าการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือทำให้ค่าช่องว่างพลังงานแคบลงและเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นของฟิล์ม TiO_2 โดยให้เหตุผลว่าเป็นผลเนื่องมาจากการเคลื่อนของขอบเขตของแถบการนำและแถบวาเลนซ์ไปเป็นค่าลบ ดังแผนภาพที่แสดงในรูปที่ 2.32 โดย SOVO คือ ฟิล์มโฟโตแอโนดของ TiO_2 ที่ไม่มีการเจือ และ S7V15 คือฟิล์ม TiO_2 โฟโตแอโนดที่เจือด้วยสัดส่วนของไอออน Sr^{2+} (0.075 at.%) และ V^{5+} (1.5 at.%) จากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนบวกส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสลัดวงจร และประสิทธิภาพ PCE ของ S7V15 ($J_{sc}=18.57 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE}=7.76\%$) มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับ SOVO ($J_{sc}=13.50 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE}=6.14\%$)

ในปีเดียวกัน Jaiswal และคณะ [5] ได้ศึกษาผลของการเจือด้วย Co กับ B ในอนุภาคนาโน TiO_2 ด้วยความเข้มข้นของสารเจือ Co ในช่วง 0.1–0.5 at.% และ B ในช่วง 1–3 at.% จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเจือพบว่า เมื่อการเจือเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานแคบลง รวมถึงมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในย่านที่กว้างขึ้นไปถึงย่านแสงที่ตามองเห็น ซึ่งสอดคล้องกับผลจากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้

พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 2.32 (a) XPS valence band spectra (b) แบบจำลองแสดงขอบเขตของแถบการนำและแถบวาเลนซ์ ของ SOVO และ S7V15 [78]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2017 Dahlan และคณะ [79] ได้ทำการเจือทองแดง Cu ลงในอนุภาคผนังนาโน TiO_2 (Cu-doped TiO_2 nanowall, CuTNW) ที่ความเข้มข้นของสารเจือ Cu แตกต่างกันคือ 6.25 12.5 25.0 50.0 และ 100.0 mM เพื่อนำไปใช้เป็นโฟโตแอโนดของ DSSC ผลจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารเจือ Cu กับประสิทธิภาพของ DSSC พบว่าอนุภาค CuTNW ที่เจือ Cu ที่ความเข้มข้น 6.25 mM มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยผู้วิจัยได้อธิบายไว้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากไอออนของ Cu^{2+} เข้าไปแทนที่หรือแทรกตัวในตำแหน่งไอออน Ti^{4+} ส่งผลให้ค่าความต้านทานที่บริเวณรอยต่อ $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ มีคาลดลง และทำให้มีความหนาแน่นกระแสที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้เจือ ผลการทดสอบพารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาอิกและ EIS ของสารตัวอย่างถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 พารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาอิกและ EIS ของ DSSC ที่เตรียมจากโฟโตแอโนดแบบอนุภาคผนังนาโน TiO_2 เจือด้วยทองแดง (1.5G, 100 mW/cm^2)

dopant concent	energy gap (eV)	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
Pristine	3.42	0.92	0.55	0.39	0.20	15	277
6.25 mM	3.32	1.80	0.64	0.38	0.44	16	51
12.5 mM	3.30	1.79	0.58	0.39	0.40	14	66
25 mM	3.29	0.90	0.67	0.37	0.22	17	75
50 mM	3.26	0.84	0.56	0.44	0.21	17	86
100 mM	3.25	0.90	0.52	0.40	0.19	13	294

จากนั้นในปี ค.ศ. 2018 Burak Soner และ Mahmut [80] ได้ศึกษาผลของการเจือโลหะที่ต่างกัน ได้แก่ Fe Ni Co และ Zn ในอนุภาคนาโน TiO_2 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง TiO_2 ต่อสารเจือ เป็น 100 ต่อ 1 เพื่อใช้เป็นโฟโตแอโนดใน DSSC จากการตรวจสอบประสิทธิภาพของ DSSC พบว่า อนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย Fe มีประสิทธิภาพที่ลดลง เนื่องจากไอออนของ Fe เข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างผลึก TiO_2 ส่งผลให้เกิดการบิดของผลึกเพิ่มขึ้นและทำให้อนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย Fe มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เจือ ซึ่งให้แนวโน้มของผลการวิเคราะห์เช่นเดียวกันกับกรณีที่เจือด้วย Ni แต่มีความแตกต่างกันที่ตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Ni นั้นพบว่า ค่าช่องว่างพลังงานของ TiO_2 มีขนาดลดลงด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้อนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย Ni มีประสิทธิภาพมากกว่าตัวอย่างที่ไม่เจือเล็กน้อย ในขณะที่การเจือด้วยโลหะ Co และ Zn ในสารตัวอย่างทำให้เกิดการลดลงของขนาดผลึกส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะและความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมได้เพิ่มขึ้น เมื่อตรวจสอบความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์พบว่าตัวอย่างที่เจือด้วย Co มีค่าความต้านทานที่บริเวณรอยต่อ $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ หรือ R_{ct} ที่น้อยที่สุด นั่นแสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย Co มีความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ดี ด้วยเหตุนี้ส่งผลให้อนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย Co แสดงประสิทธิภาพ DSSC ที่ดีที่สุด ซึ่งค่าพารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาอิกและ EIS ของสารตัวอย่างถูกรวบรวมไว้ในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 พารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาอิกและ EIS ของโฟโตแอโนด TiO_2 ที่เจือด้วยโลหะชนิดต่างๆ ใน DSSC ($1.5G, 100 \text{ mW/cm}^2$) [80]

dopant	energy gap (eV)	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	f_{max} (Hz)
undoped	3.36	6.31	1.166	0.61	4.46	17.03	45.06	609.49
Fe	3.32	8.37	0.939	0.35	2.74	24.33	96.14	17.67
Ni	3.27	7.75	1.126	0.51	4.47	26.63	52.57	21.85
Co	3.32	6.87	1.201	0.59	4.85	31.51	31.05	626.13
Zn	3.33	7.85	1.097	0.52	4.49	26.37	32.59	481.15

2.7.3 ผลของการเจือโลหะที่มีต่อสมบัติด้านการสะท้อนแสงของสารกึ่งตัวนำโลหะ

ออกไซด์

จากงานวิจัยที่ได้นำเสนอในหัวข้อที่ผ่านมาจะพบว่า การเจือโลหะในอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์สามารถส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ทั้งลักษณะสัญญาณ สมบัติทางพื้นผิว และสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ล้วนแล้วแต่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC นอกจากนี้ยังมีอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ DSSC นั่นคือความสามารถในการสะท้อนแสงของอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ซึ่งการสะท้อนแสงนี้จะเกิดขึ้นเมื่อแสงตกกระทบบยังอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ โดยแสงดังกล่าวจะแทรกซึมผ่านไปในโครงสร้างผลึกแล้วเกิดการสะท้อนจากขอบเกรน (grain boundaries) ของอนุภาค ดังนั้นเมื่ออนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มีขนาดผลึกที่เล็กจะส่งผลให้เกิดการสะท้อนของแสงที่บริเวณขอบเกรนเพิ่มขึ้น โดยสามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นโดยอาศัยสมการของ Kubelka-Munk (KM) ดังสมการที่ (2.31) และ (2.32) ตามลำดับ [81]–[82]

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{s} \quad (2.31)$$

$$s \propto \frac{1}{d} \quad (2.32)$$

เมื่อ	K	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
	R_∞	คือ	ค่าอัตราส่วนของ $R_{(TiO_2)} / R_{(BaSO_4)}$ เมื่อ $R_{(TiO_2)}$ แทนตัวอย่าง TiO_2 ที่สะท้อนแสงและ $R_{(BaSO_4)}$ แทนตัวสะท้อนแสง $BaSO_4$ ที่ใช้เป็นตัวอย่างอ้างอิง
	s	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงแสง
	$F(R)$	คือ	ฟังก์ชัน Kubelka-Munk
	d	คือ	ค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค

จากสมการที่ (2.32) ซึ่ให้เห็นว่า สัมประสิทธิ์การกระเจิงแสงมีค่าแปรผกผันกับค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ดังนั้นแนวทางในการเพิ่มความสามารถในการสะท้อนและกระเจิงแสงของสารตัวอย่างอนุภาคกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ก็คือการลดขนาดผลึกลง ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาอนุภาค TiO_2 ที่ลดขนาดผลึกด้วยการเจือโลหะลงในโครงสร้างผลึกของ TiO_2

ในปี ค.ศ. 2011 Lin และคณะ [4] ได้ทำการเตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ความเข้มข้นของสารเจือ 0–1 wt.% ด้วยวิธีโซลเจล เพื่อศึกษาสมบัติทางผลึกของสาร

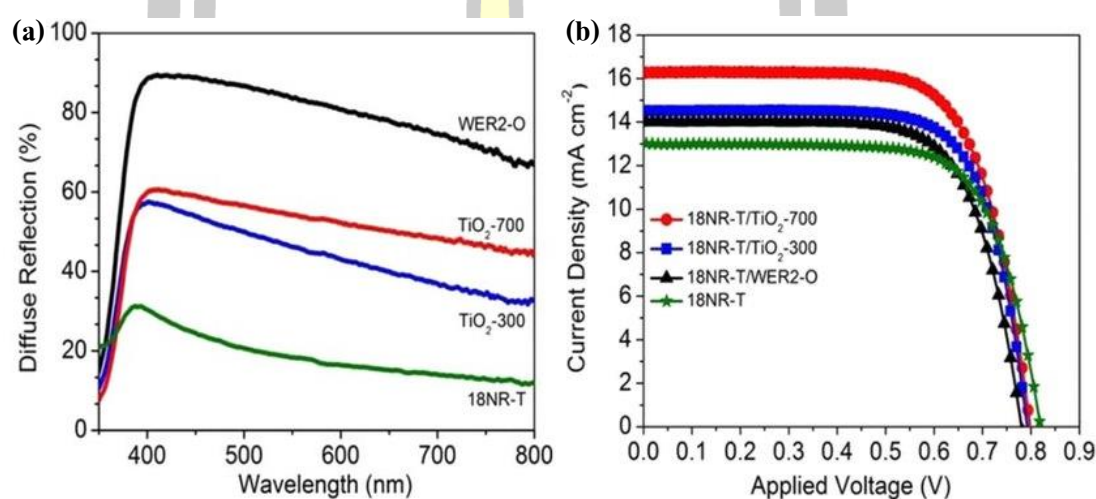
ตัวอย่างโดยพบว่าขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 มีขนาดผลึกที่ลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ Fe ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang ในปี ค.ศ. 2010 [11] ที่ผ่านมา โดย Wang และคณะ ได้ทำการเตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Nd ที่ความเข้มข้นสารเจือ 1–6 at.% พบว่า การเจือด้วย Nd ในปริมาณเพิ่มขึ้นสามารถช่วยลดขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ได้ นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 2013 Lin และคณะ [83] ได้ทำการเตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย C N และ S ความเข้มข้นของสารเจืออยู่ในช่วง 0–2 mol% ซึ่งจากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกพบว่า มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับงานวิจัยที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ โดยขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงมีขนาดเล็กลงเมื่อเจือด้วย C, N และ S ในปริมาณเพิ่มขึ้น โดย Lin ได้ให้เหตุผลไว้ว่า เกิดจากการแทรกตัวของสารเจือลงในตำแหน่งที่ว่างของผลึกอะนาเทส TiO_2 และการแทนที่ในตำแหน่งอะตอม Ti ซึ่งปรากฏการณ์ทั้งสองแบบสามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากสารเจือมีรัศมีไอออนใกล้เคียงกับรัศมีไอออนของ Ti^{4+} ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้เกิดความบกพร่อง (defect) ภายในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 ทำให้การเจือโลหะสามารถยับยั้งการเติบโตของผลึกและสามารถลดขนาดของผลึกให้เล็กลง ผลจากการคำนวณหาขนาดผลึกโดยอาศัยสมการเชอร์เรอร์ (2.19) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค THs ที่เจือด้วย Fe Nd และ C N S ด้วยความเข้มข้นต่างกัน

Fe-doped THs [4]		Nd-doped THs [11]		C,N,S-tridoped THs [83]	
wt%	crystallite size (nm)	at%	crystallite size (nm)	mol%	crystallite size (nm)
0	11.98	1	15.00	0	12.00
0.25	11.25	2	10.00	0.5	11.90
0.50	10.56	4	8.90	1	11.70
1.00	9.92	6	8.40	2	11.20

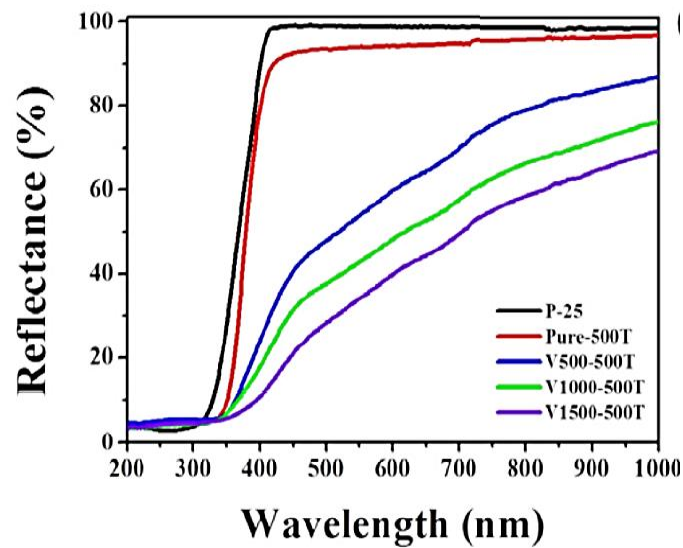
นอกจากนี้ ในปี ค.ศ. 2017 Kadhim และคณะ [84] ได้ศึกษาผลของการเพิ่มชั้นการกระเจิงแสงด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีขนาดอนุภาคและขนาดผลึกต่างกัน ประกอบด้วยอนุภาค TiO_2 ขนาดอนุภาคประมาณ 700 nm ที่มีขนาดผลึกอะนาเทสประมาณ 8.5 nm (TiO_2 -700) และอนุภาคขนาดประมาณ 300 nm ที่มีขนาดผลึกอะนาเทสประมาณ 10.5 nm (TiO_2 -300) เพื่อนำมาใช้เป็นชั้นโฟโตแอโนดใน DSSC ซึ่งผลจากการวิเคราะห์สมบัติการสะท้อนแสงของสารตัวอย่างที่นำมาใช้เป็นชั้นกระเจิงแสงด้วยเทคนิค DRS แสดงดังรูปที่ 2.33 (a) พบว่า ค่าการสะท้อนแสงในช่วง

ความยาวคลื่น 400-800 nm ของฟิล์มโพโตแอโนดที่มีชั้นกระจิงแสงเป็น TiO_2 -700 (18NR-T/ TiO_2 -700) มีค่าสูงกว่าฟิล์มโพโตแอโนดที่มีชั้นกระจิงแสงเป็น TiO_2 -300 (18NR-T/ TiO_2 -300) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากอนุภาค TiO_2 -700 มีขนาดผลึกที่เล็กกว่าอนุภาค TiO_2 -300 ทำให้เกิดการสะท้อนแสงที่บริเวณขอบเกรนได้เยอะกว่า รวมถึงขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่าสูง $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ จึงส่งผลให้ DSSC ที่ประกอบด้วยโพโตแอโนด TiO_2 -700 เป็นชั้นกระจิงแสง มีประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าสูงถึง 9.1% ซึ่งเป็นค่าสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับโพโตแอโนดชนิดอื่น ซึ่งผลสรุปที่ได้มานี้สามารถแสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนจากแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของเส้นโค้ง J-V ดังแสดงรูปที่ 2.33 (b)



รูปที่ 2.33 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็น และ (b) เส้นโค้ง J-V ของฟิล์มโพโตแอโนดที่มีชั้นการกระจิงแสงแตกต่างกัน [84]

แม้ว่าในผลการวิจัยที่ผ่านมาจะมีหลายงานที่แสดงให้เห็นได้ว่า การเพิ่มปริมาณของสารเจือลงใน TiO_2 จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฉพาะที่เอื้อให้เกิดค่าประสิทธิภาพของเซลล์ DSSC ที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณสารเจือที่มีมากจนเกินไปสามารถส่งผลให้ค่าการสะท้อนแสงลดลงได้เช่นกัน โดยในปี ค.ศ. 2016 Yu และคณะ [85] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโน TiO_2 เจือด้วย V โดยใช้ปริมาณการเจือ V แตกต่างกันในช่วง 0–0.45 at.% เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค DRS ดังแสดงในรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการสะท้อนแสงในช่วง 200-1000 nm ของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่เจือด้วย V [85]

จากรูปพบว่า สารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย V ในปริมาณเพิ่มขึ้น ค่าการสะท้อนแสงมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่ง Yu ได้อธิบายถึงสาเหตุของค่าการสะท้อนแสงที่ลดลงไว้ว่า เมื่อปริมาณสารเจือ V เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดการเลื่อนของค่าขอบเขตช่องว่างพลังงานไปยังช่วงแสงสีแดงส่งผลให้สารตัวอย่างมีค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นแต่มีค่าการสะท้อนแสงที่ลดลง ซึ่งจะเกิดจากการถ่ายโอนประจุระหว่างแถบวาเลนซ์ของ TiO_2 ไปยังชั้น t_{2g} ของ V ซึ่งแทรกอยู่ด้านล่างของแถบการนำของ TiO_2 ผลจากการซ้อนทับกันของพลังงานอเล็กตรอนในชั้นวงโคจร 3d ของไอออน V^{4+} กับแถบการนำของ TiO_2 ทำให้ค่าช่องว่างพลังงานแคบลงส่งผลให้เกิดการดูดกลืนแสงที่มากขึ้น

พหุ ประ โท ชี เว

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการดำเนินงานวิจัย ซึ่งประกอบด้วยรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเตรียมอนุภาคนาโน TiO_2 เพื่อใช้เป็นชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอนจากโมเลกุลสีย้อม ไปยังขั้วแอโนด วิธีการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe (THs@Fe) โดยใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบ เพื่อใช้เป็นชั้นกระเจิงแสง และการประกอบ DSSC รวมไปถึงเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะ และการทดสอบประสิทธิภาพของ DSSC โดยรายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมสารตัวอย่างในแต่ละขั้นตอนมีดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	สูตรทางเคมี	สถานะ	ความบริสุทธิ์	บริษัท
titanium(IV)butoxide (TBT)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	liquid	$\geq 97\%$	fluka
dextrose anhydrous AR	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	solid	-	loba chemie
ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	liquid	99.9%	rcl labscan limited
iron(III) nitrate enneahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	solid	99.9%	kanto
sodium hydroxide	NaOH	solid	min. 99%	analar
hydrochloric acid (37 wt%)	HCl	liquid	35.8%	normapur
N719	$\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$	solid	-	sigma-
titanium(IV) chloride	TiCl_4	liquid	99.0%	aldrich
acetonitrile	CH_3CN	liquid	99.8%	sigma-aldrich
tert-butanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	liquid	99.5%	
isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	liquid	-	

สารเคมี	สูตรทางเคมี	สถานะ	ความบริสุทธิ์	บริษัท
ethyl cellulose	$C_{20}H_{38}O_{11}$	solid	-	
tert-butylpyridine (TBP)	$C_9H_{13}N$	liquid	96%	
isopropyl alcohol	C_3H_8O	liquid	>99.70%	
platinum	Pt	solid	99.99%	
ammonium hydrogen carbonate	NH_4HCO_3	solid	-	uni-lab
dionized water (DI water)	H_2O	liquid	-	-
acetic acid	CH_3COOH	liquid	99.7%	rcl-labscan
terpineol	$C_{10}H_{18}O$	liquid	90%	sigma-aldrich
1-methyl-3-popylimidazolium iodide (MPI)	$C_7H_{13}IN_2$	liquid	>98%	sigma-aldrich
lithium iodide anhydrous	LiI	solid	99.99%	alfa aesar
iodide	I_2	solid	>99.80%	Riedel de haen
lithium carbonate	$LiCO_3$	solid	99.99%	sigma-aldrich
lithium perchlorate anhydrous	$LiClO_4$	solid	99.99%	alfa aesar

3.2 การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

3.2.1 การเตรียมอนุภาคทรงกลมคาร์บอน

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมแม่แบบคาร์บอน มีดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมผงสาร dextrose anhydrous AR 24.5 g ละลายในน้ำปราศจาก

ไอออน 245 ml พร้อมคนอย่างต่อเนืองนาน 30 นาที

2) นำสารที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor (parr 5500 series compact reactor with 4848 reactor controller) ให้ ความร้อนที่ 180 °C นาน 4 ชั่วโมง (Heating Rate 5 °C/min ที่อัตราเร็วการคนที 226 rpm)

3) นำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนที่ 2) ไปแยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm นาน 20 นาที) แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน และเอทานอล อย่างละ 4 รอบ แล้วกรองแยกตะกอนด้วยปั๊มสุญญากาศ

4) นำตะกอนไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 3 ชั่วโมง ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคทรงกลมคาร์บอนสรุปดังแผนภาพในรูปที่ 3.1

3.2.2 การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1) นำผงสารทรงกลมคาร์บอน ปริมาณ 0.3 g กระจายตัวในเอทานอล 30 ml ภายใต้การคนอย่างต่อเนืองเป็นเวลา 60 นาที แล้วนำไปสั่นด้วยเครื่อง ultrasonic เป็นเวลา 15 นาที

2) ค่อยๆ หยด TBT ปริมาณ 3.417 ml ภายใต้การคนอย่างต่อเนืองนาน 1 ชั่วโมง

3) ปล่อยให้สารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา นาน 18 ชั่วโมง

4) แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge ที่ความเร็วรอบ 5000 rpm นาน 20 นาที จากนั้นล้างตะกอนด้วยเอทานอล 3 รอบ แล้วทำการแยกตะกอนโดยการกรองด้วยปั๊มสุญญากาศ

5) นำตะกอนไปอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 3 ชั่วโมง

6) นำผง CS@TiO_2 ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C นาน 1 ชั่วโมง (heating rate 16 °C/min) เพื่อกำจัดแม่แบบหรือทรงกลมคาร์บอนให้สลายไปนำผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปศึกษาสมบัติเฉพาะ ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงถูกสรุปดังแผนภาพในรูปที่ 3.2

3.2.3 การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

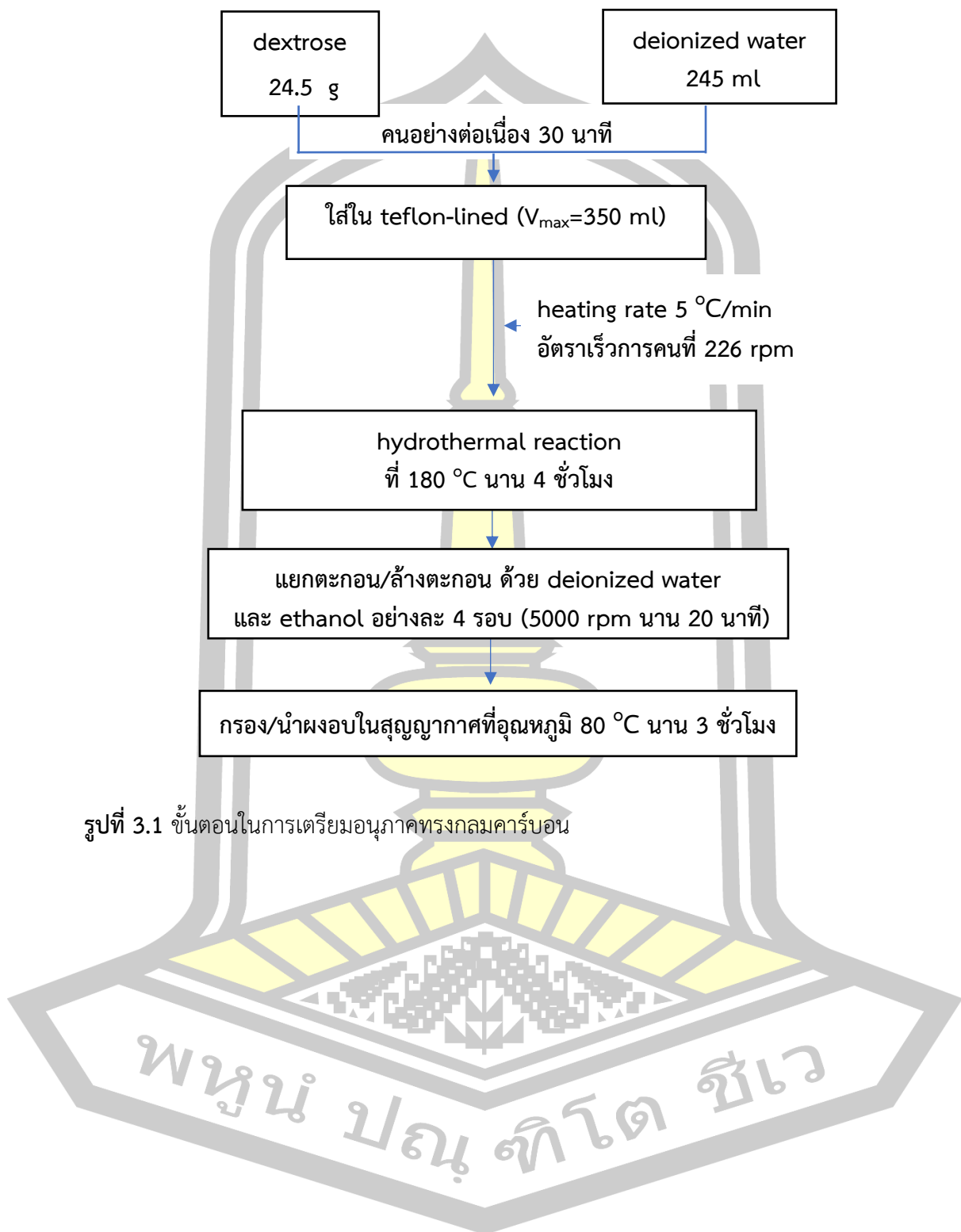
รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

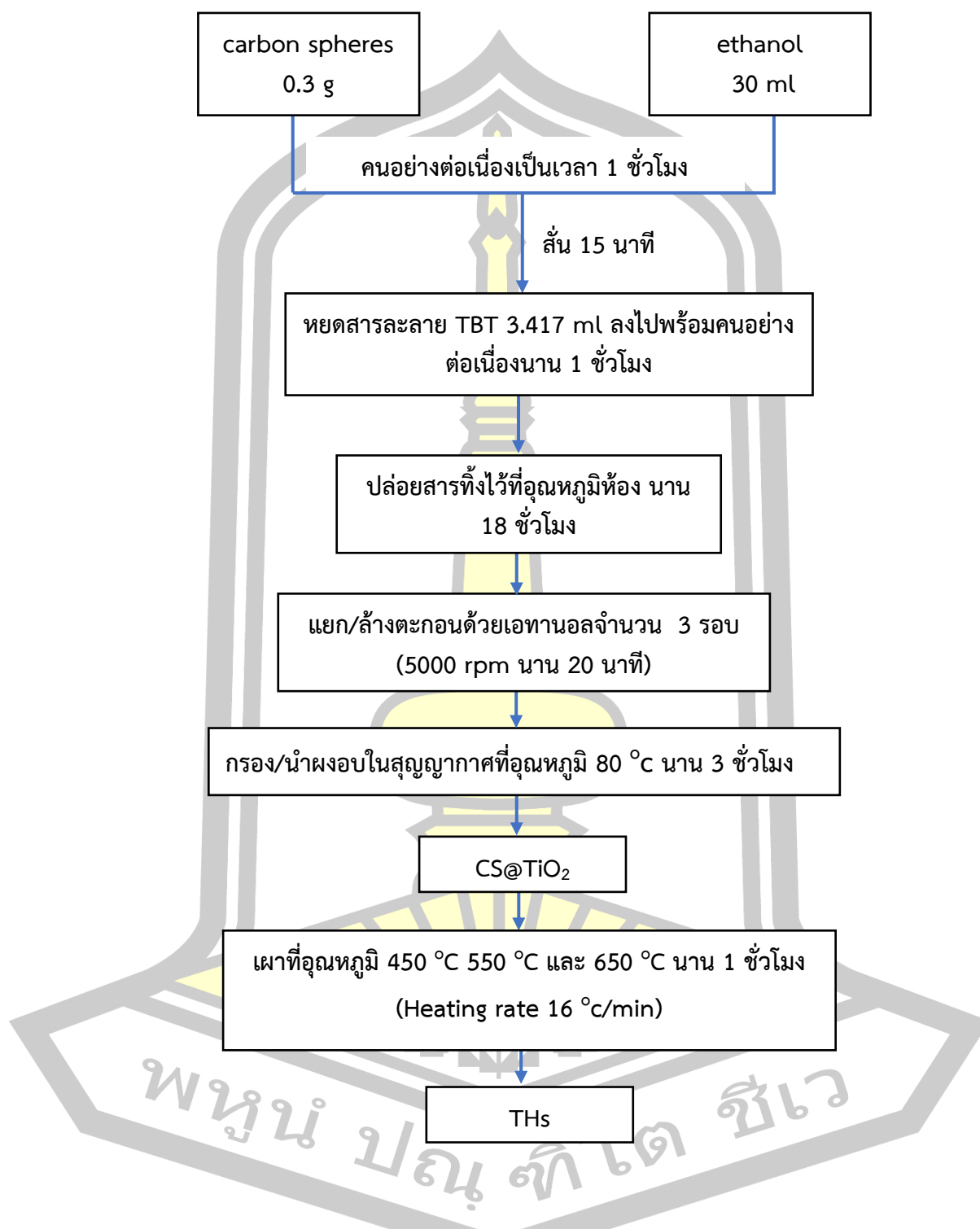
- 1) นำผงสารทรงกลมคาร์บอน ปริมาณ 0.3 g เติมลงในสารผสมระหว่างเอทานอล 48 ml และน้ำ DI 0.5 ml พร้อมกับเติม $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ความเข้มข้นของสารเจือเป็น 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ภายใต้การคนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 60 นาที แล้วนำไปสั่นด้วยเครื่อง ultrasonic เป็นเวลา 10 นาที
- 2) นำ TBT ตามสัดส่วนในตารางที่ 3.2 ละลายในเอทานอล 30 ml ภายใต้การคนเป็นเวลา 30 นาที
- 3) นำสารละลายในขั้นตอนที่ 2) หยดลงในสารละลายที่ 1) พร้อมคนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 °C แล้วนำไปสั่นด้วยเครื่อง ultrasonic เป็นเวลา 10 นาที
- 4) แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge ที่ความเร็วรอบ 5000 rpm นาน 20 นาที จากนั้นล้างตะกอนด้วยเอทานอล 3 รอบ แล้วทำการแยกตะกอนโดยการกรอง
- 5) นำตะกอนไปอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 3 ชั่วโมง
- 6) นำผง $\text{CS@TiO}_2/\text{Fe}$ ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 °C นาน 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 16 °C/min เพื่อกำจัดแม่แบบหรือทรงกลมคาร์บอนให้สลายไปนำผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปศึกษาสมบัติเฉพาะ ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ถูกสรุปดังแผนภาพในรูปที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนโดยโมลและมวลของสารตั้งต้น

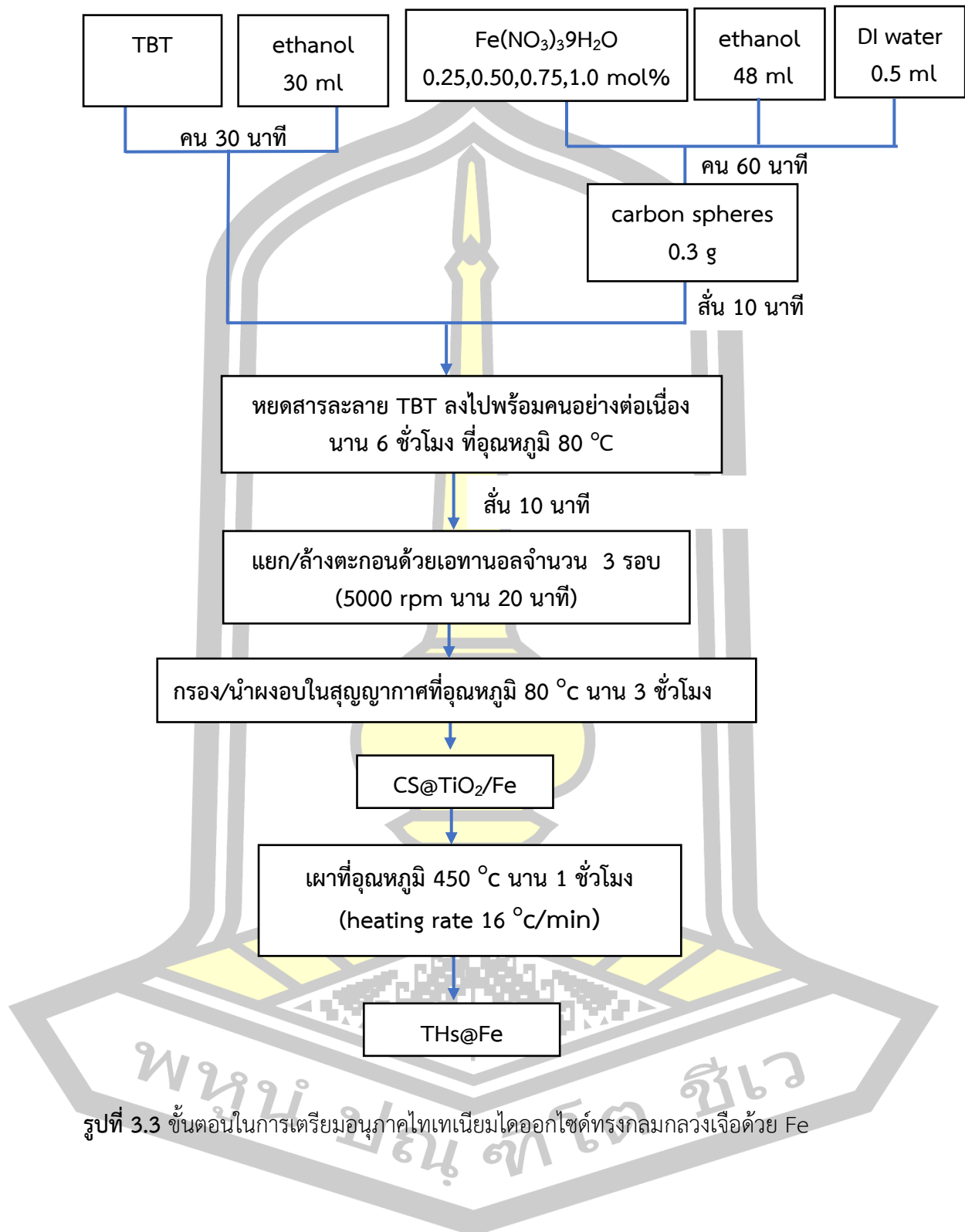
Ti:Fe	TBT (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)
0.1000 : 0.0000	3.4033	0.0000
0.9975 : 0.0025	3.3948	0.0101
0.9950 : 0.0050	3.3863	0.0202
0.9925 : 0.0075	3.3778	0.0303
0.9900 : 0.0100	3.3692	0.0404

หมายเหตุ ความหนาแน่น และ MW ของ TBT มีค่าเท่ากับ 1 g/ml และ 340.328 g/mol ตามลำดับ





รูปที่ 3.2 ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลางเจือด้วย Fe

3.3 การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

ในงานวิจัยนี้ใช้กระจกนำไฟฟ้าชนิดทินออกไซด์เจือด้วยฟลูออรีน (fluorine doped tin oxide หรือ F-SnO₂ coated glass, FTO Glass, 8 Ω/sp, Solaronix SA) เป็นฐานรองรับเพื่อใช้ในการประดิษฐ์ DSSC โดยก่อนการใช้งานกระจกนำไฟฟ้าจะต้องถูกทำความสะอาดเป็นอย่างดีด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและสารละลายกรดไนตริกตามลำดับ

3.3.1 การประดิษฐ์ขั้วเวิร์คกิ้งหรือโฟโตแอโนดบนกระจกนำไฟฟ้า

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1) ขั้นตอนการเคลือบชั้นบล็อกกิ้ง

แช่ FTO ลงในสารละลาย titanium(IV) chloride (TiCl₄) ที่ความเข้มข้น 0.4 M เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 70 °C

2) ขั้นตอนการเคลือบอนุภาคนาโน TiO₂ บน FTO

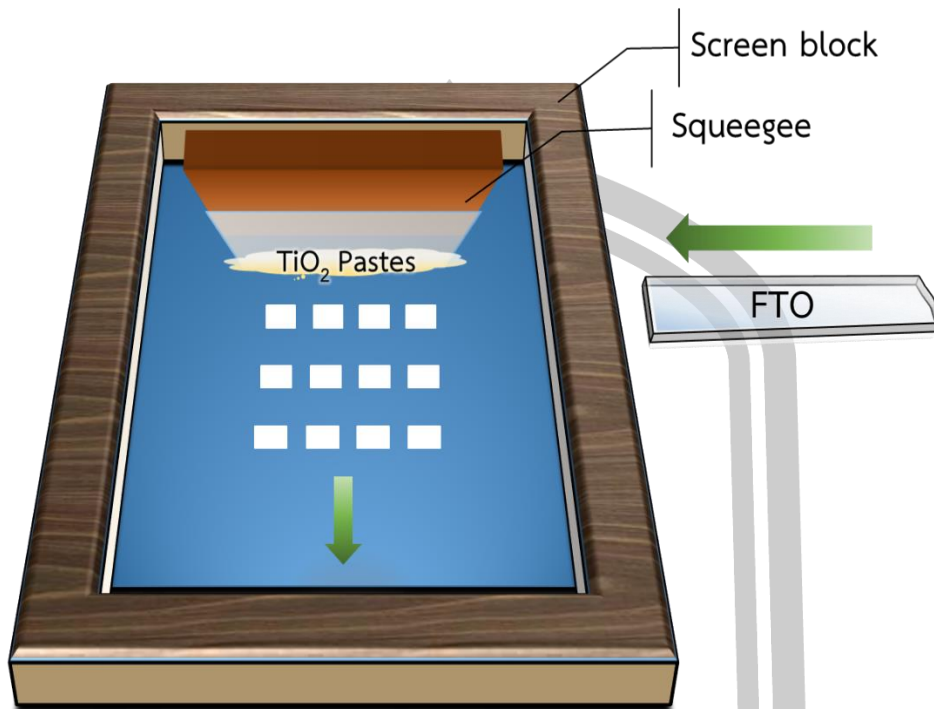
เคลือบสารผสมอนุภาคนาโน TiO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีขนาดอนุภาค ประมาณ 20 nm โดยใช้บล็อกเกอร์บนชั้น Blocking ดังรูปที่ 3.4 จากนั้นทิ้งฟิล์มให้แห้ง 10 นาที นำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 10 นาที โดยทำขั้นตอนนี้ซ้ำอีก 3 ครั้ง

3) ขั้นตอนการเคลือบชั้นกระจังแสง

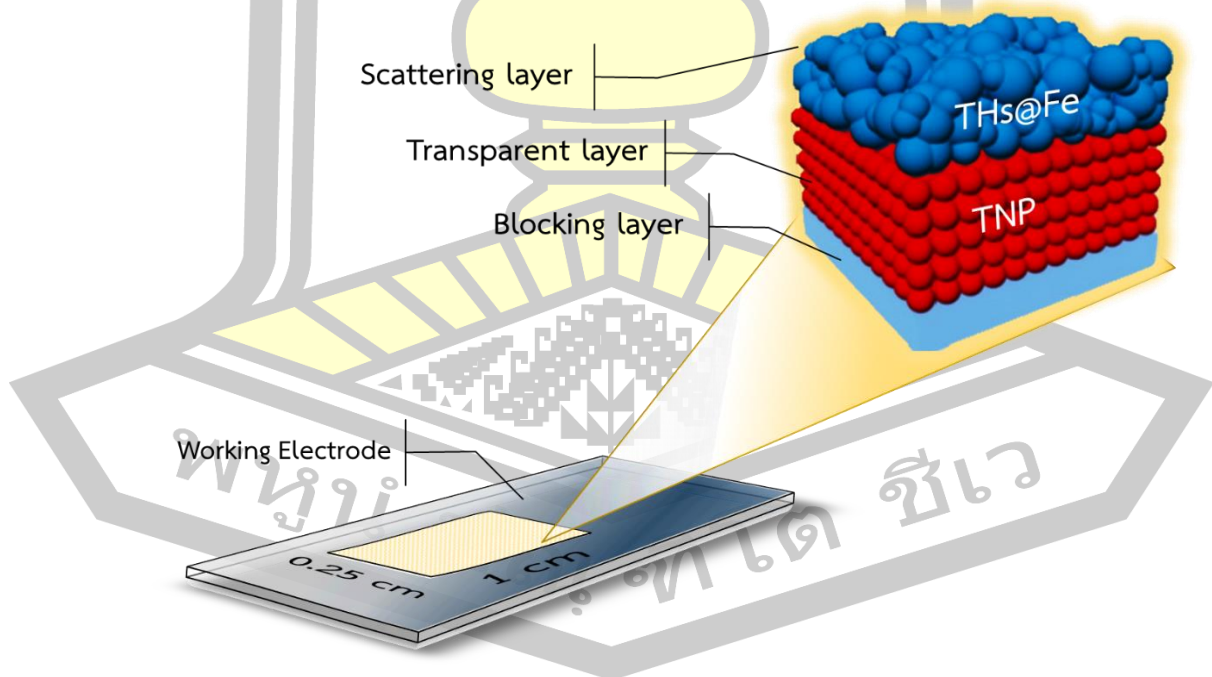
เคลือบสารผสม THs@Fe ที่ความเข้มข้นของ Fe ต่างกัน โดยการสกรีน 1 ครั้งจากนั้นทิ้งฟิล์มให้แห้ง 10 นาที แล้วนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 10 นาที จากนั้นนำฟิล์มที่แห้งแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (heating rate 10 °C/min) จะได้ฟิล์มที่สมบูรณ์ โดยส่วนประกอบของชั้นฟิล์มที่เคลือบลงบนกระจก FTO สามารถแสดงดังรูปที่ 3.5

3.3.2 ขั้นตอนการย้อมสีย้อมไวแสง

นำฟิล์มที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 30 นาที จากนั้นนำไปแช่สีย้อมไวแสงซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) is(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)) โดยใช้ที่ความเข้มข้นที่ 0.5 mM ในตัวทำละลาย acetonitrile ผสม tert-butanol ที่อัตราส่วน 50/50 โดยปริมาตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ข้อดีของการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสกรีนคือสามารถควบคุมพื้นที่ของฟิล์มได้แน่นอน ซึ่งในงานวิจัยนี้มีขนาดพื้นที่ของฟิล์มเท่ากับ 1 × 0.25 cm²



รูปที่ 3.4 แผนภาพประกอบวิธีการเคลือบชั้นฟิล์มบนกระจก FTO ด้วยวิธีการสกรีน



รูปที่ 3.5 แผนภาพชั้นฟิล์มที่ถูกเคลือบลงบนกระจก FTO ด้วยวิธีสกรีน

3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เตรียม MPI (1-methyl-3-popylimidazolium iodide) ความเข้มข้น 0.6 M, Lil (lithium iodide anhydrous) ความเข้มข้น 0.1 M, I₂ (Iodide) ที่ความเข้มข้น 0.05 M, TBP (tert-butylpyridine) ความเข้มข้น 0.5 M และ LiCO₃ (lithium carbonate) ความเข้มข้น 0.0025 M ผสมใน acetonitrile

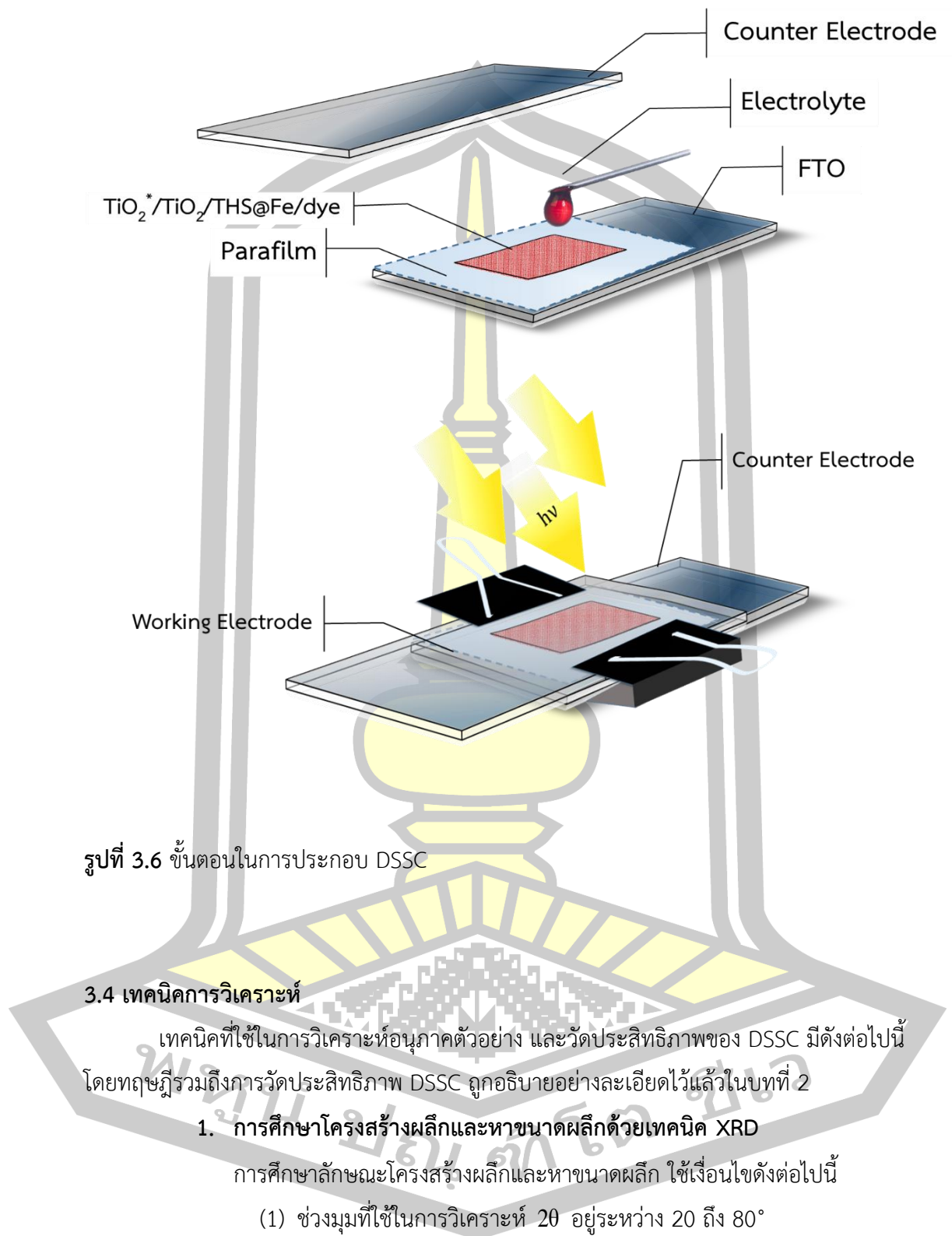
3.3.4 ขั้นตอนการเตรียมขั้วแคโทด

นำสารผสม Pt เคลือบลง FTO ด้วยเครื่อง spin coater โดยใช้ความเร็ว 800 rpm และ 1200 rpm นาน 30 วินาที นำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 10 นาที เคลือบทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นนำฟิล์มไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C นาน 1 ชั่วโมง

3.3.5 ขั้นตอนการประกอบ DSSC

- 1) นำแผ่นกระจกนำไฟฟ้าของขั้วโฟโตแอโนดและขั้วแคโทดไปตัดให้ได้ขนาดประมาณ 2.0 x 1.5 cm²
- 2) ตัดแผ่นพาราฟิล์มให้ได้ขนาดประมาณ 2.5 x 2 cm² โดยบริเวณตรงกลางให้เจาะพาราฟิล์มให้ได้พื้นที่ 1.2 x 0.4 cm² (พื้นที่ TiO₂ ที่สกรีนลงบน FTO เท่ากับ 1.0 x 0.25 cm²)
- 3) วางแผ่นพาราฟิล์มที่เจาะแล้วบนขั้วโฟโตแอโนด จากนั้นหยดสารอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณ 0.003 ml ลงในบริเวณของฟิล์ม TiO₂ แล้วนำขั้วแคโทดมาประกบแล้วใช้คลิปหนีบทั้งสองด้านเพื่อยึดขั้วทั้งสองเข้าด้วยกันดังรูปที่ 3.6 แล้วจึงนำเซลล์ที่เตรียมได้วัดประสิทธิภาพต่อไป

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนในการประกอบ DSSC

3.4 เทคนิคการวิเคราะห์

เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุภาคตัวอย่าง และวัดประสิทธิภาพของ DSSC มีดังต่อไปนี้ โดยทฤษฎีรวมถึงการวัดประสิทธิภาพ DSSC ถูกอธิบายอย่างละเอียดไว้แล้วในบทที่ 2

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกและหาขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD

การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกและหาขนาดผลึก ใช้เงื่อนไขดังต่อไปนี้

- (1) ช่วงมุมที่ใช้ในการวิเคราะห์ 2θ อยู่ระหว่าง 20 ถึง 80°
- (2) scan step $0.02^\circ/\text{step}$
- (3) scan speed 0.5 s/step

- (4) นำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPD หมายเลข 21-1272 และหมายเลข 21-1276 ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอนาเทสและรูไทล์ตามลำดับ
- (5) คำนวณขนาดโครงสร้างผลึกเฉลี่ยโดยใช้สมการเชียร์เรอร์และหาสัดส่วนโดยปริมาตรของเฟสโครงสร้างโดยวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ดังสมการที่ (2.19) และ (2.20) ตามลำดับ

2. การศึกษาของโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TEM HR-TEM SAED FIB-SEM และ EDS

การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TEM HR-TEM และ SAED มีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

- (1) นำสารตัวอย่าง ทำให้เป็นสารแขวนลอย โดยนำไปกระจายตัวในตัวทำละลายที่เหมาะสม คือ เอทานอลบริสุทธิ์
- (2) นำสารละลายที่ได้ไปปั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ประมาณ 15-30 นาที เพื่อให้ตะกอนกระจายตัว
- (3) นำตะกอนที่แขวนลอยในสารละลายดังกล่าว หยดใส่ copper grids แล้วปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- (4) นำไปวิเคราะห์หาลักษณะทางสัณฐานวิทยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยใช้กำลังขยาย 70000-600000 เท่า

3. การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิค FIB-SEM และ SEM

มีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

- (1) นำสารตัวอย่างโรยลงบนเทปกาวคาร์บอนที่ติดบนสตัป (Stub) แล้วนำไปฉาบพื้นผิวด้วยทองคำนาน 120 วินาที
- (2) นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ด้วยเครื่องวัดการแจกแจงพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในเชิงคุณภาพ และปริมาณ
- (3) ใช้กำลังขยาย 12000-200000 เท่า

4. การศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TG-DSC

เทคนิค TG-DSC เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก การเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น เพื่อที่จะใช้หาอุณหภูมิในการแคลไซน์ ใช้เงื่อนไขดังต่อไปนี้

- (1) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 800°C
- (2) อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$
- (3) วิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแบบ dried air

5. การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน ด้วยเทคนิค BET และ BJH

BET และ BJH เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง โดยการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนโดยอาศัยสมการที่ (2.27) และ (2.28) ตามลำดับ

6. การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis

UV-Vis เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อวิเคราะห์หาค่าแถบพลังงาน (E_g) และการวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนและการสะท้อนแสงของตัวอย่าง การวิเคราะห์สมบัติทางแสง โดยเลือกวัดโหมดการดูดกลืน เพื่อตรวจสอบปริมาณสีข้อม และวัดโหมดการสะท้อน เพื่อวิเคราะห์ความสามารถในการกระเจิงแสงของสารตัวอย่าง โดยเทียบกับแบเรียมซัลเฟต (Barium sulfate, BaSO_4) ภายใต้ความยาวคลื่นในการทดสอบอยู่ในช่วง 200-800 nm

7. การศึกษาสมบัติการเรืองแสงของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค PL

เทคนิค PL ถูกนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์สมบัติการเรืองแสงของสารตัวอย่างสามารถทำได้โดยเงื่อนไขการกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 345 nm

8. การศึกษาสถานะทางเคมีและองค์ประกอบทางพื้นผิว ด้วยเทคนิค XPS

เพื่อวิเคราะห์สถานะทางเคมีและองค์ประกอบทางพื้นผิวของผงสารตัวอย่าง โดยวัดในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยวตั้งแต่ 0-1200 eV

9. การศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนของ DSSC ด้วยเทคนิค EIS

เพื่อวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงซ้อนของ DSSC โดยมีเงื่อนไขดังต่อไปนี้

- (1) วัดภายใต้ความเข้มแสง $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$

- (2) วัดโดยใช้ความถี่ในช่วง 0.01-100,000 Hz และใช้แรงดันกระแสสลับที่ 10 mV

10. การวัดประสิทธิภาพ DSSC

เพื่อใช้วิเคราะห์หาประสิทธิภาพ DSSC หรือ PCE และโฟลโตโวลทาอิกพารามิเตอร์ โดยทำการทดสอบภายใต้ความเข้มแสง 100 mW/cm² ที่มวลอากาศ AM 1.5

3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค XRD ด้วยเครื่อง powder x-ray diffraction (Cu-K α source) บริษัท Bruker รุ่น D8 advance x-ray
2. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค TEM HR-TEM EDS และ SAED ด้วยเครื่อง transmission electron microscopy บริษัท FEI รุ่น TECNAI G2-20
3. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค FIB-SEM ด้วยเครื่อง focused ion beam scanning electron microscopy บริษัท FEI รุ่น helios nanoLab G3 CX และเครื่อง scanning electron microscopy บริษัท LEO รุ่น LEO 1450 VP
4. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค TG-DSC ด้วยเครื่อง TGA รุ่น STD, Q600
5. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค DRS ด้วยเครื่อง uv-vis spectrophotometer บริษัท shimadzu รุ่น UV-310Pc
6. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค BET และ BJH ด้วย Brunauer-Emmett-Teller method บริษัท quantachrome รุ่น AS-1
7. ศึกษาสมบัติการเรืองแสงของผงสารตัวอย่างโดยเทคนิค PL ด้วยเครื่อง the photoluminescence (PL) spectra บันทึกโดยใช้เครื่อง Avates (รุ่น AvaSpec-2048TEC) ที่แหล่งแสงแบบ fluorescence spectrophotometer (ความยาวคลื่นในการกระตุ้นสารตัวอย่าง 345 nm)
8. ศึกษาองค์ประกอบธาตุทางพื้นผิวและสถานะออกซิเดชันของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค XPS ด้วยเครื่อง x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, รุ่น AXIS Ultra DLD, Kratos Analytical)
9. ศึกษาสารตัวอย่างโดยเทคนิค EIS ด้วยเครื่อง electrochemical impedance spectroscopy ของบริษัท Gamry รุ่น REF 3000
10. วัดประสิทธิภาพ DSSC ด้วยเครื่อง solar simulator รุ่น PEC-L11

บทที่ 4

การศึกษาสมบัติเบื้องต้นของผงสารตัวอย่างที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าในเซลล์ แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวิเคราะห์สมบัติผงสารตัวอย่างที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าเวิร์กกิ้งของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ซึ่งประกอบด้วยผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อน โครงสร้างผลึก ลักษณะสัญญาณและโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางแสง สถานะทางเคมี องค์ประกอบธาตุบนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TG-DSC XRD FE-SEM TEM HR-TEM SAED EDS UV-Vis PL XPS และ BET-BJH ตามลำดับ โดยรายละเอียดเกี่ยวกับผลการวิเคราะห์และการอภิปรายในแต่ละการทดลองสามารถแสดงดังหัวข้อต่อไปนี้

4.1 สมบัติเบื้องต้นของอนุภาคทรงกลมคาร์บอน

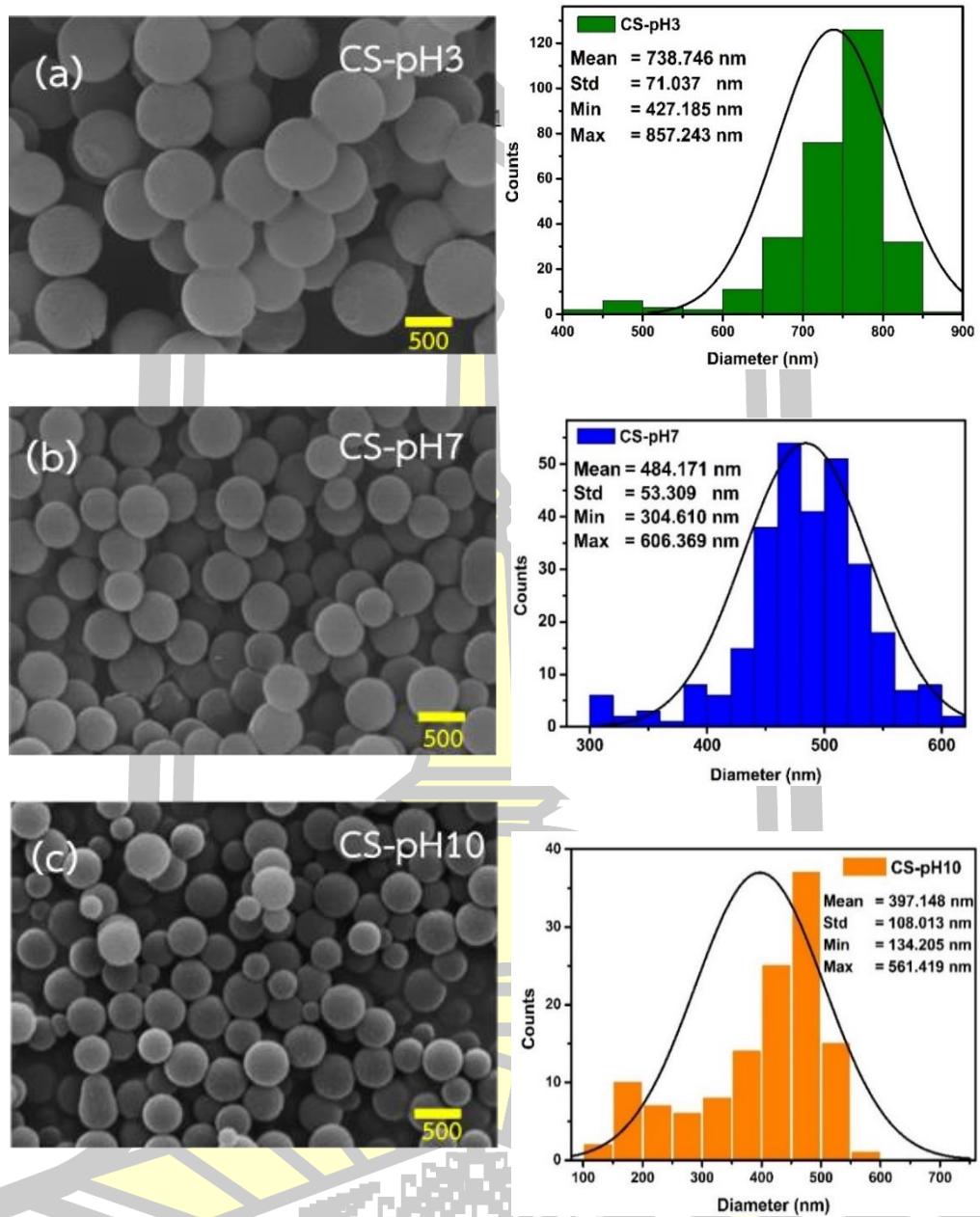
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับค่า pH ของสารละลายตั้งต้นเพื่อการควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมคาร์บอนโดยใช้ pH ในการทดสอบต่างกันได้แก่ค่า pH 3 7 และ 10 โดยใช้ HCl และ NaOH ในการปรับสภาพความเป็นกรด-เบส ของสารละลายเด็กซ์โตรส (dextrose solution) ในน้ำปราศจากไอออน ก่อนเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยเขียนแทนสัญลักษณ์ตัวอย่างที่เตรียมด้วยค่า pH 3 7 และ 10 เป็น CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 ตามลำดับ ภายหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อนุภาคทรงกลมคาร์บอนถูกตรวจสอบทางสัญญาณวิทยาด้วยเทคนิค FE-SEM ผลการวิเคราะห์และการอภิปรายในแต่ละเทคนิค มีดังต่อไปนี้

4.1.1 การศึกษาลักษณะทางสัญญาณของอนุภาคทรงกลมคาร์บอน

จากการศึกษาทางสัญญาณวิทยาของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่มีการควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคด้วยการปรับค่า pH แตกต่างกันได้แก่ pH 3 7 และ 10 ด้วยเทคนิค FE-SEM ผลการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.1 จากรูปแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของขนาดอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้สภาวะที่มีความเป็นกรด-เบสของสารละลายเด็กซ์โตรสต่างกัน โดยพบว่าอนุภาค CS-pH3 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ที่สุดเท่ากับ 738.75 ± 71.04 nm สำหรับอนุภาค CS-pH7 พบว่ามีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบที่สุด โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 484.17 ± 53.31 nm ในขณะที่สารตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมภายใต้สภาวะที่เป็นเบสนั้นคือ CS-pH10 พบว่าอนุภาคมีขนาดเฉลี่ยเล็กที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ $397.15 \pm$

108.01 nm โดยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้างที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น ซึ่งขนาดของอนุภาคที่เล็กลงภายใต้การเตรียมในสภาวะที่เป็นเบส สามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการที่เด็กซ์โตรสเกิดปฏิกิริยาการคายน้ำ (dehydration reaction) แล้วก่อให้เกิดอนุพันธ์ของ HMF (5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde) hydroxymethylfurfural ควบคู่กับอนุพันธ์ 1,2,4-benzenetriol acids และ aldehydes (acetaldehyde และ acetylacetone) [86]–[88] ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization reaction) เพื่อสร้างสารประกอบอะโรมาติกและ (aromatic compounds) และโอลิโกแซคคาไรด์ (oligosaccharides) เมื่อสารละลายเด็กซ์โตรสเกิดการอิมิตัวส่งผลให้มีการก่อเกิดคาร์บอนขึ้นจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอัลดอล (aldol condensation reaction) อย่างไรก็ตามการโตขึ้นของอนุภาคจะถูกควบคุมโดยการแพร่หรือปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจนกระทั่งได้ขนาดสุดท้าย ซึ่งได้มีรายงานว่าปฏิกิริยาควบแน่นอัลดอลของคีโตนและอัลดีไฮด์ (ketones/aldehydes) ที่อยู่ในรูป cyclic และ aromatic สามารถก่อตัวได้ง่ายอย่างมากในสภาวะของสารละลายที่เป็นอัลคาไลน์หรือสภาวะที่เป็นเบส [89] ดังนั้นจึงอาจนำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้เร็วขึ้นและสามารถนำไปสู่กระบวนการก่อเกิดนิวเคลียส (nucleation) ได้อย่างรวดเร็วและส่งผลให้การก่อตัวของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง ในทางตรงกันข้ามเมื่อสายละลายมีสภาพเป็นกรดจะทำให้กระบวนการก่อเกิดนิวเคลียสที่ค่อนข้างช้ากว่าเป็นผลให้การก่อตัวของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนมีขนาดใหญ่และมีการกระจายขนาดของอนุภาคที่แคบกว่า ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าค่า pH ของสารละลายเด็กซ์โตรสที่เพิ่มขึ้นก่อนเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีอิทธิพลต่อการลดลงของขนาดทรงกลมแม่แบบคาร์บอน





รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย FE-SEM ของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่มีค่า pH ต่างกัน (a) CS-pH3 (b) CS-pH7 และ (c) CS-pH10

4.2 สมบัติเบื้องต้นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง

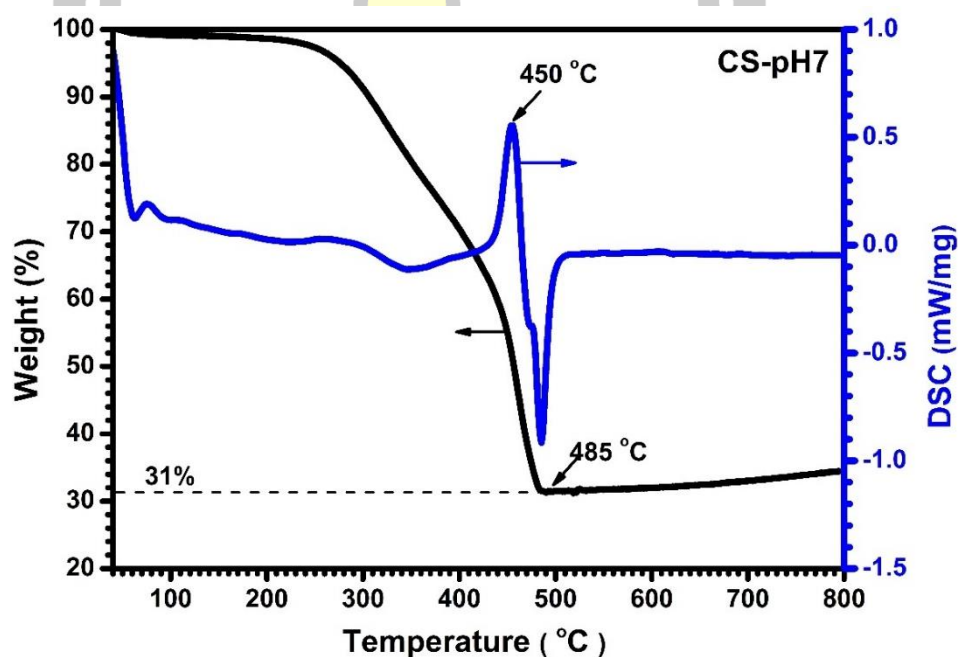
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง โดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนที่มีขนาดต่างกันคือ CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 ภายหลังจากการตกตะกอน TiO_2 ลงบนพื้นผิวของทรงกลมแม่แบบและผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C นาน 1 ชั่วโมง เพื่อ

กำจัดแม่แบบทรงกลมคาร์บอนออก อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง ที่เตรียมด้วยแม่แบบทรงกลมคาร์บอนและอนุภาคเคลือบกันสามารถเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ THs450-pH3 THs450-pH7 THs450-pH10 THs550-pH3 THs550-pH7 THs550-pH10 THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ตามลำดับ ซึ่งสารตัวอย่างถูกศึกษาสมบัติทางความร้อน โครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และสมบัติทางแสงของผงสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค TG-DSC XRD FE-SEM TEM HR-TEM SAED BET BJH และ UV-Vis spectroscopy ตามลำดับ โดยรายละเอียดของผลการวิเคราะห์มีดังนี้

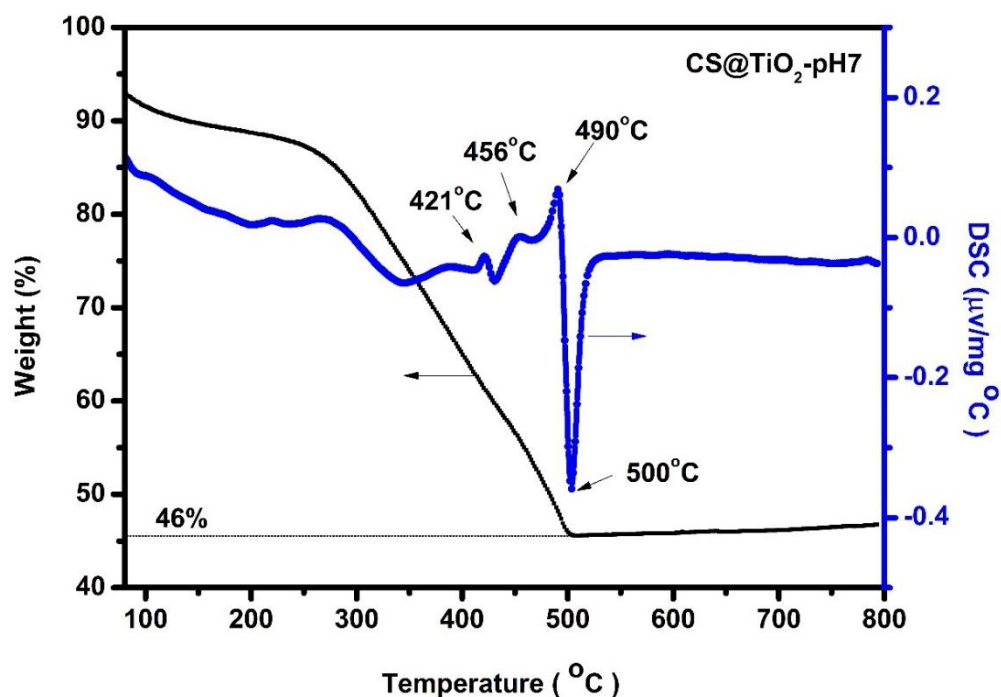
4.2.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนและอนุภาค TiO_2 เคลือบบนผิวของทรงกลมคาร์บอน

การศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค TG และ DSC ซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในและการลดลงของมวลสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จาก 40 ถึง 800 °C ภายใต้บรรยากาศปกติ (dry air) ผลการทดสอบสารตัวอย่างทรงกลมคาร์บอนและอนุภาค TiO_2 ที่เคลือบบนพื้นผิวของทรงกลมคาร์บอน (CS@TiO_2) ที่เตรียมจากสารละลายเด็กซ์โตรส pH7 ด้วยเทคนิคดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่าง CS-pH7 ดังรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ 100 °C น้ำหนักของสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยน้ำหนักของสารตั้งต้นมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิในช่วง 280 ถึง 485 °C การลดลงของน้ำหนักตามอุณหภูมิที่เพิ่มนั้นมีสาเหตุเนื่องมาจากการระเหยของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ยังคงค้างอยู่ในสารตั้งต้น [88] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 485 °C พบว่ามวลของสารตัวอย่างมีค่าลดลง 70% ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งที่การดูดกลืนพลังงานความร้อน (endothermic peak) ที่อุณหภูมิ 485 °C ของเส้นโค้ง DSC แต่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 500 °C แนวโน้มของมวลสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากคาร์บอนอสัณฐานส่วนหนึ่งที่ไม่ถูกจำกัดเกิดการก่อตัวเป็นผลึกขึ้น และจากเส้นกราฟ TG-DSC ของสารตั้งต้น CS@TiO_2 ในรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ 100 °C น้ำหนักของสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นโดยมีค่าลดลงประมาณ 10% เนื่องจากการระเหยของน้ำและเอทานอลที่ตกค้าง [13] จากนั้นน้ำหนักสารตัวอย่างจึงมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิตั้งแต่ 282 ถึง 500 °C ซึ่งการลดลงของน้ำหนักตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในช่วงนี้มีสาเหตุเนื่องมาจากการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่คงค้างรวมถึงคาร์บอนที่ใช้เป็นแม่แบบ อย่างไรก็ตามจากการสังเกตเส้นโค้ง DSC ในรูปที่ 4.3 พบว่าเกิดพีการดูดกลืนความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 490 °C ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวสารตัวอย่างเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางผลึกจากอสัณฐาน

กลายเป็นโครงสร้างเตตระโกนอลแบบอะนาเทสของ TiO_2 และการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ที่คงค้างในสารตัวอย่างได้ถูกกำจัดจนหมดไปอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนสูงกว่า $500\text{ }^\circ\text{C}$ พบการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักสารตั้งต้นดังแสดงในเส้นโค้ง TG ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างเตตระโกนอลแบบอะนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ของ TiO_2 [90] ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการกำจัดแม่แบบทรงกลมคาร์บอนออกจากสารตัวอย่างนั้นจะต้องใช้อุณหภูมิมากกว่าหรือเท่ากับ $500\text{ }^\circ\text{C}$ แต่เพื่อเป็นการควบคุมขนาดของผลึก TiO_2 ให้มีขนาดเล็กในระดับนาโน งานวิจัยนี้จึงควบคุมอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้อยู่ในช่วง 450 ถึง $650\text{ }^\circ\text{C}$ โดยกำหนดระยะเวลาในการเผาแช่นาน 1 ชั่วโมง และใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $16\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ทั้งนี้อ้างอิงจากงานวิจัยของ Ngaw และคณะ [12] ที่ได้รายงานอุณหภูมิในการแคลไซน์และเวลาในการเผาแช่รวมถึงอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง TiO_2 จากสารตั้งต้น



รูปที่ 4.2 กราฟ TG-DSC ของสารตัวอย่างทรงกลมคาร์บอน CS-pH7



รูปที่ 4.3 กราฟ TG-DSC ของสารตัวอย่าง TiO_2 เคลือบบนพื้นผิวของทรงกลมคาร์บอน CS-pH7

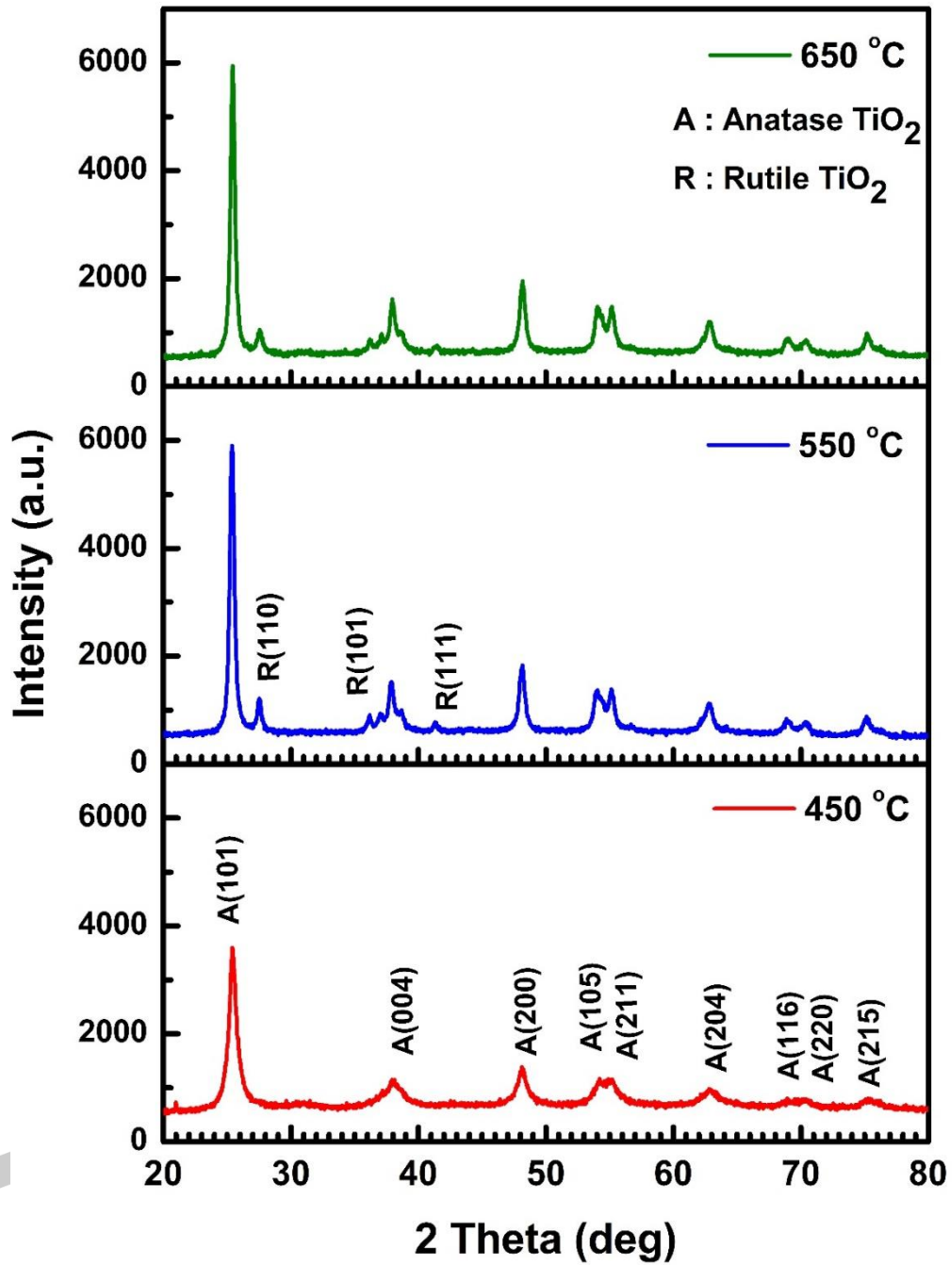
4.2.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง

เพื่อศึกษาผลของขนาดทรงกลมแม่แบบคาร์บอนและอุณหภูมิที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ขนาดของผลึก และสัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสกับรูไทล์ที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงถูกนำมาใช้ในการทดสอบอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนขนาดต่างกันคือ CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C ผลการศึกษาจากเทคนิคดังกล่าวถูกแสดงดังรูปที่ 4.4 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของ THs-pH3 พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 450 °C ลวดลายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลของอะนาเทส TiO_2 ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ซึ่งมีมุมเลี้ยวเบนเกิดขึ้นที่ 2 θ เท่ากับ 25.3 37.8 48.0 53.9 62.7 68.8 70.1 และ 75.2° สอดคล้องกับระนาบ (101) (004) (200) (105) (211) (204) (116) (220) และ (215) ตามลำดับ โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1272 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบอื่น ซึ่งผลการทดสอบที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Thapa และคณะ [91] ที่ทำการเตรียมอนุภาคนาโน TiO_2 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ปรากฏในตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบนมีความสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลของอะนาเทส TiO_2 เช่นเดียวกับผลการทดสอบที่ได้จากงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 550

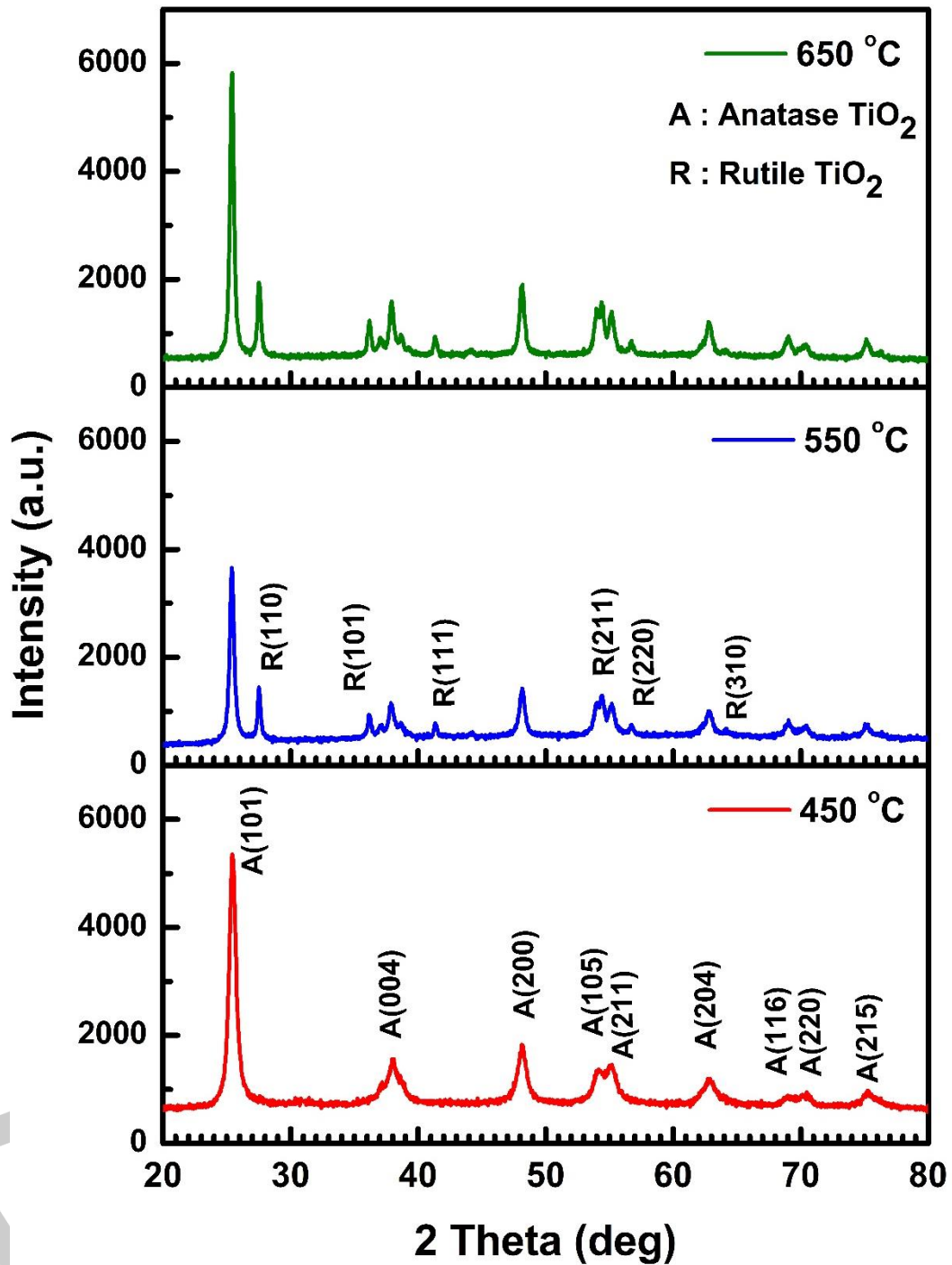
และ 650 °C พบว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีค่าสูงขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึก (crystallinity) เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ นอกจากนี้พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 550 °C สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบผสมโดยมีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเป็นเฟสหลัก และโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของ TiO_2 เป็นเฟสรองซึ่งสอดคล้องกับมุม 2θ ที่ 27.5 36.1 และ 41.2° ที่ได้จากการเลี้ยวเบนจากระนาบ (110) (101) และ (111) ตามลำดับ โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1276

รูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดงลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคในกลุ่ม THs-pH7 และ THs-pH10 ตามลำดับ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C นาน 1 ชั่วโมง จากรูปพบว่าเมื่อสารตัวอย่างผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสโดยไม่พบเฟสแปลกปลอม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 550 และ 650 °C พบว่าสารตัวอย่างมีการก่อเกิดของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ซึ่งสังเกตได้จากมุมเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 27.5 36.1 41.2 44.0 54.3 56.6 และ 64.1° ตรงกับระนาบการเลี้ยวเบน (110) (101) (111) (210) (211) (220) และ (310) ตามลำดับ โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1276 อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบความเข้มสัมพัทธ์ (relative intensity) ของพีคการเลี้ยวเบนระหว่างเฟสอะนาเทสกับเฟสรูไทล์ พบว่าสารตัวอย่างในกลุ่ม THs-pH7 และ THs-pH10 มีสัดส่วนของการเกิดโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง THs-pH3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 550 °C ขึ้นไป จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงสามารถสรุปได้ว่าขนาดของแม่แบบส่งผลต่อการก่อเกิดเฟสโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ในสารตัวอย่าง นั่นคือการใช้แม่แบบคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลงทำให้โอกาสในการก่อเกิดเฟสของรูไทล์มีค่าเพิ่มขึ้น

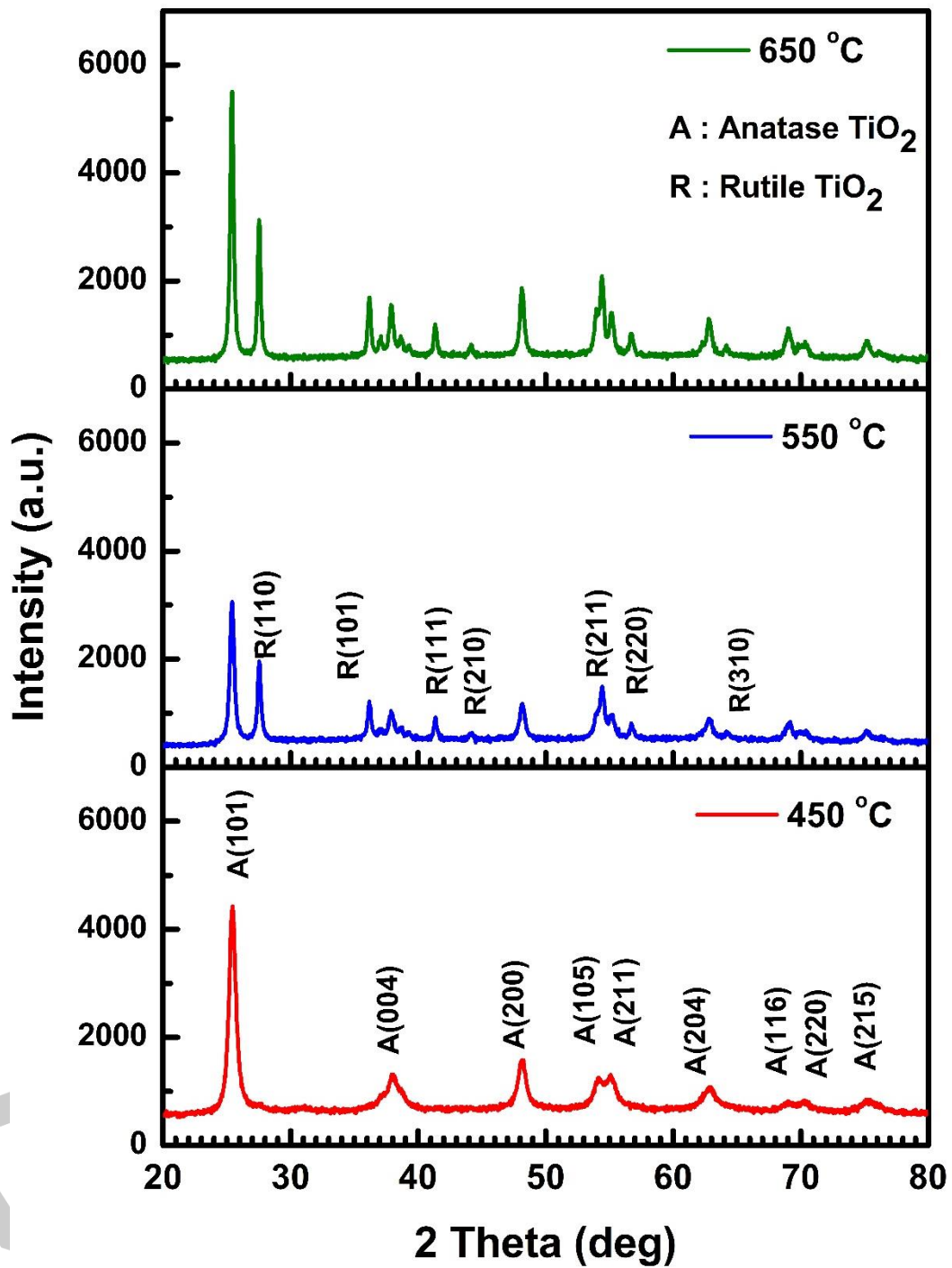




รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 450 550 และ 650 °C

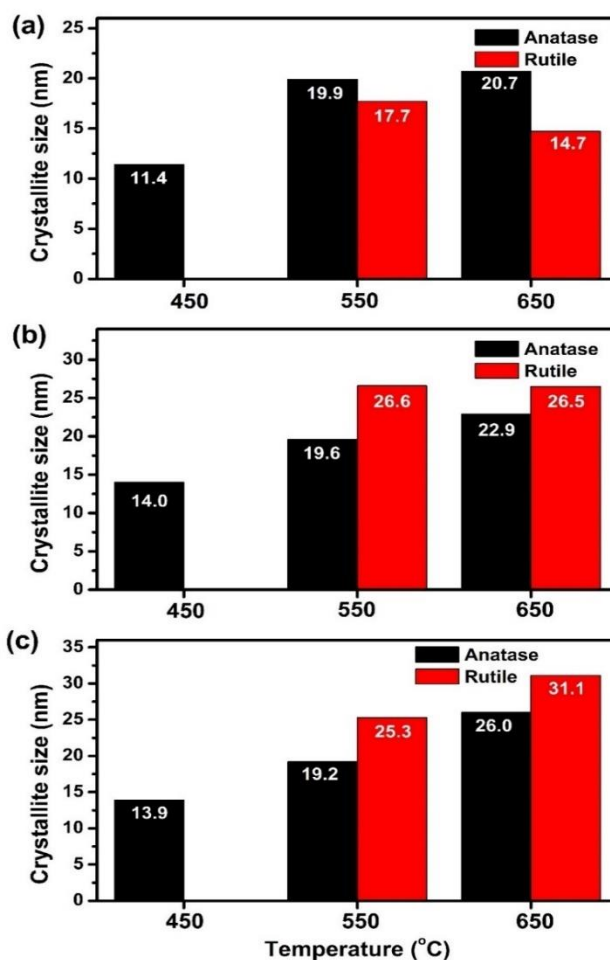


รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 450 550 และ 650 °C



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 450 550 และ 650 °C

สำหรับการวิเคราะห์ขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง สามารถทำได้โดยอาศัยสมการของเชอร์เรอร์ ดังแสดงในสมการที่ (2.19) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกพิจารณาจากค่า FWHM ของพีคการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับระนาบหลักในโครงสร้างแบบอะนาเทสและรูไทล์ของ TiO_2 คือระนาบ (101) และ (110) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับมุมการเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 25.3 และ 27.5 ° ตามลำดับ เนื่องจากเป็นระนาบดังกล่าวให้พีคการเลี้ยวเบนที่มีความสมมาตรสูง ผลการคำนวณที่ได้ถูกสรุปดังรูปที่ 4.7 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการเปลี่ยนแปลงของผลึกแล้วพบว่า เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นรวมถึงมีความเป็นผลึกสูงขึ้นด้วย ซึ่งข้อสรุปที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Shen และคณะ [92] ซึ่งได้เตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง และศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตั้งแต่ 400 ถึง 1200 °C ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์



รูปที่ 4.7 แผนภูมิขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบ (a) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 (b) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และ (c) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C

นอกจากนี้แล้วผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งหมดยังสามารถนำไปใช้ในการหาค่าคงที่แลตทิซ โดยนำตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบนที่ได้จากการทดสอบไปคำนวณโดยอาศัยสมการที่ (4.1) ซึ่งผลการคำนวณที่ได้ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 4.1

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
 hkl คือ ดัชนีมิลเลอร์
 a และ c คือ ค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างหน่วยเซลล์แบบเตตระโกนอล

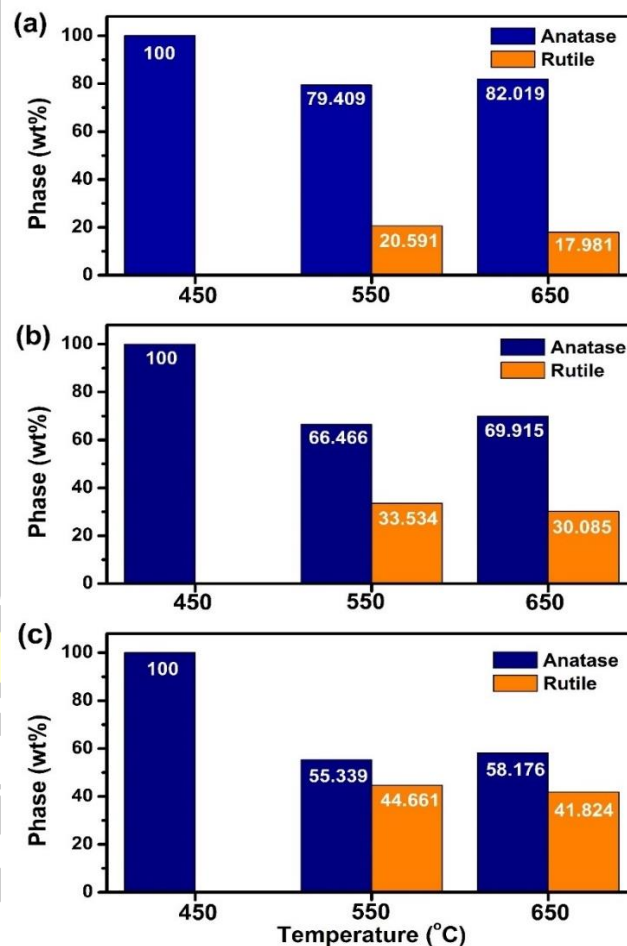
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่แลตทิซของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมจากทรงกลมคาร์บอนขนาดต่างกันและผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C นาน 1 ชั่วโมง

สารตัวอย่าง		ค่าคงที่แลตทิซ (Å)					
อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	แม่แบบ	a		c		c/a	
		anatase	rutile	anatase	rutile	anatase	rutile
450	CS-pH3	3.798	-	9.480	-	2.4961	-
	CS-pH7	3.791	-	9.497	-	2.5051	-
	CS-pH10	3.814	-	9.534	-	2.4997	-
550	CS-pH3	3.780	4.661	9.543	2.967	2.5246	0.6366
	CS-pH7	3.786	4.661	9.560	2.967	2.5251	0.6366
	CS-pH10	3.791	4.595	9.469	2.957	2.4978	0.6617
650	CS-pH3	3.774	4.542	9.480	2.942	2.5119	0.6477
	CS-pH7	3.784	4.598	9.459	2.964	2.4997	0.6446
	CS-pH10	3.783	4.567	9.458	2.948	2.5001	0.6455

จากผลการวิเคราะห์พบว่าค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ส่งผลให้มีค่า c/a เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 650 °C พบว่าค่า c/a มีแนวโน้มลดลงเป็นผลมาจากการสั่นของอะตอมจากการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งส่งผลให้อะตอมบางตัวหลุดออกจากตำแหน่งที่เสถียรหรือตำแหน่งที่อะตอมมีพลังงานต่ำสุดในโครงสร้างผลึก โดยจะทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ซึ่งมักเกิดขึ้นในผลึกที่กำลังโตใน

ระหว่างที่เพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ ช่องว่างที่เกิดขึ้นนี้ทำให้อะตอมที่อยู่โดยรอบเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) และส่งผลให้ตำแหน่งของแลตทิซมีการจัดเรียงตัวผิดปกติ เรียกว่า ความบกพร่องแบบจุด (point defects)

สัดส่วนโครงสร้างผลึกระหว่างโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง สามารถหาได้โดยวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณดังสมการที่ (2.20) ซึ่งพิจารณาจากค่า integrated intensity จากระนาบ (110) ของผลึกรูไทล์และค่า integrated intensity ของผลึกอะนาเทสจากระนาบ (101) ผลจากการวิเคราะห์แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 จากรูปแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างเมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C จะมีสัดส่วนโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์สูงกว่าการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



รูปที่ 4.8 แผนภูมิสัดส่วนโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบ (a) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 (b) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และ (c) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C

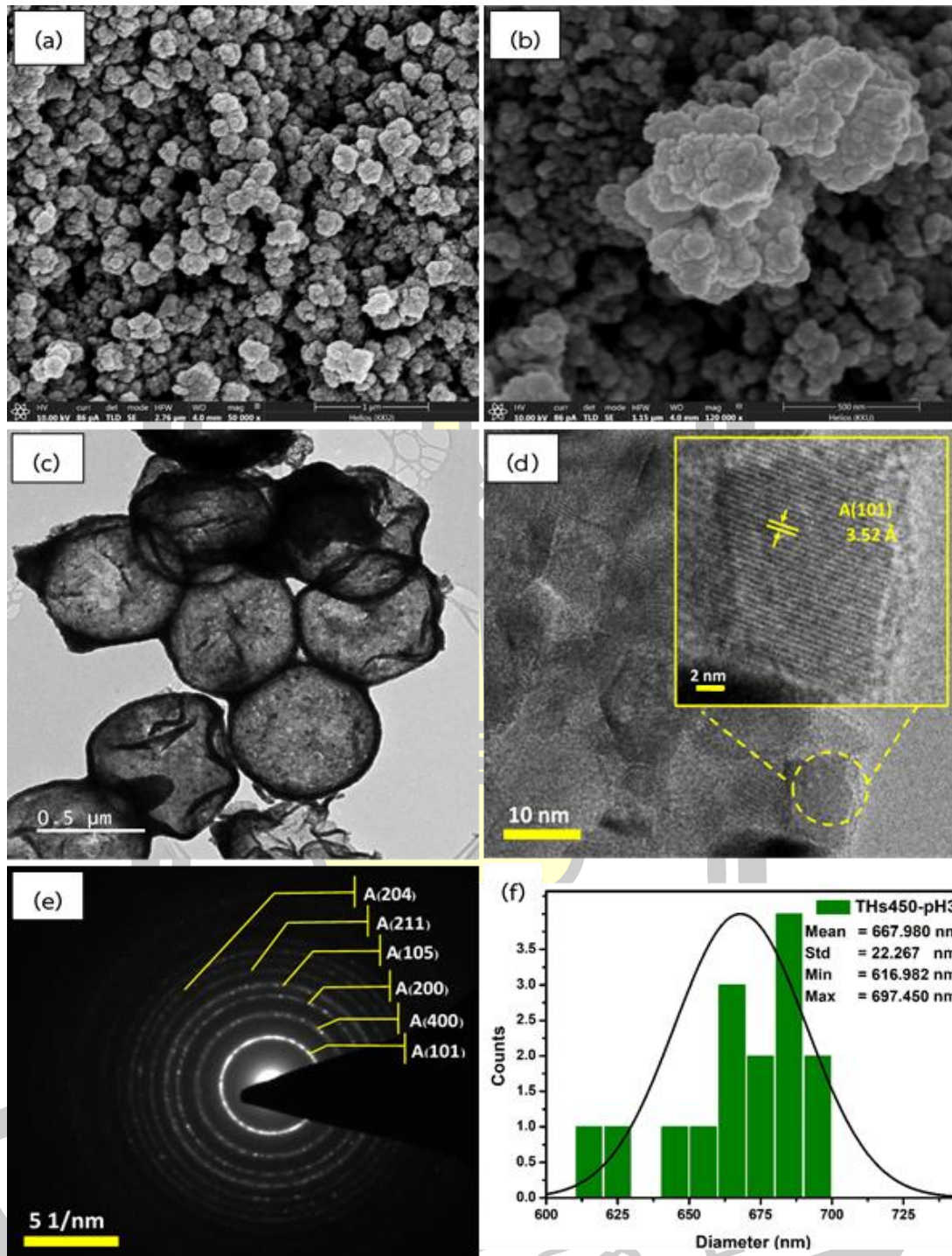
4.2.3 การศึกษาทางสัณฐานวิทยา และโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค TiO_2 ทรงกลม

กลวง

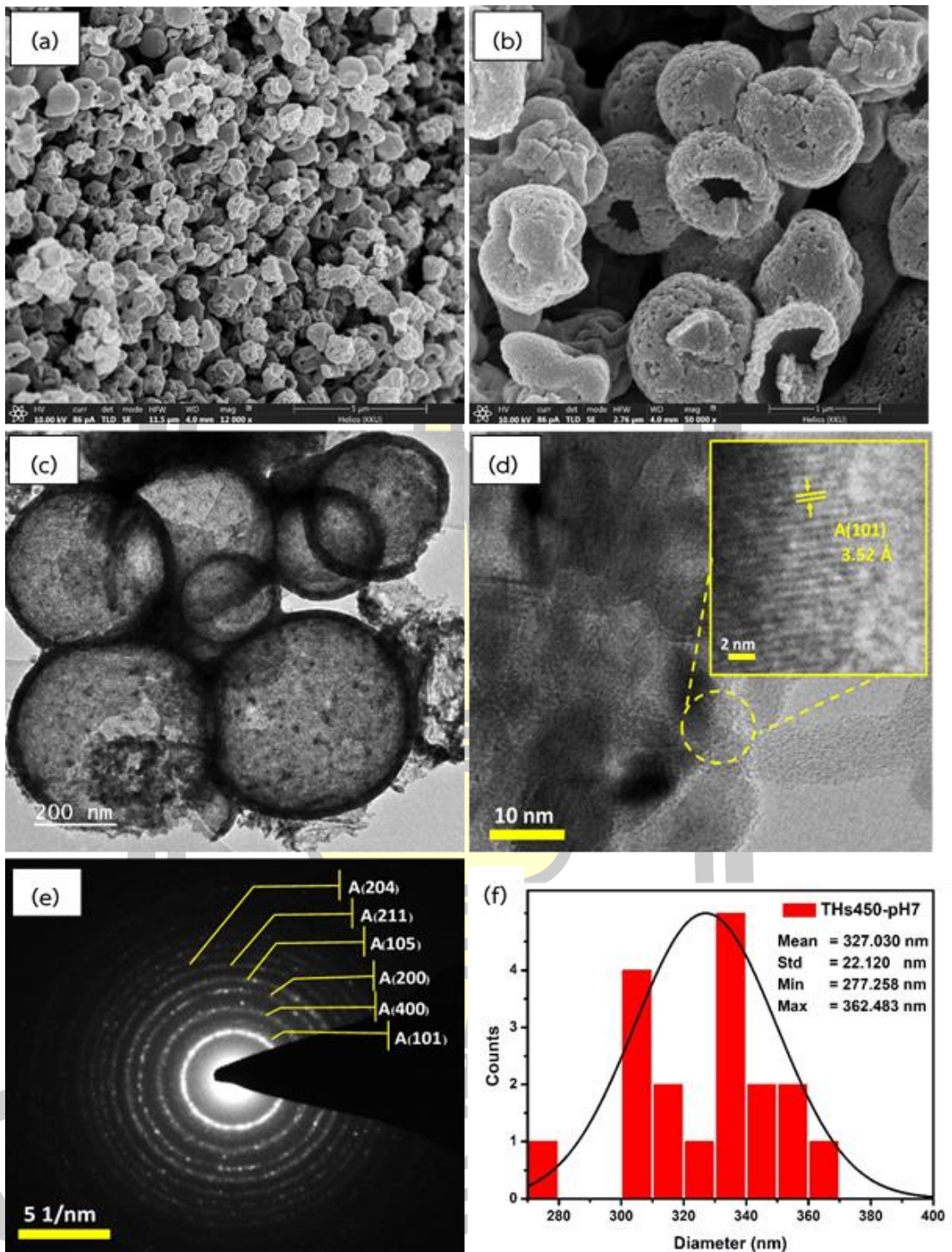
ลักษณะสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนขนาดต่างกันคือ CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C ถูกศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM TEM HR-TEM และ SAED ผลการศึกษาที่ได้จากเทคนิคดังกล่าวถูกแสดงดังรูปที่ 4.9-4.18 จากภาพถ่าย FE-SEM ดังรูปที่ 4.9 (a, b) 4.10 (a, b) และ 4.11 (a, b) แสดงให้เห็นถึงลักษณะทรงกลมกลวงที่พื้นผิวมีความพรุนและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 และ THs450-pH10 ตามลำดับ โดยพบว่าอนุภาค THs450-pH7 มีลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่สมบูรณ์กว่าตัวอย่างอื่นที่ผ่านการแคลไซน์ในอุณหภูมิเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบบริเวณรูเปิดขนาดใหญ่บนพื้นผิวของเปลือกทรงกลมซึ่งแสดงให้เห็นถึงโพรงที่ว่างที่อยู่ภายในเปลือกทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกลุ่มของอนุภาค TiO_2 ขนาดเล็กในระดับนาโนได้อย่างชัดเจน และจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 และ THs450-pH10 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.9 (c) 4.10 (c) และ 4.11 (c) ตามลำดับ สามารถยืนยันลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวง โดยสังเกตได้จากบริเวณที่มีความสว่างต่างกันบริเวณกึ่งกลางของอนุภาคกับบริเวณขอบของภาพทรงกลม ซึ่งความแตกต่างของความสว่างทั้งสองบริเวณดังกล่าวบ่งบอกถึงโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงประกอบด้วยโพรงขนาดใหญ่ จากภาพถ่ายที่ได้พบว่าสารตัวอย่างแต่ละเงื่อนไขมีความหนาของเปลือกเท่ากับ 46.98 ± 8.30 28.36 ± 6.63 และ 32.62 ± 5.99 nm ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อสังเกตรายละเอียดบนภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของเปลือกจะพบจุดสว่างขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งอนุภาค ซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงถึงช่องว่างของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของทรงกลมกลวง TiO_2 ผลที่ได้จากการสังเกตนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ [11] ที่ได้เตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนโดยใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ เมื่อพิจารณาภาพถ่าย HR-TEM ของอนุภาคในระดับนาโนดังรูปที่ 4.9 (d) 4.10 (d) และ 4.11 (d) ของอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 และ THs450-pH10 ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงระนาบแลตทิซของโครงสร้างอะนาเทส TiO_2 ซึ่งสามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้มีค่าเท่ากับ 0.352 nm สอดคล้องกับระนาบ (101) ซึ่งตรงกับข้อมูลไฟล์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1272 จากรูปที่ 4.9 (e) 4.10 (e) และ 4.11 (e) แสดงลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SAED พบว่าลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นแถบสว่างรูปร่างวงแหวนซึ่งเป็นรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนที่มาจากโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของ TiO_2 จากผลการคำนวณค่าดัชนีมิลเลอร์โดยพิจารณาจากรัศมีของวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่าสอดคล้องกับระนาบผลึก (101) (004) (200) (105) (211) และ (204) ซึ่งสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 3.52 2.37 1.89

1.69 1.66 และ 1.48 Å ตามลำดับ ทั้งนี้พบว่าได้ผลการตรวจสอบที่มีลักษณะเหมือนกันในตัวอย่างที่ใช้ทรงกลมแม่แบบขนาดต่างกันแต่ใช้อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากันคือ 450 °C นั่นคือสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้แม่แบบขนาดต่างกันเมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C จะมีการก่อเกิดโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเพียงเฟสเดียวเท่านั้น ผลที่ได้จากการวิเคราะห์นี้แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากเทคนิค XRD เป็นอย่างดี เมื่อพิจารณาแผนภาพการกระจายตัวของอนุภาคทรงกลม THs450-pH3 THs450-pH7 และ THs450-pH10 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.9 (f) 4.10 (f) และ 4.11 (f) ตามลำดับ พบว่าสารตัวอย่างมีขนาดเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 667.98 ± 22.27 327.03 ± 22.12 และ 170.91 ± 37.86 nm โดยขนาดที่แตกต่างกันเป็นผลมาจากการใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนต่างกัน

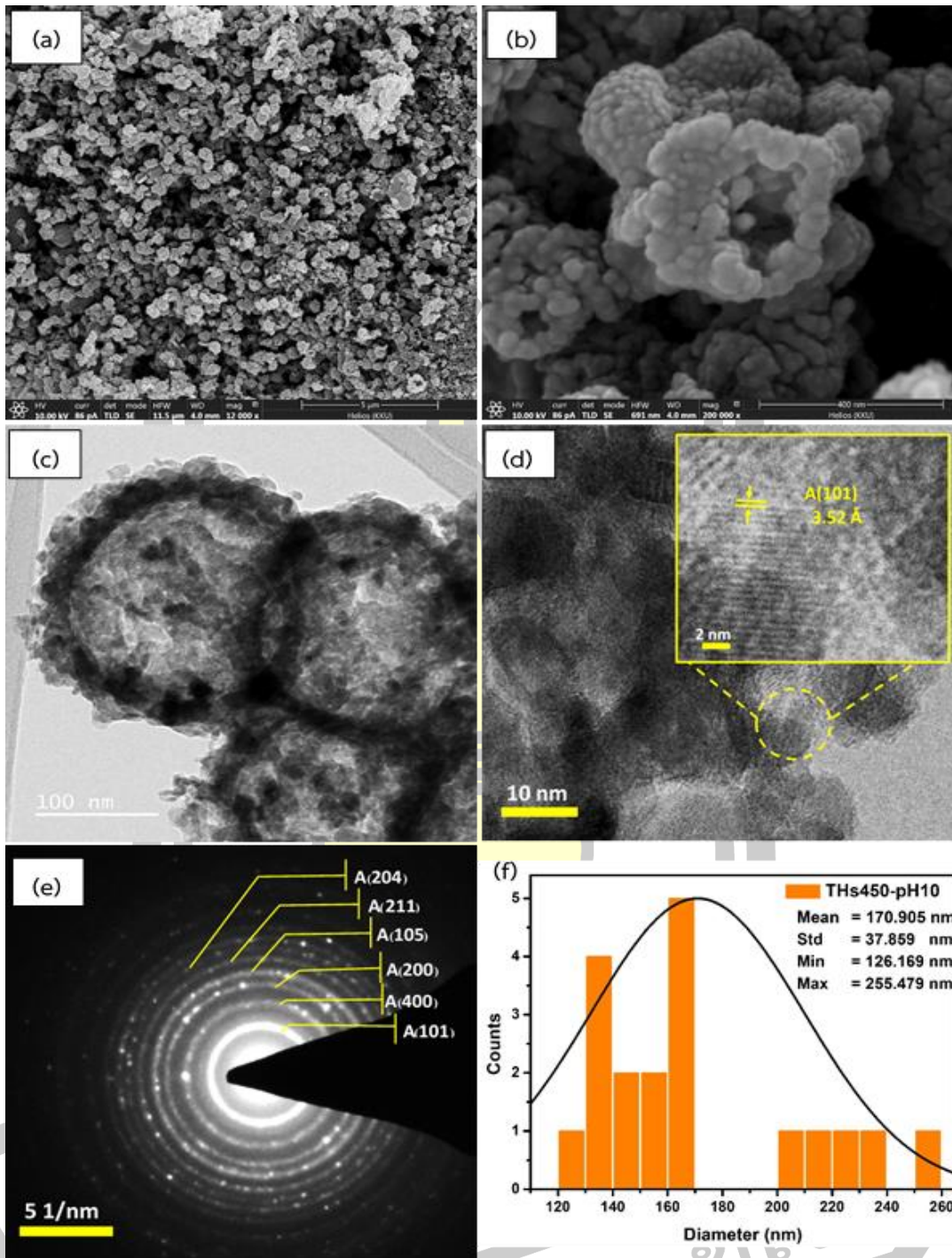




รูปที่ 4.9 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C

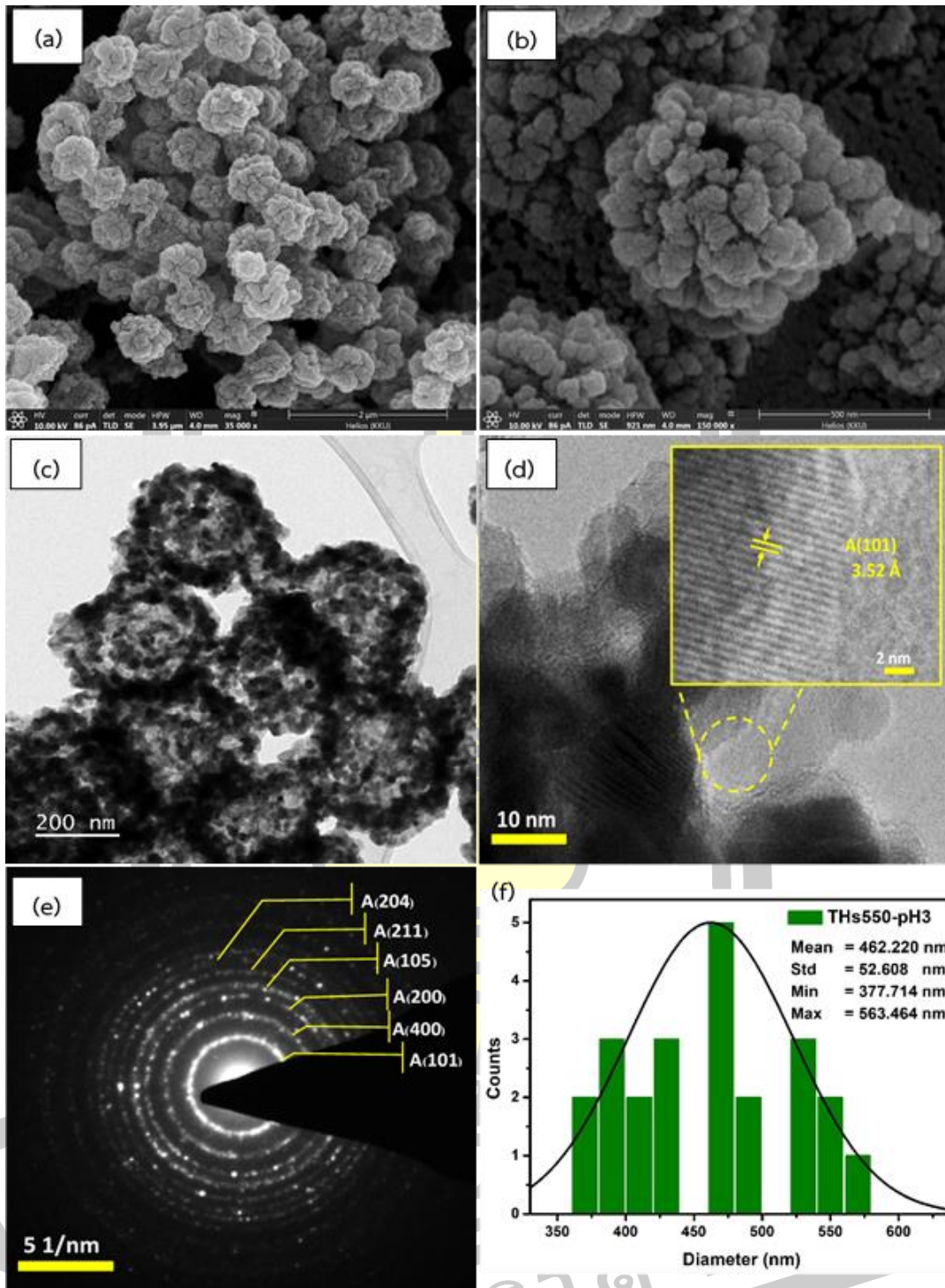


รูปที่ 4.10 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C

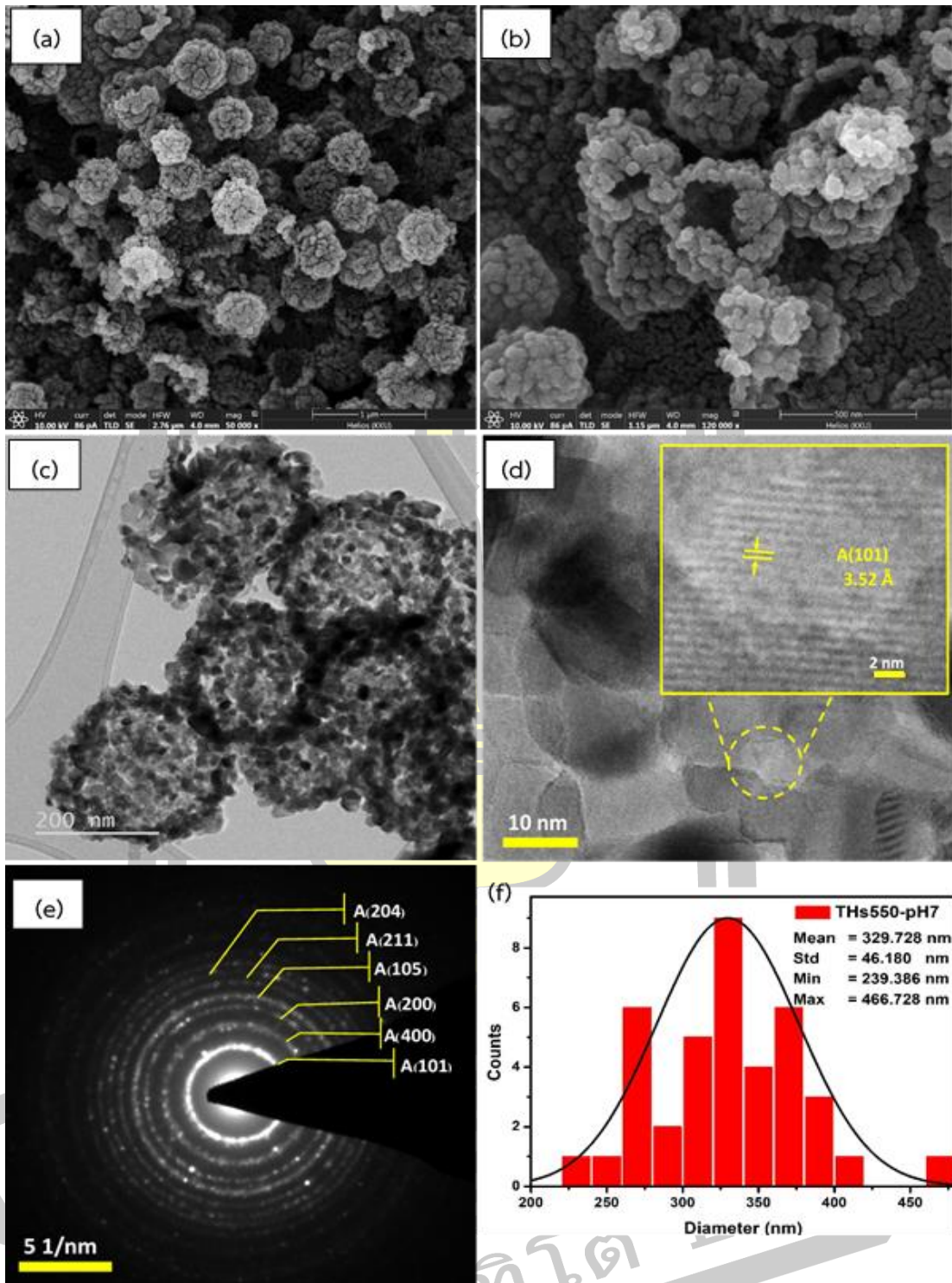


รูปที่ 4.11 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C

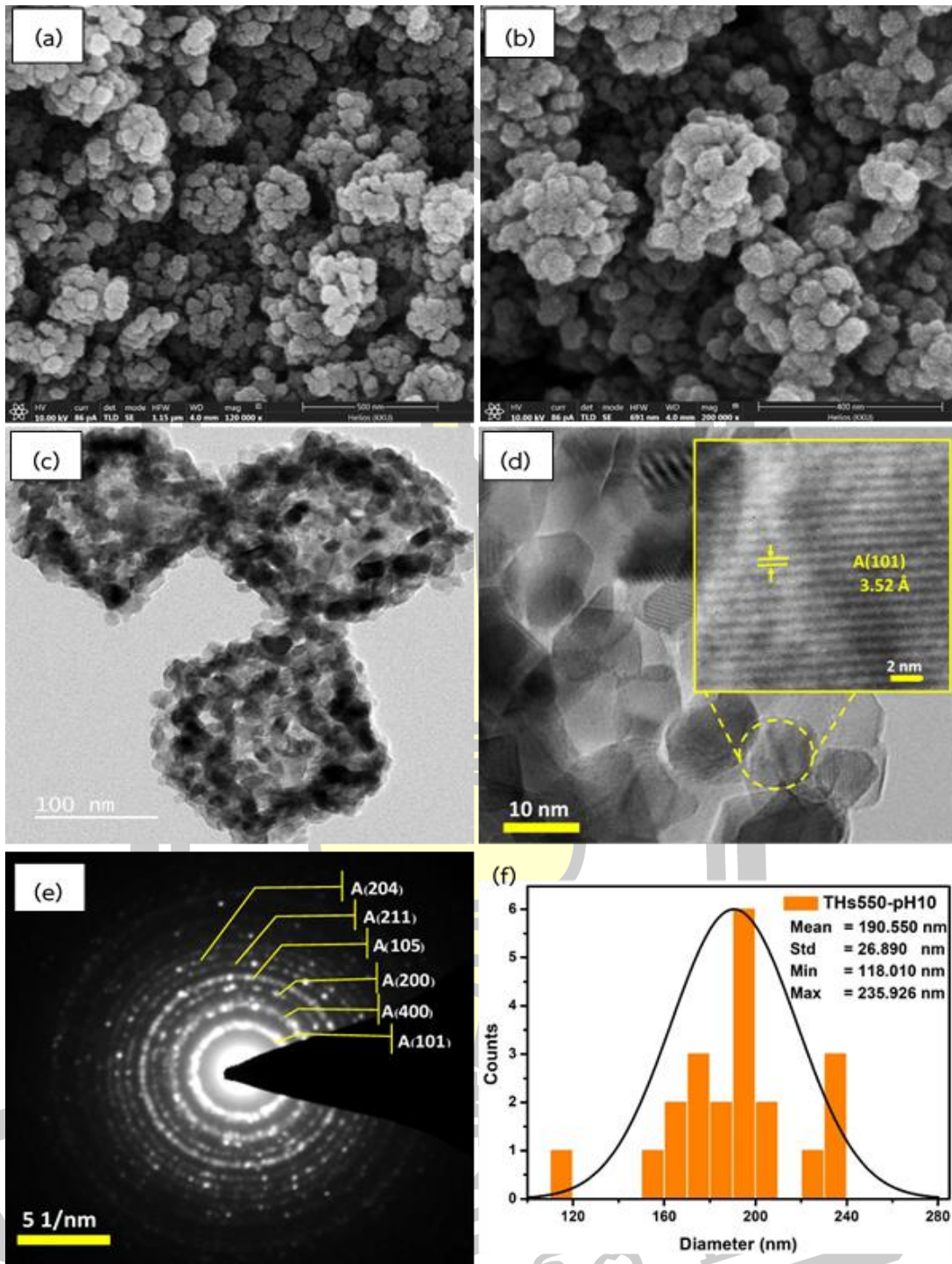
ลักษณะสัณฐานของอนุภาคทรงกลมกลวง TiO_2 ที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนขนาดต่างกัน และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 1 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.12-4.14 จากภาพถ่าย FE-SEM แสดงให้เห็นถึงลักษณะทรงกลมกลวงที่มีพื้นผิวพรุนของอนุภาค THs550-pH3 THs550-pH7 และ THs550-pH10 ดังรูปที่ 4.12 (a, b) 4.13 (a, b) และ 4.14 (a, b) ตามลำดับ โดยพบว่าอนุภาค THs550-pH7 มีลักษณะสัณฐานเป็นทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ และมีบริเวณที่เป็นรูเปิดขนาดใหญ่จำนวนมากกว่าตัวอย่างอื่นที่ผ่านการแคลไซน์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิเดียวกัน นอกจากนี้สามารถยืนยันลักษณะสัณฐานของอนุภาค THs550-pH3 THs550-pH7 และ THs550-pH10 โดยใช้เทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (c) 4.13 (c) และ 4.14 (c) ตามลำดับ จากภาพจะเห็นว่าบริเวณขอบของทรงกลมที่มีลักษณะที่ขรุขระของเปลือกทรงกลมกลวงซึ่งมีความหนาเท่ากับ 69.86 ± 16.08 39.14 ± 8.90 และ 43.72 ± 9.41 nm ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อสังเกตรายละเอียดบนภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของเปลือกจะพบจุดสว่างขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งอนุภาค ซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงถึงช่องว่างของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของเปลือกทรงกลมกลวง TiO_2 และเมื่อพิจารณาภาพถ่าย HR-TEM ดังรูปที่ 4.12 (d) 4.13 (d) และ 4.14 (d) ของอนุภาค THs550-pH3 THs550-pH7 และ THs550-pH10 ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงลวดลายระนาบแลตทิซ ซึ่งสามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้โดยมีค่าเท่ากับ 0.352 nm พบว่าสอดคล้องกับระนาบ (101) ของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ในขณะรูปที่ 4.12 (e) 4.13 (e) และ 4.14 (e) แสดงลวดลาย SAED ของสารตัวอย่างทั้งสามชนิด จากลวดลายที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงความเป็นพหุผลึกของสารตัวอย่าง โดยแถบการเลี้ยวเบนมีรูปแบบสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของ TiO_2 จากผลการคำนวณค่าดัชนีมิลเลอร์โดยพิจารณาจากรัศมีของวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่าสอดคล้องกับระนาบผลึก (101) (004) (200) (105) (211) และ (204) ซึ่งสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 3.52 2.37 1.89 1.69 1.66 และ 1.48 Å ตามลำดับ โดยไม่พบระนาบที่สอดคล้องกับเฟสโครงสร้างแบบรูไทล์ทั้งนี้เป็นเนื่องมาจากสัดส่วนโดยมวลของเฟสโครงสร้างแบบรูไทล์มีค่าน้อยกว่าโครงสร้างแบบอะนาเทสมาก รวมถึงบริเวณที่เลือกวิเคราะห์ก็ได้เลือกเพียงบริเวณเดียวจากการสุ่มวิเคราะห์ทั้งตัวอย่าง โดยผลการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างผลึกที่ได้ทั้งสามตัวอย่างมีลักษณะที่คล้ายกัน เมื่อพิจารณาแผนภาพการกระจายตัวของอนุภาค THs550-pH3 THs550-pH7 และ THs550-pH10 ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (f) 4.13 (f) และ 4.14 (f) ตามลำดับ พบว่ามีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคมีค่าเท่ากับ 462.22 ± 52.61 329.73 ± 46.18 และ 190.55 ± 26.89 nm นั้นแสดงว่าแนวโน้มขนาดของอนุภาคทรงกลมที่เตรียมได้มีค่าขึ้นอยู่กับขนาดของแม่แบบคาร์บอนเช่นเดียวกับอนุภาคที่ผ่านการแคลไซน์ที่ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.12 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C

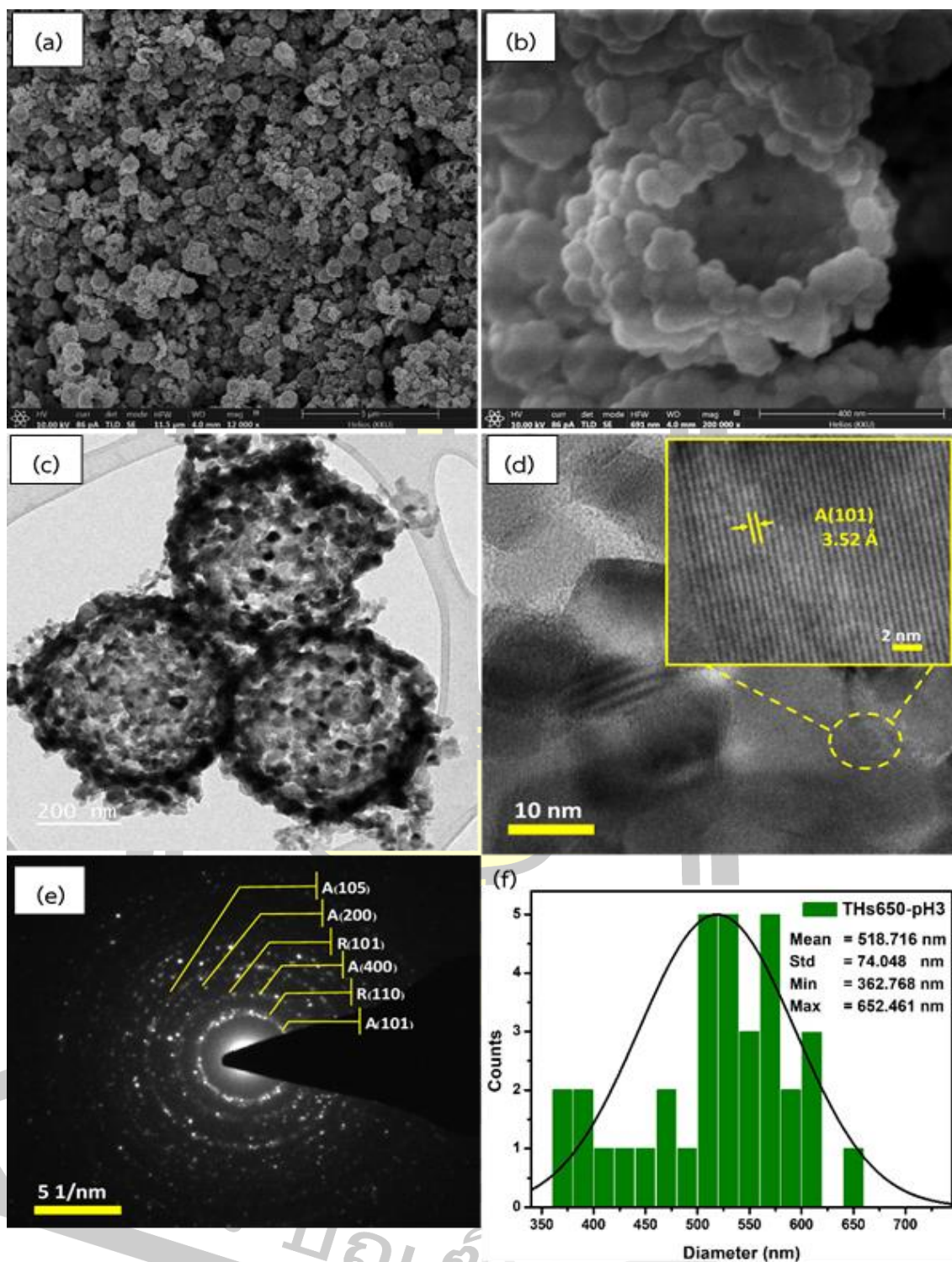


รูปที่ 4.13 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550°C

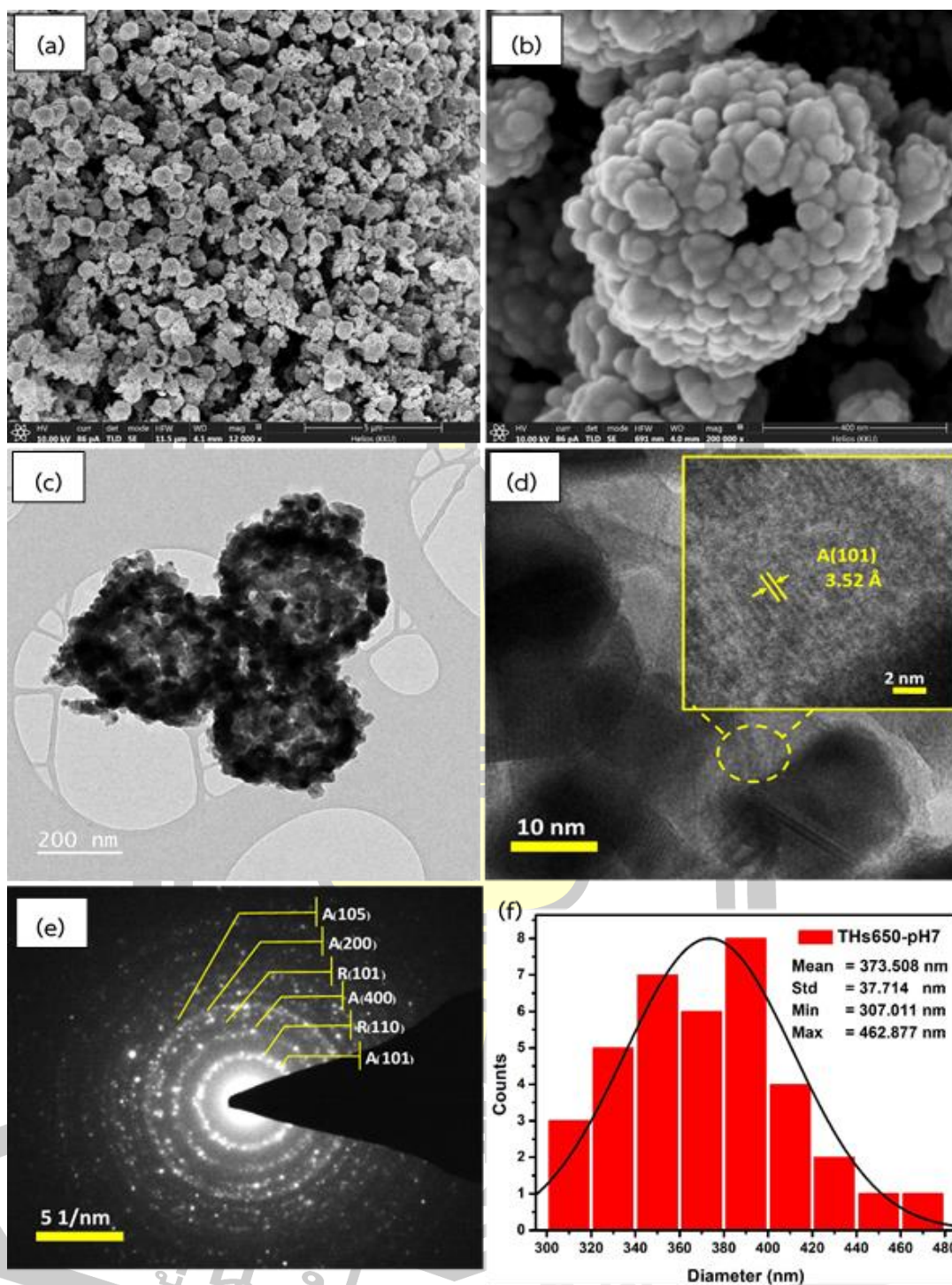


รูปที่ 4.14 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $550\text{ }^\circ\text{C}$

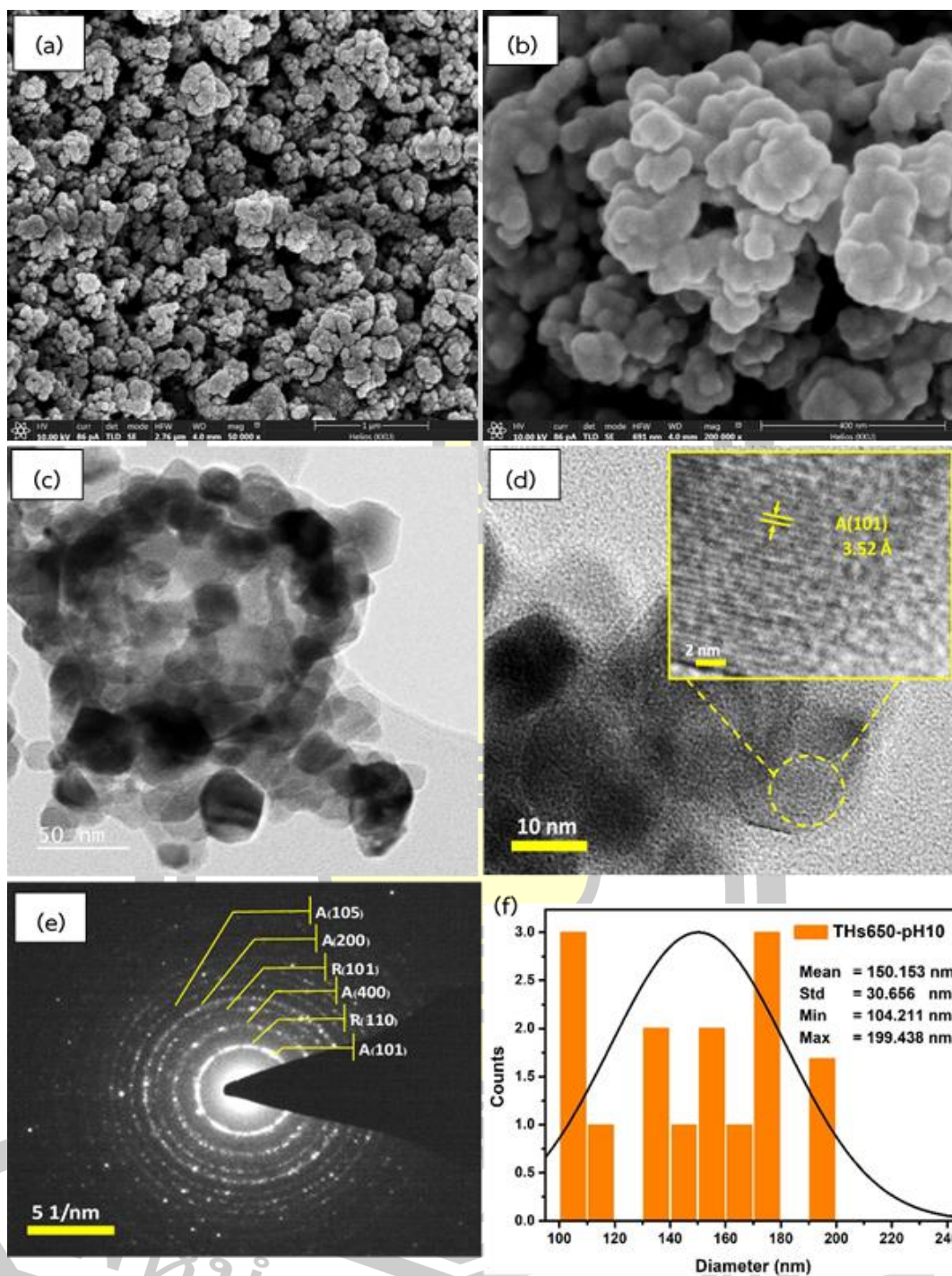
สำหรับผลการทดสอบลักษณะสัณฐานของอนุภาค THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 1 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 4.15 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ จากภาพถ่าย FE-SEM แสดงให้เห็นถึงลักษณะทรงกลมกลวงโดยพื้นผิวมีลักษณะพรุนของอนุภาค THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ดังรูปที่ 4.15 (a, b) 4.16 (a, b) และ 4.17 (a, b) ตามลำดับ จากรูปพบว่าอนุภาค THs650-pH3 และ THs650-pH7 มีลักษณะสัณฐานที่เป็นทรงกลมกลวงที่สมบูรณ์ มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ และพบบริเวณที่เป็นรูเปิดขนาดใหญ่จำนวนมากกว่าเมื่อเทียบกับอนุภาค THs-pH10 ที่มีอนุภาคขนาดเล็กกว่า ซึ่งสามารถแสดงให้เห็นถึงความเป็นทรงกลมกลวงของอนุภาคได้เป็นอย่างดี และจากภาพถ่าย TEM ที่แสดงดังรูปที่ 4.15 (c) 4.16 (c) และ 4.17 (c) สามารถยืนยันลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงของอนุภาค THs550-pH3 THs550-pH7 และ THs550-pH10 ได้ตามลำดับ โดยเปลือกทรงกลมกลวงที่ได้จากการสังเกตุในภาพมีความหนาเท่ากับ 86.54 ± 11.45 54.99 ± 15.88 และ 69.33 ± 7.44 nm ตามลำดับ เมื่อพิจารณาภาพถ่าย HR-TEM ดังรูปที่ 4.15 (d) 4.16 (d) และ 4.17 (d) ของอนุภาค THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงลวดลายระนาบแลตทิซที่มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.352 nm พบว่าสอดคล้องกับระนาบ (101) ของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ในขณะที่รูปที่ 4.15 (e) 4.16 (e) และ 4.17 (e) แสดงลวดลาย SAED ของสารตัวอย่างพบว่าสารตัวอย่างที่แสดงถึงความเป็นพหุผลึกของอนุภาคที่มีโครงสร้างผลึกแบบผสมของอะนาเทสและรูไทล์ของ TiO_2 เช่นเดียวกันกับอนุภาคที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C ซึ่งจากผลการคำนวณค่าดัชนีมิลเลอร์จากรัศมีของวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่าสอดคล้องกับระนาบผลึก A(101) R(110) A(004) R(101) A(200) A(105) A(211) และ A(204) โดยที่สัญลักษณ์ A หมายถึง ผลึกแบบอะนาเทสขณะที่ R หมายถึง ผลึกแบบรูไทล์ ซึ่งระนาบดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 3.52 3.25 2.37 2.49 1.89 1.69 1.66 และ 1.48 Å ตามลำดับ โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1272 และ 21-1276 อย่างไรก็ตามระนาบที่สอดคล้องกับเฟสโครงสร้างแบบรูไทล์พบได้น้อยเนื่องจากสัดส่วนโดยน้ำหนักของเฟสโครงสร้างแบบรูไทล์มีค่าน้อยกว่าโครงสร้างแบบอะนาเทส เมื่อพิจารณาแผนภาพการกระจายตัวขนาดของอนุภาค THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ถูกแสดงดังรูปที่ 4.15 (f) 4.16 (f) และ 4.17 (f) ตามลำดับ พบว่ามีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคมีค่าเท่ากับ 518.72 ± 74.05 373.51 ± 37.71 และ 150.15 ± 30.66 nm ตามลำดับ ค่าขนาดเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคและความหนาเปลือกทรงกลมของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงทุกเงื่อนไขของการเตรียมถูกสรุปได้ดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.15 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



รูปที่ 4.16 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C

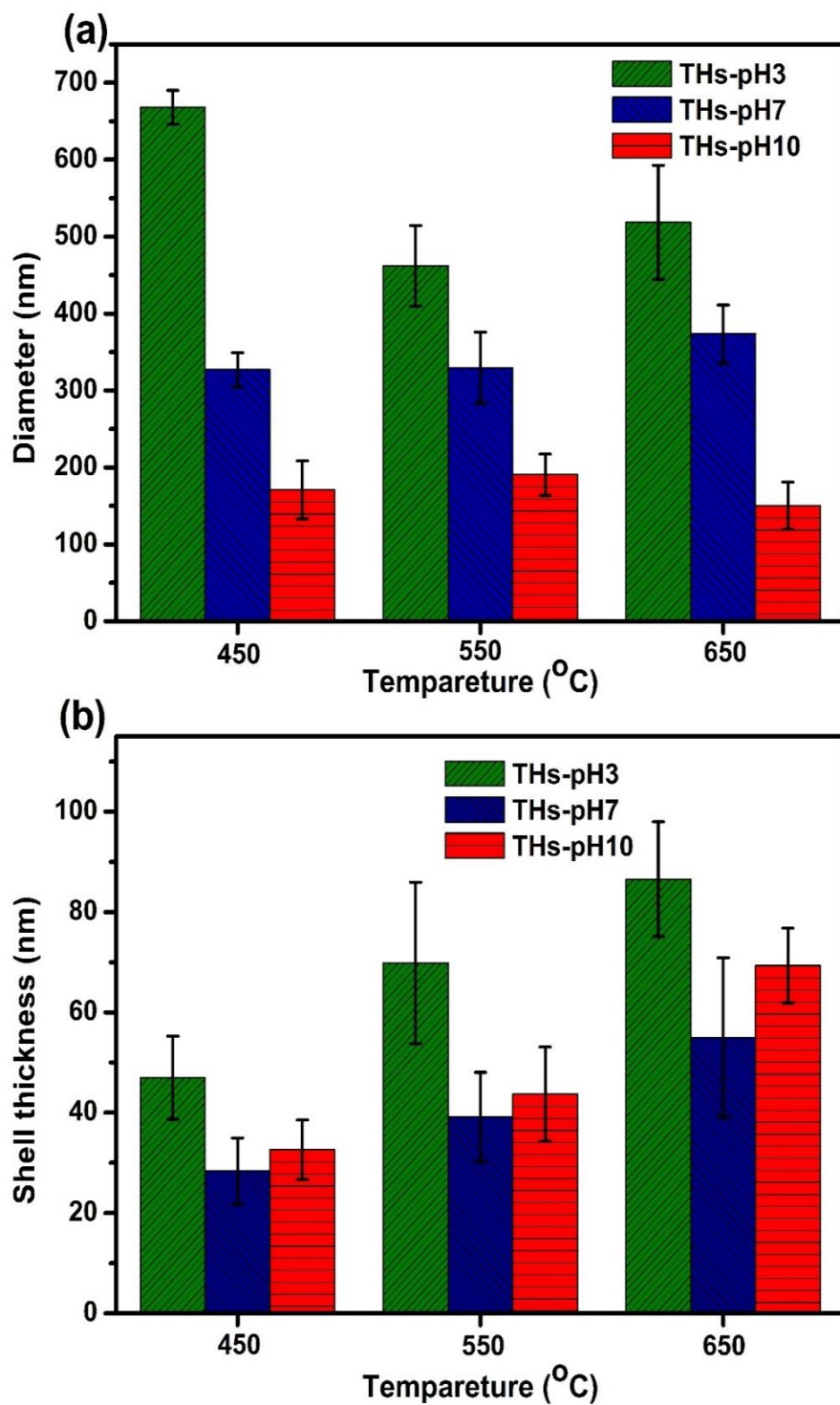


รูปที่ 4.17 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C

จากการศึกษาผลของขนาดแม่แบบและอุณหภูมิแคลไซน์ต่อลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงพบว่าแม่แบบ CS-pH7 มีความหนาเปลือกอนุภาคที่บางกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ถูกเตรียมโดยใช้แม่แบบอื่น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM ของสารตัวอย่างพบว่าขนาดเกรนของอนุภาค TiO_2 มีขนาดใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีค่ามากขึ้นและมีความสอดคล้องกับขนาดผลึกที่ได้จากเทคนิค XRD เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Shen และคณะ [92] ซึ่งได้ทำการเตรียมอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อสมบัติความเป็นผลึก และงานวิจัยของ Feng และคณะ [93] ที่ได้ทำการแคลไซน์อนุภาค THs ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดแม่แบบทรงกลมคาร์บอน โดยจากผลการวิเคราะห์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของเปลือกอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมได้ถูกสรุปดังรูปที่ 4.18

จากผลการศึกษาข้างต้น ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกเงื่อนไขการเตรียมอนุภาค THs450-pH7 มาใช้ศึกษาในการประยุกต์เกี่ยวกับ DSSC เนื่องจากอนุภาคที่เตรียมโดยใช้เงื่อนไขดังกล่าวมีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสซึ่งมีสมบัติการส่งถ่ายอิเล็กตรอน และยังมีขนาดผลึกที่เล็กซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทำให้เพิ่มความสามารถในการยึดเกาะของโมเลกุลสีย้อม ซึ่งสามารถยืนยันสมมติฐานเหล่านี้ได้จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนดังจะแสดงให้เห็นในหัวข้อถัดไป นอกจากนี้พบว่าลักษณะสัณฐานของอนุภาค THs450-pH7 จากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM แสดงถึงโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงที่มีรูเปิดจำนวนมาก และมีความหนาของเปลือกที่บางเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นซึ่งลักษณะที่โดดเด่นเหล่านี้จะช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะโมเลกุลสีย้อม การกระเจิงแสง และแทรกซึมผ่านของสารอิเล็กโทรไลต์ภายในอนุภาคทรงกลมกลวงได้เป็นอย่างดี ซึ่งท้ายสุดจะนำไปสู่ประสิทธิภาพที่ดีของ DSSC ในลำดับต่อไป





รูปที่ 4.18 แผนภูมิแท่งแสดง (a) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย และ (b) ความหนาเปลือกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้ค่า pH ของสารละลายเด็กซ์โตรสแตกต่างกัน

4.2.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวง

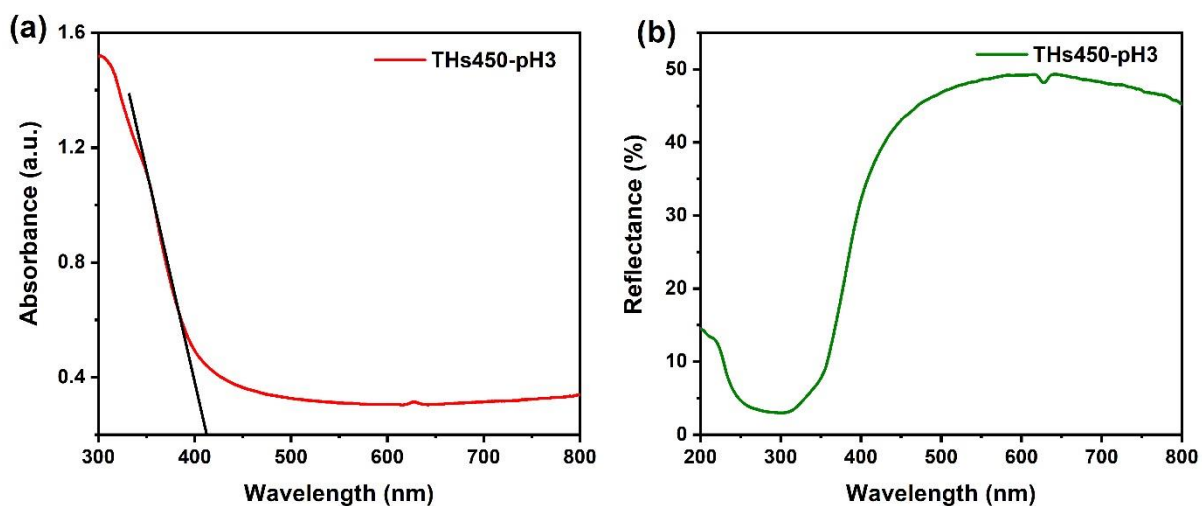
ผลจากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 THs450-pH10 THs550-pH3 THs550-pH7 THs550-pH10 THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ถูกตรวจสอบโดยการดูดกลืนและการสะท้อนแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงในย่านที่ตามองเห็น โดยใช้ความยาวคลื่นในช่วง 200-800 nm ผลการวิเคราะห์ถูกแสดงดังรูปที่ 4.19-4.27 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างโดยอาศัยสมการที่ (4.2) เพื่อวิเคราะห์หาค่าขอบเขตพลังงานการกระตุ้นโดยพบว่าขอบเขตพลังงานกระตุ้นของสารตัวอย่างดังกล่าวสอดคล้องกับความยาวคลื่นประมาณ 412.18 403.73 401.30 413.45 425.61 428.04 439.04 442.74 และ 439.04 nm ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตั้งแต่ 450 ถึง 650 °C ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงขอบเขตพลังงานของอนุภาค TiO₂ พบว่าค่าขอบเขตพลังงานการกระตุ้นมีค่าลดลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ นั้นสามารถแสดงให้เห็นถึงการเกิดพฤติกรรมการดูดกลืนแสงแบบ red shift ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนโครงสร้างแบบรูไทล์เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นโดยสามารถยืนยันได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD เนื่องจากโครงสร้างแบบรูไทล์ของ TiO₂ มีค่าช่องว่างพลังงานที่แคบกว่า (E_g = 3.02 eV) โครงสร้างแบบอะนาเทส (E_g = 3.24 eV) ดังนั้นเมื่อมีสัดส่วนของเฟสโครงสร้างแบบรูไทล์เพิ่มขึ้นจึงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารตัวอย่าง [94]

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda} \quad (4.2)$$

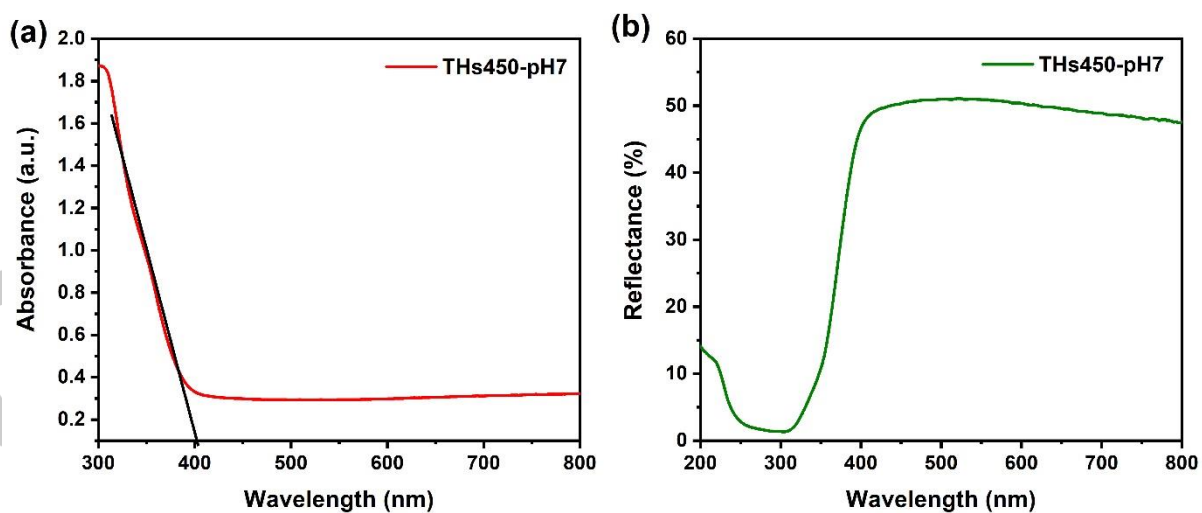
เมื่อ	E	คือ	ค่าพลังงานโฟตอน
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ 6.626×10^{-34} Js
	V	คือ	ค่าความถี่
	C	คือ	ค่าอัตราเร็วของแสง
	λ	คือ	ค่าความยาวคลื่น

ในส่วนของค่าเปอร์เซ็นต์ในการสะท้อนแสงในช่วงแสงยูวีถึงย่านแสงที่ตามองเห็น ความยาวคลื่นตั้งแต่ 350 ถึง 800 nm ของอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 THs450-pH10 THs550-pH3 THs550-pH7 THs550-pH10 THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 ถูกแสดงดังในรูปที่ 4.19 (b)-4.27 (b) ตามลำดับ จากการวิเคราะห์พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง

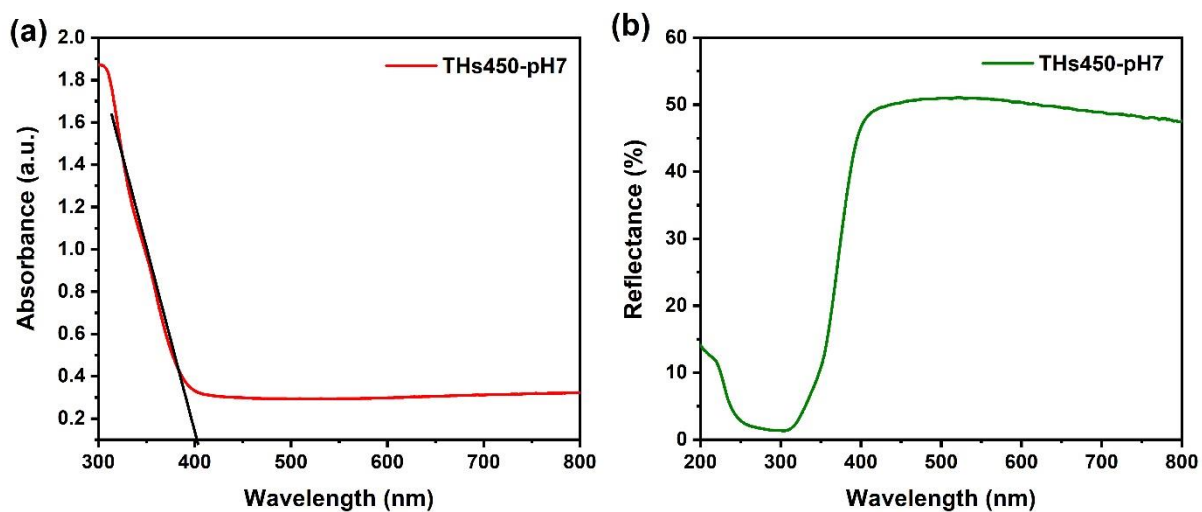
ของสารตัวอย่างมีค่าประมาณ 48.99 51.30 41.09 47.03 55.58 51.3 29.93 16.87 และ 29.04 % ตามลำดับ



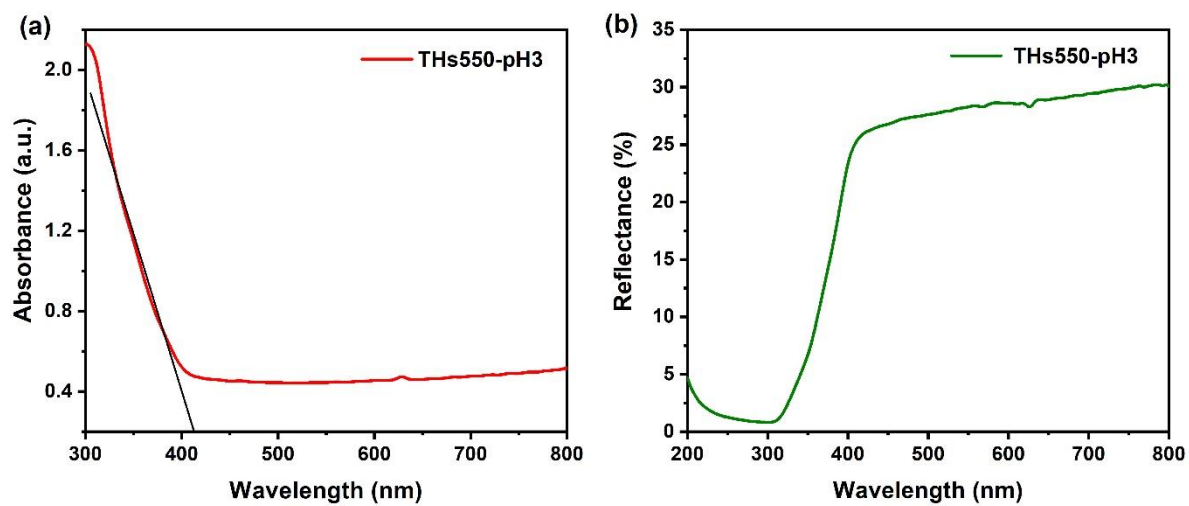
รูปที่ 4.19 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$



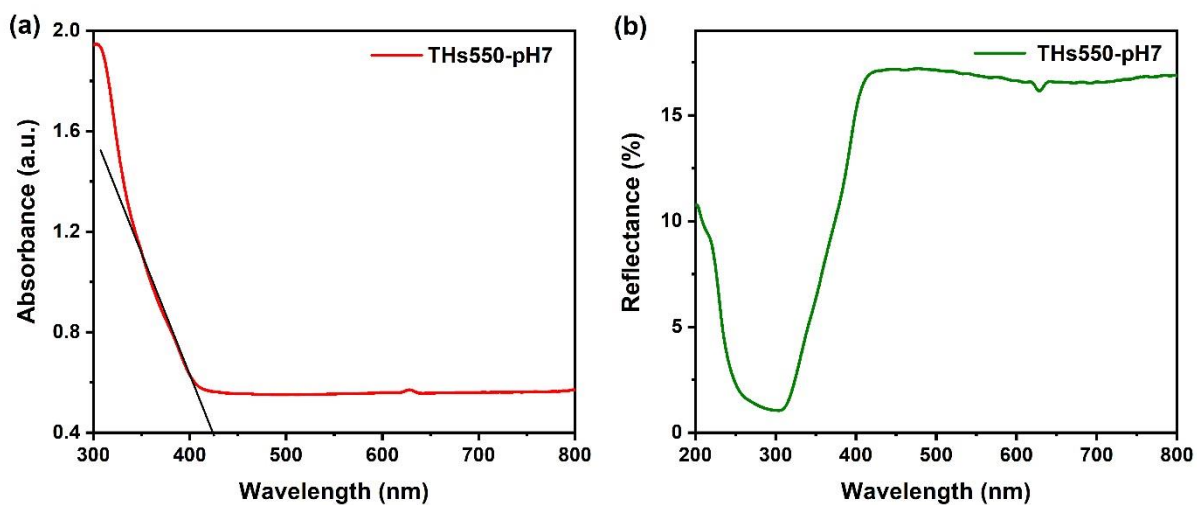
รูปที่ 4.20 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$



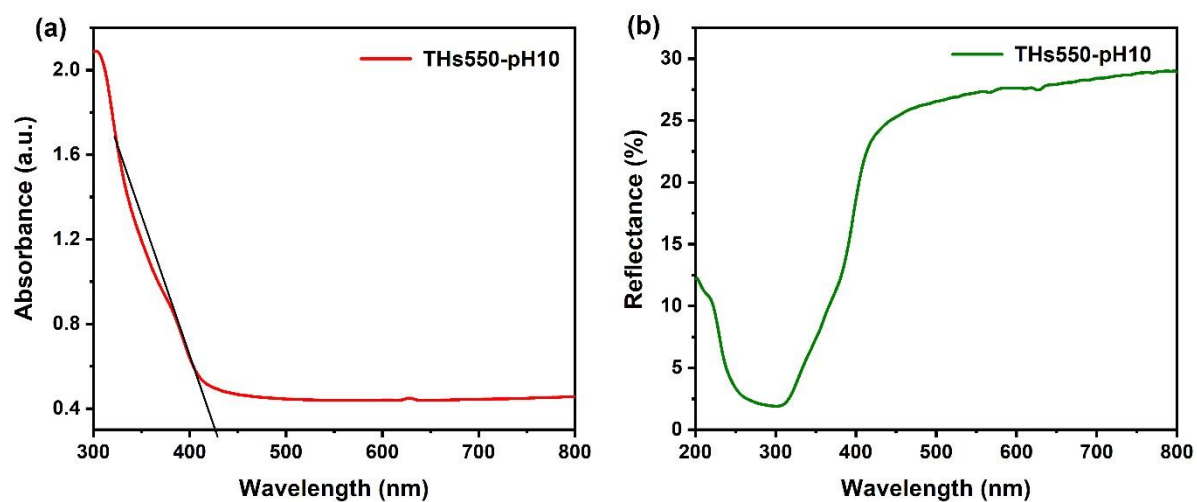
รูปที่ 4.21 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$



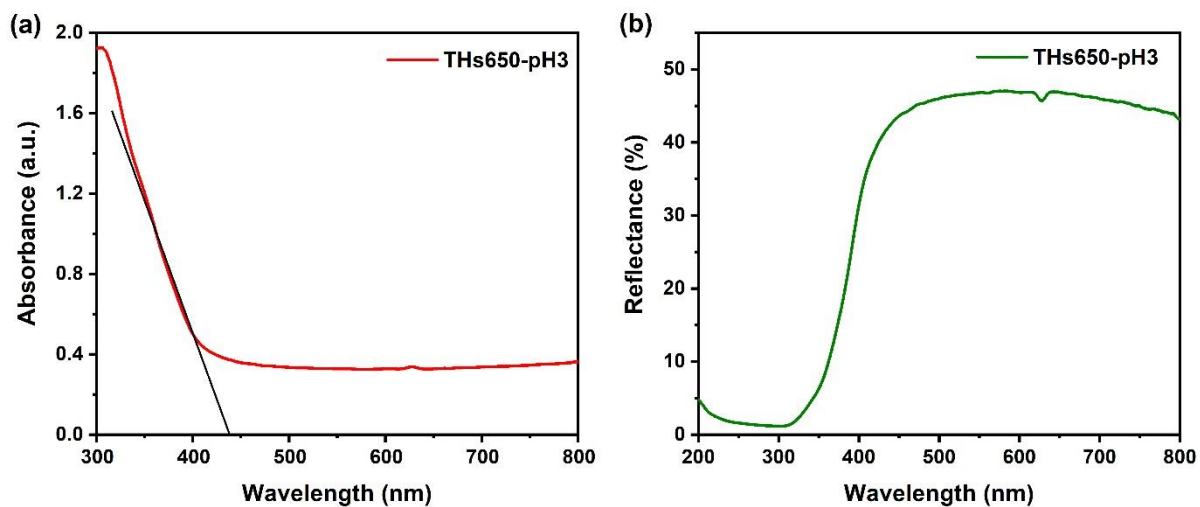
รูปที่ 4.22 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $550\text{ }^\circ\text{C}$



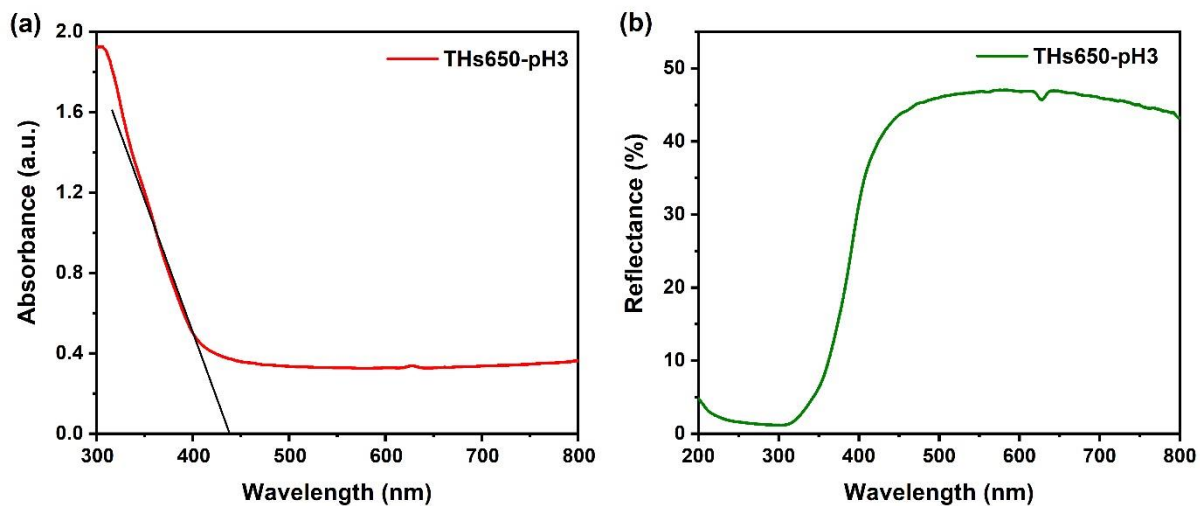
รูปที่ 4.23 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



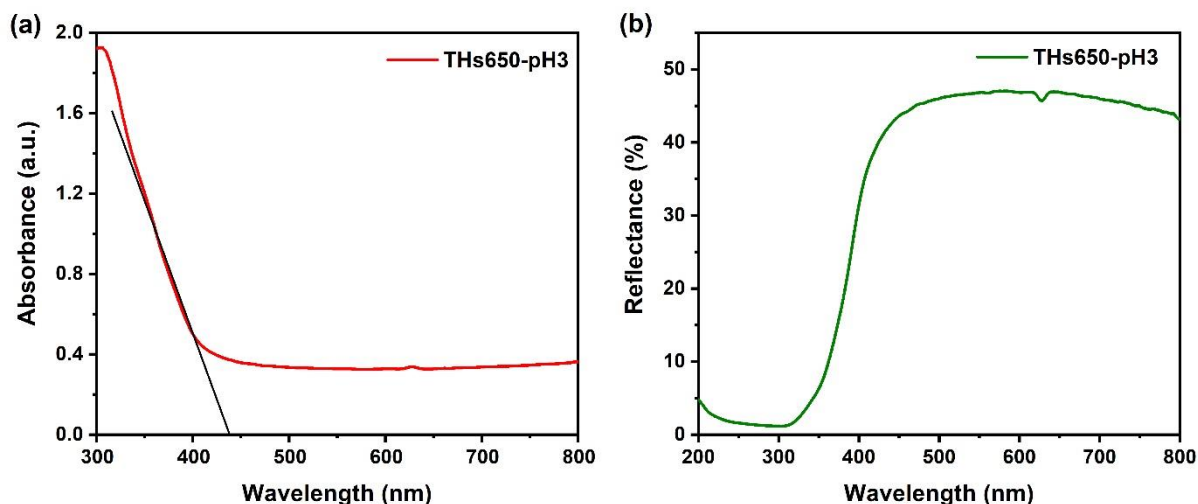
รูปที่ 4.24 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



รูปที่ 4.25 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



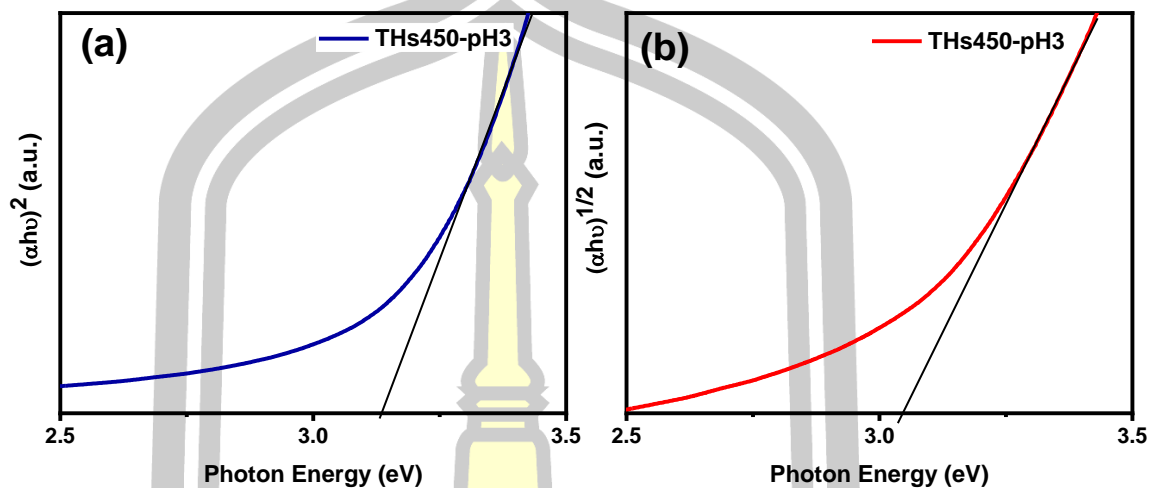
รูปที่ 4.26 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



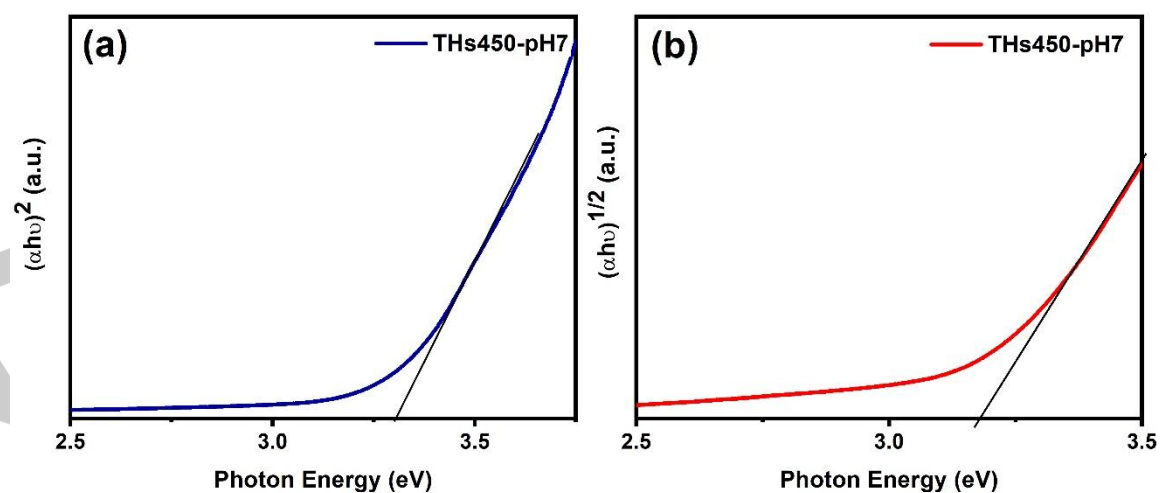
รูปที่ 4.27 (a) สเปกตรัมการดูดกลืน และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในย่านคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $650\text{ }^\circ\text{C}$

นอกจากนี้ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ยังสามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อหาค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง ได้โดยใช้สมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc [83] ดังสมการที่ (2.24) เมื่อพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน ($h\nu$) และ $(ah\nu)^n$ แล้วทำการลากเส้นตรงสัมพันธ์กับเส้นกราฟที่มีความชันสูงสุดมาตัดที่แกน x จะได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างถูกแสดงดังรูปที่ 4.28-4.37 ตามลำดับ จากผลการหาค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนต่างกัน ได้แก่ CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ $650\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ พบว่าค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงมีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการแคลไซน์ ซึ่งสอดคล้องกับกับพฤติกรรมการดูดกลืนแสงแบบ red shift เนื่องจากขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ โดยขนาดผลึกที่เล็กจะบีบบังคับให้อิเล็กตรอนในวัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัดเท่านั้น จึงทำให้ฟังก์ชันคลื่นของวาเลนซ์อิเล็กตรอนถูกกักขังอยู่ในบริเวณที่จำกัด จึงส่งผลให้ระดับชั้นพลังงานต่างๆ ถูกแยกออกเป็นชั้นเดี่ยวไม่ต่อเนื่อง คล้ายกับระดับพลังงานของอะตอมเดี่ยว ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไปเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าการกักกันทางควอนตัม (quantum confinement) นอกเหนือจากคำอธิบายที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ปริมาณสัดส่วนของโครงสร้างแบบรูทูลท์ที่เพิ่มขึ้นของสารตัวอย่างตามอุณหภูมิแคลไซน์ ยังเป็นปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าช่องว่างพลังงานได้

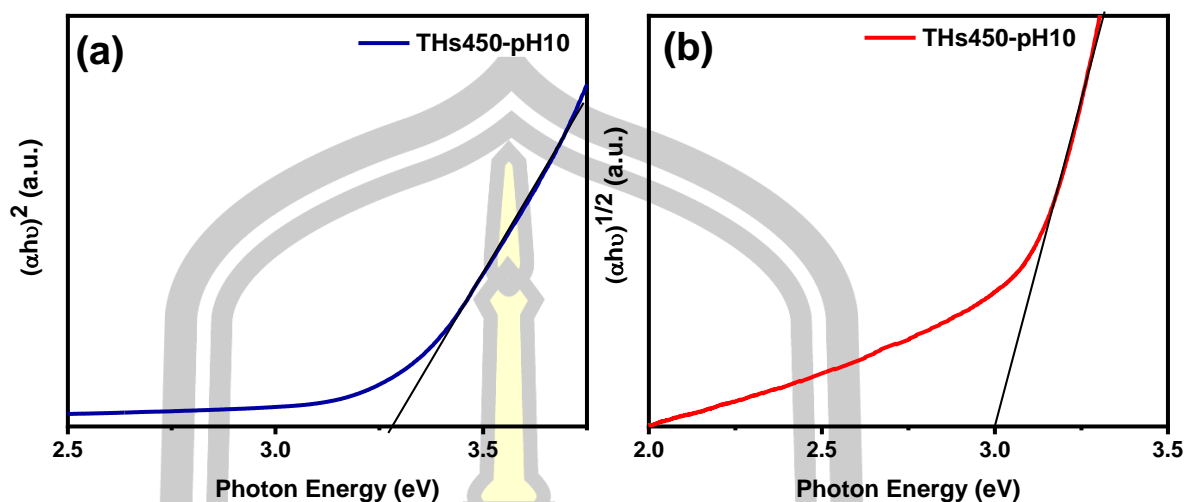
อย่างมีนัยสำคัญ โดยค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมจากทุกเงื่อนไขสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.37



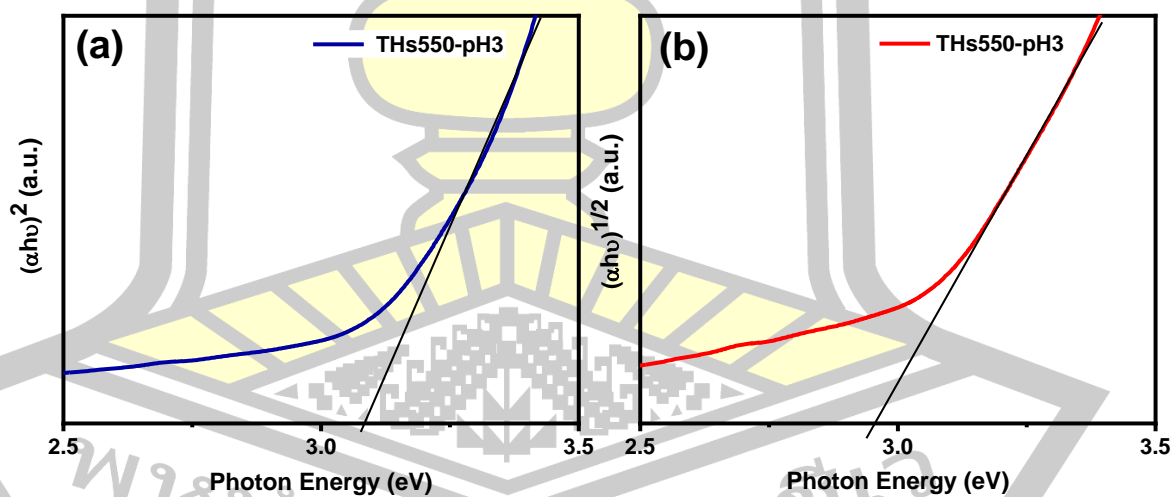
รูปที่ 4.28 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C



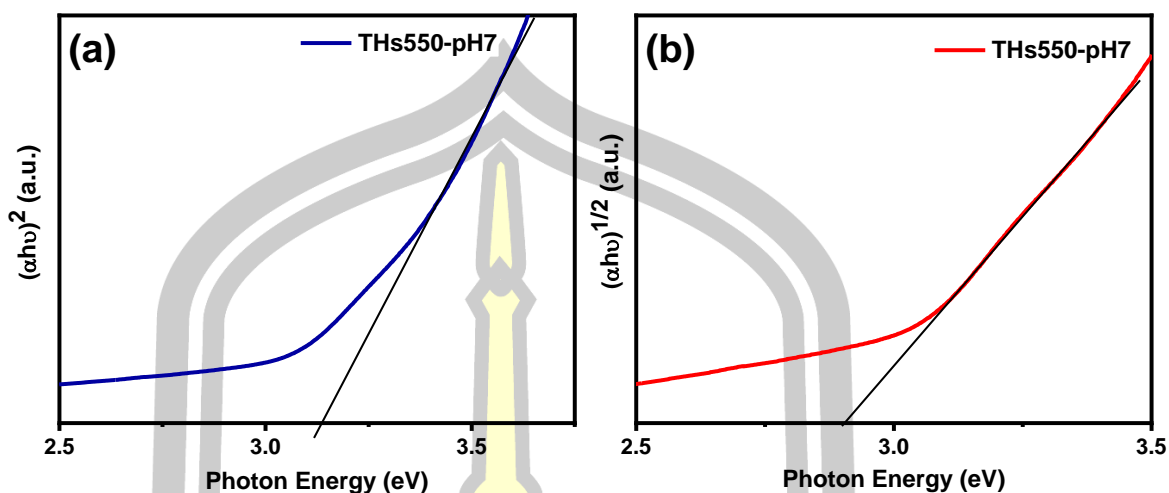
รูปที่ 4.29 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C



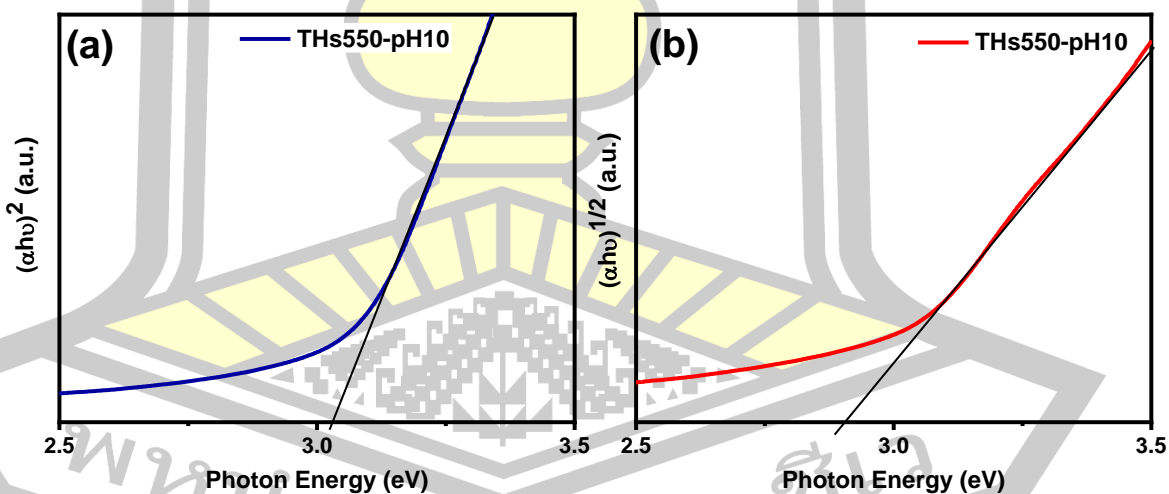
รูปที่ 4.30 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C



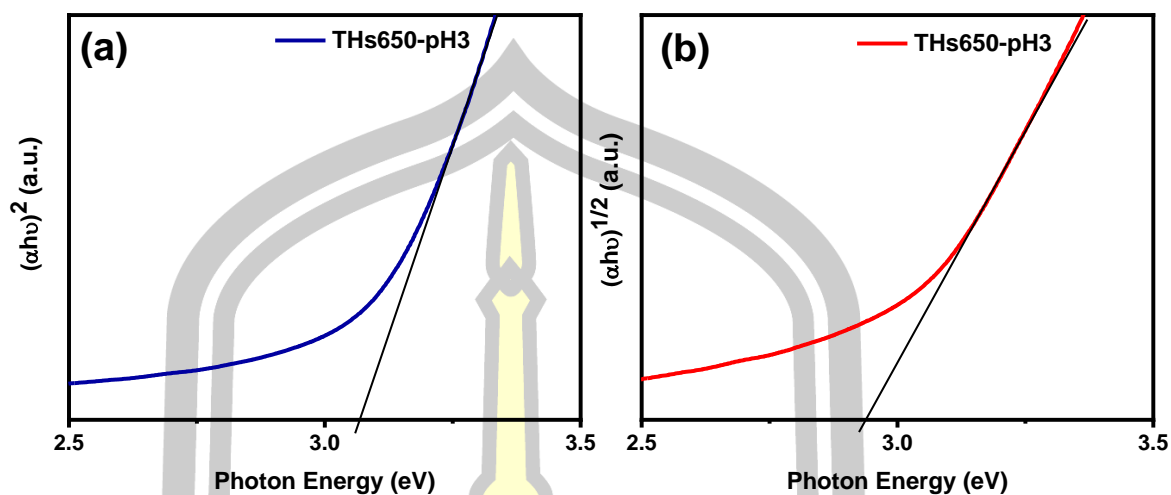
รูปที่ 4.31 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



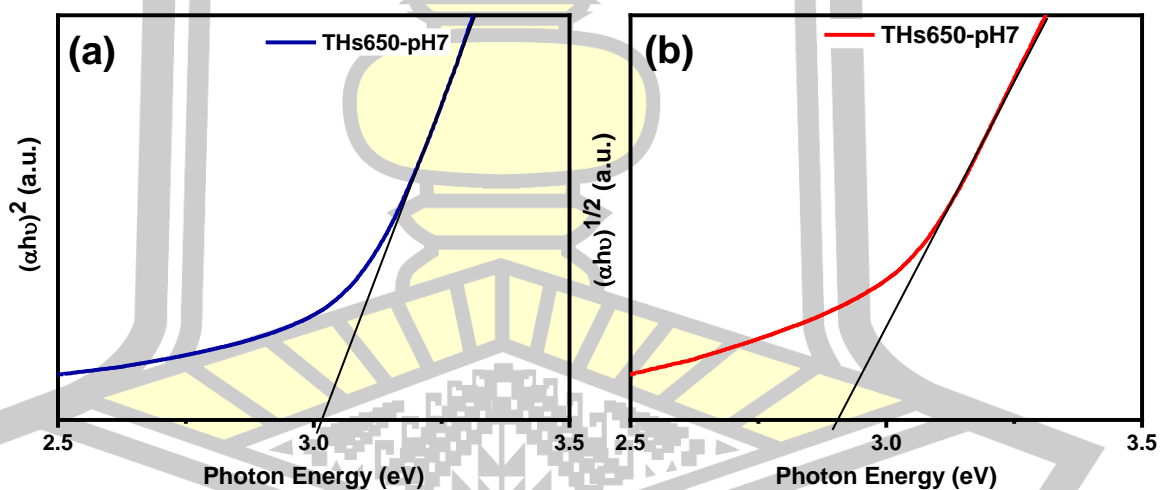
รูปที่ 4.32 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



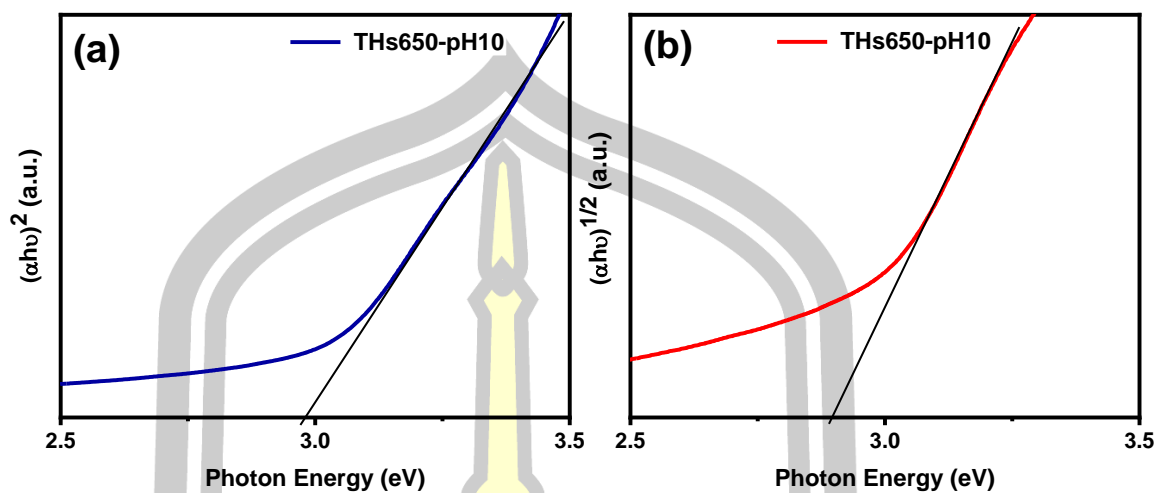
รูปที่ 4.33 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



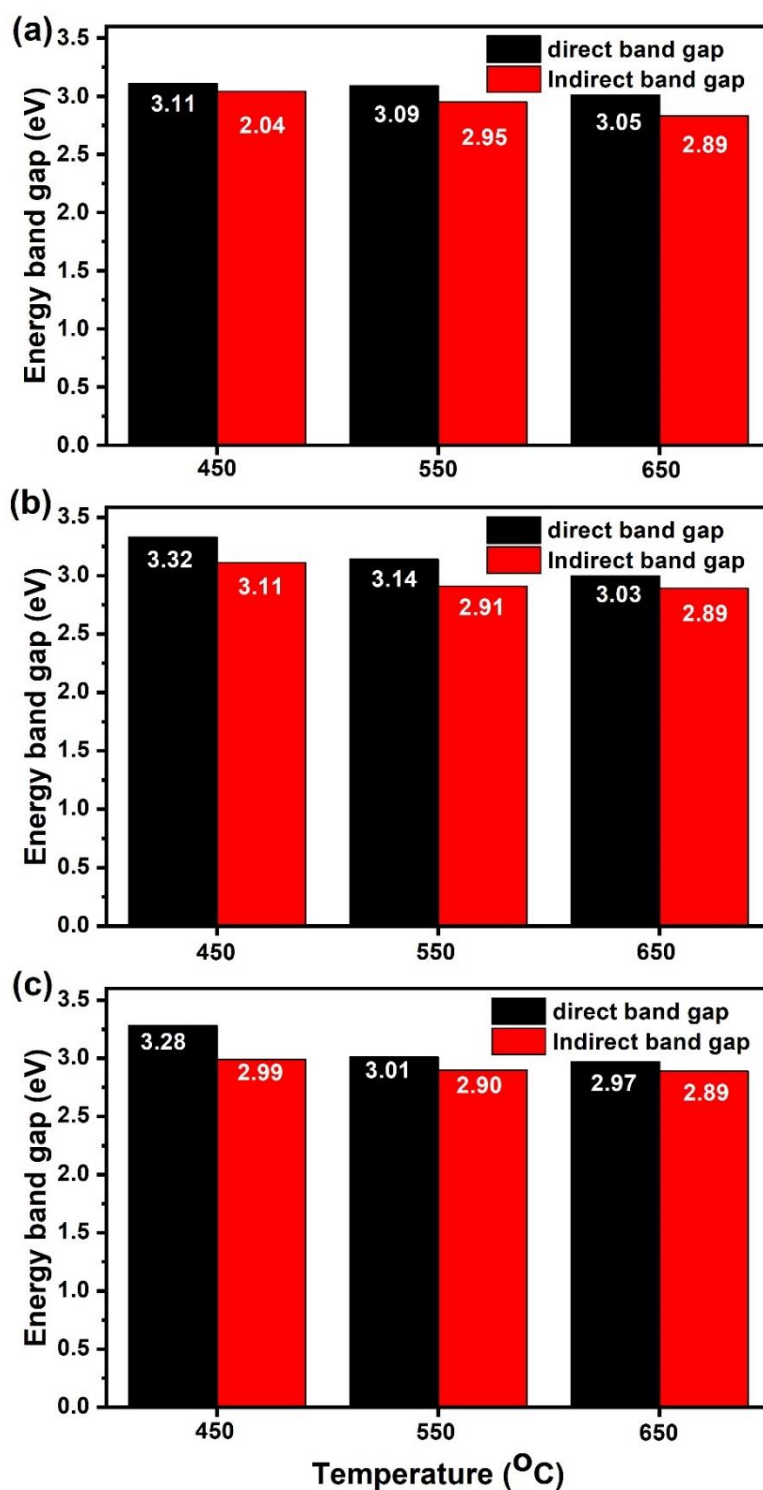
รูปที่ 4.34 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C



รูปที่ 4.35 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C



รูปที่ 4.36 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C

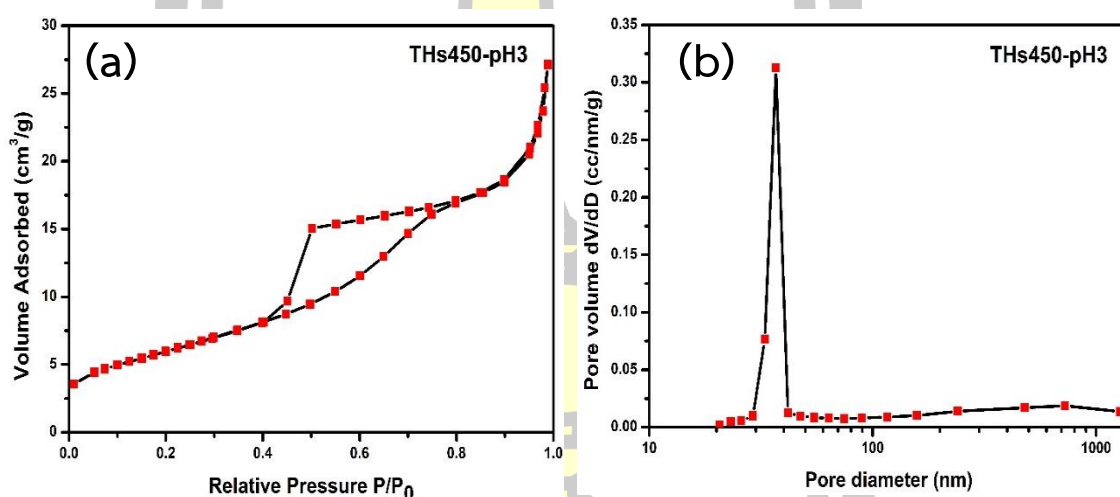


รูปที่ 4.37 แผนภูมิแสดงค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบ (a) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 (b) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 และ (c) แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 550 และ 650 °C

4.2.5 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง

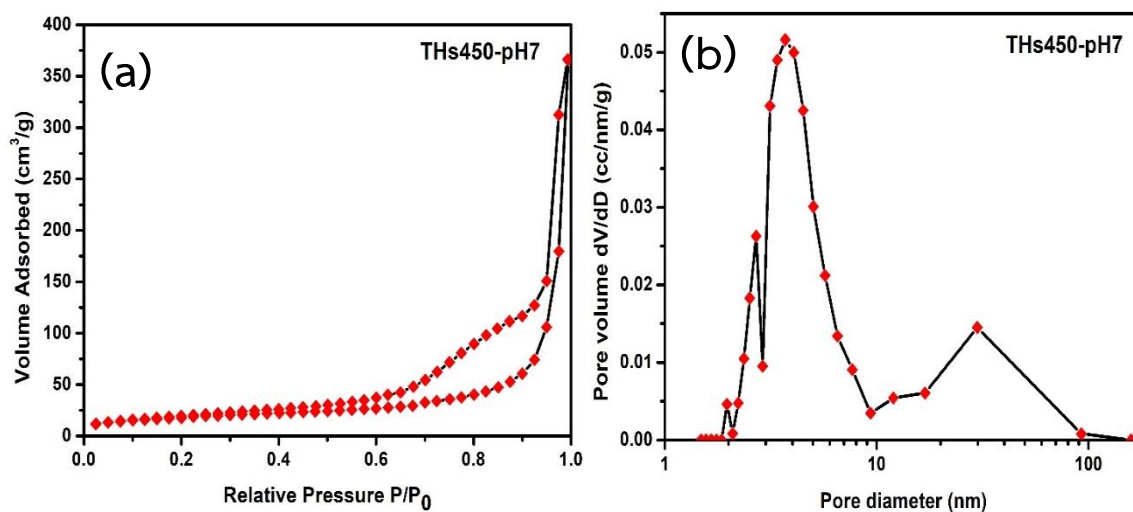
ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงสามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน จากผลการวิเคราะห์เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 THs450-pH10 THs550-pH3 THs550-pH7 THs550-pH10 THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 แสดงในรูปที่ 4.38 (a)-4.46 (a) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลการทดสอบที่ได้พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่สอดคล้องกับไอโซเทอมแบบ Type IV และมีฮิสเทอรีซิสลูปแบบ Type H3 โดยอ้างอิงจากข้อมูลไอโซเทอมมาตรฐาน IUPAC ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sing [95] โดยลักษณะไอโซเทอมที่พบสามารถชี้ให้เห็นถึงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่เกิดจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยลักษณะรูพรุนดังกล่าวจะมีรูปแบบรูพรุนระดับกลาง (mesopores) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Guo และคณะ [96] ซึ่งเป็นลักษณะรูพรุนที่เกิดจากการเกาะกันของอนุภาคนาโนแบบ 1 มิติเป็นรูปทรง 3 มิติแบบทรงกลมกลวงซึ่งมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จากภาพถ่าย FE-SEM และภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงช่องว่างของรูพรุนที่เกิดจากการเกาะกันของอนุภาคนาโน TiO_2 เป็นโครงสร้างทรงกลมกลวง โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยวิธี BET พบว่าอนุภาค THs450-pH3 THs450-pH7 THs450-pH10 THs550-pH3 THs550-pH7 THs550-pH10 THs650-pH3 THs650-pH7 และ THs650-pH10 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 28.948 101.978 54.534 6.442 38.195 34.396 96.463 54.438 และ 22.679 m^2/g ตามลำดับ ดังสรุปในรูปที่ 4.47(a) ลักษณะของรูพรุนแบบระดับกลางสามารถยืนยันได้จากการพิจารณาเส้นโค้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธี BJH โดยอาศัยข้อมูลจากไอโซเทอมการคายแก๊สไนโตรเจนของสารตัวอย่างผลที่ได้จากการทดสอบของตัวอย่างข้างต้นสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.38 (b)-4.46 (b) ตามลำดับ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรของรูพรุนของสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขถูกสรุปได้ดังแสดงในรูปที่ 4.47(b) และ 4.47(c) ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างประกอบด้วยรูพรุนที่มีขนาดอยู่ในช่วงรูพรุนระดับกลางโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยในช่วง 2-50 nm อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาลักษณะไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของอนุภาค THs650-pH7 และ THs650-pH10 พบว่ามีช่วงการดูดซับและการคายที่สูงและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง $0.42 < P/P_0 > 0.43$ และ $0.32 < P/P_0 > 0.30$ ตามลำดับ สำหรับอนุภาค THs650-pH7 และในช่วง $0.43 < P/P_0 > 0.44$ และ $0.33 < P/P_0 > 0.30$ ตามลำดับ สำหรับอนุภาค THs650-pH10 เป็นผลมาจากขนาดของผลึกที่ใหญ่เนื่องจากมีอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงและการเกาะกันอย่างหนาแน่นของอนุภาคขนาดเล็กดังสังเกตได้จากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM ที่แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน TiO_2 มีการเกาะตัวกันแน่นซึ่งส่งผลให้เกิดรูพรุนที่มีขนาดเล็กแบบไมโครพอร์ส

(microporous) ซึ่งมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยต่ำกว่า 2 nm การตีความเช่นนี้ให้ผลสอดคล้องกับผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยวิธี BJH เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนพบว่าเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 450 °C ถึง 550 °C ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มลดลงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tseng และคณะ [10] และงานวิจัยของ Wu และคณะ [97] เนื่องจากขนาดเกรนของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ที่โตขึ้น ส่งผลให้ช่องเปิดหรือรูพรุนที่บริเวณรอยต่อของเกรนถูกเติมเต็ม อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงกว่า 550 °C ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C กลับมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการแตกหรือการหลุดออกจากกันของอนุภาคนาโน TiO_2 ทำให้เกิดรูเปิดของโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงเพิ่มขึ้นดังภาพถ่าย FE-SEM ส่งผลให้โมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการทดสอบมีโอกาสถูกดูดซับภายในโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงเพิ่มขึ้น

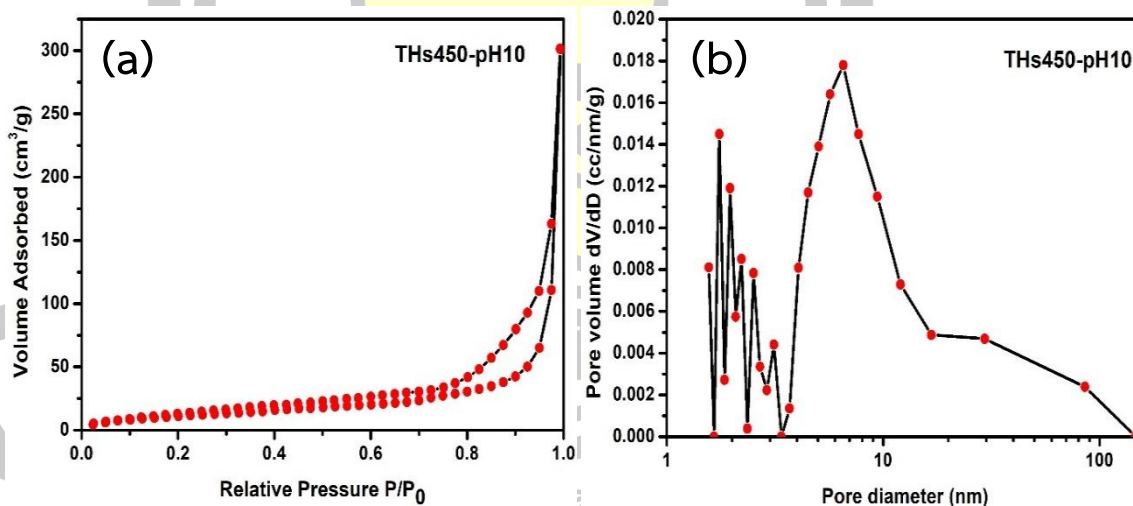


รูปที่ 4.38 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C

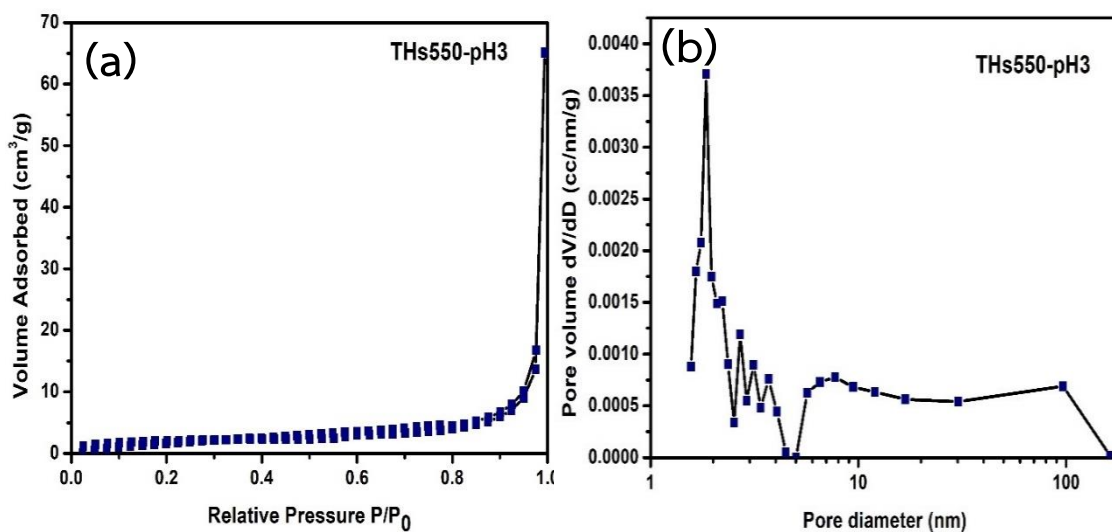
พูน ปณ ทิโต ชีเว



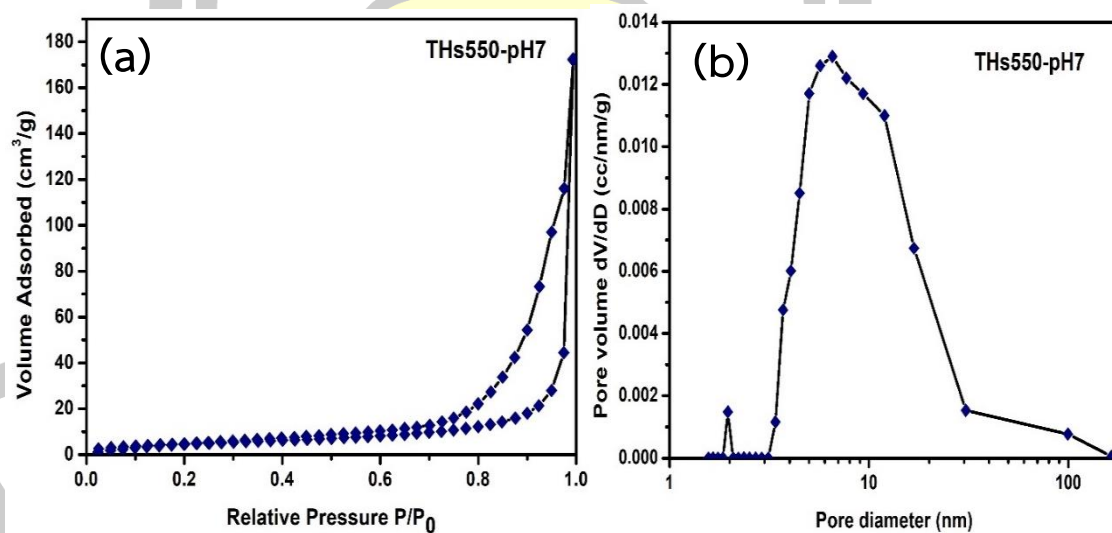
รูปที่ 4.39 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C



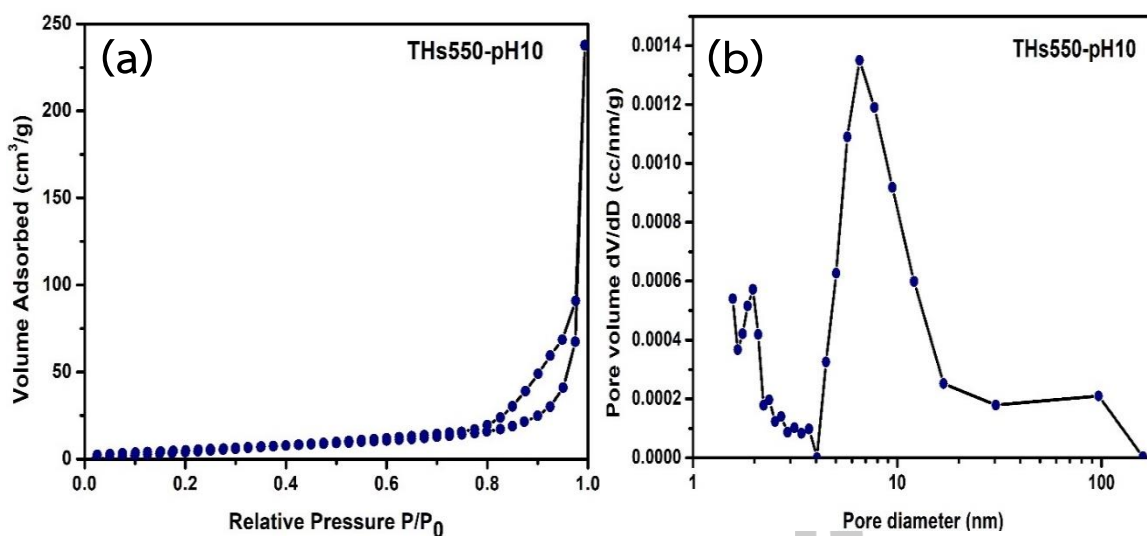
รูปที่ 4.40 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C



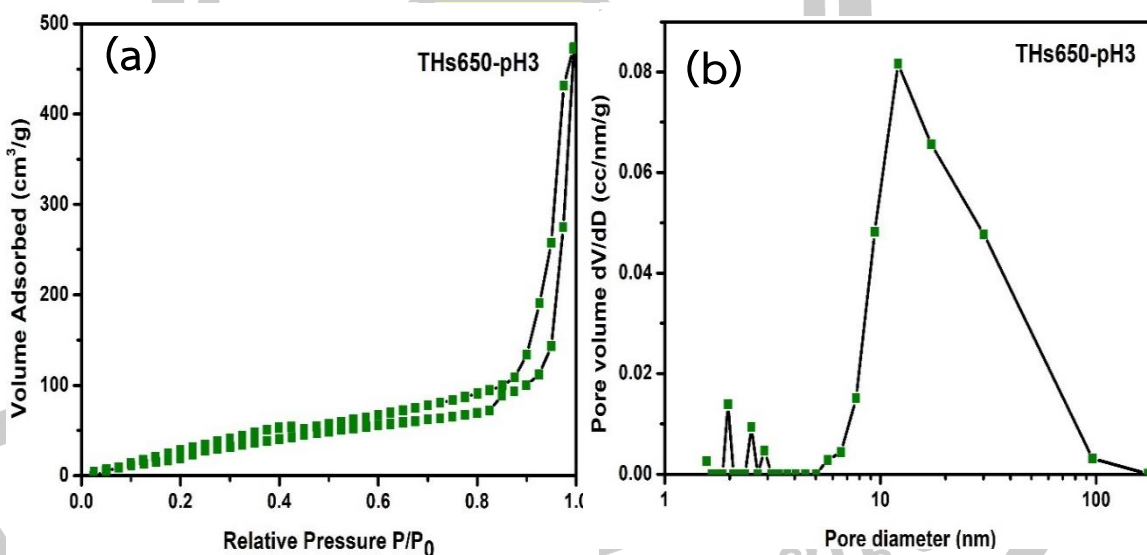
รูปที่ 4.41 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



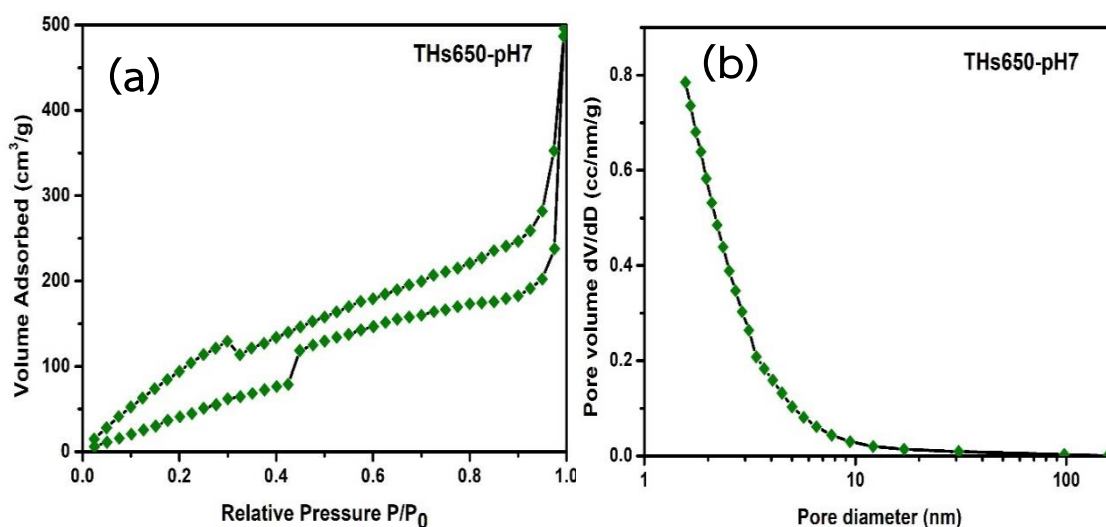
รูปที่ 4.42 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



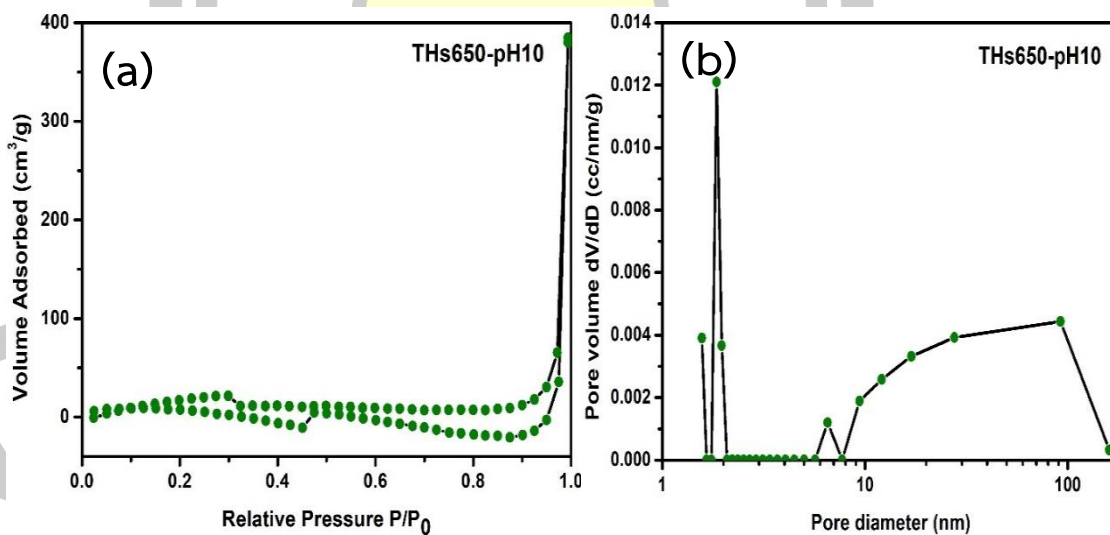
รูปที่ 4.43 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C



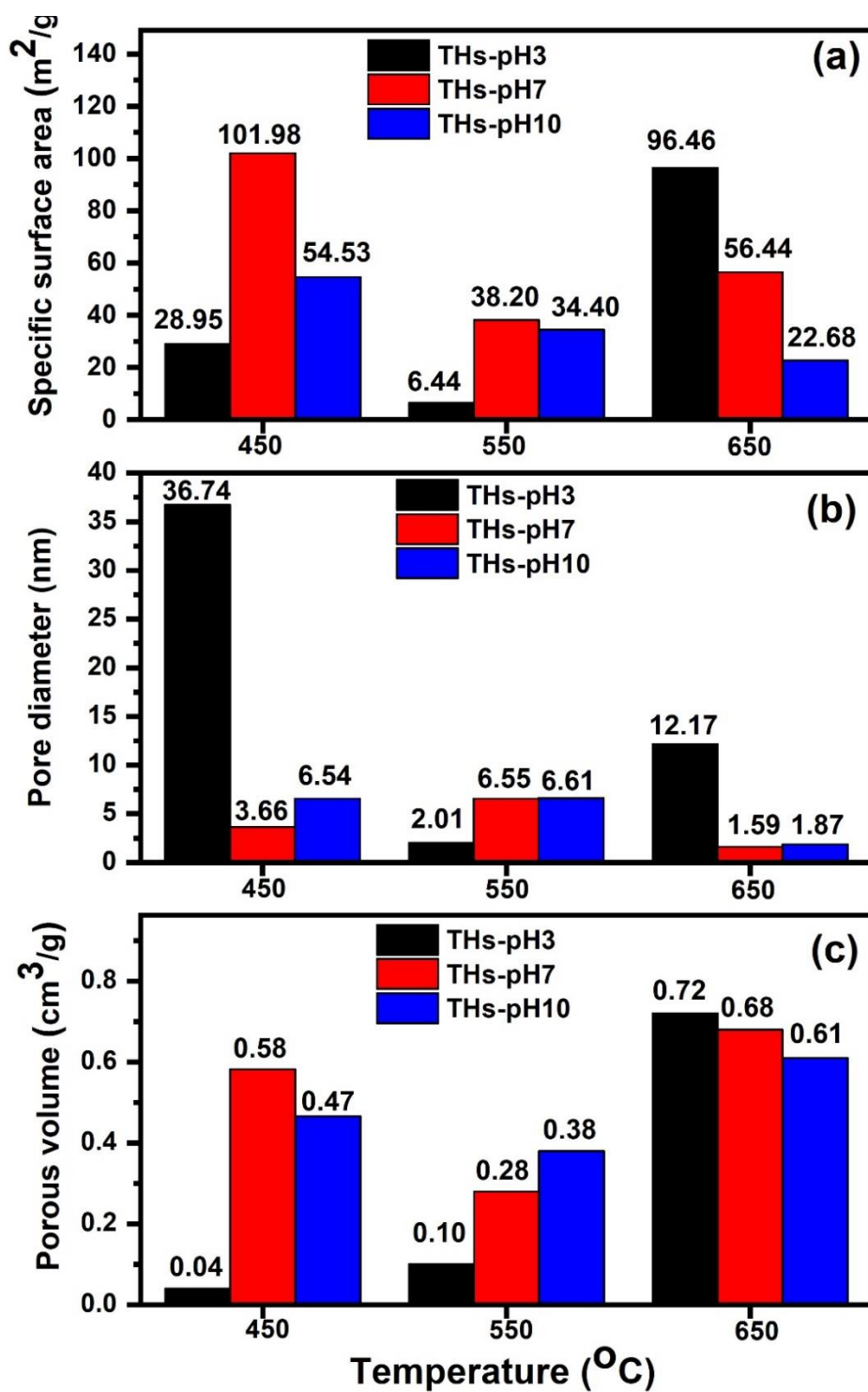
รูปที่ 4.44 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH3 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



รูปที่ 4.45 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



รูปที่ 4.46 แสดง (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C

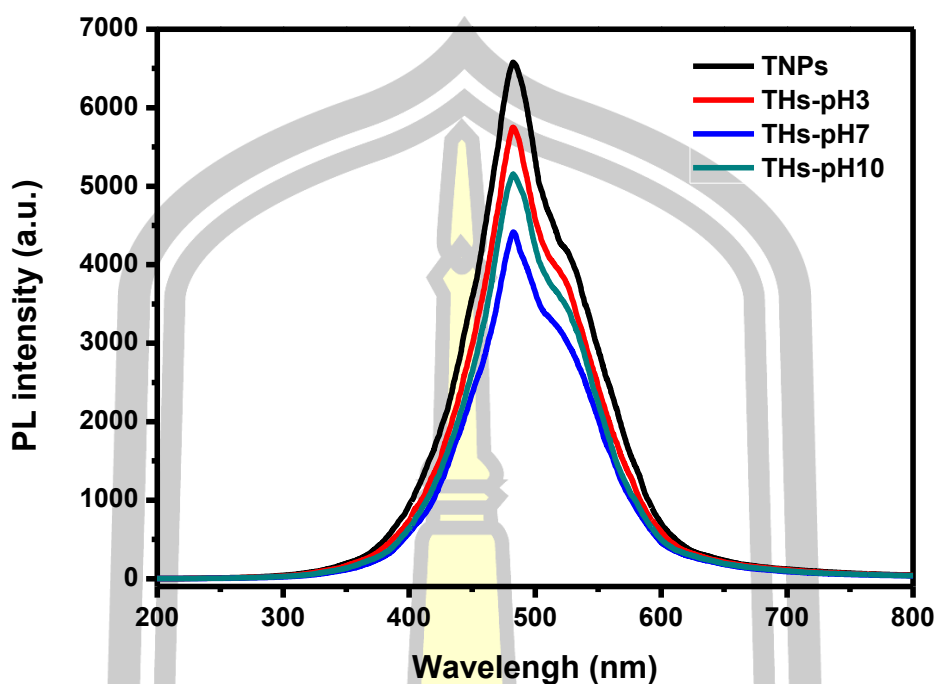


รูปที่ 4.47 แผนภูมิ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ (b) เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน และ (c) ปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลางที่เตรียมโดยใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนต่างกันคือ CS-pH3 CS-pH7 และ CS-pH10 ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450-650 °C

4.2.6 ผลการศึกษาสมบัติการเรืองแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง

จากผลการศึกษาสมบัติความเป็นผลึก ลักษณะทางสัณฐาน สมบัติทางแสงและการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน รวมถึงขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงดั่งหัวข้อที่ผ่านมาชี้ให้เห็นว่าอนุภาคมีการแคลไซน์เป็นตัวแปรที่ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเฉพาะของอนุภาค โดยจากการศึกษาพบว่า ภายใต้การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ สารตัวอย่างสามารถแสดงสมบัติทางโครงสร้างผลึกที่มีความบริสุทธิ์ปราศจากเฟสโครงสร้างปลอมปนและมีขนาดผลึกที่เล็ก รวมถึงลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงที่มีรูพรุนและบริเวณรูเปิดจำนวนมาก โดยเมื่อพิจารณาสมบัติทางแสงพบว่า ที่เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ สารตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงในย่านแสง UV และมีค่าช่องว่างพลังงานที่กว้างเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและปริมาตรรูพรุนที่มากเมื่อเทียบกับเงื่อนไขที่แคลไซน์ในอุณหภูมิที่สูงกว่า $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน pH7 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สุดเท่ากับ $101.98\text{ m}^2/\text{g}$ จากสมบัติที่โดดเด่นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ จึงได้เลือกนำสารตัวอย่างดังกล่าวไปตรวจวัดสมบัติการเรืองแสงด้วยเทคนิค PL ผลการศึกษาสมบัติการเรืองแสงของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยอาศัยเทคนิค PL ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ $200\text{--}800\text{ nm}$ และถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 345 nm แสดงดังรูปที่ 4.48

จากรูปที่ 4.48 แสดงสเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยพบพีคความเข้ม PL ในย่านแสงที่ตามองเห็นสอดคล้องกับความยาวคลื่นประมาณ 485 และ 514 nm ที่สามารถบ่งบอกได้ถึงลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นสำหรับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจากการศึกษาผลของการใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนที่แตกต่างกันได้แก่แม่แบบทรงกลมคาร์บอน pH3 pH7 และ pH10 พบว่าพีคความเข้ม PL ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน pH7 มีค่าความเข้มของพีคที่ต่ำที่สุดซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดกระบวนการกลับมารวมกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่ต่ำ [98] เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น ในทางกลับกันพบว่าอนุภาคนาโน TiO_2 มีพีคความเข้ม PL ที่สูงสุดสิ่งนี้แสดงให้เห็นได้ถึงการเกิดกระบวนการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ง่าย

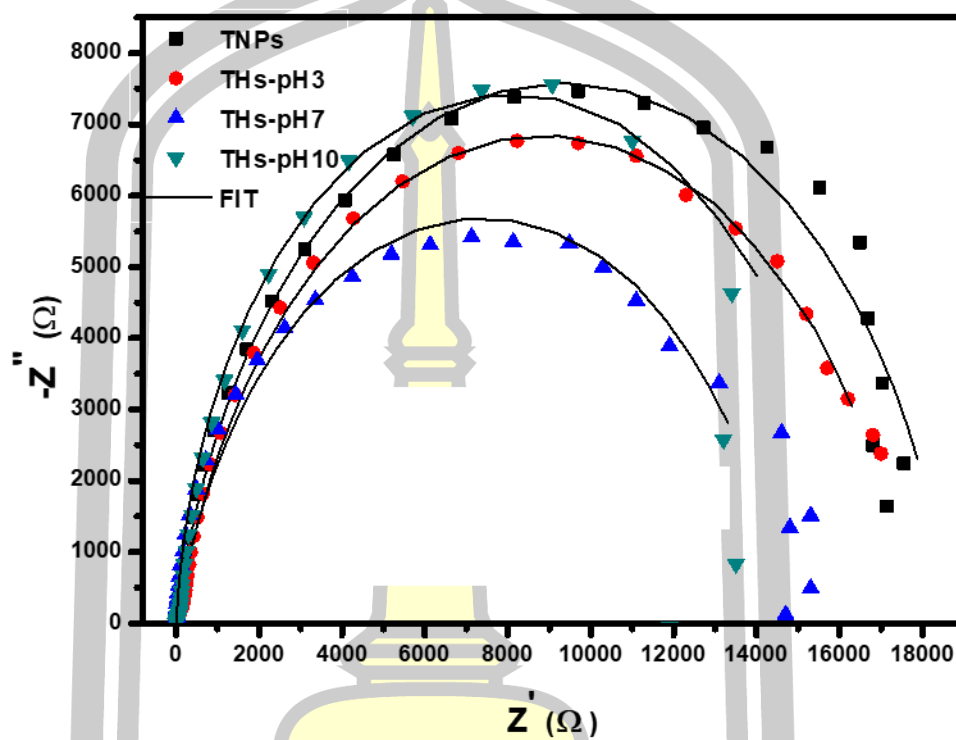


รูปที่ 4.48 สเปกตรัม PL ของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$

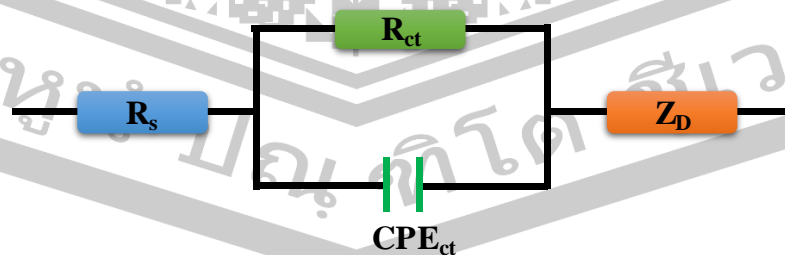
4.2.7 ผลการศึกษาสมบัติการส่งถ่ายพาหะประจุของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวง

จากผลการศึกษาสมบัติการส่งถ่ายพาหะประจุของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ในอุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้เทคนิค EIS ด้วยเครื่อง Gamry รุ่น REF 3000 ภายใต้การทดสอบในสภาวะกระตุ้นด้วยแสงในย่าน UVA ความเข้มแสงเท่ากับ 1.4 Wm^{-2} ที่ช่วงความถี่ในการวัดเท่ากับ 0.01 Hz ถึง 100 kHz และกำหนดค่าแอมพลิจูดของกระแสสลับเท่ากับ 10 mV ซึ่งในการทดลองถูกวัดในระบบแบบสามขั้วประกอบไปด้วยขั้วเวิร์กกิ้งหรือขั้วของสารตัวอย่าง ถูกเตรียมด้วยวิธีสกรีนลงบนกระจกโปร่งแสงนำไฟฟ้าชนิด FTO โดยกำหนดพื้นที่ของสารตัวอย่างที่ถูกสกรีนเท่ากับ 0.25 m^2 ซึ่งสารตัวอย่างที่ใช้ในการสกรีนถูกเตรียมโดยนำผงสารตัวอย่างปริมาณ 0.1 g ผสมกับเทอร์พีนีออล (terpineol) กรดแอสติก (acetic acid) เอทิลเซลลูโลส (ethyl cellulose) น้ำปราศจากไอออน และเอทานอล ในปริมาณ $1\ 0.1\ 0.1\ 0.1$ และ 1 ml ตามลำดับ จากนั้นนำขั้วเวิร์กกิ้งไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $500\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 1 ชั่วโมง และในส่วนของขั้วเคาน์เตอร์กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ถูกใช้เป็นแผ่นโลหะแพลทินัมและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag-AgCl) ตามลำดับ

ซึ่งในการวัดได้ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.1 M เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ถูกแสดงดังรูปที่ 4.49



รูปที่ 4.49 กราฟ Nyquist ของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.50 วงจรสมมูลของการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนแบบสามขั้ว

จากรูปที่ 4.49 แสดงกราฟ Nyquist plots ที่ได้จากการวัดแบบสามขั้วที่มีขั้วเวิร์กกึ่งที่ถูกเตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอนต่างกัน ซึ่งจากการวิเคราะห์พบเส้นกราฟที่แสดงลักษณะครึ่งวงกลม (semicircle) สอดคล้องกับวงจรสมมูล (equivalent circuit) ในรูปที่ 4.50 ซึ่งค่า R_s แทนค่าความต้านทานอนุกรม (Ohmic series resistance) ของกระจก FTO ค่า R_{ct} คือค่าความต้านทานการส่งถ่ายประจุ ค่า CPE_{ct} คือค่าการเก็บประจุของเฟสที่สอดคล้องกับค่า R_{ct} และค่า Z_D แทนค่าการแพร่ของไอออน ซึ่งจากลักษณะของครึ่งวงกลมในกราฟ Nyquist plots ของสารตัวอย่างอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน pH7 มีขนาดของครึ่งวงที่กลมที่เล็กที่สุด สิ่งนี้ชี้ให้เห็นถึงความสามารถในการส่งถ่ายพาหะประจุของอนุภาคที่ดี [99]–[101] โดยเมื่อทำการพิตกราฟ Nyquist plots ในรูปที่ 4.49 โดยใช้วงจรสมมูลดังรูปที่ 4.50 ด้วยโปรแกรม Gamry Echem analyst พบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน pH7 มีค่าความต้านทานการส่งถ่ายพาหะประจุที่ต่ำที่สุดเท่ากับ $14.73 \text{ k}\Omega$ เมื่อเทียบกับอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ใช้แม่แบบทรงกลมคาร์บอน pH3 pH10 และอนุภาคนาโน TiO_2 ซึ่งมีค่าเท่ากับ $17.68 \text{ k}\Omega$ $16.14 \text{ k}\Omega$ และ $18.67 \text{ k}\Omega$ ตามลำดับ

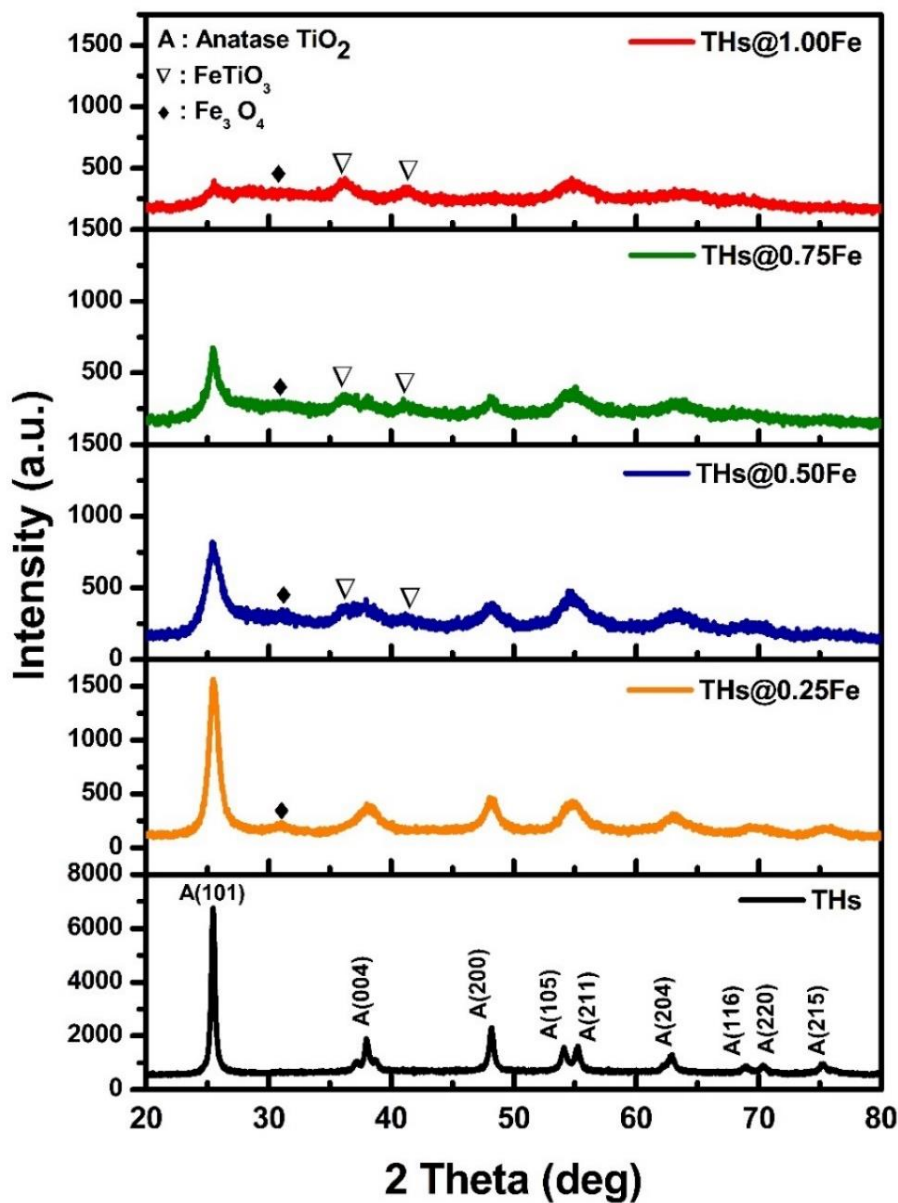
4.3 สมบัติเบื้องต้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ถูกเตรียมโดยใช้ทรงกลมคาร์บอน CS-pH7 เป็นแม่แบบ โดยผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450 \text{ }^\circ\text{C}$ นาน 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดแม่แบบ โดยงานวิจัยนี้เจือ Fe ที่ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ $0 \text{ } 0.25 \text{ } 0.50$ และ $1.00 \text{ mol}\%$ สามารถเขียนแทนด้วย THs THs@0.25Fe THs@0.50Fe THs@0.75Fe และ THs@1.00Fe ตามลำดับ ซึ่งสารตัวอย่างดังกล่าวถูกนำไปศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐาน โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางแสงสถานะทางเคมีและองค์ประกอบธาตุบนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค XRD FIB-SEM TEM HR-TEM SAED EDS UV-Vis PL XPS และ BET-BJH ตามลำดับ ซึ่งรายละเอียดผลการวิเคราะห์ที่ได้สามารถแสดงได้ดังหัวข้อต่อไปนี้

4.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

เทคนิค XRD ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาผลของปริมาณความเข้มข้นสารเจือที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ขนาดผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือในช่วง $0\text{--}1 \text{ mol}\%$ ผลการศึกษาจากเทคนิคดังกล่าวถูกแสดงดังรูปที่ 4.48 จากรูปพบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีสวดลายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลของอะนาเทส TiO_2 ที่

สอดคล้องกับมุม 2 θ ประมาณ 25.3 37.8 48.0 53.9 62.7 68.8 70.1 และ 75.2 $^{\circ}$ ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (101) (004) (200) (105) (211) (204) (116) (220) และ (215) ตามลำดับ โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 78-2486 โดยไม่พบเฟสปลอมปนของโครงสร้างแบบรูไทล์และสารประกอบออกไซด์อื่นๆ อย่างไรก็ตามเมื่อเจือ Fe ลงในอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงในปริมาณความเข้มข้น 0.25 ถึง 1.00 mol% พบว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าลดลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกที่ลดลงของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากไอออน Fe³⁺ เข้าไปแทนที่ตำแหน่งไอออน Ti⁴⁺ หรือแทรกตัวที่ตำแหน่งว่างในโครงสร้างของ TiO₂ เป็นผลมาจากขนาดรัศมีไอออนของ Fe³⁺ (รัศมีไอออน 0.64 Å) และ Ti⁴⁺ (รัศมีไอออน 0.68 Å) มีค่ารัศมีไอออนที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งผลการทดสอบที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sood และคณะ [102] ที่ได้เตรียมอนุภาคนาโน TiO₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และทำการเจือ Fe ในปริมาณในช่วง 0-0.1 mol% จากผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของสารตัวอย่างพบว่าการเจือด้วย Fe มีผลต่อความเป็นผลึกที่ลดลงตามปริมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Moradi และคณะ [103] ที่ได้ทำการเจือ Fe ด้วยปริมาณของสารเจือ 0-10 wt% ด้วยแนวโน้มที่เกิดขึ้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเจือ Fe ในโครงสร้างผลึกของ TiO₂ เป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถยับยั้งการโตและการเกิดโครงสร้างผลึกได้ อย่างไรก็ตามการเจือด้วย Fe อาจส่งผลให้เกิดเฟสเจือปนของสารประกอบออกไซด์ได้เนื่องจากไอออนของ Fe³⁺ บางส่วนไม่เกิดการแทรกตัวหรือแทนที่ตำแหน่งของไอออน Ti⁴⁺ ในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้เกิดไอออนที่ไม่เสถียรอยู่ในรูปของไอออน Fe²⁺ หรือ Fe⁴⁺ ซึ่งก่อให้เกิดโครงสร้างสารเจือปนในรูปของสารประกอบโลหะออกไซด์ของ Fe₃O₄ หรือ FeTiO₃ เป็นต้น ที่เกิดขึ้นได้ทั้งในโครงสร้างจุลภาคและบนพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยโครงสร้างแบบเจือปนที่เกิดขึ้นนี้สามารถนำไปสู่การยับยั้งการโตและการเกิดโครงสร้างผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เช่นกัน [104], [105] ซึ่งสามารถเห็นได้จากลดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่เจือ Fe ดังรูปที่ 4.51 จากการวิเคราะห์พบการเกิดของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของสารประกอบเหล็กออกไซด์แบบ Fe₃O₄ ที่ตำแหน่งมุม 2 θ เท่ากับ 31.1 $^{\circ}$ เมื่อเจือ Fe ในปริมาณตั้งแต่ 0.25 ถึง 1.00 mol% โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 85-1436 ในขณะที่พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเหล็กออกไซด์แบบ FeTiO₃ ถูกพบเมื่อเจือที่ปริมาณมากกว่า 0.25 mol% ที่ตำแหน่งมุม 2 θ เท่ากับ 36.2 และ 41.3 $^{\circ}$ โดยเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 47-0465



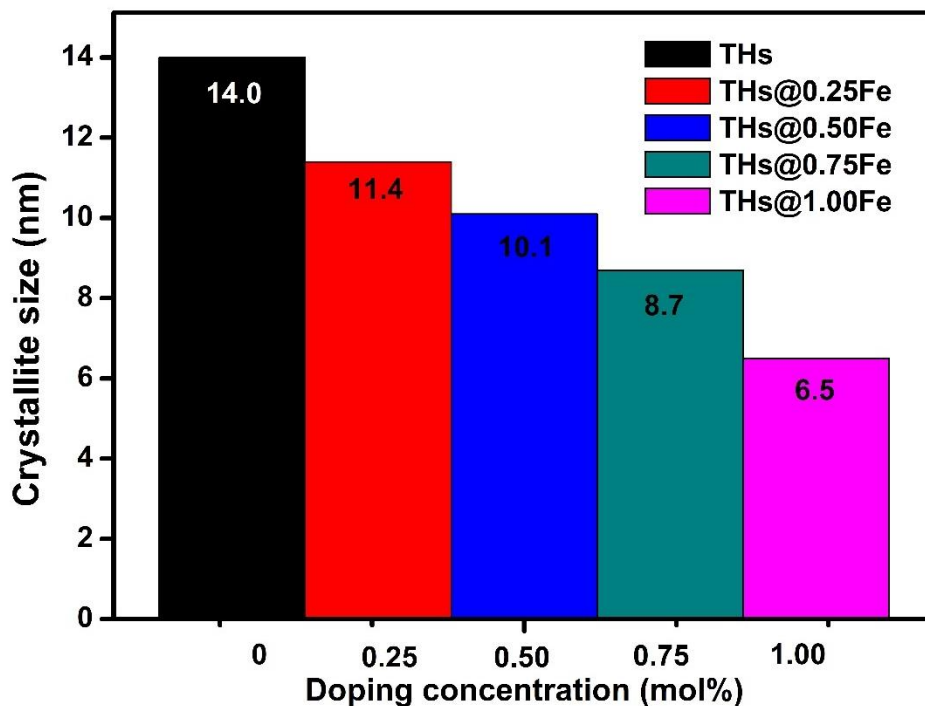
รูปที่ 4.51 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณของสารเจือต่างกัน 0% 0.25% 0.50% และ 1 mol% โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C นาน 1 ชั่วโมง

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ขนาดผลึกของสารตัวอย่างโดยอาศัยสมการของเชอร์เรอร์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกพิจารณาค่า FWHM ของพีคการเลี้ยวเบนหลักที่ระนาบ (101) เนื่องจากเป็นระนาบที่มีความสมมาตรของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สูงของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ซึ่งสอดคล้องกับมุมเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 25.49° ผลจากการวิเคราะห์สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.52 จากรูปพบว่าขนาดผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือ Fe มีค่าขนาดผลึกลดลงตาม

ความเข้มข้นของสารเจือที่เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดผลึกเท่ากับ 14.0 11.4 10.1 8.7 และ 6.5 nm จากผลการวิเคราะห์ซีซีให้เห็นว่าการเจือด้วย Fe ส่งผลให้ความเป็นผลึกและขนาดผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงลดลง ซึ่งการเจือด้วย Fe ลงในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำให้เกิดการผิดรูปของผลึกและเกิดตำแหน่งว่างของ O₂ เนื่องมาจากการแทนที่หรือเข้าแทรกตำแหน่งที่ว่างของไอออน Fe³⁺ และไอออนที่ไม่เสถียรของ Ti³⁺ Fe²⁺ และ Fe⁴⁺ ภายในโครงสร้างแลตทิซของไทเทเนียมไดออกไซด์และพื้นผิวซึ่งนำไปสู่การลดลงของขนาดผลึก [11], [102]–[107] นอกจากนี้เมื่อนำตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างทั้งหมดไปคำนวณ เพื่อวิเคราะห์หาค่าคงที่แลตทิซ ซึ่งสามารถทำได้โดยอาศัยสมการที่ (4.1) ซึ่งผลการวิเคราะห์ถูกสรุปได้ดังตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่าสัดส่วนค่าคงที่แลตทิซ c/a ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนเจือด้วย Fe ที่ความเข้มข้นในช่วง 0-0.75 mol% มีค่าลดลงตามปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นโดยอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแนวแกน a และ c เท่ากับ 3.792 และ 9.510 Å ตามลำดับ และมีค่าสัดส่วนพารามิเตอร์ c/a เท่ากับ 2.508 Å ในขณะที่เจือด้วย Fe พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแนวแกน a และ c มีค่าสัดส่วน c/a ของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe มีค่าลดลงจาก 2.4937 เป็น 2.3608 Å เมื่อเจือ Fe ในปริมาณ 0.25 ถึง 0.75 mol% อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ Fe เพิ่มขึ้นเป็น 1.00 mol% พบว่าค่าสัดส่วน a/c เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกในแนวแกน a และ c เนื่องมาจากการแทนที่ตำแหน่ง Ti⁴⁺ ของ Fe³⁺ ทำให้จุดแลตทิซมีการจัดเรียงตัวผิดปกติ [106]

ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe

สารตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
		a	c	c/a
THs	14.0	3.792	9.510	2.5080
THs@Fe0.25	11.4	3.859	9.623	2.4937
THs@Fe0.50	10.1	3.787	9.024	2.3829
THs@Fe0.75	8.7	3.800	8.971	2.3608
THs@Fe1.00	6.5	3.635	9.245	2.5433



รูปที่ 4.52 แผนภูมิขนาดผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือต่างกัน และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C นาน 1 ชั่วโมง

4.3.2 การศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

ลักษณะสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือ Fe ถูกศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM TEM HR-TEM และ SAED ผลการศึกษาที่ได้ถูกแสดงดังรูปที่ 4.53-4.57 จากภาพถ่าย FE-SEM ดังรูปที่ 4.53 (a, b) 4.54 (a, b) 4.55 (a, b) 4.56 (a, b) และ 4.57 (a, b) แสดงให้เห็นถึงลักษณะทรงกลมกลวงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ในปริมาณ 0 0.25 0.50 0.75 และ 1 mol% ตามลำดับ ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนเนื่องจากการเกาะกันของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีขนาดเล็กบนพื้นผิวของทรงกลม โดยโครงสร้างที่เป็นทรงกลมกลวงสมบูรณ์ขนาดใหญ่ถูกพบได้มากในอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือดังรูปที่ 4.53 (a, b) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 702.96 ± 109.10 nm ในขณะที่มีการเจือด้วย Fe ลงในโครงสร้างผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่มีปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.25 0.50 0.75 และ 1.00% พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับตัวอย่างของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ โดยมีค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 318.81 ± 53.54 , 204.50 ± 20.41 , 181.68 ± 18.25 และ 224.31 ± 36.63 nm ตามลำดับ ซึ่ง

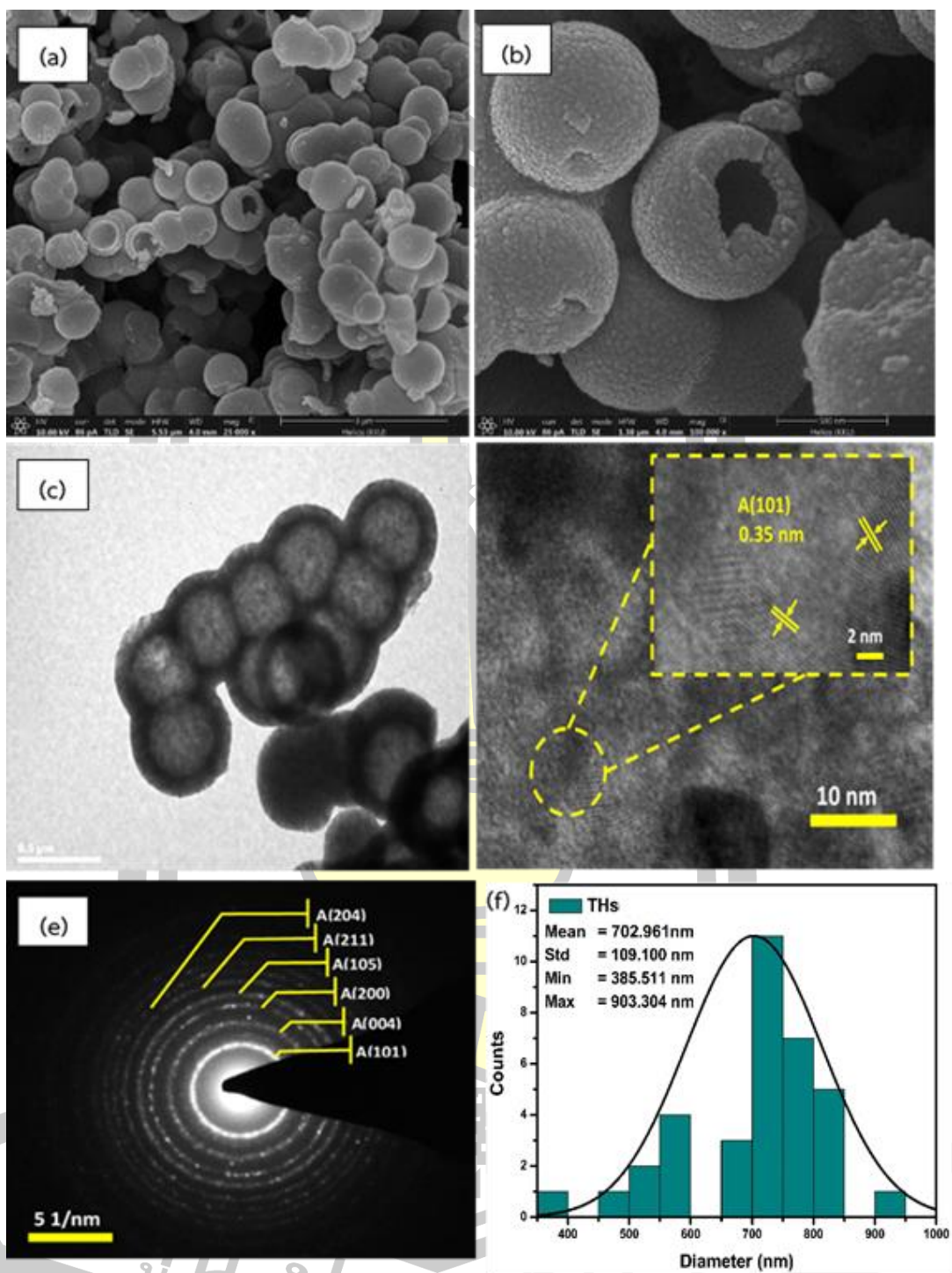
การลดลงของขนาดอนุภาคทรงกลมกลวงหลังจากเจือ Fe สามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคปฐมภูมิไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนบนพื้นผิวเปลือกทรงกลมกลวงจำนวนมากทำให้มีการเกาะกันของอนุภาคนาโนที่หนาแน่นมากจึงส่งผลให้เกิดการลดลงของขนาดอนุภาคให้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กกว่าเมื่อเทียบกับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ นอกจากนี้ภาพถ่าย FE-SEM ยังสามารถแสดงให้เห็นถึงบริเวณที่เป็นรูเปิดและรูพรุนในทรงกลมกลวงได้อย่างชัดเจน ซึ่งการมีอยู่ของรูเปิดและรูพรุนในอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับโมเลกุลสีย้อมรวมถึงความสามารถในการสะท้อนของแสงทั้งพื้นที่ผิวภายนอกและภายในของโครงสร้างทรงกลมกลวงเป็นผลให้อนุภาคมีประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงที่ดีและนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าใน DSSC ได้เป็นอย่างดี

เพื่อยืนยันลักษณะพื้นฐานที่เป็นทรงกลมกลวงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ถูกตรวจสอบโดยอาศัยเทคนิค TEM ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.53-4.57 (c) จากภาพถ่าย TEM สามารถชี้ให้เห็นถึงบริเวณที่มีความสว่างต่างกันบริเวณกึ่งกลางของอนุภาคกับบริเวณขอบของภาพทรงกลม โดยบริเวณที่มีความสว่างสามารถแสดงได้ถึงลักษณะของพื้นที่กลวงของอนุภาค ในขณะที่บริเวณเปลือกของทรงกลมจะมีลักษณะที่เข้มซึ่งสามารถวัดความหนาเปลือกทรงกลมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงมีปริมาณสารเจือเท่ากับ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00% มีค่าเท่ากับ 101.16 ± 11.35 , 27.09 ± 4.81 , 28.83 ± 5.81 , 24.99 ± 7.69 และ 33.16 ± 6.33 nm ตามลำดับ การลดลงของขนาดอนุภาคและความหนาเปลือกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเมื่อเจือ Fe อธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากขนาดอนุภาคปฐมภูมิและผลึกที่มีขนาดเล็กภายหลังจากเจือด้วย Fe เข้าไปในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 เส้นกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคปฐมภูมิได้ดังรูปที่ 4.58 ซึ่งพบว่าอนุภาคของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe มีการเปลี่ยนแปลงขนาดเฉลี่ยของอนุภาคปฐมภูมิโดยมีค่าเท่ากับ 14.08 ± 2.31 , 10.47 ± 1.99 , 9.85 ± 1.74 , 7.88 ± 1.61 และ 6.40 ± 1.16 nm ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงการลดลงของขนาดอนุภาคปฐมภูมิภายหลังจากการเจือ Fe ที่สอดคล้องกับขนาดผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ในเทคนิค XRD นอกจากนี้แล้วการที่อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe มีเปลือกที่บางจะสามารถช่วยให้สารอิเล็กโทรไลต์มีการแทรกซึมผ่านพื้นผิวเปลือกของอนุภาคทรงกลมกลวงได้เป็นอย่างดีสำหรับการนำไปประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ DSSC

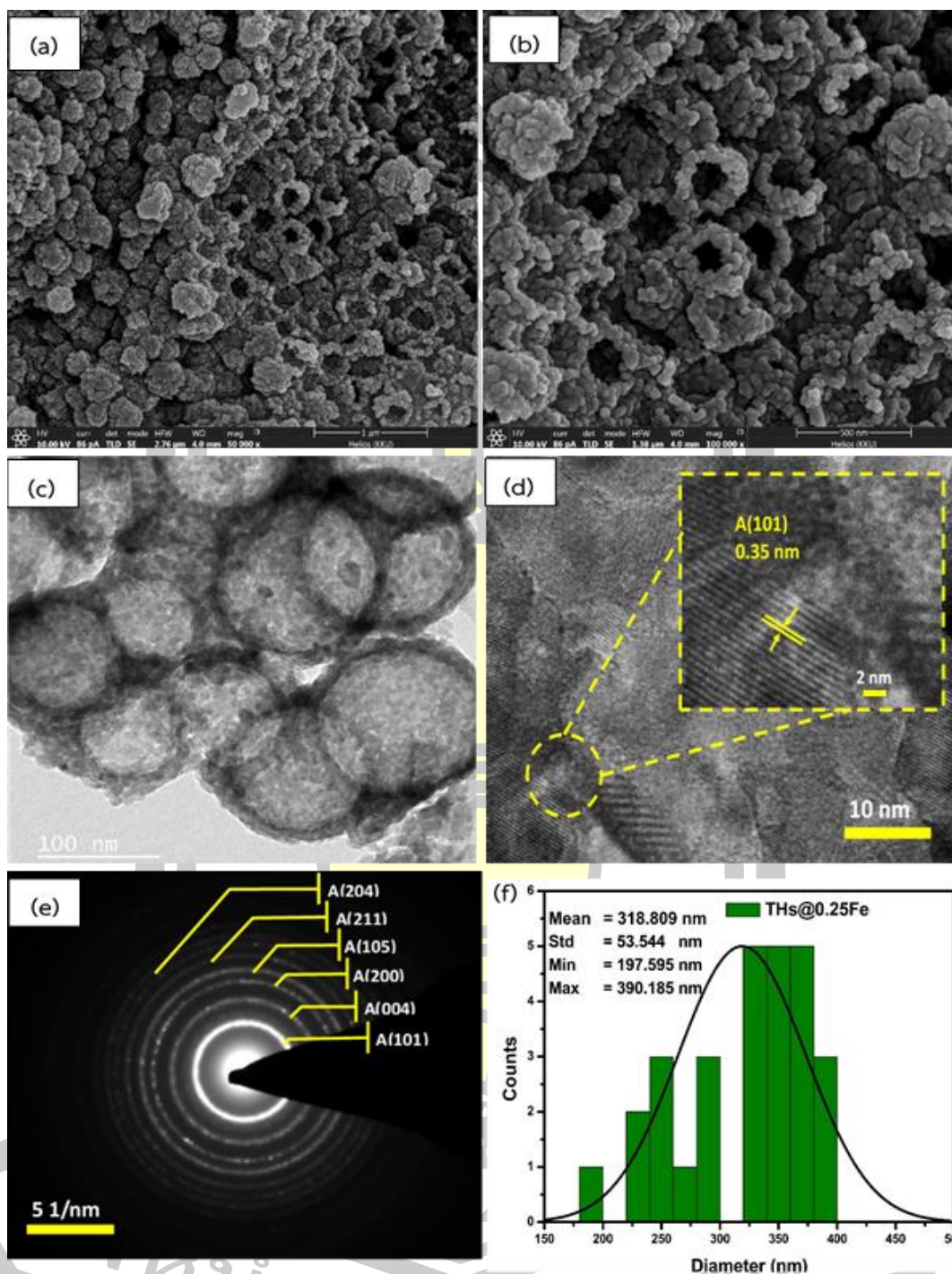
การก่อตัวของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% ถูกตรวจสอบเพิ่มเติมด้วยภาพถ่าย HR-TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.53 (d) 4.54 (d) 4.55 (d) 4.56 (d) และ 4.57 (d) ตามลำดับ จากภาพแสดงให้เห็นถึงระนาบแลตทิซซึ่งสามารถวิเคราะห์ค่าระยะห่างระนาบได้เท่ากับ 0.352 nm

ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (101) ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส TiO_2 โดยอ้างอิงจากไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 78-2486 และจากการพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% โดยใช้เทคนิค SAED สามารถแสดงดังรูปที่ 4.53 (e) 4.54 (e) 4.55 (e) 4.56 (e) และ 4.57 (e) ตามลำดับ จากรูปแสดงให้เห็นลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นแถบสว่างรูปวงแหวน ซึ่งเป็นรูปแบบที่สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนที่มาจากโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ และเมื่อคำนวณหาค่าดัชนีมิลเลอร์โดยพิจารณาจากรัศมีของวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่ามีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 3.52 2.37 1.89 1.69 1.66 และ 1.48 Å สอดคล้องกับระนาบของผลึกที่ระนาบ (101) (004) (200) (105) (211) และ (204) ตามลำดับ สำหรับแผนภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ถูกแสดงดังรูปที่ 4.53 (f), 4.54 (f), 4.55 (f), 4.56 (f) และ 4.57 (f)

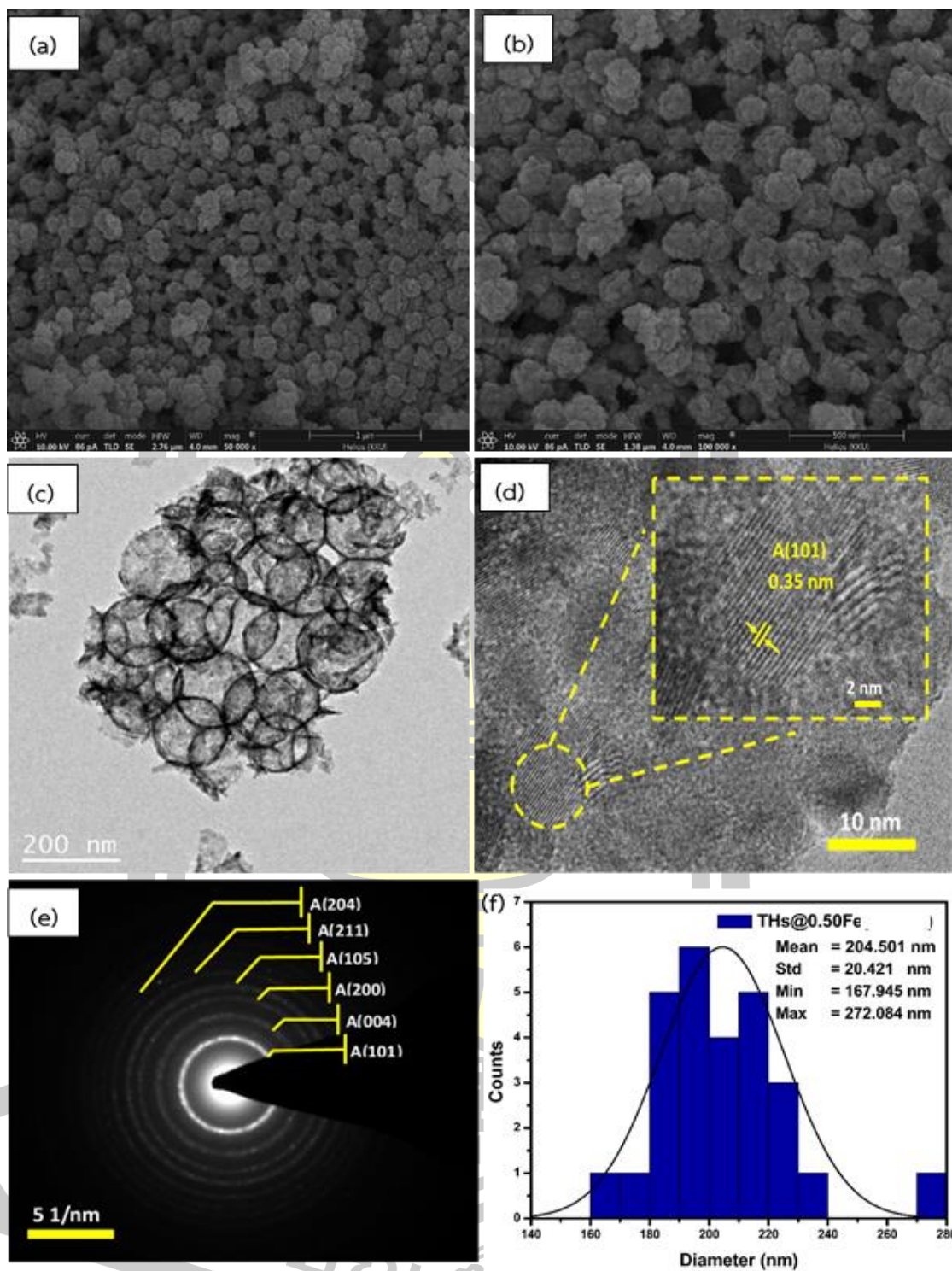




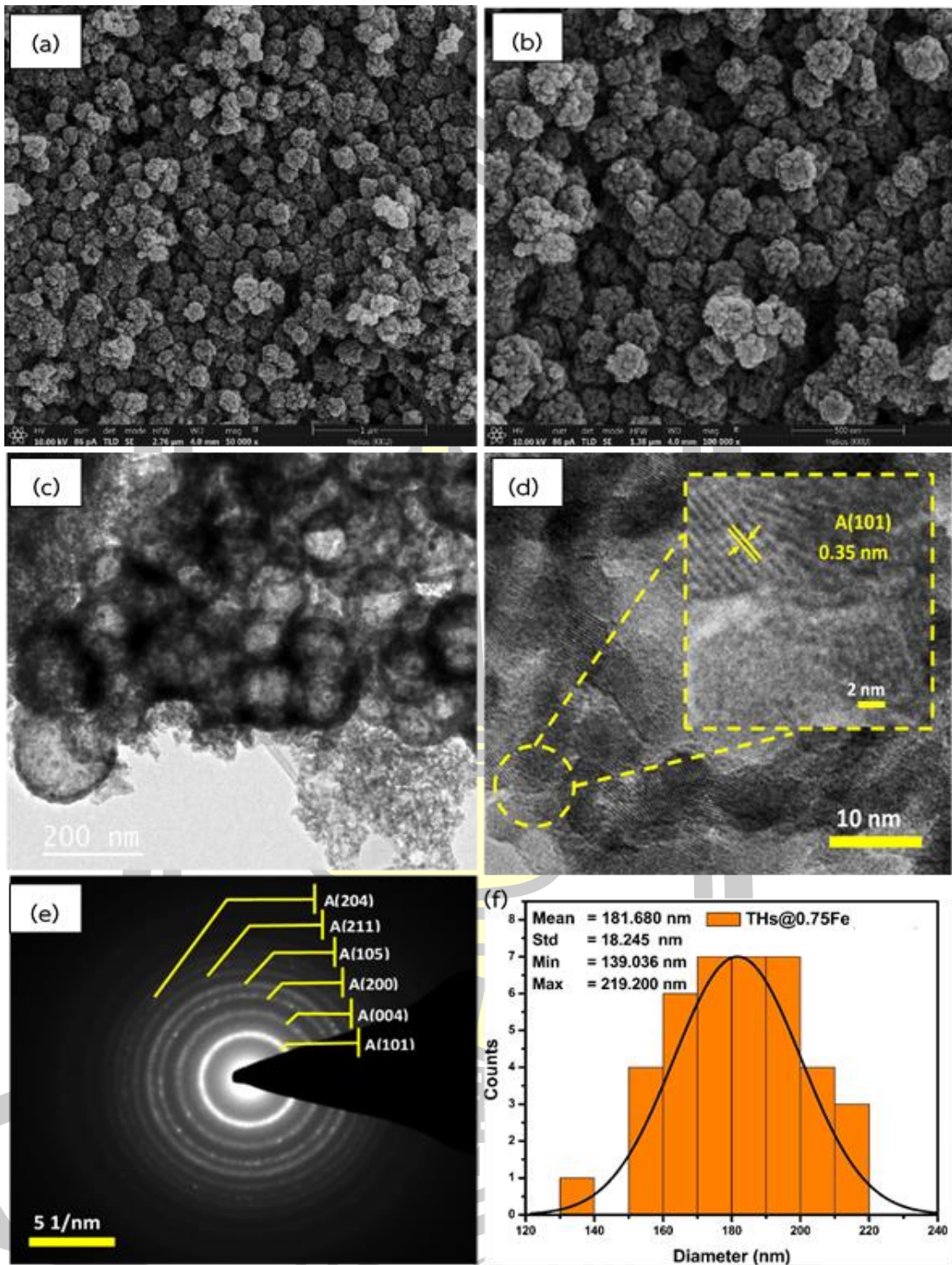
รูปที่ 4.53 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงปราศจากการเจือ



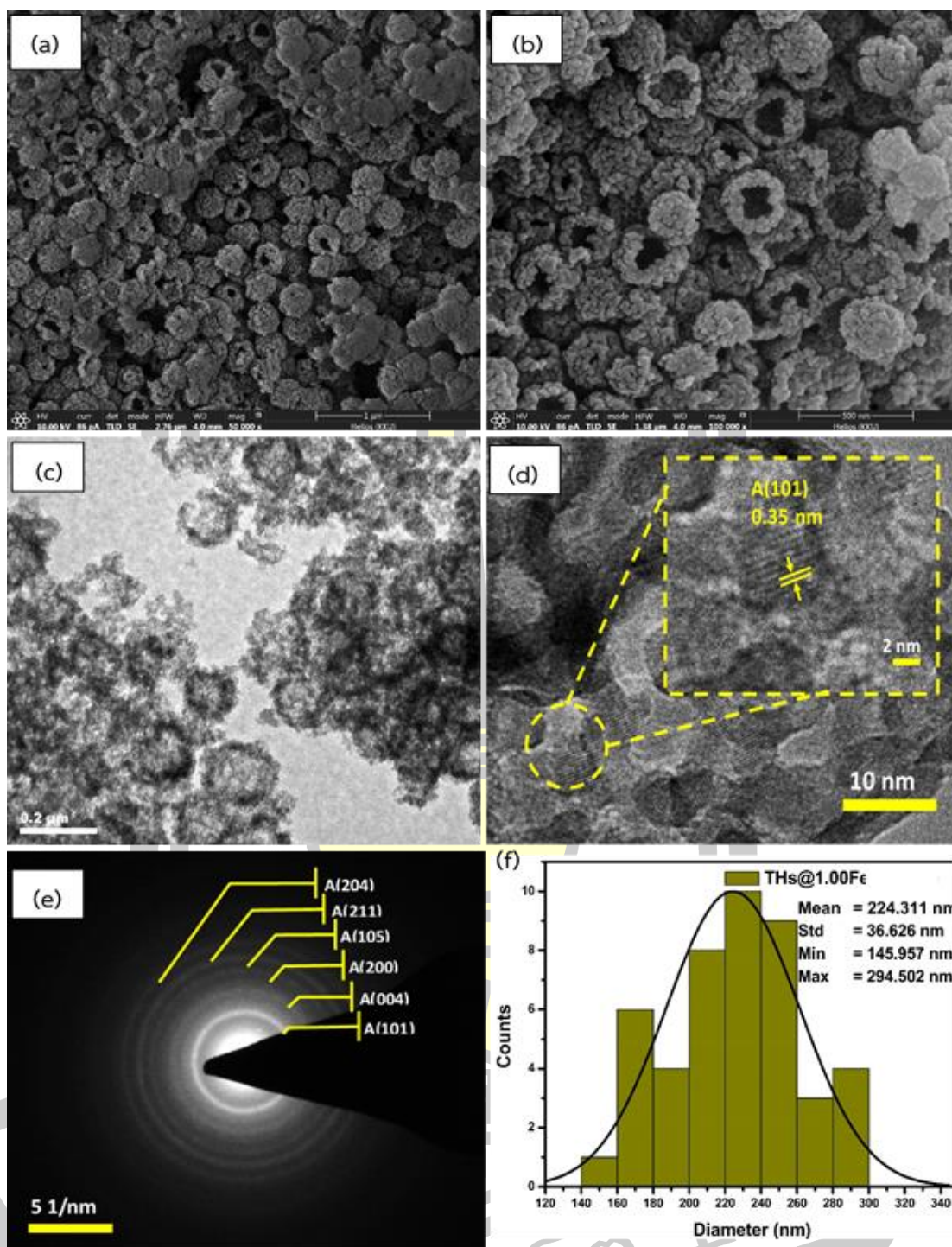
รูปที่ 4.54 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol%



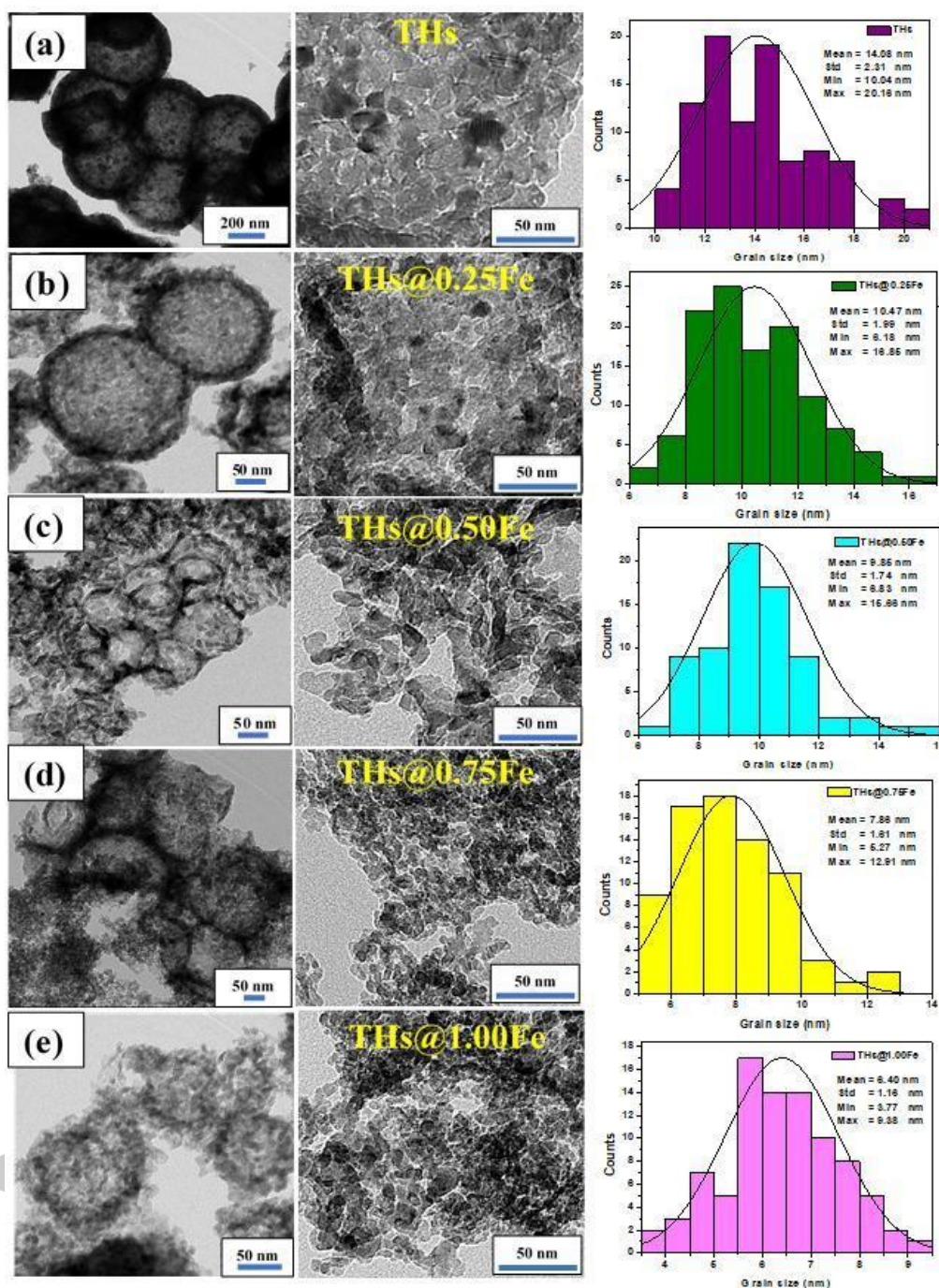
รูปที่ 4.55 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.50 mol%



รูปที่ 4.56 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.75 mol%



รูปที่ 4.57 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย FE-SEM (c) TEM (d) HR-TEM (e) SAED และ (f) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 1.00 mol%



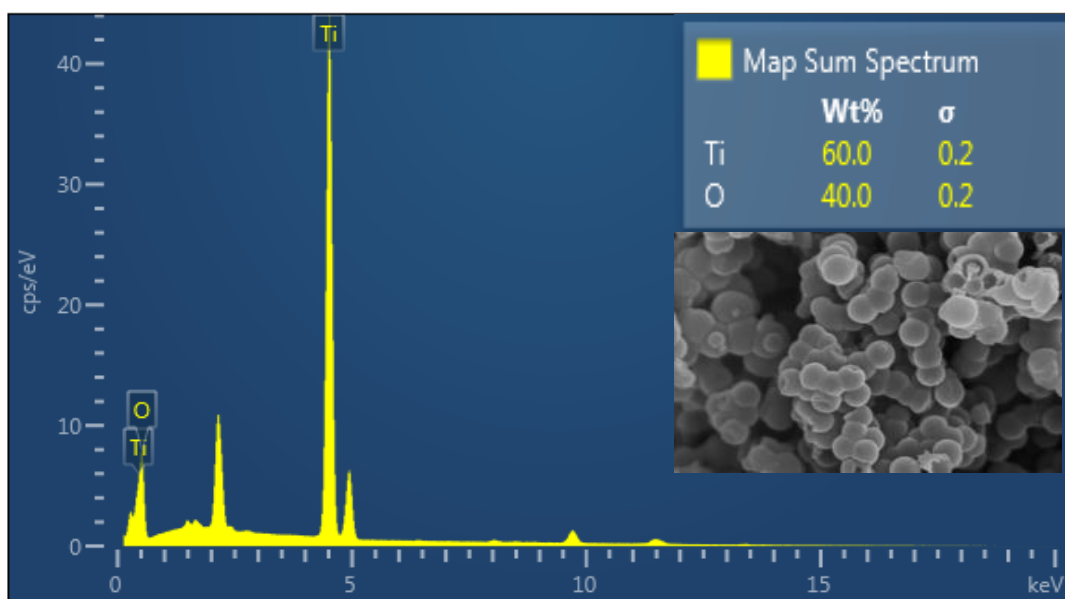
รูปที่ 4.58 ภาพถ่าย TEM และแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคปฐมภูมิของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงด้วย Fe ที่ (a) 0% (b) 0.25% (c) 0.50% และ (d) 1 mol%

4.3.3 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

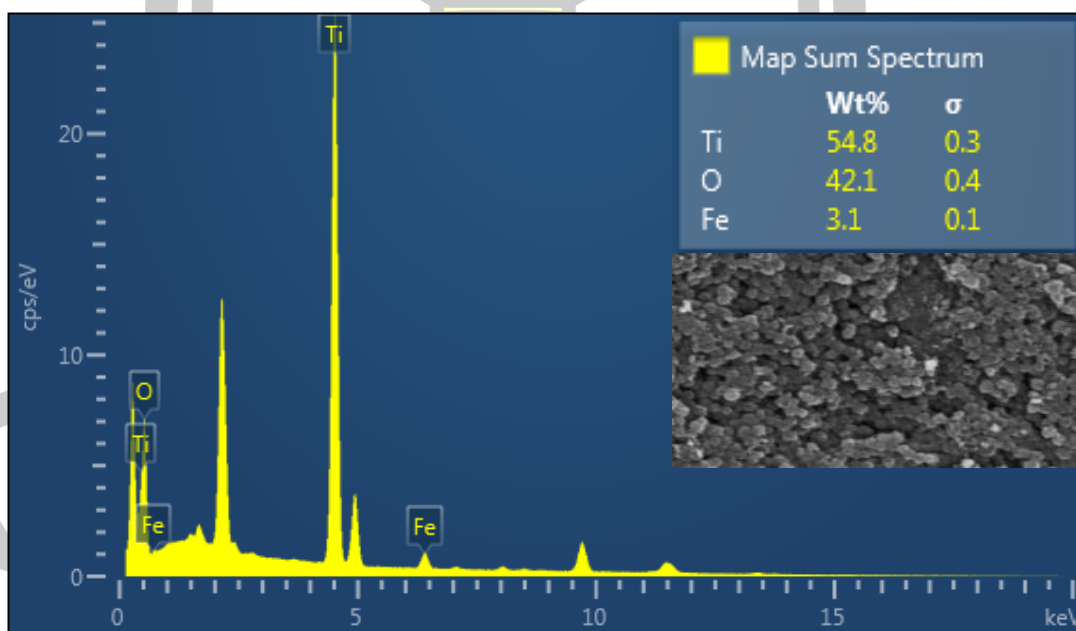
องค์ประกอบทางเคมีของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ความเข้มข้น 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.59, 4.60, 4.61, 4.62 และ 4.63 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์พบว่า อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีองค์ประกอบหลักของธาตุ Ti และ O ที่ร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 60.0 และ 40.0 % ตามลำดับ ในขณะที่อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% พบองค์ประกอบหลักของธาตุ O Ti และ Fe และมีร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 54.8 42.1 และ 3.1 % ตามลำดับ ทรงกลมกลวงที่เจือ Fe เท่ากับ 0.50 mol% พบว่ามีร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุหลักของ Ti O และ Fe เท่ากับ 50.7 36.2 และ 13.1 % ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณของสารเจือเท่ากับ 0.75 mol% พบว่ามีร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุหลัก Ti O และ Fe เท่ากับ 49.0 35.3 และ 15.7 % ตามลำดับ และที่ปริมาณของสารเจือเท่ากับ 1.00 mol% พบว่ามีร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุหลัก Ti O และ Fe เท่ากับ 42.0 37.5 และ 20.5 % ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของ Fe โดยพบว่าธาตุ Fe มีปริมาณเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการเจืออย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ปริมาณองค์ประกอบของธาตุ Ti มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการแทนที่หรือแทรกตัวของไอออน Fe^{3+} ในตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ในโครงสร้างผลึกอะนาเทสหรือเข้าแทรกตำแหน่งที่ว่างภายในโครงสร้างแลตทิซของ TiO_2 [4], [102]–[107] รวมถึงการก่อตัวของสารประกอบโลหะออกไซด์ Fe_3O_4 และ FeTiO_3 ที่อาจจะเกิดขึ้นได้ทั้งในโครงสร้างจุลภาคและบนพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อปริมาณการเจือด้วย Fe มีค่าสูง ซึ่งผลการลดลงของปริมาณธาตุ Ti และการเพิ่มขึ้นของธาตุ Fe สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD ได้เป็นอย่างดี

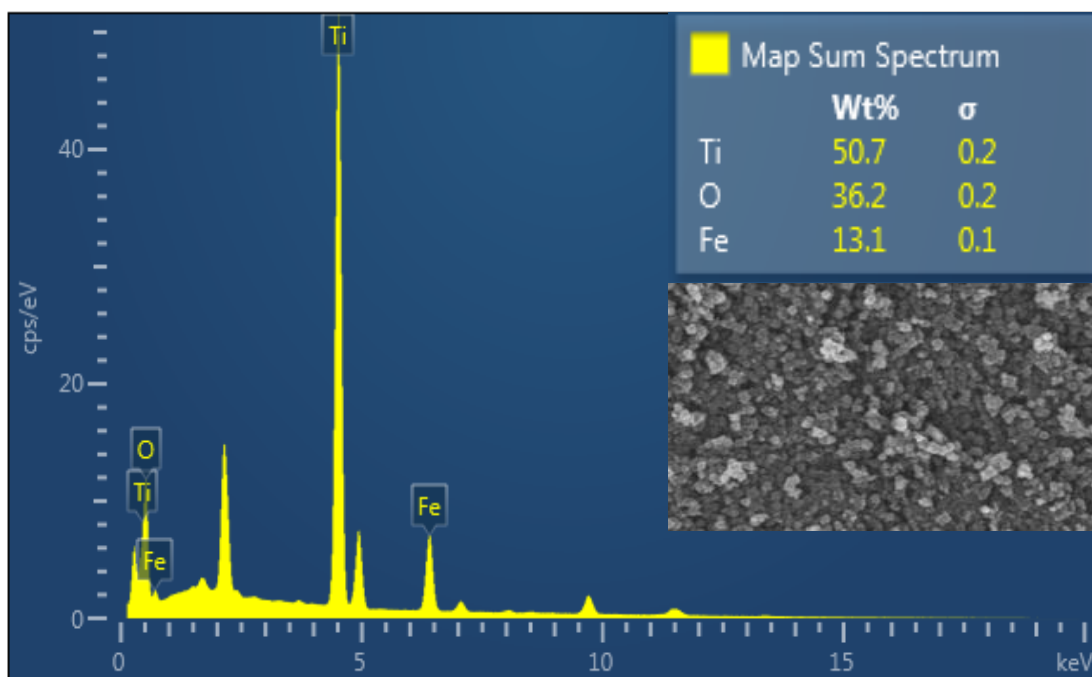




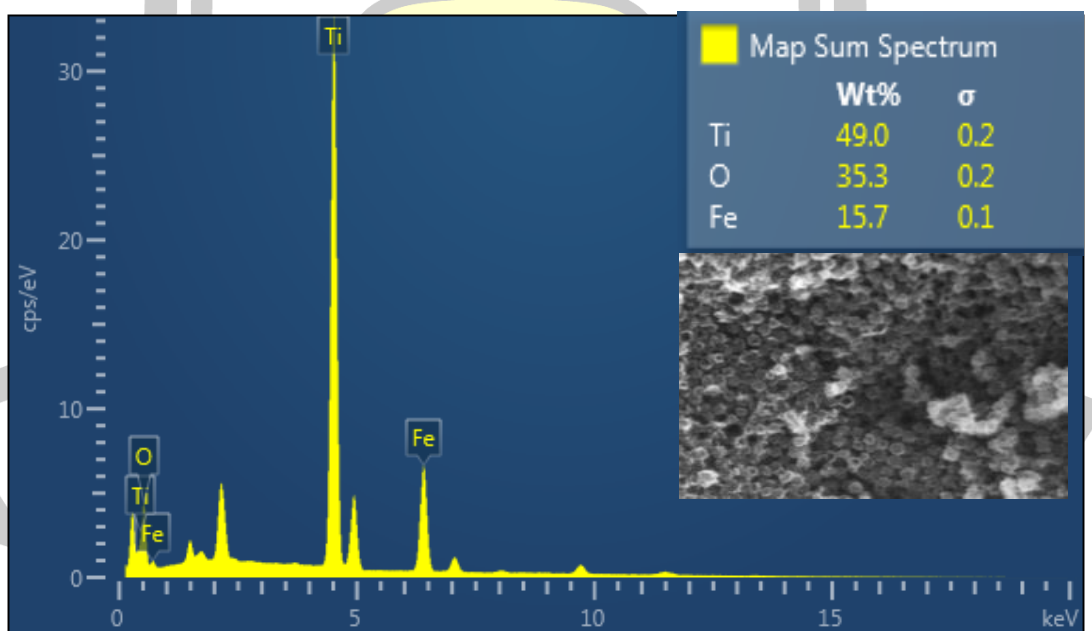
รูปที่ 4.59 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางที่ปราศจากการเจือ



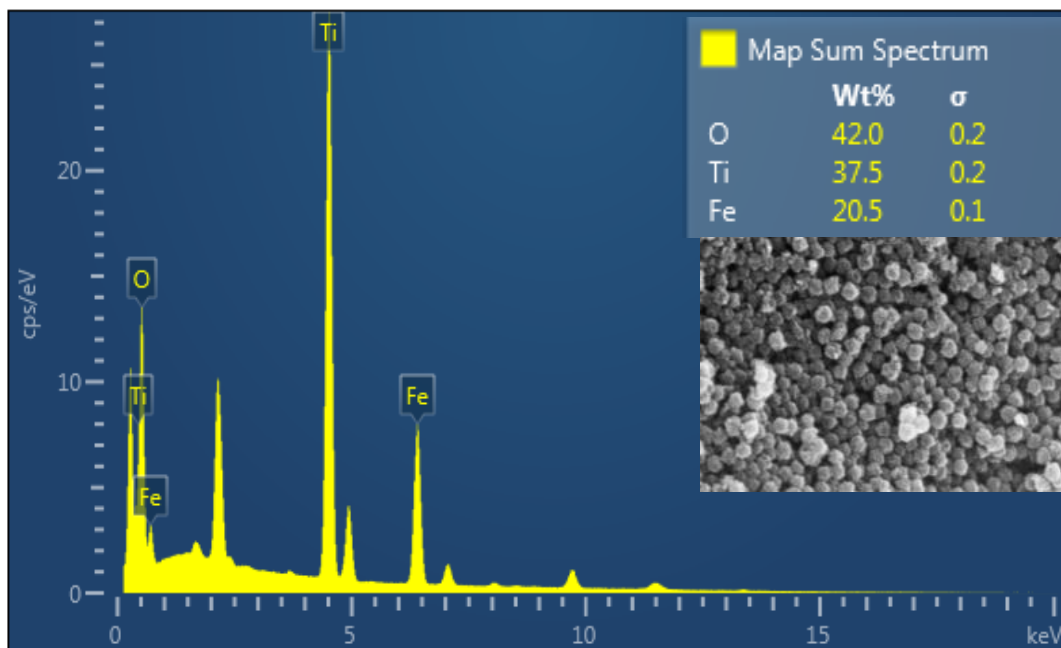
รูปที่ 4.60 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol%



รูปที่ 4.61 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.50 mol%



รูปที่ 4.62 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.75 mol%



รูปที่ 4.63 แสดงสเปกตรัมพลังงานของรังสีเอกซ์จากเทคนิค EDS ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 1.00 mol%

4.3.4 การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

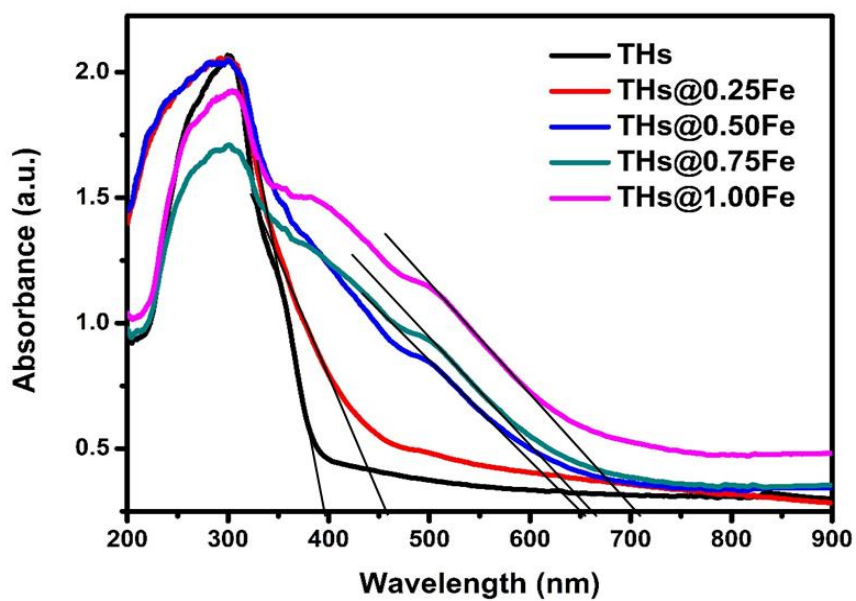
สมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ถูกตรวจสอบภายใต้การดูดกลืนและการสะท้อนแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงในย่านที่ตามองเห็นโดยใช้ความยาวคลื่นในช่วง 200-800 nm ผลการวิเคราะห์ที่ได้ถูกแสดงดังรูปที่ 4.64-4.68

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% ในรูปที่ 4.64 (a) โดยอาศัยสมการที่ (4.2) เพื่อวิเคราะห์หาค่าขอบเขตพลังงานการกระตุ้นพบว่า ค่าขอบเขตพลังงานกระตุ้นของสารตัวอย่างดังกล่าวสอดคล้องกับความยาวคลื่นที่มีค่า 399.10, 457.91, 650.60, 665.37 และ 712.24 nm ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเลื่อนขอบเขตของการดูดกลืนแสงจากแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตไปยังย่านที่ตามองเห็นเมื่อปริมาณของสารเจือ Fe เพิ่มขึ้น โดยลักษณะการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นนี้แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการดูดกลืนแสงแบบ red shift ซึ่งผลจากการวิเคราะห์มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sood และคณะ [102] ที่ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน TiO_2 เจือด้วย Fe ที่ความเข้มข้นของสารเจือในช่วง 0-0.1 mol% โดย Sood ได้ให้เหตุผลถึงการเพิ่มขึ้นของค่าขอบเขตพลังงานกระตุ้นตามปริมาณสารเจือเป็นผลมาจากการแทนที่ตำแหน่งไอออน Ti^{4+} ของ Fe^{3+}

และการแทรกภายในโครงสร้างผลึก TiO_2 รวมถึงการเกิดจุดบกพร่อง (point defects) ในโครงสร้าง เนื่องจากการมีอยู่ของตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน ซึ่งทำให้เกิดไอออนที่ไม่เสถียรของ Ti^{3+} Fe^{2+} และ Fe^{4+} และส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง ค่าขอบเขตพลังงานการกระตุ้นรวมถึงช่องว่างพลังงานของ TiO_2 ซึ่งผลการอธิบายนี้สามารถยืนยันได้ด้วยผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค PL ซึ่งจะแสดงให้เห็นในหัวข้อที่ลำดับถัดไป นอกจากนี้ยังพบอีกว่า การเจือ Fe ใน TiO_2 ทรงกลมกลวงในปริมาณ 0-1.00 mol% ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของผงสารตัวอย่างจากสีขาวหม่นไปเป็นสีน้ำตาลแดงอ่อน (pale reddish brown color) ดังแสดงในรูปที่ 4.65 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการดูดกลืนในย่านแสงที่ตามองเห็นที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ผลการสังเกตที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ambrus และคณะ [108] ที่ทำการศึกษาผลของการเจือ Fe ในอนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีต่อสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง ซึ่งเขาพบว่าการเจือด้วย Fe สามารถช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นถึงแสงในย่านใกล้อินฟราเรดได้

จากรูปที่ 4.66 สเปกตรัมการสะท้อนแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe สามารถแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการสะท้อนแสงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงในย่านที่ตามองเห็น ที่ความยาวคลื่นในช่วง 300-800 nm จากการวิเคราะห์พบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ มีค่าเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe ซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่ได้รับการเจือ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 702.96 nm ในขณะที่อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 181.68-318.81 nm เมื่อพิจารณาผลของการเพิ่มปริมาณสารเจือที่มีต่อความสามารถในการสะท้อนแสงพบว่ามีค่าลดลงตามปริมาณของสารเจือที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากสีของอนุภาคผง TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe ที่มีลักษณะเข้มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นสารเจือ จึงทำให้การสะท้อนแสงมีค่าลดลงซึ่งสอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น

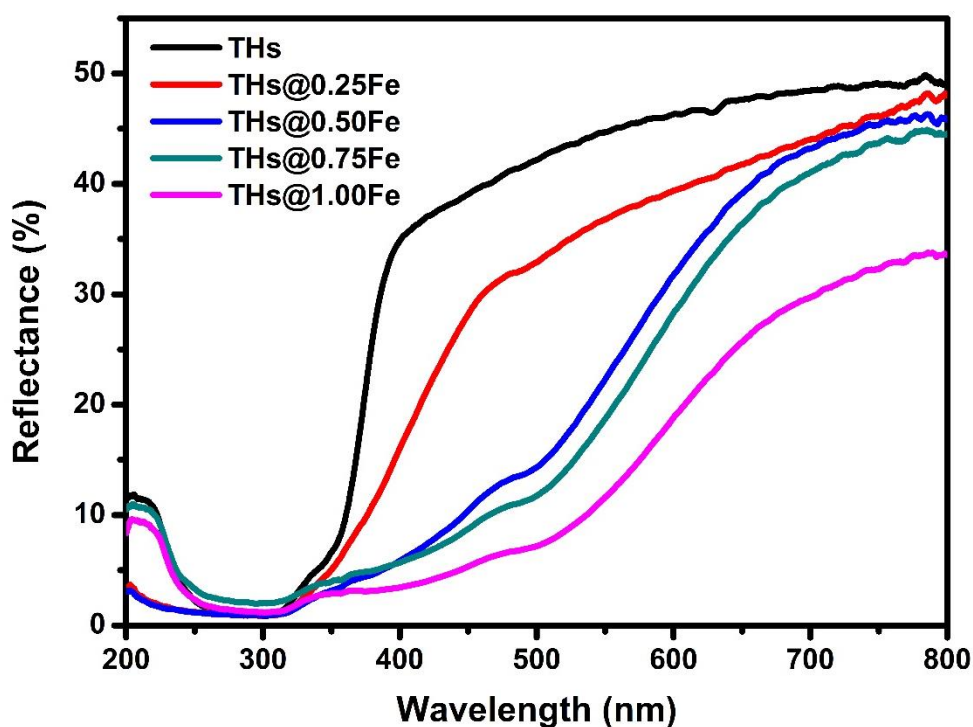
พหุบัน ปณฺ ทิโต ชิว



รูปที่ 4.64 สเปกตรากการดูดกลืนแสงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol%

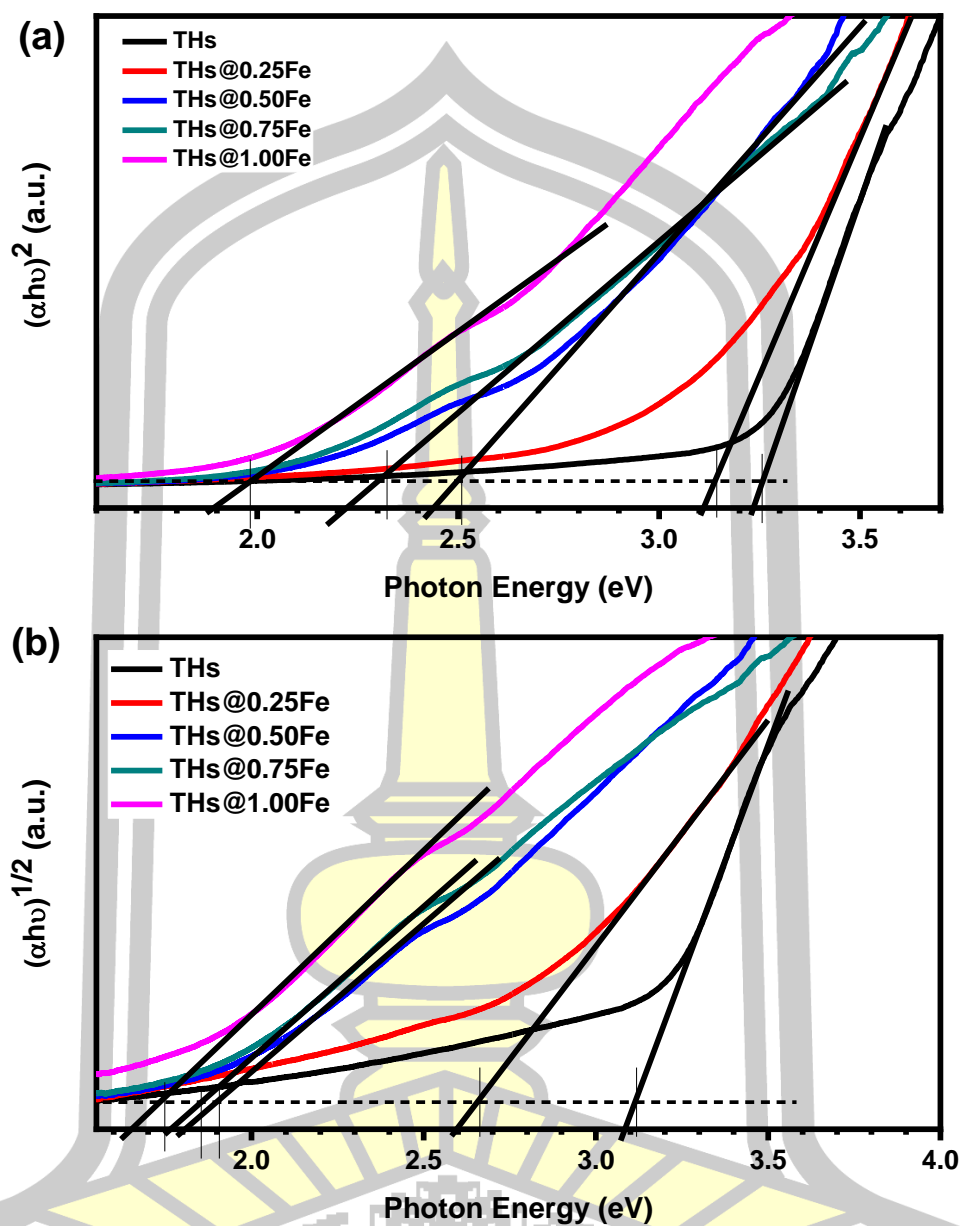


รูปที่ 4.65 ลักษณะสีผงอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol%



รูปที่ 4.66 สเปกตรากการสะท้อนแสงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol%

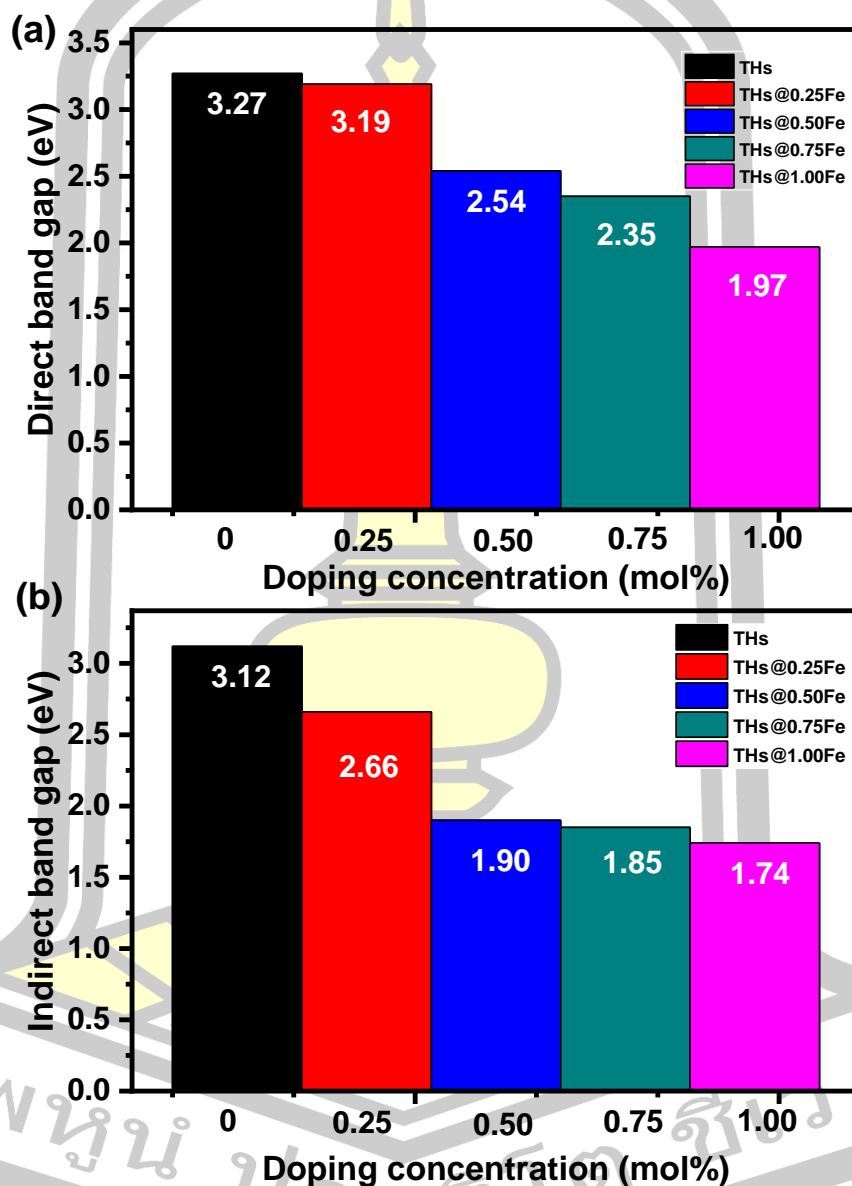
ในการวิเคราะห์เพื่อหาค่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe สามารถวิเคราะห์ได้จากการพิจารณาการดูดกลืนแสงและความยาวคลื่นจากเทคนิค UV-Vis spectroscopy โดยอาศัยสมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.67 (a และ b) ตามลำดับ ผลการหาค่าช่องว่างพลังงานแบบตรงและแบบอ้อมของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ในปริมาณที่แตกต่างกันดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.68 จากรูปจะสังเกตเห็นว่าการลดลงของค่าช่องว่างพลังงานเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมดูดกลืนแสงแบบ red shift ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sood และคณะ [102] รวมถึงงานวิจัยของ Lin และคณะ [4] ที่พบว่าการเจือด้วย Fe ในอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นของสารเจือในช่วง 0-1 wt% ส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าช่องว่างพลังงานตามปริมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ผลของปริมาณสารเจือที่มีต่อสมบัติทางแสงของ TiO_2 ยังถูกรายงานเอาไว้โดย Jaiswal และคณะ [5] ที่ได้ทำการศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุ TiO_2 เจือด้วย Co และ B และพบว่าค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน



รูปที่ 4.67 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^2$ และ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนและ $(\alpha hv)^{1/2}$ ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือด้วย Fe ที่ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ 0-1 mol%

สำหรับการลดลงของค่าช่องว่างพลังงานดังที่ปรากฏในผลการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของจุดบกพร่องทางพื้นผิวและโครงสร้างผลึกอันเนื่องมาจากการเจือโลหะทรานซิชันเข้าไปใน TiO_2 ทำให้เกิดไอออน Fe^{4+} Fe^{3+} Fe^{2+} ที่สามารถเข้าไป

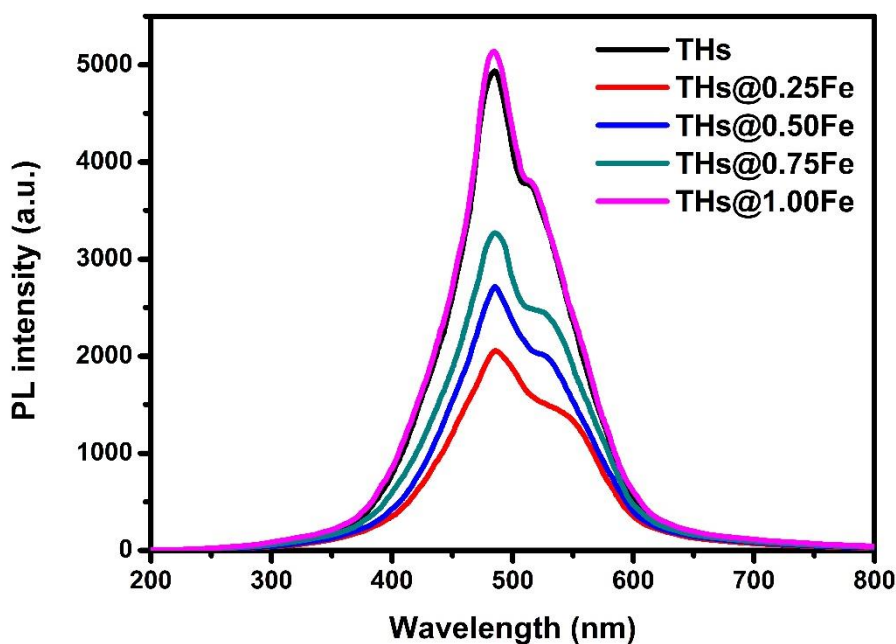
แทนที่ตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} และแทรกตัวในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนและเกิดขึ้นพลังงานใหม่ที่อยู่ระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำซึ่งนำไปสู่การลดลงของค่า E_g ของวัสดุได้ โดยชั้นพลังงานใหม่จะเกิดการซ้อนทับเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของโลหะทรานซิชันที่ถูกรเจือ [96], [108]



รูปที่ 4.68 แผนภูมิแสดงค่าช่องว่างพลังงาน (a) แบบตรง และ (b) แบบอ้อมของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือ Fe ที่ปริมาณความเข้มข้นสารเจือตั้งแต่ 0-1.00 mol%

4.3.5 การศึกษาสมบัติการเรืองแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

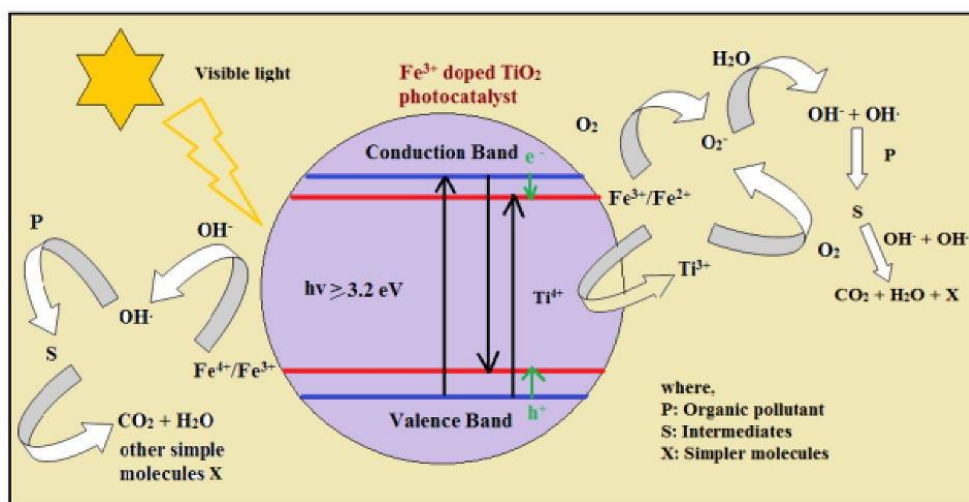
สมบัติการเรืองแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณ 0-1 mol% สามารถวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิค photoluminescence ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm และถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 345 nm ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ถูกแสดงดังรูปที่ 4.69



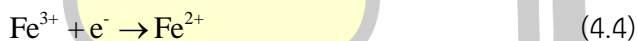
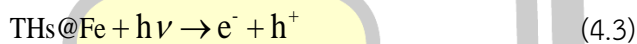
รูปที่ 4.69 สเปกตรัม PL ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

จากรูปที่ 4.69 แสดงสเปกตรัม PL ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ในปริมาณ 0-1.00 mol% โดยพบว่า พีก PL ที่เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ 485 และ 514 nm บ่งบอกได้ถึงลักษณะเฉพาะทางแสงของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ซึ่งจากการศึกษาผลของการเจือ Fe ในโครงสร้างผลึกอะนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าพีกความเข้ม PL มีค่าลดลงภายหลังจากการเจือด้วย Fe โดยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.25 mol% แสดงค่าความเข้มของพีกที่ต่ำที่สุด ซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงอัตราการกลับมารวมกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างที่เจือ Fe ในปริมาณที่สูงกว่า โดยสามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดของระดับพลังงานย่อยจากไอออนของ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ที่อยู่ใต้แถบการนำ และไอออนของ $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ ที่อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ของ TiO_2 ดังแสดงด้วยแผนภาพในรูปที่ 4.67 ในทางกลับกันเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือพบว่าพีกความเข้ม PL มีค่าสูงขึ้นนั้นแสดงให้เห็นได้ถึงการเพิ่มขึ้นของการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล เนื่องมาจากค่า

ช่องว่างแถบพลังงานที่แคบลงจากการเกิดจำนวนแถบพลังงานย่อยเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sood และ Marami และคณะ [102], [109]



รูปที่ 4.70 แบบจำลองการเกิดแถบพลังงานย่อยจากการเจือด้วย Fe ในโครงสร้างผลึกของ TiO₂ ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงในย่านที่ตามองเห็น [102]



สำหรับกลไกการเกิดแถบพลังงานย่อยและการยับยั้งกระบวนการกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นผลจากการเจือด้วย Fe ในปริมาณที่เหมาะสม สามารถแสดงดังรูปที่ 4.70 จากรูปแสดงให้เห็นถึงการเกิดชั้นพลังงานย่อยของ Fe³⁺/Fe²⁺ ได้แก่การนำ และ Fe⁴⁺/Fe³⁺ เหนือแถบวาเลนซ์ เมื่อสารตัวอย่างได้รับการกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่าง จะส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำของ TiO₂ จากแถบวาเลนซ์ ในขณะเดียวกันจะเกิดโฮลขึ้นที่แถบวาเลนซ์ ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (4.3) จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระและโฮลจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับไอออนที่ไม่เสถียร Fe³⁺ ที่แถบพลังงานย่อย ดังสมการที่ (4.4) และ (4.5) เกิดเป็นไอออนไม่เสถียร Fe²⁺ และ Fe⁴⁺ ตามลำดับ อีกทั้งไอออนไม่เสถียร Fe²⁺ และ Fe⁴⁺ สามารถ

ทำปฏิกิริยารีดักชันกับไฮดรอกไซด์และอิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดไอออน Fe^{3+} ที่เสถียร โดยสามารถพิจารณาได้ตั้งสมการที่ (4.6) และ (4.7) ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถช่วยในการยับยั้งหรือชะลอการกลับมารวมกันของคู่อิเล็กตรอน-ไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้การมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่แคบเป็นผลมาจากการหายไปของ O_2 ในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของขนาดผลึกที่คำนวณได้จากเทคนิค XRD เนื่องจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกอะนาเทส TiO_2 จากการแทรกตัวหรือแทนที่ตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ของไอออน Fe^{3+} [102], [104]–[107] อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณของสารเจือมากขึ้นไปจะส่งผลให้เกิดกระบวนการกลับมารวมกันของคู่อิเล็กตรอน-ไฮดรอกไซด์ ที่ง่ายและเพิ่มขึ้น เนื่องจากแถบพลังงานย่อยที่แถบการนำและแถบวาเลนซ์เพิ่มขึ้นจนทำให้มีค่าช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้างแบบอะนาเทส TiO_2 ที่แคบลง ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ที่แสดงให้เห็นถึงการลดลงของค่าช่องว่างแถบพลังงานเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ

4.3.6 การศึกษาสถานะทางเคมีและองค์ประกอบทางพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

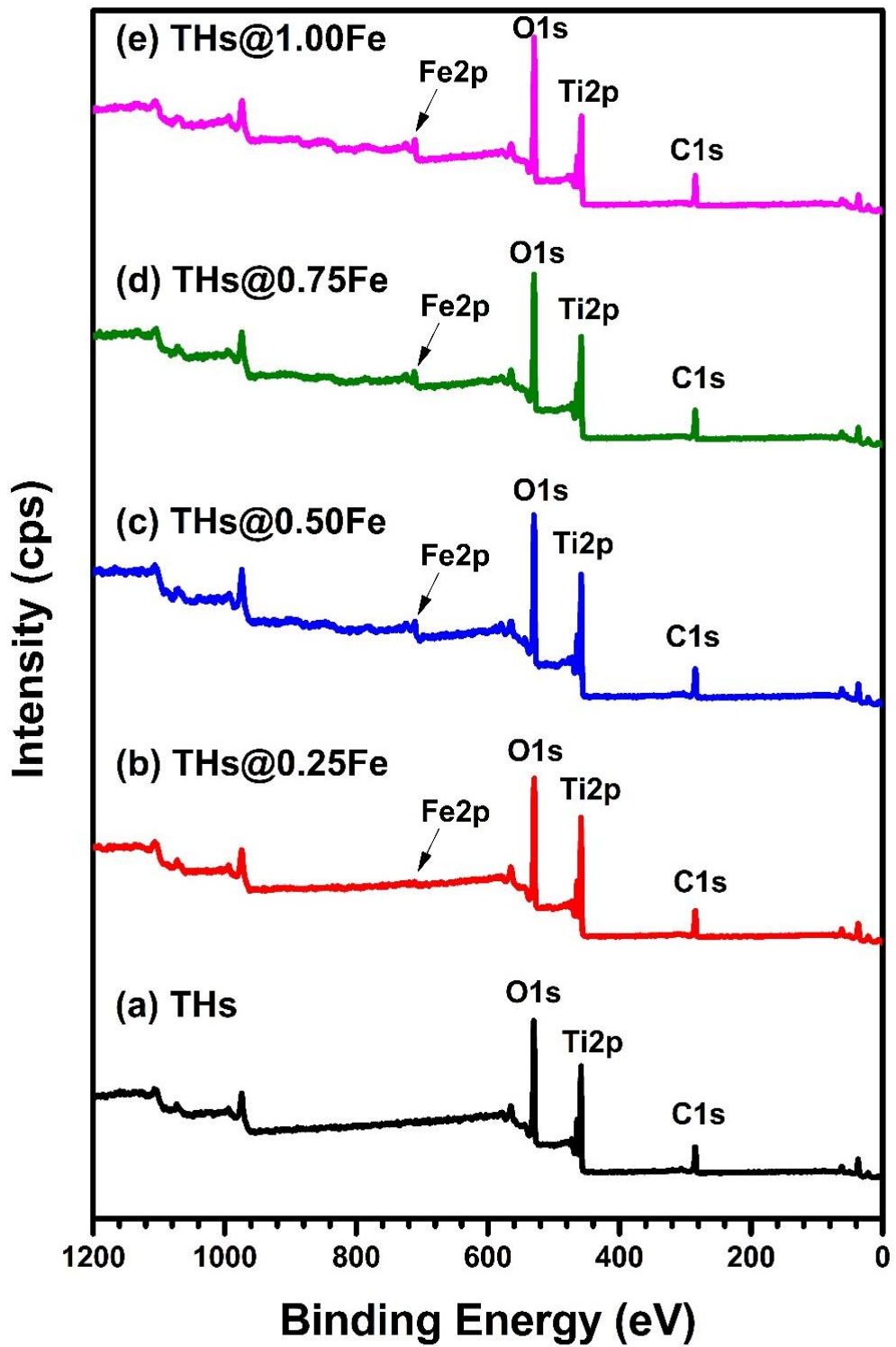
สถานะทางเคมีและองค์ประกอบทางพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XPS โดยองค์ประกอบของธาตุที่ถูกตรวจวัดบนพื้นผิวของสารตัวอย่างถูกแสดงดังรูปที่ 4.71 จากรูปแสดงให้เห็นถึงลักษณะเฉพาะของพีก Fe2p O1s Ti2p และ C1s ที่สอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 711.9, 529.9, 457.9 และ 264.9 eV ตามลำดับ โดยการเพิ่มขึ้นของพีก Fe2p เป็นผลมาจากจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณของ Fe ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ถึง การมีอยู่ของสารเจือบนพื้นผิวของสารตัวอย่างที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ ค่า FWHM ของแต่ละพีกยังสามารถแสดงถึงปริมาณสัมพัทธ์เชิงอะตอมของธาตุองค์ประกอบในอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe โดยผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค XPS ของสารตัวอย่างที่เจือด้วย Fe ปริมาณ 0-1 mol% ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 4.3 จากข้อมูลที่แสดงในตารางจะเห็นว่าปริมาณสัมพัทธ์เชิงอะตอมของธาตุ Fe มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของการเจือ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.57 ถึง 5.45 at.% ในขณะที่ปริมาณสัมพัทธ์เชิงอะตอมของธาตุ Ti มีแนวโน้มที่ลดลงตามปริมาณของสารเจือที่เพิ่มขึ้น โดยลดลงจาก 19.35 ไปเป็น 15.91 at.% ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้มีความสอดคล้องกับผลการตรวจสอบองค์ประกอบธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ดังหัวข้อที่ผ่านมา อย่างไรก็ตามธาตุคาร์บอนที่ตรวจพบอาจเป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการเตรียมชิ้นงานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS รวมถึงการสลายตัวของแม่แบบทรงกลมคาร์บอนภายใต้กระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 °C นาน 1 ชั่วโมง ที่อาจยังคงเหลืออยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DSC ที่ได้ระบุช่วงการสลายตัวของคาร์บอนไว้อยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C

จากรูปที่ 4.72(a) แสดงสเปกตร้า XPS ความละเอียดสูงของพีค Ti2p ที่ปรากฏตรงตำแหน่งของพีคที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 464.58 และ 458.88 eV ซึ่งสอดคล้องกับพีค Ti2p_{3/2} และ Ti2p_{1/2} ตามลำดับ สามารถอธิบายได้ถึงสถานะออกซิเดชันแบบ Ti⁴⁺ ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยผลที่ตรวจวัดได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khan และคณะ [110] และเมื่อพิจารณาผลของปริมาณของสารเจือ Fe ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของพีค Ti2p_{3/2} และ Ti2p_{1/2} ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงพบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวมีแนวโน้มที่ลดลงหลังจากการเจือด้วย Fe ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการถ่ายเทประจุไฟฟ้าระหว่างไอออน Fe²⁺ และ Ti⁴⁺ ($Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$) ในโครงสร้างของ FeTiO₃ [111], [112] นอกจากนี้การมีอยู่ของสถานะ Ti³⁺ ยังบ่งบอกถึงการเกิดตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนและส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางไอออนของ Ti⁴⁺ เป็น Ti³⁺ [110] ในขณะที่สเปกตร้า XPS ของ O1s ดังรูป 4.69(b) แสดงพีคหลักที่ตำแหน่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 530.04 eV บ่งบอกถึงการมีอยู่ของพันธะ Ti-O ซึ่งสอดคล้องกับสถานะ O²⁻ ในโครงสร้างแลตทิซแบบเตตระโกนอลของอะนาเทส TiO₂ และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 533.19, 532.18 และ 531.32 eV บ่งบอกได้ถึงการมีอยู่ของกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิว ออกซิเจนที่ถูกดูดซับและกลุ่มไฮดรอกซิลที่ถูกดูดซับ ตามลำดับ สิ่งเหล่านี้เกิดขึ้นจากน้ำและไฮดรอกไซด์ที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง ผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khan และ Pradubkorn และคณะ [110], [113] อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบจุดสูงสุดของพีค O1s กับสเปกตร้าของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ (530.10 eV) จะพบว่า พีคพลังงานงานยึดเหนี่ยวเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 530.04, 529.94 และ 529.99 eV ในตัวอย่างที่มีปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ Fe เท่ากับ 0.25, 0.50 และ 0.75 mol% ตามลำดับ ซึ่งได้มีรายงานเกี่ยวกับตำแหน่งจุดสูงสุดของพีค O1s ว่าสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่มีความเฉพาะสำหรับสารประกอบโลหะออกไซด์แต่ละชนิด [48] สำหรับสารประกอบโลหะออกไซด์แบบ Fe₃O₄ และ FeTiO₃ พบว่ามีตำแหน่งจุดสูงสุดของพีค O1s สอดคล้องกับตำแหน่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 530.0 และ 529.7 eV ตามลำดับ [114], [115] ซึ่งจากรูปที่ 4.72(b) ชี้ให้เห็นถึงการลดลงของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25-0.75 mol% ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดเฟสโครงสร้างเจือปนของ Fe₃O₄ และ FeTiO₃ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ Fe เพิ่มขึ้นถึง 1.00 mol% พบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่งพีค O1s_{1/2} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 530.10 ไปเป็น 530.12 eV ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งว่างของออกซิเจนภายในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส TiO₂ โดยที่ตำแหน่งว่างของออกซิเจนถือเป็นจุดบกพร่องที่พบได้มากในโครงสร้างผลึกของสารออกไซด์และมีผลให้เกิดการลดความยาวของพันธะ Ti-O หรือ Fe-Ti-O ส่งผลให้มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเพิ่มขึ้น [116]

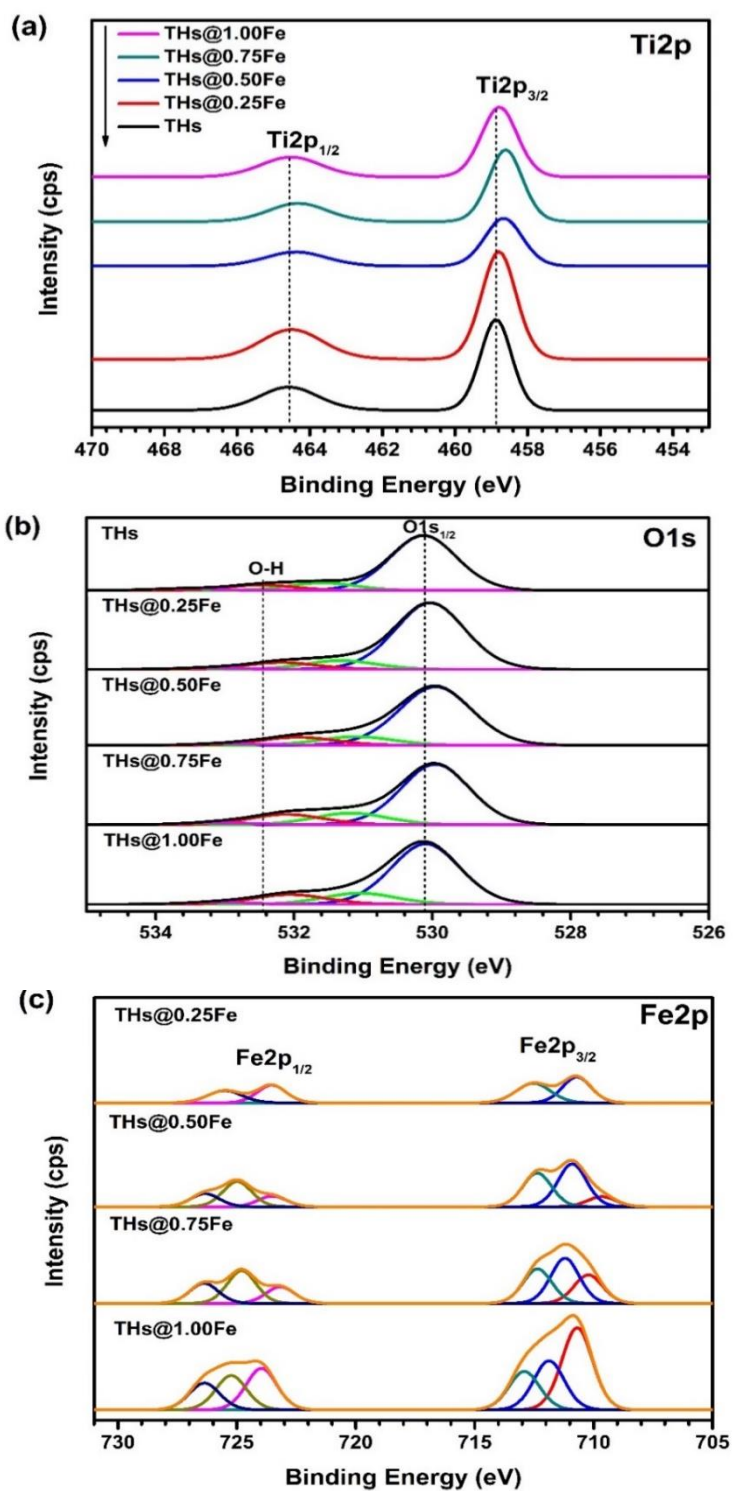
รูปที่ 4.72(c) แสดงสเปกตร้า XPS ของ Fe2p จากรูปพบว่า ปรากฏพีคที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 723.54 และ 710.53 eV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานของ $Fe^{2+}2p_{1/2}$ และ $Fe^{2+}2p_{3/2}$ ตามลำดับ และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 725.50 และ 712.53 eV ซึ่งสอดคล้องกับ $Fe^{3+}2p_{1/2}$ และ $Fe^{3+}2p_{3/2}$ ตามลำดับ สำหรับอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือ Fe ในปริมาณ 0.25 mol% [110] อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณสารเจือ Fe เพิ่มขึ้นพบว่ามีพีค XPS ปรากฏที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 726.35 และ 712.38 eV ซึ่งบ่งบอกได้ถึงสถานะ Fe^{4+} ที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง โดยเมื่อพิจารณาพิคย่อยที่ได้จากการฟิตกราฟที่ตำแหน่งพีค $Fe2p_{1/2}$ และ $Fe2p_{3/2}$ สามารถพบพีคที่สอดคล้องกับตำแหน่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 712, 711 และ 710 eV ซึ่งสอดคล้องกับพีคของ $Fe^{4+}2p_{3/2}$, $Fe^{3+}2p_{3/2}$ และ $Fe^{2+}2p_{3/2}$ ตามลำดับ และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 726, 725 และ 724 eV ซึ่งสอดคล้องกับพีคของ $Fe^{4+}2p_{1/2}$, $Fe^{3+}2p_{1/2}$ และ $Fe^{2+}2p_{1/2}$ ตามลำดับ [110], [117] นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณของสารเจือ 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% แสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น รวมถึงความปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบ Fe^{2+} ที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 710 และ 724 eV มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารเจือ Fe ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้อาจมีสาเหตุมาจากการเพิ่มปริมาณของสารเจือ Fe ในโครงสร้างของ TiO_2 ส่งผลให้เกิดการสร้างพันธะ Fe–O–Ti หรือ Fe–O ของเฟส $FeTiO_3$ และ Fe_3O_4 บนพื้นผิวของทรงกลมกลวง หรือเป็นผลมาจากการที่สถานะ Fe^{4+} และ Fe^{3+} เปลี่ยนไปเป็น Fe^{2+} ในระหว่างการทดสอบด้วยเทคนิค XPS ในสภาวะสุญญากาศ [118], [119]

ตารางที่ 4.3 ค่า FWHM ตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยว และปริมาณสัมพัทธ์เชิงอะตอมของธาตุในอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

Samples	FWHM (eV)				Position BE (eV)				Atomic relative content (At.%)			
	Fe2p	O1s	Ti2p	C1s	Fe2p	O1s	Ti2p	C1s	Fe	O	Ti	C
THs	-	2.433	2.115	2.453	-	530.2	458.2	285.2	-	48.27	18.83	32.90
THs@0.25Fe	2.429	2.451	1.926	2.502	711.2	529.2	458.2	284.2	0.57	49.26	19.35	30.82
THs@0.50Fe	4.382	2.519	2.172	2.797	711.0	530.0	458.0	285.0	3.26	46.54	18.13	32.07
THs@0.75Fe	4.166	2.480	2.249	2.592	711.9	529.9	457.9	284.9	4.27	46.24	16.99	32.50
THs@1.00Fe	3.984	2.286	2.249	2.323	710.8	529.8	457.8	284.8	5.45	47.91	15.91	30.73



รูปที่ 4.71 สเปกตร้า XPS ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือ 0-1.00 mol%

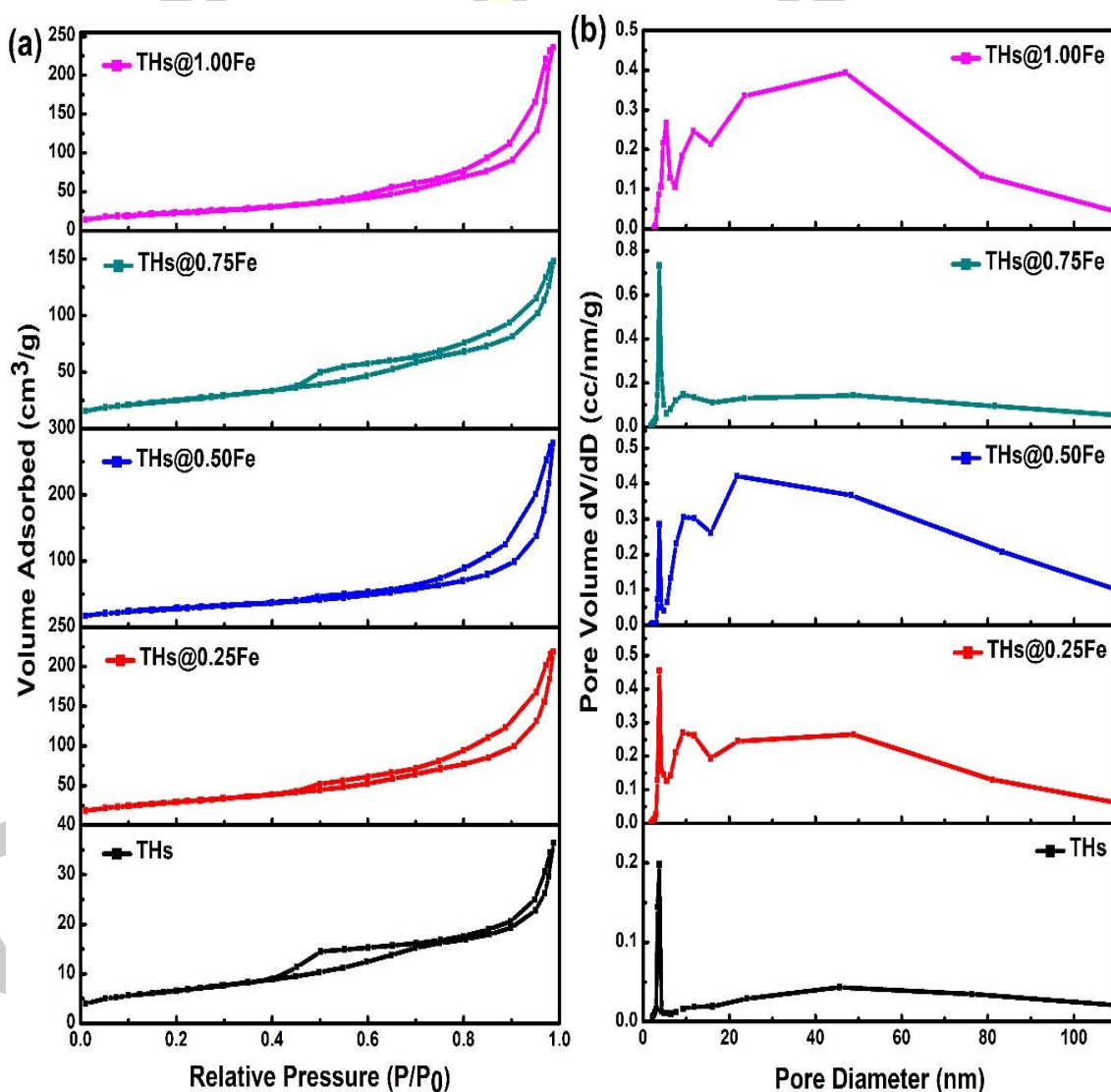


รูปที่ 4.72 สเปกตร้า XPS ความละเอียดสูง (a) Ti2p (b) O1s และ (c) Fe2p ของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลางเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือ 0-1.00 mol%

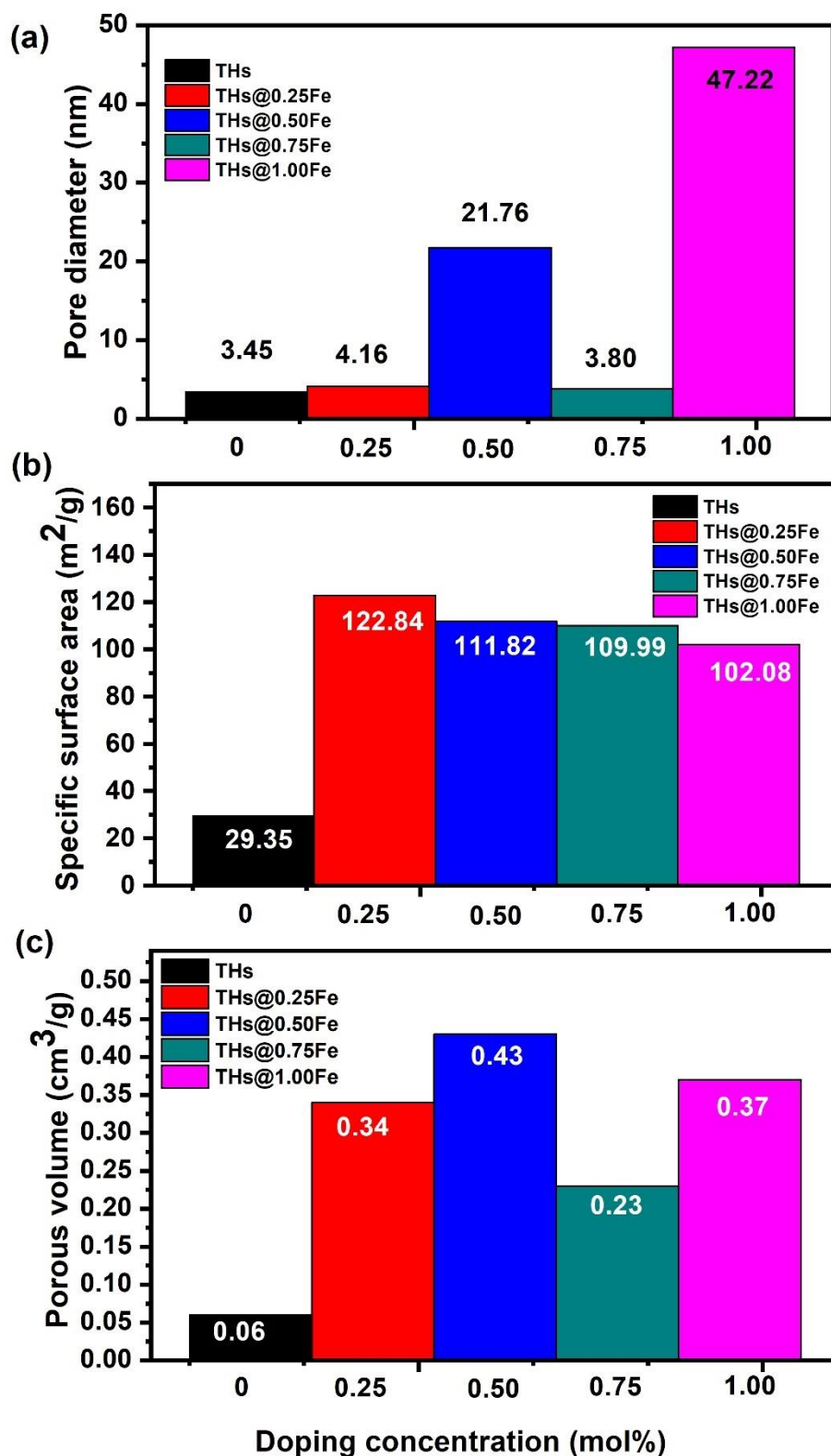
4.3.7 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe สามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยวิธี BET และ BJH โดยพิจารณาจากเส้นโค้งไอโซเทอมของการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ดังรูปที่ 4.73 (a) จากผลการวิเคราะห์เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0-1 mol% ถูกแสดงดังรูปที่ 4.73 (a) เมื่อพิจารณาผลการทดสอบที่ได้พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงลักษณะไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่สอดคล้องกับรูปแบบไอโซเทอมชนิด Type IV กับลักษณะของฮิสเทอรีซิสรูปแบบชนิด Type H3 โดยอ้างอิงจากไอโซเทอมมาตรฐาน IUPAC ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen และคณะ [120] โดยลักษณะไอโซเทอมดังกล่าวชี้ให้เห็นถึงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่เกิดจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ซึ่งเป็นรูพรุนชนิดเมโซพอร์รัสหรือรูพรุนระดับกลางที่มีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 ซึ่งสอดคล้องกับเส้นโค้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ถูกแสดงในรูป 4.73 (b) จากรูปจะสังเกตเห็นว่า สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 nm โดยพบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีขนาดรูพรุนที่เล็กที่สุดเท่ากับ 3.45 nm ในขณะที่อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ปริมาณ 1.00 mol% มีค่าขนาดรูพรุนที่ใหญ่ที่สุดเท่ากับ 47.22 nm โดยที่รูพรุนที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการรวมตัวกันอย่างหลวมๆ ของอนุภาคแบบปฐมภูมิและการก่อตัวของช่องรูพรุนที่มีลักษณะคล้ายทรงกระบอกในพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง [121] ค่าขนาดรูพรุนที่ได้จากการทดสอบถูกสรุปลงในแผนภูมิดังรูปที่ 4.74 (a) นอกจากนี้จากลักษณะไอโซเทอมที่เกิดขึ้นของสารตัวอย่างสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนได้โดยอาศัยวิธี BET และ BJH ซึ่งค่าที่ได้ถูกสรุปในแผนภูมิดังรูปที่ 4.74 (b) และ (c) ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์พบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่ต่ำกว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe ซึ่งมีค่าเท่ากับ $29.30 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากตัวอย่างดังกล่าวมีการเกาะกันของอนุภาคนาโนที่มีขนาดผลึกใหญ่เป็นแบบทรงกลมกลวง และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ต่ำ รวมถึงมีความหนาของเปลือกมาก ซึ่งสามารถยืนยันได้จากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM ในรูปที่ 4.53 (a b และ c) ด้วยเหตุนี้ทำให้อนุภาคมีรอยต่อระหว่างเกรนที่น้อยกว่าอนุภาคที่มีขนาดผลึกเล็ก จึงส่งผลให้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่ต่ำ อย่างไรก็ตามอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือเท่ากับ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 mol% มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงตามปริมาณของสารเจือที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 122.84, 111.82, 109.99 และ $102.08 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนมีค่าอยู่ในช่วง $0.23\text{-}0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งผลการวิเคราะห์มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ganesh และคณะ [106] ที่ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโน TiO_2 เจือด้วย Fe ที่ความเข้มข้นสารเจือตั้งแต่

0.1-10 wt% ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากผลการศึกษาพบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงตามปริมาณความเข้มข้นสารเจือที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าลดลงจาก $65.92 \text{ m}^2/\text{g}$ ไปเป็น $48.82 \text{ m}^2/\text{g}$ โดย Ganesh ได้ให้เหตุผลว่า การลดลงของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นนั้นเป็นผลมาจากการเกาะกันของอนุภาคเป็นก้อนเนื่องจากการเพิ่มปริมาณการเจือปนมากเกินไปส่งผลกระทบต่อการก่อตัวของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีขนาดเล็กมากซึ่งส่งผลให้เกิดการอัดแน่นของอนุภาคนาโนจำนวนมากและส่งผลให้ขนาดทรงกลมเล็กลง ซึ่งผลที่เกิดจากการรวมตัวกันของก้อนอนุภาคขนาดเล็กคือขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างมีค่าลดลง



รูปที่ 4.73 (a) ไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) เส้นโค้งการกระจายตัวขนาดรูพรุนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ในปริมาณต่างกัน



รูปที่ 4.74 แผนภูมิ (a) เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (b) พื้นที่ผิวจำเพาะและ (c) ปริมาตรรูพรุนของอนุภาค TiO₂ ทรงกลมกลวงที่เจือ Fe ในปริมาณต่างกัน

บทที่ 5

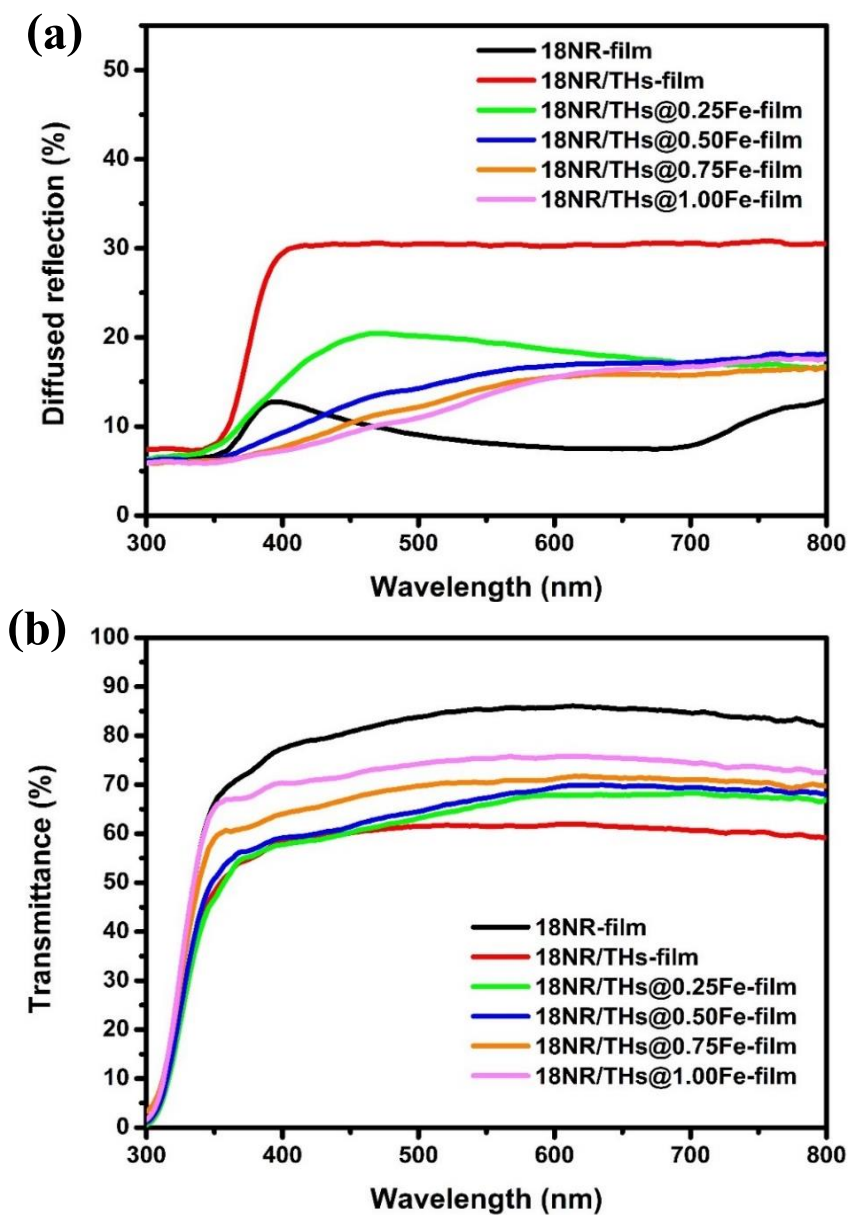
การศึกษาสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวิเคราะห์สมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ถูกประดิษฐ์โดยใช้ขั้วเวิร์กกิ้งที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR เป็นชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอนและใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ความเข้มข้น 0-1 mol% (THs@Fe) เป็นชั้นการกระเจิงแสง ด้วยวิธี screen printing ในขณะที่อนุภาคนาโนแพลทินัมถูกใช้เพื่อเป็นขั้วเคาน์เตอร์ ซึ่งขั้วเวิร์กกิ้งที่เตรียมได้ถูกศึกษาสมบัติทางแสงเพื่อวิเคราะห์การสะท้อนแสง การส่งผ่านแสง และปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของเวิร์กกิ้ง ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy จากนั้นเมื่อเซลล์ DSSC ถูกประกอบเพื่อวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงซ้อนสำหรับศึกษาความต้านทานของแต่ละส่วนในเซลล์ DSSC ด้วยเทคนิค EIS และวัดประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าภายใต้การฉายแสงที่ความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm^2 และค่ามวลอากาศเท่ากับ 1.5 AM โดยรายละเอียดเกี่ยวกับผลการวิเคราะห์และการอภิปรายในแต่ละการทดลองสามารถแสดงดังหัวข้อต่อไปนี้

5.1 สมบัติทางแสงของขั้วเวิร์กกิ้งที่เตรียมด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

อิทธิพลของการเพิ่มชั้นการกระเจิงแสงด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือ 0-1 mol% ที่มีต่อสมบัติทางแสงซึ่งสามารถนำไปอธิบายค่าประสิทธิภาพการกักเก็บแสง (LHE) ของเซลล์ DSSC สามารถทำได้โดยการพิจารณาสเปกตรัมการสะท้อน ในโหมด diffuse reflection และการส่งผ่านของแสง (transmission) ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ผลการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5.1

พหุ ประถมศึกษา

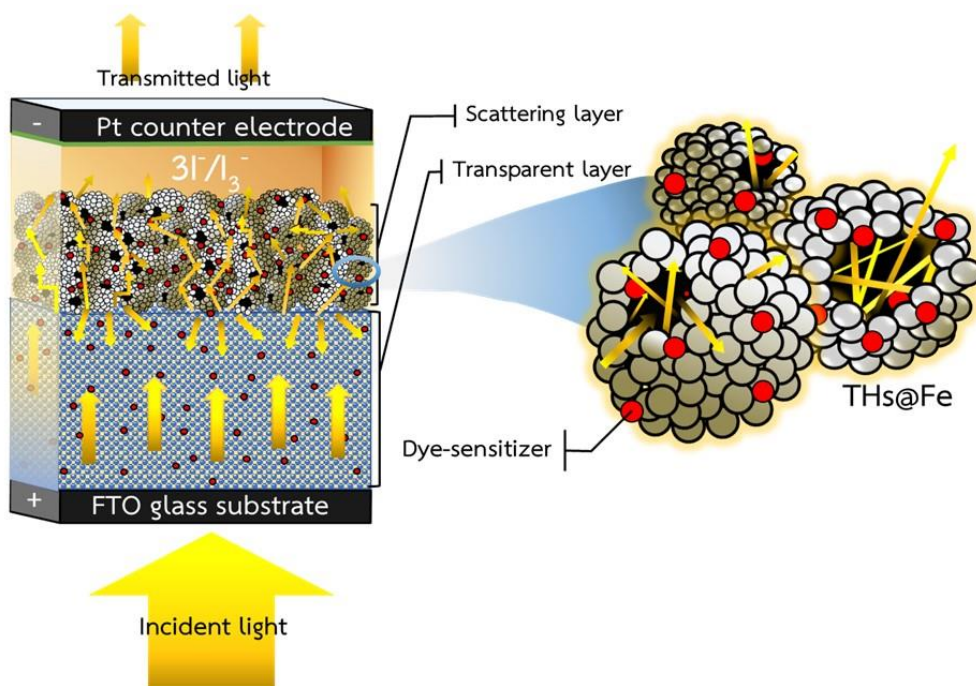


รูปที่ 5.1 (a) สเปกตรากการสะท้อนแสง และ (b) สเปกตรากการทะลุผ่านแสง ของฟิล์มที่มีชั้นการ
 กระจิงแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

จากรูปที่ 5.1 (a) พบว่า สเปกตรัมการสะท้อนแสงของฟิล์มแบบสองชั้นซึ่งประกอบด้วยชั้นฟิล์มส่องผ่านที่เตรียมจากอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR และชั้นฟิล์มกระจิงแสงของอนุภาคทรงกลมกลวงที่ปราศจากโมเลกุลสีย้อม แสดงให้เห็นว่าช่วงเวริ์กิ้งที่ประกอบด้วยชั้นกระจิงแสง มีค่าการสะท้อนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นถึงย่านใกล้อินฟราเรดที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับช่วง

เวิร์กกิ้งที่ไม่มีชั้นการกระเจิงแสง เนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กของ TiO_2 ชนิด 18NR รวมถึงชั้นการกระเจิงแสงสามารถสร้างรอยต่อของชั้นจากลักษณะสัณฐานและขนาดอนุภาคที่ต่างกัน นอกจากนี้ยังพบว่า โครงสร้างแบบทรงกลมกลวงสามารถทำให้เกิดการสะท้อนของแสงได้ทั้งบริเวณพื้นผิวด้านนอกและพื้นผิวด้านในทรงกลมกลวงดังแสดงด้วยแผนภาพในรูปที่ 5.2 จากรูปพบว่า การเพิ่มชั้นกระเจิงแสงด้วยอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมกลวงสามารถเพิ่มการกระเจิงกลับไปมาของแสงซึ่งช่วยเพิ่มเส้นทางการเคลื่อนที่ของแสง (incident light path length) และการดูดกลืนพลังงานแสงตกกระทบของโมเลกุลสีย้อมในชั้นเวิร์กกิ้งได้เพิ่มมากขึ้น [40] ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะนำไปสู่การเพิ่มของประสิทธิภาพการกักเก็บแสงและการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC ในที่สุด [9], [122], [123] อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาฟิล์มที่ประกอบด้วยชั้นกระเจิงแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือปนว่า มีค่าการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่น 350-800 nm ที่สูงกว่า 30% เมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ในขณะที่การเพิ่มปริมาณของสารเจือจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ Fe ซึ่งแนวโน้มที่เกิดขึ้นดังกล่าวเป็นผลเนื่องมาจากขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงมีขนาดที่เล็กลงเมื่อมีการเจือด้วย Fe ในปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานที่ได้จากเทคนิค FE-SEM และ TEM นอกจากนี้ยังมีสาเหตุเนื่องมาจากสีของฟิล์มที่มีสีเข้มขึ้นตามปริมาณสารเจือ เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงแนวโน้มการสะท้อนแสงของฟิล์มพบว่า มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับค่าการสะท้อนแสงของผงอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ดังรูปที่ 4.62 ซึ่งสามารถยืนยันความสามารถในการสะท้อนแสงของชั้นเวิร์กกิ้งที่เกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี

เมื่อพิจารณาค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-800 nm ของชั้นเวิร์กกิ้งดังรูปที่ 5.1 (b) พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงมีความสัมพันธ์แบบผกผันกับค่าเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง ซึ่งจะเห็นได้ว่าชั้นเวิร์กกิ้งที่ปราศจากชั้นการกระเจิงแสง (18NR-film) มีค่าการส่องผ่านของแสงสูงสุดถึง 80% เมื่อเทียบกับชั้นเวิร์กกิ้งที่มีชั้นการกระเจิงแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe อยู่ ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้สามารถยืนยันถึงความสามารถในดูดกลืนพลังงานแสงและการเพิ่มขึ้นของเส้นทางการเคลื่อนที่ของแสงภายในชั้นเวิร์กกิ้ง ที่นำไปสู่การเพิ่มของประสิทธิภาพการกักเก็บแสงและการประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC ได้เป็นอย่างดี [9]



รูปที่ 5.2 กลไกการเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บแสงในโครงสร้างขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ประติขั้วขึ้นจากอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR เป็นชั้นส่องผ่านอิเล็กตรอนและอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง

5.2 การศึกษาปริมาณสีย้อมที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กกึ่ง

ในการศึกษาปริมาณสีย้อมชนิด N719 ที่ดูดซับบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวเตรียมโดยมีชั้นฟิล์มอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe และขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ประติขั้วจากอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ทำหน้าที่เป็นชั้นการส่องผ่านอิเล็กตรอนและชั้นการกระเจิงแสงตามลำดับ ซึ่งขั้นตอนการวัดปริมาณสีย้อมทำได้โดยการนำขั้วเวิร์กกึ่งที่ถูกแช่ในสารละลายสีย้อมชนิด N719 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ไปแช่ในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 M ที่เตรียมโดยใช้สัดส่วนปริมาณของตัวทำละลายระหว่างน้ำปราศจากไอออนกับเอทานอลเป็นแบบ 1:1 ($V_{\text{water}}:V_{\text{ethanol}}$) โดยแช่เป็นเวลานาน 30 นาที เพื่อให้เกิดการหลุดออกของสีย้อมที่ยึดเกาะบนพื้นผิวของฟิล์ม [124] จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy โดยใช้โหมตการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm

จากสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมชนิด N719 ของขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวและขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้น ดังรูปที่ 5.3 และ 5.4 ตามลำดับ พบพีคการดูดกลืนเกิดขึ้นสอดคล้องกับความยาวคลื่นเท่ากับ 300 380 และ 510 nm ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะในการดูดกลืนแสงของสีย้อม

ชนิด N719 เมื่อทำการคำนวณหาปริมาณของสีย้อมที่ยึดเกาะบนพื้นผิวฟิล์ม สามารถทำได้โดยใช้สมการที่ (5.1) และ (5.2) ซึ่งในงานวิจัยนี้พิจารณาพิการดูดกลืนหลักที่สอดคล้องกับความยาวคลื่นเท่ากับ 300 nm ($\lambda = 300$ nm) เนื่องจากเป็นตำแหน่งที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงที่สุด [124] ปริมาณของโมเลกุลสีย้อมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซั้วเวร์กิ้งที่คำนวณได้ ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 5.1

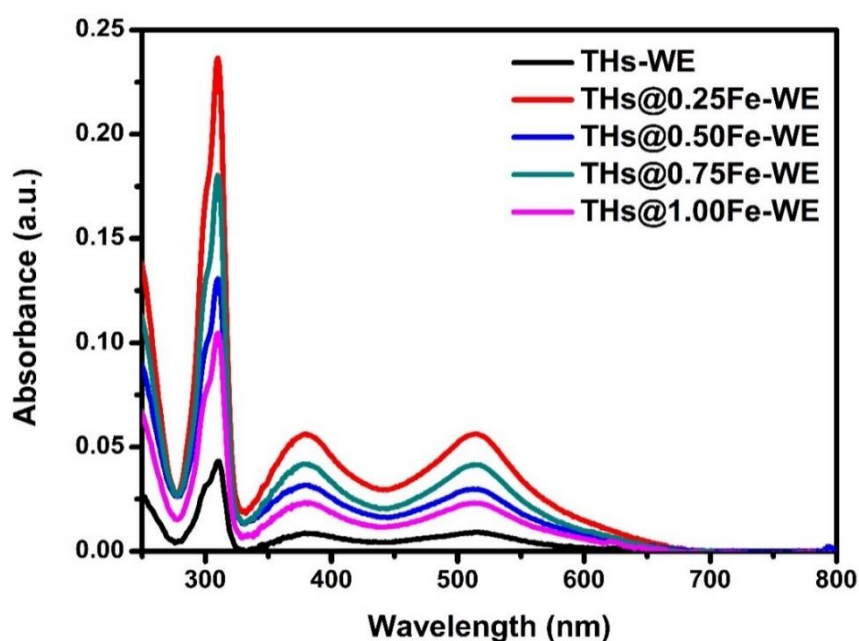
$$A_\lambda = \epsilon_\lambda cl \quad (5.1)$$

และ $M = cV \quad (5.2)$

โดยที่	A_λ	คือ	ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance value)
	ϵ_λ	คือ	ค่าการดูดกลืนจำเพาะซึ่งเป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น (specific absorbance)
	ϵ_{300}	โดยที่	$\epsilon_{300} = 5.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	c	คือ	ค่าความเข้มข้นสีย้อมที่ถูกดูดซับ (absorbed dye concentration) (M)
	l	คือ	ความหนาของ standard cuvette glass (1 cm)
	V	คือ	ปริมาณของสารละลายสีย้อม (20 ml)
	M	คือ	ปริมาณของโมเลกุลสีย้อมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซั้วเวร์กิ้ง (mol)

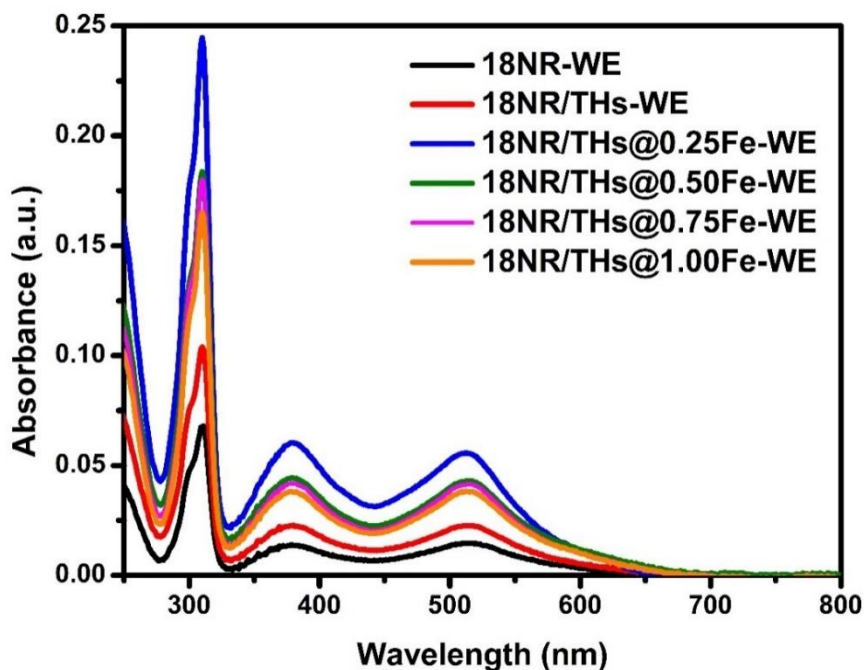
รูปที่ 5.3 แสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมชนิด N719 ที่ถูกดูดซับไว้ที่ซั้วเวร์กิ้งแบบแบบชั้นเดียวที่เตรียมด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า ซั้วเวร์กิ้งแบบชั้นเดียวที่เตรียมจากอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% มีค่าปริมาณสีย้อมสูงที่สุดเมื่อเทียบกับทรงกลมกลวงชนิดอื่น โดยมีค่าสูงถึง $22.12 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ซึ่งพบว่าเป็นผลมาจากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุที่มีค่าสูง รวมถึงลักษณะสัญญาณของอนุภาคที่มีรูเปิดของทรงกลมกลวงที่มากกว่าตัวอย่างอื่น จึงทำให้การดูดซับโมเลกุลสีย้อมบนพื้นผิวด้านนอกและด้านในของอนุภาคเกิดขึ้นได้ง่าย อย่างไรก็ตามเมื่อทำการประดิษฐ์ซั้วเวร์กิ้งเป็นแบบสองชั้นโดยอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR เป็นซั้วการส่งผ่านอิเล็กทรอนิกส์และเคลือบทับด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง ซึ่งจากผลการคำนวณพบว่า ซั้วเวร์กิ้งแบบสองชั้นมีค่าความเข้มข้นการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อม N719 เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับซั้วเวร์กิ้งแบบชั้นเดียว ดังรูปที่ 5.4 และยิ่งพบอีกว่า ซั้วเวร์กิ้งแบบสองชั้นที่ใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสงมีปริมาณสีย้อมที่ยึดเกาะบนพื้นผิวที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นโดยมีค่าเท่ากับ $24.74 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับโดยซั้วเวร์กิ้งแบบสองชั้นนั้นเป็นผลมาจากชั้นของอนุภาคนาโน TiO_2 18NR สามารถช่วยเพิ่ม

การดูดซับโมเลกุลของสีย้อมในขั้วเวิร์กิ้งซึ่งผลที่ได้จากการวิเคราะห์นั้นมีความสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma และคณะ [72] รวมถึงงานวิจัยของ Lekphet และคณะ [125] เนื่องจากขั้วเวิร์กิ้งที่เตรียมได้มีปริมาณของสีย้อมที่ยึดเกาะได้มากซึ่งส่งผลโดยตรงต่อจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลสีย้อมได้รับการกระตุ้น ปัจจัยเหล่านี้จะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงและประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC ต่อไป



รูปที่ 5.3 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมชนิด N719 ที่ยึดเกาะบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กิ้งแบบชั้นเดียวที่ถูกเตรียมโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe เป็นชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอน

พหุ ประ โท ชีวะ



รูปที่ 5.4 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมชนิด N719 ที่ยึดเกาะบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 18NR

5.3 การศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ในการวัดค่าประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว และขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นถูกวัดประสิทธิภาพภายใต้การฉายแสงที่มีความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm^2 และค่ามวลอากาศเท่ากับ 1.5 AM ซึ่งผลที่ได้ถูกแสดงในรูปแบบเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ (J - V curve) ดังรูปที่ 5.5 โดยค่าพารามิเตอร์ทางโฟโตโวลทาอิก ได้แก่ J_{sc} , V_{oc} , Fill Factor และ PCE ที่ถูกวิเคราะห์จากเส้นโค้ง J - V ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 5.1

จากรูปที่ 5.5 (a) แสดงให้เห็นถึงเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของ DSSC ที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว พบว่าขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% แสดงค่าประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC สูงสุดเท่ากับ $3.55 \pm 0.14\%$ โดยมีค่า V_{oc} , J_{sc} และ Fill Factor เท่ากับ $0.794 \pm 0.004 \text{ V}$, $7.89 \pm 0.36 \text{ mA/cm}^2$ และ 0.568 ± 0.014 ตามลำดับ ซึ่งประสิทธิภาพที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 67% เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ ($1.17 \pm 0.12\%$)

อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณของสารเจือแล้วจะพบว่า ค่าประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้ากลับลดลงอยู่ในช่วง 0.92 - 1.49% ซึ่งค่าประสิทธิภาพ DSSC ที่สูงของขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% เป็นผลมาจากสมบัติของวัสดุที่โดดเด่นหลายประการได้แก่ ขนาดผลึกและลักษณะสัญญาณที่เป็นทรงกลมกลวงพร้อมรูเปิดขนาดใหญ่บนพื้นผิวของเปลือกทรงกลมของอนุภาค ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมทั้งบริเวณภายในและภายนอกทรงกลมกลวงสูง และความสามารถในการกระเจิงแสงที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับที่เงื่อนไขอื่น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลให้ขั้วเวิร์กกึ่งที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงที่สูงขึ้น

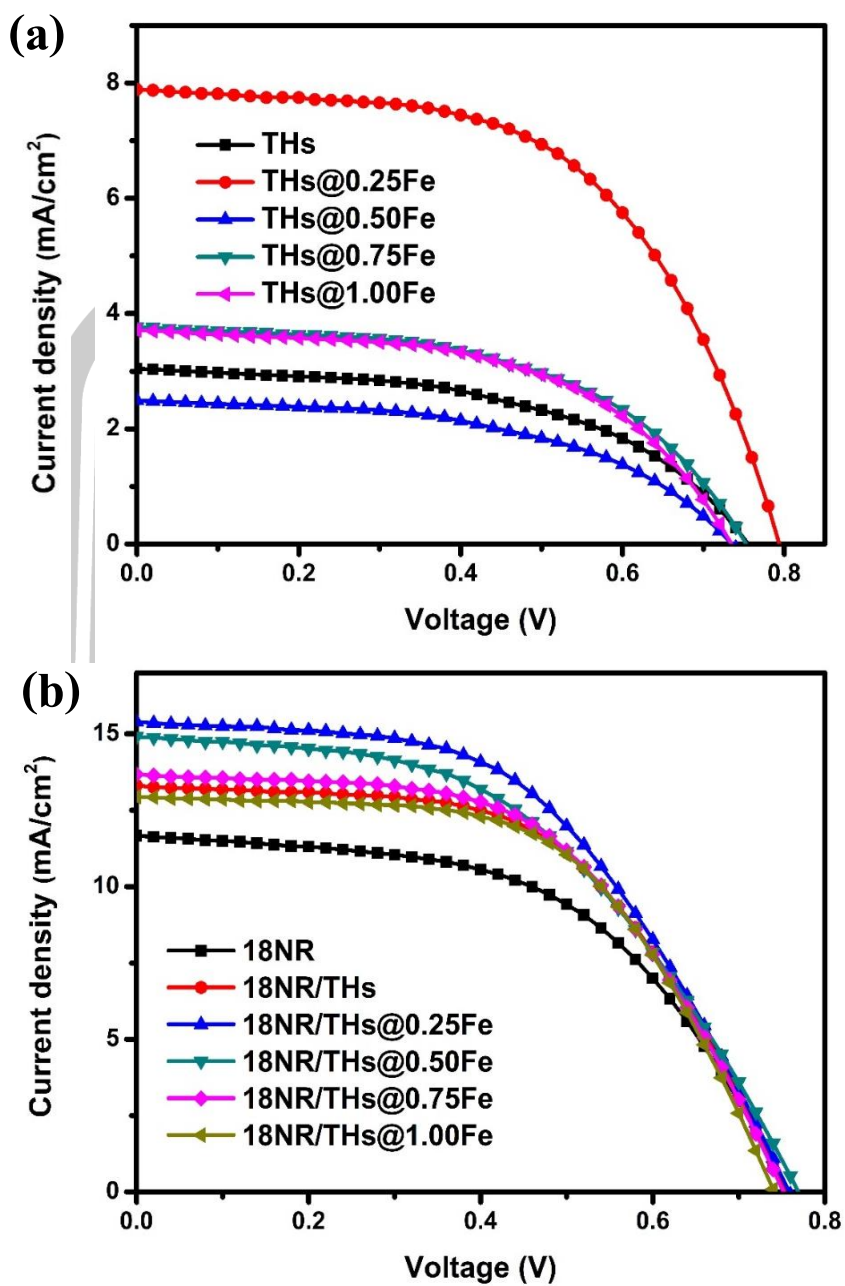
ในขณะเดียวกันขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ประดิษฐ์ขึ้นโดยใช้ออนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง ผลการวิเคราะห์ถูกแสดงดังรูปที่ 5.5 (b) โดยพบว่าขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ประดิษฐ์โดยใช้ออนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณ 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสง (18NR/THs@0.25Fe) แสดงค่าประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC สูงสุดเท่ากับ $6.03 \pm 0.14\%$ โดยมีค่า V_{oc} J_{sc} และ Fill Factor เท่ากับ 0.759 ± 0.001 V 15.39 ± 0.46 mA/cm^2 และ 0.516 ± 0.018 ตามลำดับ ซึ่งมีประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นถึง 41% เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวที่ประดิษฐ์โดยใช้ออนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณ 0.25 mol% ($3.55 \pm 0.14\%$) โดยเป็นผลมาจากสมบัติเฉพาะที่ดีของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% เนื่องจากการเจือ Fe ในปริมาณที่เหมาะสมจะส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัญญาณ พื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับปริมาณสีย้อมซึ่งส่งผลต่อค่าความหนาแน่นกระแส สถานะทางเคมีและสมบัติทางแสงของตัวอย่างเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือจะพบว่าสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนเป็นผลจากการเจือ Fe และส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าช่องว่างพลังงานและการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างให้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ความสามารถในการกระเจิงแสงที่ผ่านเข้ามายังขั้วเวิร์กกึ่งที่สูงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% ยังส่งผลให้ปริมาณของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากโมเลกุลสีย้อมได้รับการกระตุ้นมีค่ามากขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ค่า J_{sc} เพิ่มขึ้น ปัจจัยเหล่านี้นำไปสู่ประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงที่ดีของ DSSC เนื่องจากขนาดอนุภาคทรงกลมที่เหมาะสมของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% (318.81 ± 53.54) ซึ่งถือว่ามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่ใหญ่กว่าเปรียบเทียบกับอนุภาค TiO_2 ที่เจือด้วย Fe ปริมาณมากขึ้น โดยมีขนาดใกล้เคียงกับอนุภาค PST-400C ที่ถูกใช้ในเชิงพาณิชย์ (400 nm, PST-400C, CCIC, Japan) นอกจากนี้อนุภากดังกล่าวยังมีความสามารถในการกระเจิงของแสงในย่านที่ตามองเห็นในช่วงความยาวคลื่น 400-700 nm ได้อย่างดีเยี่ยม [126] ในทางตรงกันข้าม สำหรับการเจือ Fe ในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสถานะแถบพลังงานของหลุมดักประจุ (trap state) ที่ตำแหน่งระดับพลังงานต่ำกว่าแถบการนำของ TiO_2 และการเกิดเฟสโครงสร้างเจือปนของ

FeTiO₃ และ Fe₃O₄ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อการขัดขวางการขนส่งอิเล็กตรอนและการลดลงของค่า J_{sc} และ V_{oc} ของขั้วเวิร์กฟังก์ชันที่ใช้อุณหภูมิ TiO₂ ทรงกลมกลวงเจือ Fe ในปริมาณที่มากกว่า 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสง ดังแสดงในรูปที่ 5.5 (b)

ตารางที่ 5.1 ตัวแปรทางโฟโตโวลตาอิกและปริมาณสีย้อม N719 ของ DSSC ที่มีขั้วเวิร์กฟังก์ชันแบบชั้นเดียวและแบบสองชั้น

Photoanodes	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE (%)	Dye loading (10 ⁻⁸ mol cm ⁻²)
THs	0.756 ± 0.001	3.04 ± 0.23	0.506 ± 0.015	1.17 ± 0.12	4.56 ± 0.07
THs@0.25Fe	0.794 ± 0.004	7.89 ± 0.36	0.568 ± 0.014	3.55 ± 0.14	22.12 ± 1.93
THs@0.50Fe	0.736 ± 0.007	2.49 ± 0.08	0.501 ± 0.010	0.92 ± 0.05	12.32 ± 1.66
THs@0.75Fe	0.753 ± 0.013	3.77 ± 0.19	0.526 ± 0.002	1.49 ± 0.11	18.20 ± 0.24
THs@1.00Fe	0.735 ± 0.008	3.71 ± 0.04	0.541 ± 0.027	1.48 ± 0.07	10.19 ± 0.71
18NR	0.757 ± 0.013	11.66 ± 2.45	0.553 ± 0.084	4.76 ± 0.72	6.53 ± 0.26
18NR/ THs	0.756 ± 0.005	13.31 ± 0.45	0.552 ± 0.001	5.55 ± 0.23	9.74 ± 1.26
18NR/ THs@0.25Fe	0.759 ± 0.001	15.39 ± 0.46	0.516 ± 0.018	6.03 ± 0.14	24.74 ± 0.70
18NR/ THs@0.50Fe	0.769 ± 0.008	14.91 ± 0.42	0.489 ± 0.019	5.61 ± 0.29	20.57 ± 1.52
18NR/ THs@0.75Fe	0.752 ± 0.004	13.67 ± 0.42	0.544 ± 0.010	5.59 ± 0.09	19.19 ± 0.68
18NR/ THs@1.00Fe	0.741 ± 0.001	12.94 ± 0.64	0.578 ± 0.020	5.54 ± 0.14	17.83 ± 1.15

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 5.5 กราฟ J-V ของ DSSC ที่ประกอบไปด้วยขั้วเวิร์กกึ่งแบบ (a) ชั้นเดียว และ (b) สองชั้นโดยมีอนุภาค THs@Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO₂ 18NR

5.4 การศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ในการหาค่าความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว ที่ประกอบไปด้วยชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือ 0-1.00 mol% และขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ประกอบไปด้วยชั้นการกระเจิงแสงด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe บนชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR เมื่อนำขั้วเวิร์กกึ่งเหล่านี้ประกอบกับขั้วแคโทดเป็นเซลล์ DSSC ดังรูปที่ 3.6 จะสามารถนำไปวิเคราะห์หาค่าความต้านทานเชิงซ้อนด้วยด้วยเทคนิค EIS โดยวัดภายใต้การฉายแสงที่มีความเข้มแสงเท่ากับ 100 mWcm^{-2} ในช่วงความถี่จาก 0.1 Hz ถึง 100 kHz และให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 mV ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ถูกแสดงดังรูปที่ 5.6 และ 5.7 ตามลำดับ

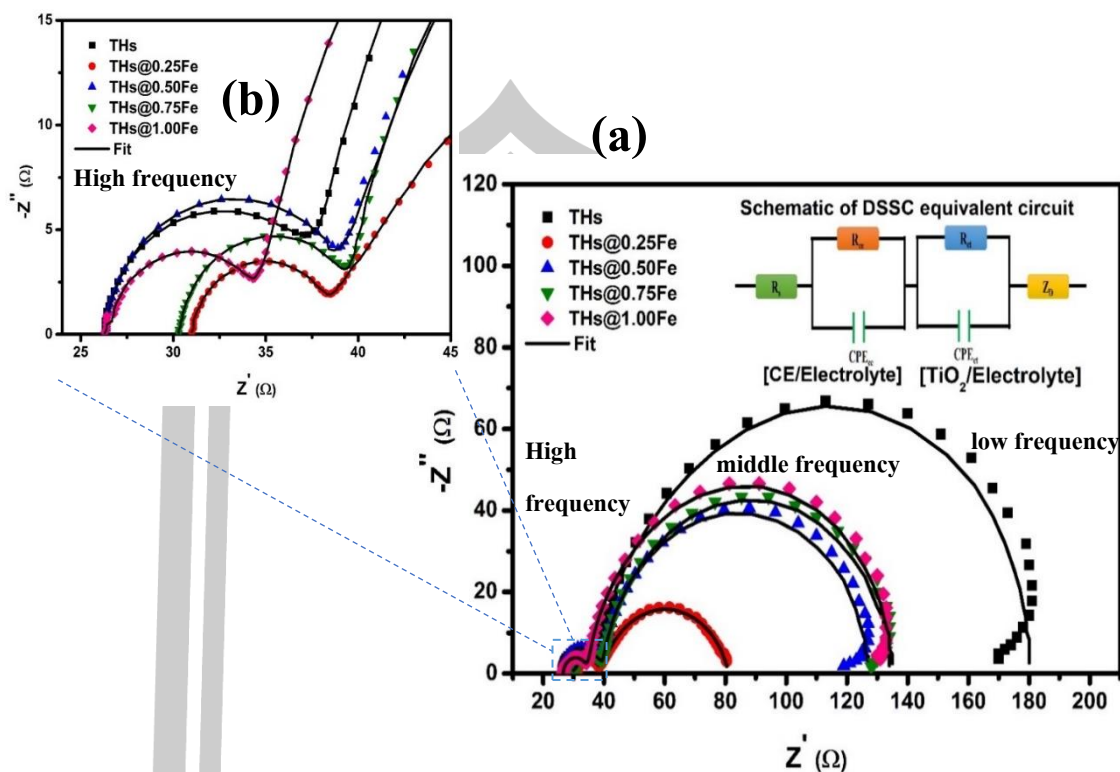
จากรูปที่ 5.6 แสดงกราฟ Nyquist plots ของเซลล์ DSSC ที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือ 0-1.00 mol% พบว่าเส้นกราฟแสดงลักษณะครึ่งวงกลม (semicircle) ทั้งหมด 3 วง ที่เกิดขึ้นในช่วงความถี่ต่างกัน ได้แก่ ความถี่สูง ความถี่ระดับกลาง และความถี่ต่ำ ซึ่งขนาดของครึ่งวงกลมแต่ละวงจะมีความสัมพันธ์กับค่าความต้านทานต่อการขนส่งประจุที่บริเวณรอยต่อและความต้านทานจากแต่ละองค์ประกอบที่มีอยู่ในเซลล์ DSSC พฤติกรรมทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์สามารถอธิบายได้ด้วยวงจรสมมูล (equivalent circuit) ดังแสดงในรูปที่ 5.6(a) โดยครึ่งวงกลมแรกถูกพบที่ตำแหน่งความถี่สูงในช่วง kHz สามารถพิจารณาได้จากรูปเพิ่มกำลังขยายในรูปที่ 5.6(b) ซึ่งแสดงถึงค่า R_{ce} หรือค่าความต้านทานการส่งถ่ายประจุที่บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์ (CE/electrolyte interface) โดยเป็นปารามิเตอร์ที่บ่งบอกได้ถึงเกิดการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออน I_3^- ในอิเล็กโทรไลต์ที่ขั้วแคโทด ในขณะที่ครึ่งวงกลมที่สองเกิดขึ้นที่ตำแหน่งความถี่กลาง (10-100 Hz) แสดงถึงค่า R_{ct} หรือค่าความต้านทานการส่งถ่ายประจุและการรีคอมบิเนชันที่บริเวณรอยต่อระหว่างโฟโตแอโนด สีย้อมไวแสง และอิเล็กโทรไลต์ (photoanode/dye/electrolyte interface resistance) และขนาดของครึ่งวงกลมที่สามพบซึ่งในช่วงความถี่ต่ำในระดับมิลลิเฮิร์ตซ์ สามารถแสดงถึงลักษณะความสามารถในการแพร่ของไอออนแบบ Warburg (Z_D) ในสารอิเล็กโทรไลต์ [127], [128] นอกจากนี้ค่าความต้านทานอนุกรม (Ohmic series resistance) ที่เกิดขึ้นจากกระจก FTO และค่าความต้านทานบริเวณสัมผัสระหว่างชั้นของกระจก FTO และชั้นของโฟโตแอโนดจะถูกแทนด้วย R_s ในขณะที่ CPE_{ce} และ CPE_{ct} คือ ค่าการเก็บประจุของเฟสที่สอดคล้องกับค่า R_{ce} และ R_{ct} ตามลำดับ [129] อย่างไรก็ตามในการตรวจวัดด้วยเทคนิค EIS พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานทั้งหมด (the total internal resistance หรือ R_{total}) ภายในเซลล์ DSSC จะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้า ซึ่งความต้านทานอนุกรมภายในทั้งหมด สามารถได้มาจากสมการที่ (5.3)

$$R_{\text{total}} = R_s + R_{\text{ce}} + R_{\text{ct}} + Z_D \quad (5.3)$$

แต่เนื่องจากครึ่งวงกลมของ Z_D มักถูกซ้อนทับด้วยครึ่งวงกลมของ R_{ct} ดังรูป สมการ (5.3) จึงสามารถถูกเขียนอยู่ในรูปสมการอย่างง่ายคือ

$$R_{\text{total}} = R_s + R_{\text{ce}} + R_{\text{ct}} \quad (5.4)$$

ในการวิเคราะห์เพื่อหาค่า R_s , R_{ce} และ R_{ct} ดังกล่าว สามารถทำได้โดยการพิตกราฟ Nyquist plots ด้วยโปรแกรม Gamry Echem analyst ซึ่งค่าที่ได้จากการพิตกราฟถูกสรุปไว้ในตารางที่ 5.2 จากข้อมูลที่ได้การวิเคราะห์พบว่า ค่าความต้านทานเชิงซ้อนของ DSSC ที่ประกอบไปด้วยชั้นเว็รกกิ่งแบบชั้นเดียวที่ใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ปริมาณของสารเจือ 0-1 mol% ในรูปที่ 5.6 สามารถแสดงให้เห็นว่า ชั้นเว็รกกิ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ 0.25 mol% มีค่า R_{ce} และ R_{ct} ที่ต่ำที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 7.04 Ω และ 41.47 Ω ตามลำดับ เมื่อเทียบกับชั้นเว็รกกิ่งแบบชั้นเดียวของ TiO_2 ทรงกลมกลวงที่เจือ Fe ในปริมาณเท่ากับ 0.50 mol% ($R_{\text{ce}} = 11.46 \Omega$ และ $R_{\text{ct}} = 60.97 \Omega$) 0.75 mol% ($R_{\text{ce}} = 8.05 \Omega$ และ $R_{\text{ct}} = 87.21 \Omega$) และ 1.00 mol% ($R_{\text{ce}} = 7.16 \Omega$ และ $R_{\text{ct}} = 92.67 \Omega$) ในขณะที่ชั้นเว็รกกิ่งที่เตรียมจากทรงกลม TiO_2 ที่ปราศจากการเจือมีค่า R_{ce} และ R_{ct} ที่สูงที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 37.66 Ω และ 104.90 Ω ตามลำดับ ซึ่งค่า R_{ce} ที่ต่ำนี้ สามารถชี้ให้เห็นถึงความสามารถในการส่งผ่านประจุที่สูงในบริเวณรอยต่อของชั้นเว็รกกิ่งกับสารอิเล็กโทรไลต์ ขณะที่ค่า R_{ct} ที่ต่ำ แสดงให้เห็นถึงการการขนส่งประจุที่บริเวณรอยต่อได้อย่างดีและโอกาสของการเกิดรีคอมบิเนชันที่บริเวณรอยต่อของโฟโตแอโนดกับสารอิเล็กโทรไลต์ที่สูงด้วย แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาความต้านทานรวมภายในเซลล์ DSSC ทั้งหมดโดยอาศัยสมการที่ (5.3) และ (5.4) พบว่า ค่า R_{total} ของ DSSC ที่ถูกประดิษฐ์โดยใช้ชั้นเว็รกกิ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ 0.25 mol% (79.54 Ω) มีค่าที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับชั้นเว็รกกิ่งแบบชั้นเดียวชนิดอื่นๆ ที่มีค่าอยู่ในช่วง 98.72 ถึง 167.52 Ω ดังตารางที่ 5.2 ซึ่งค่า R_{total} ที่ต่ำของเซลล์ DSSC ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC ที่ดีขึ้น [127], [128] ดังที่ได้อภิปรายผลไว้ในหัวข้อที่ 5.3 ที่ผ่านมา สำหรับ R_s ที่มีค่ามากนั้นสามารถบ่งบอกได้ถึงสมบัติการถ่ายเทประจุต่ำที่บริเวณรอยต่อระหว่างกระจก FTO กับชั้นโฟโตแอโนด [71]



รูปที่ 5.6 กราฟ Nyquist ของ DSSC (a) ที่ประกอบด้วยขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวเตรียมโดยใช้ออนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe พร้อมวงจรสมมูลของ DSSC และ (b) กราฟ Nyquist ที่ขยายในช่วงความต้านทาน 20-45 Ω

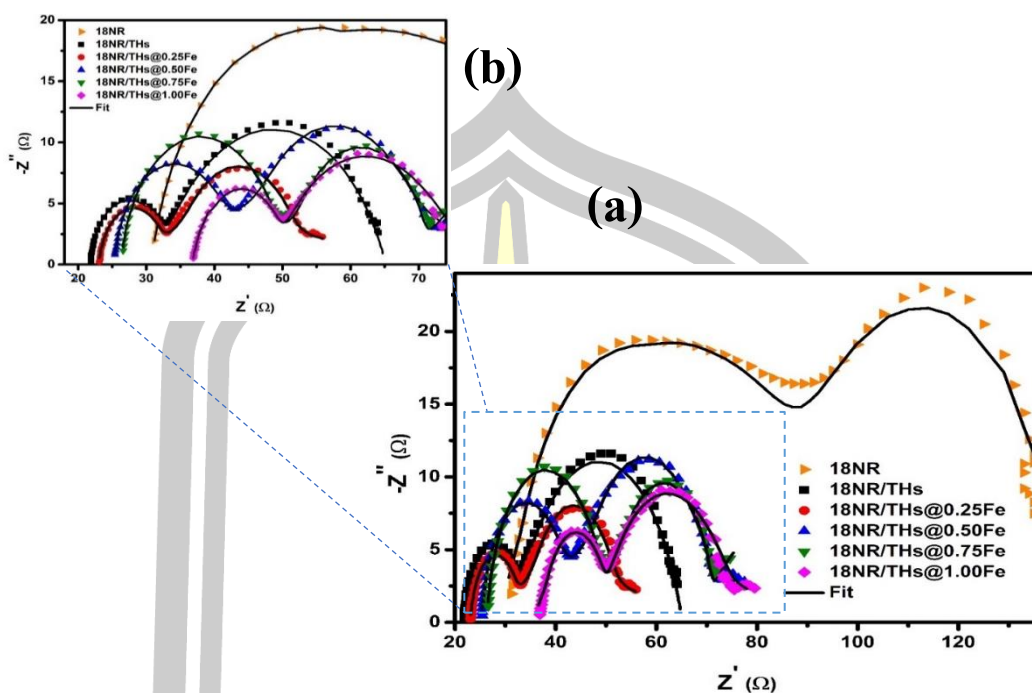
เมื่อพิจารณา Nyquist plots ของขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่มีอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง ดังรูปที่ 5.7 พบว่า แนวโน้มของค่า R_{ce} และ R_{ct} สอดคล้องกับการทดสอบโดยใช้ขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว นั่นคือ ขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่มีอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสงจะให้ค่า R_{ce} และ R_{ct} ต่ำที่สุด เท่ากับ 7.85 Ω และ 16.24 Ω ตามลำดับ เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่มีชั้นการกระเจิงแสงชนิดอื่น ได้แก่ ขั้วที่ทำจากอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.50 mol% ($R_{ce} = 14.07 \Omega$ และ $R_{ct} = 21.46 \Omega$) 0.75 mol% ($R_{ce} = 24.67 \Omega$ และ $R_{ct} = 21.66 \Omega$) 1.00 mol% ($R_{ce} = 11.51 \Omega$ และ $R_{ct} = 23.27 \Omega$) และปราศจากการเจือ ($R_{ce} = 10.57 \Omega$ และ $R_{ct} = 32.86 \Omega$) จากการวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงซ้อนของขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นพบว่า ค่าความต้านทานการเกิดรีคอมบิเนชันระหว่าง TiO_2 โฟโตแอโนดกับสารอิเล็กโทรไลต์ มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดรีคอมบิเนชันที่สูงกว่าขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าความต้านทานรวมภายในเซลล์ DSSC หรือค่า R_{total} พบว่าเซลล์ DSSC ที่ถูกประดิษฐ์

โดยใช้ขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นมีค่า R_{total} อยู่ในช่วง 46.90 ถึง 72.71 Ω และมีค่าที่ต่ำกว่าการใช้ขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียว ซึ่งขั้วเวิร์กกึ่งแบบ 18NR/THs@0.25Fe มีค่า R_{total} ที่ต่ำที่สุดเท่ากับ 46.90 Ω เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกึ่งชนิดอื่น โดยค่า R_{total} ที่ได้มีความสอดคล้องแบบแปรผกผันกับประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้า [128] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากค่า C_{ct} หรือค่าการเก็บประจุที่บริเวณรอยต่อระหว่างโฟโตแอโนด/สีย้อม/อิเล็กโทรไลต์ โดยค่าที่ได้จากการคำนวณถูกสรุปได้ดังตารางที่ 5.2 ซึ่งพบว่า ขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe มีแนวโน้มของค่า C_{ct} ที่สูงกว่าการใช้ขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่เตรียมโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe เป็นชั้นกระเจิงแสง ซึ่งเป็นผลมาจากขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวมีความต้านทานการเกิดรีคอมบิเนชันระหว่าง TiO_2 โฟโตแอโนดกับสารอิเล็กโทรไลต์ ที่สูงกว่าขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้น ทำให้มีค่าประสิทธิภาพในการเก็บอิเล็กตรอน (electron collection efficiency) ที่ดี

อย่างไรก็ตามเพื่อยืนยันผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงซ้อนและความสามารถในการยับยั้งการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอน-โฮล ของขั้วเวิร์กกึ่งที่เตรียมได้ ข้อมูลอิมพีแดนซ์ในย่านความถี่ระดับกลางจาก EIS จึงถูกนำมาวิเคราะห์เพิ่มเติมและแสดงในรูปกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างเฟสระหว่างสัญญาณไบอัสและกระแสที่วัดได้จากเซลล์ หรือ Bode plots โดยพิจารณาค่าความถี่สูงสุดที่ตำแหน่งกึ่งกลางของพีค (f_{max}) ดังรูปที่ 5.8 ซึ่งค่าความถี่ที่ได้จะถูกนำมาคำนวณค่าเวลาคงอยู่ของอิเล็กตรอน (electron lifetime, τ) ได้โดยอาศัยสมการที่ (5.5) [130] ผลจากการคำนวณ ถูกสรุปไว้ดังตารางที่ 5.2

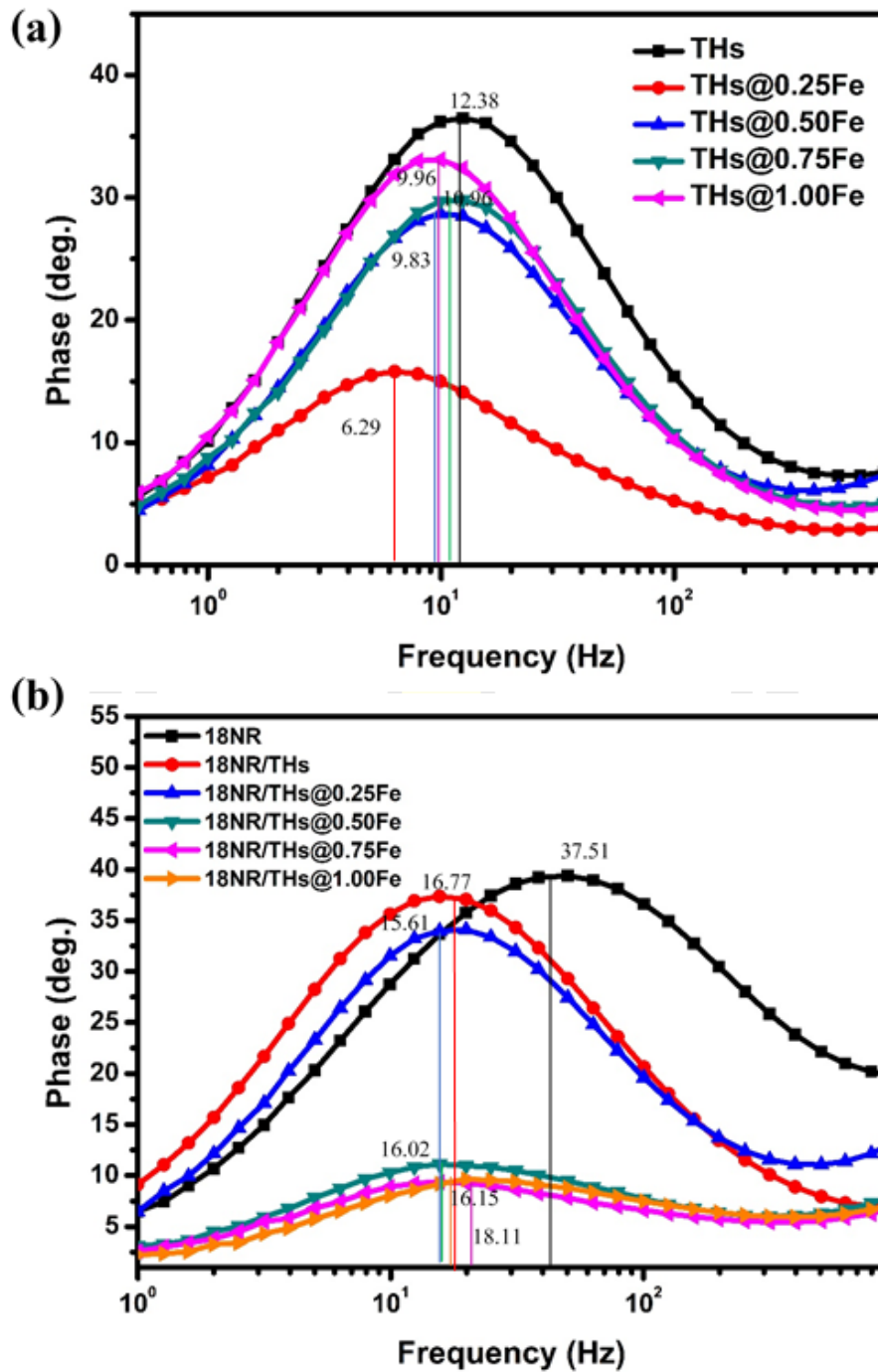
$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (5.5)$$

จากการศึกษาพบว่าค่าเวลาคงอยู่ของอิเล็กตรอนบ่งบอกได้ถึงความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อและความสามารถในการยับยั้งการกลับมารวมกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล โดยค่า τ ของขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% มีค่าที่สูงที่สุดถึง 25.29 ms เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกึ่งชนิดอื่น ในขณะที่ขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ประกอบด้วยชั้นของอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR และอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0-1.00 mol% มีค่าเวลาคงอยู่ของอิเล็กตรอนอยู่ในช่วง 8.78 ถึง 10.19 ms ซึ่งค่าเวลาคงอยู่ที่น้อยกว่าขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวเป็นผลมาจากค่าความต้านทานการเกิดการย้อนกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนในชั้นนำไฟฟ้าของ TiO_2 กับสารอิเล็กโทรไลต์หรือโมเลกุลสีย้อมของขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นที่ต่ำกว่านั่นเอง



รูปที่ 5.7 กราฟ Nyquist ของ DSSC (a) ที่ประกอบด้วยขั้วเวิร์กกึ่งแบบสองชั้นซึ่งเตรียมโดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR และ (b) กราฟ Nyquist ขยายในช่วงความต้านทาน 15-75 Ω

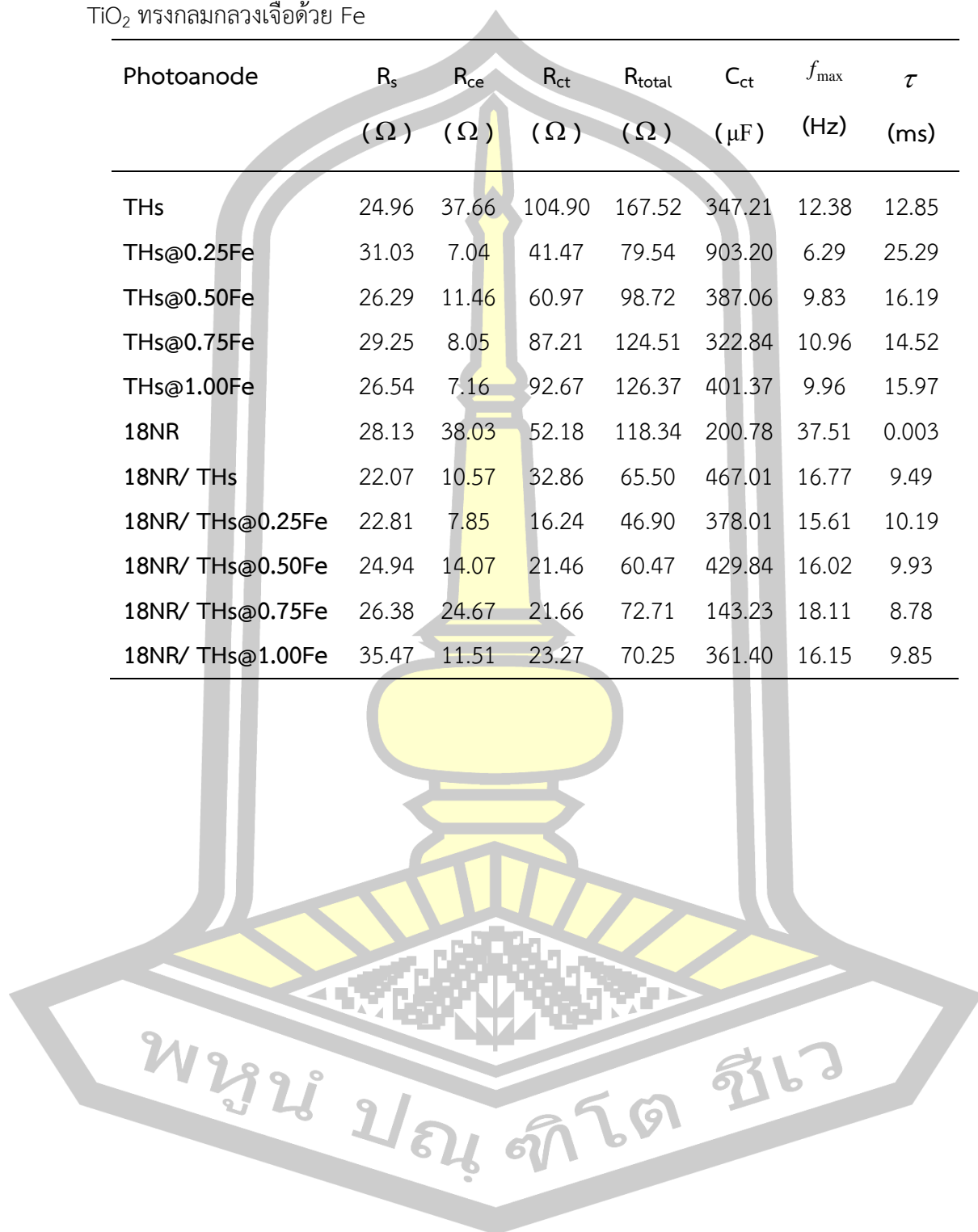
พหุ ประถม วิทยาลัย ชีวะ



รูปที่ 5.8 กราฟ Bode plots ของตัวเวีร์กิ้ง (a) แบบชั้นเดียว และ (b) แบบสองชั้น

ตารางที่ 5.2 พารามิเตอร์ทางไฟฟ้าเคมีของ DSSC ที่มีขั้วเวิร์กกึ่งแบบชั้นเดียวและสองชั้นของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

Photoanode	R_s (Ω)	R_{ce} (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_{total} (Ω)	C_{ct} (μF)	f_{max} (Hz)	τ (ms)
THs	24.96	37.66	104.90	167.52	347.21	12.38	12.85
THs@0.25Fe	31.03	7.04	41.47	79.54	903.20	6.29	25.29
THs@0.50Fe	26.29	11.46	60.97	98.72	387.06	9.83	16.19
THs@0.75Fe	29.25	8.05	87.21	124.51	322.84	10.96	14.52
THs@1.00Fe	26.54	7.16	92.67	126.37	401.37	9.96	15.97
18NR	28.13	38.03	52.18	118.34	200.78	37.51	0.003
18NR/ THs	22.07	10.57	32.86	65.50	467.01	16.77	9.49
18NR/ THs@0.25Fe	22.81	7.85	16.24	46.90	378.01	15.61	10.19
18NR/ THs@0.50Fe	24.94	14.07	21.46	60.47	429.84	16.02	9.93
18NR/ THs@0.75Fe	26.38	24.67	21.66	72.71	143.23	18.11	8.78
18NR/ THs@1.00Fe	35.47	11.51	23.27	70.25	361.40	16.15	9.85



บทที่ 6

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการสังเคราะห์อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณของสารเจือตั้งแต่ 0 ถึง 1.00 mol% ถูกเตรียมโดยใช้อนุภาคทรงกลมคาร์บอน (CS-pH7) เป็นแม่แบบ และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C นาน 1 ชั่วโมง ซึ่งถูกศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติโครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางแสง สถานะทางเคมีและองค์ประกอบธาตุบนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TG-DSC XRD FE-SEM TEM HR-TEM SAED EDS UV-Vis PL XPS และ BET-BJH ตามลำดับ และนำอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe มาประดิษฐ์เป็นขั้วเวิร์กิ้งสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ด้วยวิธี screen printing ซึ่งฟิล์มที่เตรียมได้ถูกศึกษาสมบัติทางแสงเพื่อวิเคราะห์การสะท้อนแสง การส่งผ่านแสงและปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กิ้ง ด้วยเทคนิค UV-Vis จากนั้นเมื่อ DSSC ถูกประกอบเป็นเซลล์ จะถูกวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงซ้อน ด้วยเทคนิค EIS และวัดประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC โดยรายละเอียดเกี่ยวกับผลการวิเคราะห์และการอภิปรายสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

6.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

จากผลการศึกษาโครงสร้างทางผลึกของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ด้วยเทคนิค XRD สามารถแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลของอะนาเทส TiO_2 ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดระนาบแลตทิซของโครงสร้างระดับนาโนและลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากเทคนิค HR-TEM และ SAED โดยพบว่าการระยะห่างระหว่างระนาบของสารตัวอย่างมีความสอดคล้องกับระนาบผลึกของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส TiO_2 ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังพบว่าการเป็นผลึกและขนาดผลึกของสารตัวอย่างจากเทคนิค XRD มีค่าลดลงตามปริมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการแทนที่ของไอออน Fe^{3+} ในตำแหน่งของ Ti^{4+} หรือเข้าแทรกตำแหน่งที่ว่างภายในโครงสร้างแลตทิซของ TiO_2 เนื่องจากไอออนของ Fe^{3+} และไอออนของ Ti^{4+} มีค่ารัศมีไอออนที่ใกล้เคียงกันส่งผลให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน และการเกิดเฟสเจือปนของ FeTiO_3 และ Fe_3O_4 ปัจจัยเหล่านี้ส่งผลให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างและยับยั้งการต่อของผลึกนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกที่ลดลง นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารเจือในสารตัวอย่างได้โดยเทคนิค EDS ซึ่งพบว่าปริมาณของ Fe มีค่าสูงขึ้นตามการเจือ ในขณะที่ภาพถ่าย FE-

SEM และ TEM สามารถยืนยันได้ถึงลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนของ TiO_2 ที่เกิดจากการเกาะกันของอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนได้เป็นอย่างดี

6.2 ผลการศึกษาสมบัติทางพื้นผิวและสมบัติทางแสงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe

จากการศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe โดยพิจารณาจากเส้นโค้งการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ซึ่งสามารถคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะรวมถึงปริมาตรรูพรุนได้โดยอาศัยวิธี BET และ BJH จากการวิเคราะห์พบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูงกว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือ โดยพบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณสารเจือ 0.25 mol% มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดเท่ากับ $122.84 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น เป็นผลมาจากขนาดผลึกที่เล็กลงหลังจากการเจือด้วย Fe ทำให้เกิดรอยต่อระหว่างเกรนที่สูง เนื่องจากไอออนของสารเจือเหนี่ยวนำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 รวมถึงเกิดเฟสโครงสร้างสารเจือปนของ FeTiO_3 และ Fe_3O_4 ที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นปัจจัยเหล่านี้สามารถยับยั้งการโตของขนาดผลึกได้ อย่างไรก็ตามจากการศึกษาพบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของสารเจือเพิ่มขึ้นโดยเป็นผลมาจากการเกาะกันของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีขนาดผลึกเล็กมากซึ่งส่งผลให้เกิดการบีบอัดของอนุภาคนาโนจำนวนมากทำให้เกิดการลดขนาดของทรงกลมและเป็นผลให้เกิดการรวมตัวกันของก้อนอนุภาคขนาดเล็กซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงของสารตัวอย่าง

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างพบว่าอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe แสดงพฤติกรรมการดูดกลืนแสงแบบ red shift และมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่แคบลงตามปริมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของจุดบกพร่องทางพื้นผิวและโครงสร้างอันเนื่องมาจากการเจือด้วยโลหะทรานซิชันเข้าไปในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 ด้วย Fe ทำให้เกิดไอออน Fe^{4+} Fe^{3+} Fe^{2+} ที่สามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} และแทรกตัวในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 ส่งผลให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนและเกิดขึ้นพลังงานใหม่ที่อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ของไอออน $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ และได้แถบการนำของไอออน $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบด้วยเทคนิค XPS และ PL โดยพบว่าปริมาณของไอออนที่ไม่เสถียร Fe^{4+} และ Fe^{2+} เพิ่มขึ้นเมื่อเจือ Fe ในปริมาณความเข้มข้นมากกว่า 0.25 mol% และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารเจือสอดคล้องกับระดับความเข้มของพีคที่สูงขึ้นจากสเปกตรัม PL ซึ่งสัมพันธ์กับค่าช่องว่างแถบพลังงานที่แคบลงตามปริมาณการเจือ นอกจากนี้ยังพบว่าสีของผงสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นโดยเปลี่ยนจากสีขาวหม่นเป็นสีน้ำตาลแดงอ่อนซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้มีผลต่อการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นในย่านแสงที่ตามองเห็นของอนุภาค

6.3 ผลการศึกษาสมบัติของขั้วเวิร์กกิ้งที่ถูกประติษฐานด้วยไอออนภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย

Fe

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของขั้วเวิร์กกิ้งที่ประติษฐานด้วยไอออนภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่เป็นชั้นการกระเจิงแสง แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการกระเจิงแสงและการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยพบว่าขั้วเวิร์กกิ้งที่ประติษฐานด้วยไอออนภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีค่าการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่น 350-800 nm ที่สูงกว่า 30% ในขณะที่เพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือพบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของสารเจือ Fe ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงมีขนาดที่เล็กลงหลังจากการเจือ รวมไปถึงสีของฟิล์มที่เกิดการเปลี่ยนจากสีขาวหม่นเป็นสีน้ำตาลแดงอ่อนตามปริมาณสารเจือ และจากค่าการสะท้อนแสงของขั้วเวิร์กกิ้งที่ถูกตรวจวัดสามารถแสดงความสัมพันธ์เป็นแบบผกผันกับค่าการทะลุผ่านแสงของขั้วเวิร์กกิ้งที่มีค่าการทะลุผ่านของแสงลดลงเมื่อมีการสะท้อนของแสงที่สูง ซึ่งผลเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงความความสามารถในการกระเจิงแสงและประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงของขั้วเวิร์กกิ้งได้เป็นอย่างดี

นอกจากนี้ค่าปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กกิ้งสามารถตรวจสอบได้จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมชนิด N719 โดยเมื่อคำนวณค่าปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของขั้วเวิร์กกิ้งพบว่า ขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียวที่ประติษฐานด้วยไอออนภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% มีค่าปริมาณสีย้อมสูงที่สุดเท่ากับ $22.12 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น ซึ่งเป็นผลมาจากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่สูงของสารตัวอย่าง รวมไปถึงรูเปิดของโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงที่สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมได้ทั้งพื้นผิวด้านนอกและด้านในของอนุภาค อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ไอออนภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสงบนชั้นการส่งผ่านอิเล็กทรอนิกส์ที่มีอนุภาคนาโน TiO_2 ชนิด 18NR เป็นขั้วเวิร์กกิ้ง พบว่าขั้วเวิร์กกิ้งแบบสองชั้นที่ถูกประติษฐานด้วยไอออนภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสงมีค่าปริมาณสีย้อมที่ยึดเกาะบนพื้นผิวสูงสุดเท่ากับ $24.74 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกิ้งที่ถูกประติษฐานด้วยเงื่อนไขอื่น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณสีย้อมที่ส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นกระแส เนื่องจากการเพิ่มขึ้นการกระเจิงแสงด้วยอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมกลวงสามารถเพิ่มพื้นผิวในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมและค่าการสะท้อนแสงซึ่งจะช่วยเพิ่มความสามารถในการกระเจิงแสงและเพิ่มเส้นทางการเคลื่อนที่ของแสงในการกระตุ้นโมเลกุลสีย้อมในขั้วเวิร์กกิ้ง ปัจจัยเหล่านี้นำไปสู่การเพิ่มของควมหนาแน่นกระแสและประสิทธิภาพการกักเก็บแสงที่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC

6.4 ผลการศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

จากการศึกษาค่าความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีขั้วเวิร์กกิ้งต่างกัน ได้แก่ ขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียวและขั้วเวิร์กกิ้งแบบสองชั้นที่ประกอบไปด้วยอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe เป็นชั้นการกระเจิงแสง ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค EIS พบว่าขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียวที่ถูกประดิษฐ์โดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณความเข้มข้นสารเจือ 0.25 mol% มีค่าความต้านทานการส่งถ่ายประจุที่บริเวณรอยต่อของขั้วแคโทดกับสารอิเล็กโทรไลต์หรือค่า R_{ce} และมีค่าความต้านทานการเกิดรีคอมบิเนชันระหว่าง TiO_2 โฟโตแอโนดกับสารอิเล็กโทรไลต์หรือค่า R_{ct} ที่ต่ำที่สุดเท่ากับ 7.04 Ω และ 41.47 Ω ตามลำดับ เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกิ้งของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณสารเจือตั้งแต่ 0.50 ถึง 1.00 mol% ซึ่งพบว่ามีค่า R_{ce} และ R_{ct} ประมาณ 7.16–11.46 และ 60.97–92.67 Ω ตามลำดับ ในขณะที่ขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียวที่ถูกประดิษฐ์โดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงที่ปราศจากการเจือมีค่า R_{ce} และ R_{ct} ที่สูงที่สุดเท่ากับ 37.66 Ω และ 104.90 Ω ตามลำดับ สำหรับขั้วเวิร์กกิ้งแบบสองชั้นที่ม้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสงมีค่า R_{ce} และ R_{ct} ต่ำที่สุดเท่ากับ 7.85 Ω และ 16.24 Ω ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ค่าความต้านทานเชิงซ้อนของขั้วเวิร์กกิ้งแบบสองชั้นพบว่าค่าความต้านทานการเกิดรีคอมบิเนชันระหว่าง TiO_2 โฟโตแอโนดกับสารอิเล็กโทรไลต์ มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันที่สูงกว่าขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียว อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาความต้านทานรวมภายในเซลล์ DSSC หรือค่า R_{total} พบว่าเซลล์ DSSC ที่ถูกประดิษฐ์โดยใช้ขั้วเวิร์กกิ้งแบบสองชั้นมีค่า R_{total} ที่ต่ำในช่วง 46.90 ถึง 72.71 Ω และมีค่าที่ต่ำกว่าการใช้ขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียว ซึ่งขั้วเวิร์กกิ้งแบบ 18NR/THs@0.25Fe มีค่า R_{total} ที่ต่ำที่สุดเท่ากับ 46.90 Ω เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกิ้งอื่น โดยค่า R_{total} ที่ได้มีความสอดคล้องแบบแปรผกผันกับผลของประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้า

จากการศึกษาประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC พบว่าขั้วเวิร์กกิ้งแบบสองชั้นที่ใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ปริมาณความเข้มข้นสารเจือ 0.25 mol% เป็นชั้นการกระเจิงแสงมีค่าประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าของ DSSC สูงสุดเท่ากับ $6.03 \pm 0.14\%$ ซึ่งมีประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นถึง 41% เมื่อเทียบกับขั้วเวิร์กกิ้งแบบชั้นเดียวที่ประดิษฐ์โดยใช้อนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ในปริมาณ 0.25 mol% ($3.55 \pm 0.14\%$) โดยเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนที่สูงของอนุภาค TiO_2 ทรงกลมกลวงเจือ Fe ที่ปริมาณ 0.25 mol% ซึ่งเพิ่มความสามารถในการดูดซับสีย้อมไวแสงและการซึมผ่านของสารอิเล็กโทรไลต์ภายในโฟโตแอโนด นอกจากนี้โครงสร้างแบบทรงกลมกลวงดังกล่าวสามารถสะท้อนแสงได้ดีทั้งที่บริเวณพื้นผิวด้านนอกและด้านในทรงกลมกลวงได้ดีซึ่งส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสีย้อมและประสิทธิภาพ

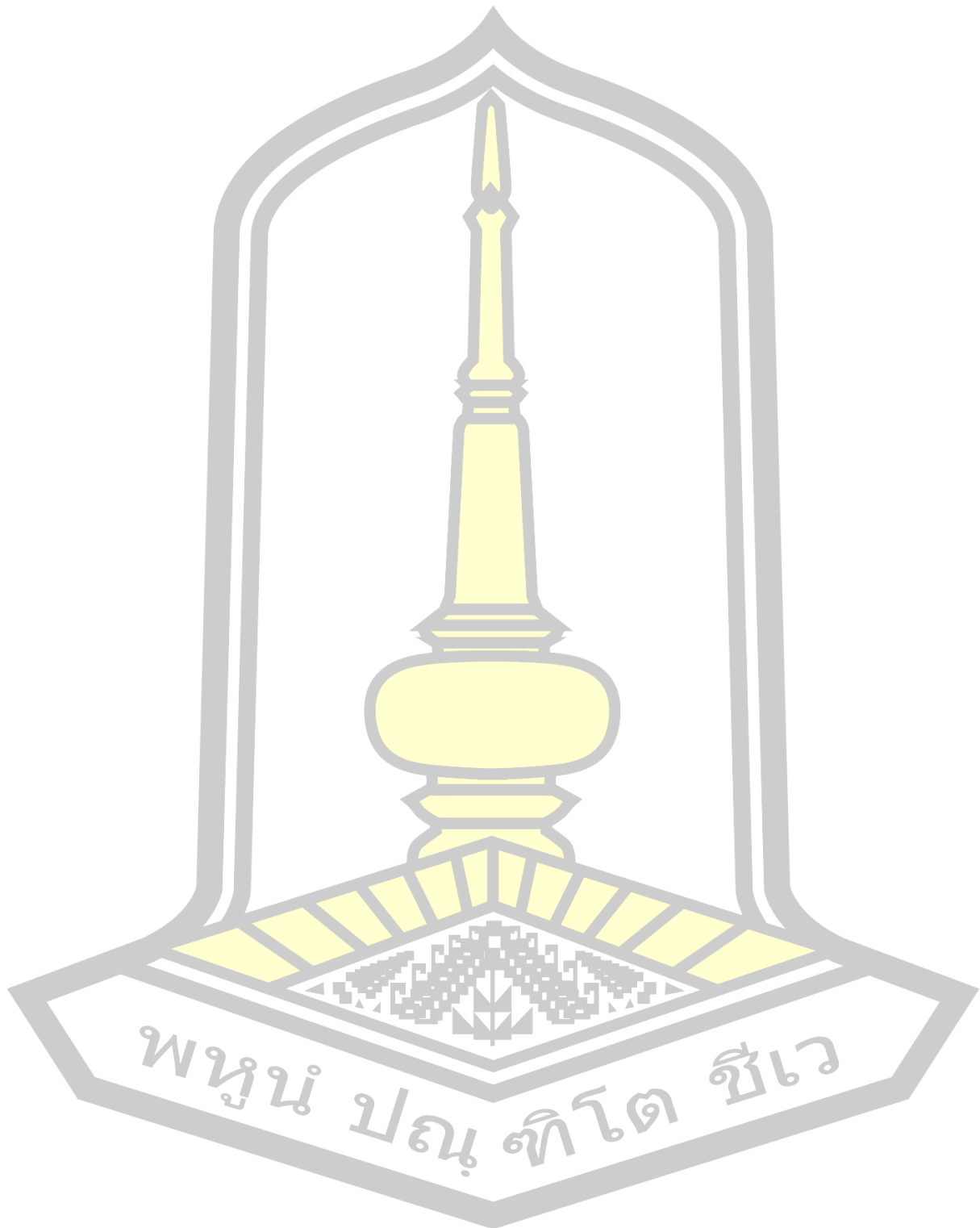
ในการกักเก็บแสงที่สูง โดยปัจจัยเหล่านี้นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้าได้

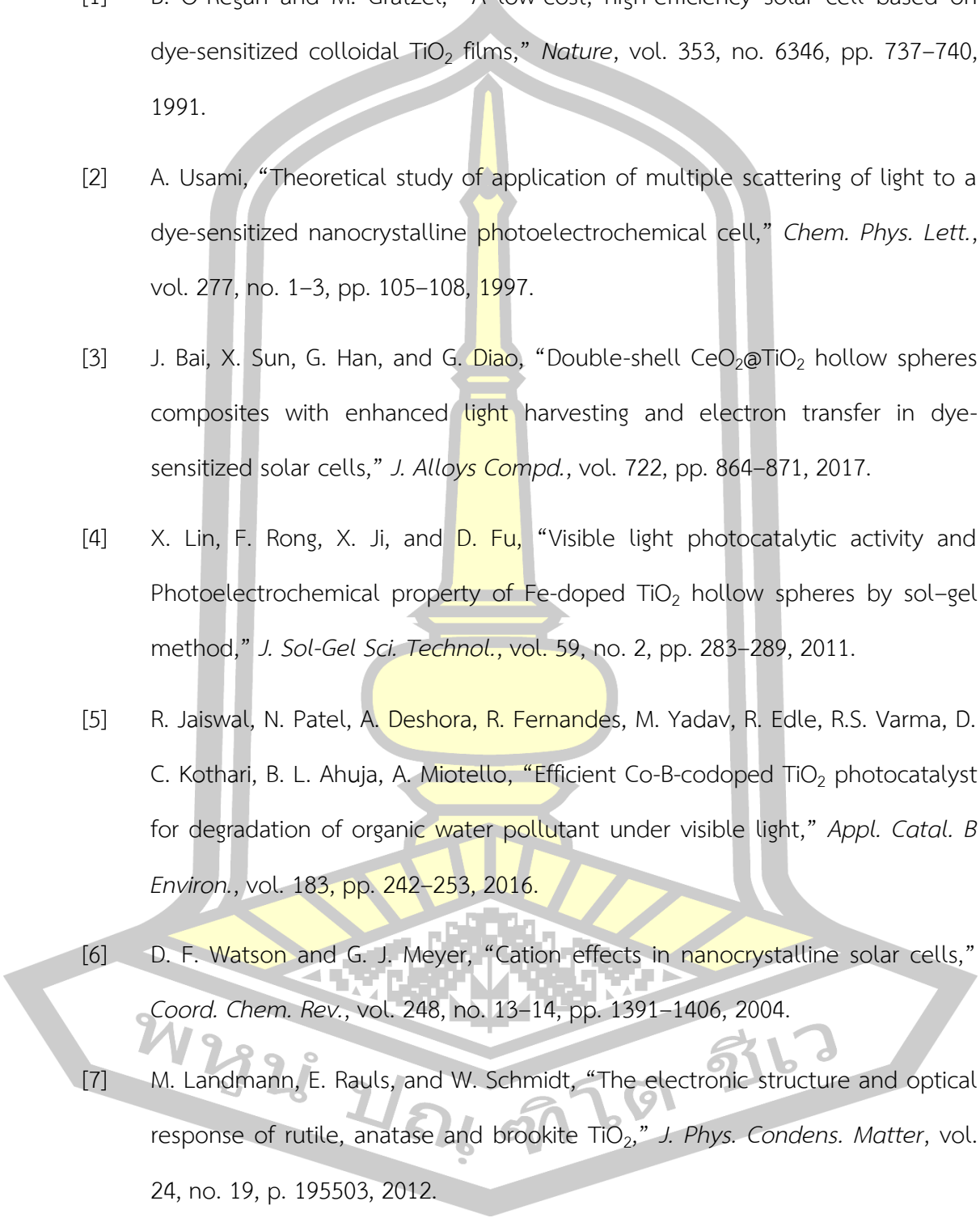
6.5 ข้อเสนอแนะ

1. เพื่อยืนยันผลในด้านประสิทธิภาพในการกักเก็บแสงที่ผ่านเข้ามายัง DSSC ต่อปริมาณอิเล็กตรอนอิสระที่เกิดจากโมเลกุลสีย้อมที่ถูกกระตุ้น ควรวัดประสิทธิภาพทางควอนตัมหรือประสิทธิภาพในการแปลงโฟตอนเป็นอิเล็กตรอนด้วยเทคนิค IPCE (incident photon to current efficiency)
2. เพิ่มจำนวนตัวอย่างในการทดสอบเพื่อความละเอียดและความถูกต้องมากขึ้นในการวัดวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EIS และประสิทธิภาพการผันแสงเป็นไฟฟ้า
3. ควรตรวจสอบความต้านทานการส่งถ่ายประจุระหว่างโฟโตแอโนดกับสารอิเล็กโทรไลต์โดยการวัดด้วยเทคนิค EIS แบบอสมมาตร นั่นคือ โฟโตแอโนด/อิเล็กโทรไลต์/โฟโตแอโนด ที่แรงดันไฟฟ้า V_{oc}
4. ควรทดสอบความเสถียรและความทนทานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



บรรณานุกรม



- 
- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [2] A. Usami, "Theoretical study of application of multiple scattering of light to a dye-sensitized nanocrystalline photoelectrochemical cell," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 277, no. 1–3, pp. 105–108, 1997.
- [3] J. Bai, X. Sun, G. Han, and G. Diao, "Double-shell CeO₂@TiO₂ hollow spheres composites with enhanced light harvesting and electron transfer in dye-sensitized solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 864–871, 2017.
- [4] X. Lin, F. Rong, X. Ji, and D. Fu, "Visible light photocatalytic activity and Photoelectrochemical property of Fe-doped TiO₂ hollow spheres by sol-gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 59, no. 2, pp. 283–289, 2011.
- [5] R. Jaiswal, N. Patel, A. Deshora, R. Fernandes, M. Yadav, R. Edle, R.S. Varma, D. C. Kothari, B. L. Ahuja, A. Miotello, "Efficient Co-B-codoped TiO₂ photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 242–253, 2016.
- [6] D. F. Watson and G. J. Meyer, "Cation effects in nanocrystalline solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1391–1406, 2004.
- [7] M. Landmann, E. Rauls, and W. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, p. 195503, 2012.
- [8] X. He, J. Liu, M. Zhu, Y. Guo, Z. Ren, and X. Li, "Preparation of hierarchical rutile TiO₂ microspheres as scattering centers for efficient dye-sensitized solar

- cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 255, pp. 187–194, 2017.
- [9] J. Zhao, Y. Yang, C. Cui, H. Hu, Y. Zhang, Y. Zhang, J. Xu, B. Lu, L. Xu, J. Pan, W. Tang, “TiO₂ hollow spheres as light scattering centers in TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells: The effect of sphere diameter,” *J. Alloys Compd.*, vol. 663, pp. 211–216, 2016.
- [10] W. J. Tseng and P. S. Chao, “Synthesis and photocatalysis of TiO₂ hollow spheres by a facile template-implantation route,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 3779–3787, 2013.
- [11] C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, and J. Qian, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ hollow spheres,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 1, pp. 227–231, 2010.
- [12] C. K. Ngaw, Q. Xu, T. T. Y. Tan, P. Hu, S. Cao, and J. S. C. Loo, “A strategy for in-situ synthesis of well-defined core-shell Au@TiO₂ hollow spheres for enhanced photocatalytic hydrogen evolution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 257, pp. 112–121, 2014.
- [13] R. Liu, F. Ren, W. Su, P. He, C. Shen, L. Zhang, C.A. Wang, “Synthesis of TiO₂ hollow spheres with tunable pore structure and enhanced photocatalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 14615–14620, 2015.
- [14] S. Kang, D. Yin, X. Li, L. Li, and J. Mu, “One-pot template-free preparation of mesoporous TiO₂ hollow spheres and their photocatalytic activity,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 11, pp. 3065–3069, 2012.
- [15] G. Yang, P. Hu, Y. Cao, F. Yuan, and R. Xu, “Fabrication of Porous TiO₂ Hollow Spheres and Their Application in Gas Sensing,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1437–1441, 2010.

- [16] S. Shuqin, J. Xiuling, and C. Dairong, "Template-Free Fabrication of TiO₂ Hollow Spheres and Their Photocatalytic Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 860–865, 2012.
- [17] J. Jin, S.Z. Huang, J. Shu, H.E. Wang, Y. Li, Y. Yu, L.H. Chen, B.J. Wang, B.L. Su, "Highly porous TiO₂ hollow microspheres constructed by radially oriented nanorods chains for high capacity, high rate and long cycle capability lithium battery," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 339–349, 2015.
- [18] Y. Rui, L. Wang, J. Zhao, H. Wang, Y. Li, Q. Zhang, J. Xu, "Template-free synthesis of hierarchical TiO₂ hollow microspheres as scattering layer for dye-sensitized solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 369, pp. 170–177, 2016.
- [19] W. Rho, H. Jeon, H. Kim, W. Chung, J. S. Suh, and B. Jun, "Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells for Improving Efficiency: TiO₂ Nanotube Arrays in Active Layer," *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1–17, 2015.
- [20] "Dye sensitized solar cells." [Online]. Available: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in>. [Accessed: 03-Feb-2018].
- [21] F. T. Kong, S. Y. Dai, and K. J. Wang, "Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Optoelectron.*, vol. 2007, pp. 1–13, 2007.
- [22] T. K. Das, P. Ilaiyaraja, and C. Sudakar, "Template assisted nanoporous TiO₂ nanoparticles: The effect of oxygen vacancy defects on photovoltaic performance of DSSC and QDSSC," *Sol. Energy*, vol. 159, no. September 2017, pp. 920–929, 2018.
- [23] Research Gate, "The frequently of FTO glass," 2018. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/post/Why_FTO_substrate_is_more_frequently_used_than_ITO. [Accessed: 03-Feb-2018].

- [24] S. Yang, Y. Hou, J. Xing, B. Zhang, F. Tian, X. Hua, H.G. Yang, "Ultrathin SnO₂ Scaffolds for TiO₂-Based Heterojunction Photoanodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Oriented Charge Transport and Improved Light Scattering," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 28, pp. 9366–9370, 2013.
- [25] A. K. Chandiran, M. Abdi-Jalebi, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells," *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2261–2268, 2014.
- [26] U. Sulaeman and A. Zuhairi Abdullah, "The way forward for the modification of dye-sensitized solar cell towards better power conversion efficiency," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. February, pp. 438–452, 2017.
- [27] H. Yang, P. Li, J. Zhang, and Y. Lin, "TiO₂ compact layer for dye-sensitized SnO₂nanocrystalline thin film," *Electrochim. Acta*, vol. 147, pp. 366–370, 2014.
- [28] L. Li, C. Xu, Y. Zhao, S. Chen, and K. J. Ziegler, "Improving Performance via Blocking Layers in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanowire Photoanodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 23, pp. 12824–12831, 2015.
- [29] T. T. Duong, H. J. Choi, Q. J. He, A. T. Le, and S. G. Yoon, "Enhancing the efficiency of dye sensitized solar cells with an SnO₂ blocking layer grown by nanocluster deposition," *J. Alloys Compd.*, vol. 561, pp. 206–210, 2013.
- [30] Z. Shaban, M. H. M. Ara, S. Falahatdoost, and N. Ghazyani, "Optimization of ZnO thin film through spray pyrolysis technique and its application as a blocking layer to improving dye sensitized solar cell efficiency," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 2, pp. 131–134, 2016.
- [31] S. H. Lim, K. W. Park, M. H. Jin, S. Ahn, J. Song, and J. Hong, "Facile preparation

- of a Nb₂O₅ blocking layer for dye-sensitized solar cells,” *J. Electroceramics*, vol. 34, no. 2–3, pp. 221–227, 2015.
- [32] S. I. Noh, K. N. Bae, H. J. Ahn, and T. Y. Seong, “Improved efficiency of dye-sensitized solar cells through fluorine-doped TiO₂ blocking layer,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 8097–8101, 2013.
- [33] G. H. Guai, Q. L. Song, Z. S. Lu, C. M. Ng, and C. M. Li, “Tailor and functionalize TiO₂ compact layer by acid treatment for high performance dye-sensitized solar cell and its enhancement mechanism,” *Renew. Energy*, vol. 51, pp. 29–35, 2013.
- [34] P. Ramasamy, M. S. Kang, H. J. Cha, and J. Kim, “Highly efficient dye-sensitized solar cells based on HfO₂ modified TiO₂ electrodes,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 1, pp. 79–83, 2013.
- [35] S. Parthiban, K. S. Anuratha, S. Arunprabakaran, S. Abinesh, and N. Lakshminarasimhan, “Enhanced dye-sensitized solar cell performance using TiO₂:Nb blocking layer deposited by soft chemical method,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 205–209, 2015.
- [36] Z. Lan, W. Wu, S. Zhang, L. Que, and J. Wu, “An efficient method to prepare high-performance dye-sensitized photoelectrodes using ordered TiO₂ nanotube arrays and TiO₂ quantum dot blocking layers,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, no. 10, pp. 2643–2650, 2016.
- [37] Y. Duan, N. Fu, Y. Fang, X. Li, Q. Liu, X. Zhou, Y. Lin, “Synthesis and formation mechanism of mesoporous TiO₂ microspheres for scattering layer in dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 113, pp. 109–116, 2013.
- [38] J. Fan, Z. Li, W. Zhou, Y. Miao, Y. Zhang, J. Hu, G. Shao, “Dye-sensitized solar

- cells based on TiO₂ nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 75–82, 2014.
- [39] J. Zhang, Y. Rui, Y. Li, Q. Zhang, and H. Wang, “Quasi-monodispersed anatase TiO₂ submicrospheres as current-contributed scattering particles for dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 204, pp. 227–234, 2016.
- [40] G. Wang, X. Zhu, and J. Yu, “Bilayer hollow/spindle-like anatase TiO₂ photoanode for high efficiency dye-sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 344–351, 2015.
- [41] K. Guo, M. Li, X. Fang, L. Bai, M. Luoshan, F. Zhang, X. Zhao, “Improved properties of dye-sensitized solar cells by multifunctional scattering layer of yolk-shell-like TiO₂ microspheres,” *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 35–41, 2014.
- [42] Y. Chen and Z. Chen, “Three-dimensional ordered TiO₂ hollow spheres as scattering layer in dye-sensitized solar cells,” *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 3, p. 195, 2016.
- [43] M. Ryan, “Progress in ruthenium complexes for dye sensitised solar cells,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 53, no. 4, pp. 216–218, 2009.
- [44] W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, and K. W. Jolley, “Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO₂ solar cell,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1363–1379, 2004.
- [45] D. Sengupta, P. Das, B. Mondal, and K. Mukherjee, “Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 356–376, 2016.

- [46] X. Zuo, S. Yan, B. Yang, G. Li, H. Zhang, H. Tang, M. Wu, Y. Ma, S. Jin, K. Zhu, "Template-free synthesis of nickel sulfides hollow spheres and their application in dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 132, pp. 503–510, 2016.
- [47] M. Zheng, J. Huo, B. Chen, Y. Tu, J. Wu, L. u, S. Dai, "Pt-Co and Pt-Ni hollow nanospheres supported with PEDOT: PSS used as high performance counter electrodes in dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 122, pp. 727–736, 2015.
- [48] Y. Xiao, G. Han, Y. Li, M. Li, and J. Y. Lin, "Three-dimensional hollow platinum-nickel bimetallic nanoframes for use in dye-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 149–155, 2015.
- [49] D. S. Yang, C. Kim, M. Y. Song, H. Y. Park, J. C. Kim, J. J. Lee, M. J. Ju, J. S. Yu, "N-Doped Hierarchical Hollow Mesoporous Carbon as Metal-Free Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16694–16702, 2014.
- [50] ACCENT, "Energy from the sun," 2013. [Online]. Available: http://klimat.czn.uj.edu.pl/enid/0,59a8eb73686f7774797065092d097072696e74/Climate_Change_classes_ss/ss_Energy_from_the_Sun_6ev.html. [Accessed: 03-Feb-2018].
- [51] Research Gate, "Experimental setup for measuring the photoelectric parameters," 2018. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/316196923_Fig-1-Experimental-setup-for-measuring-the-photoelectric-parameters-of-DSSCs. [Accessed: 03-Feb-2018].
- [52] Seaward Solar, "The electrical power produced by a solar PV cell or module is

- a function of the current (I) and voltage (V) characteristics,” 2018. [Online]. Available: <http://www.seawardsolar.com/userfiles/curve-tracing.php>. [Accessed: 03-Feb-2018].
- [53] หมายมัน หัสวิภา, “Scanning Electron Microscope,” 2013. [Online]. Available: <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>. [Accessed: 03-Feb-2018].
- [54] The Chinese University of Hong Kong, “Transmission electron microscope (TEM),” 2013. [Online]. Available: http://www.hkphy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html. [Accessed: 03-Feb-2018].
- [55] สุรัตน์ เศษโพธิ์., “การสังเคราะห์โครงสร้างนาโนซิงก์ไทเทเนตเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์เอทานอล,” มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550.
- [56] NANOTEC, “UV/VIS Spectroscopy,” 2018. [Online]. Available: https://www2.nanotec.or.th/th/?page_id=575. [Accessed: 04-Feb-2018].
- [57] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล., “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ,” *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, vol. 60, no. 189, pp. 22–24, 2555.
- [58] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [59] Materials Innovation Center of Kasetsart University, “Differential scanning calorimetry,” 2012. [Online]. Available: http://www.mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=31&d=45. [Accessed: 04-Feb-2018].
- [60] F. Fabregat Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, “Correlation between photovoltaic performance and

- impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 17, pp. 6550–6560, 2007.
- [61] S. Sarker, A. J. S. Ahammad, H. W. Seo, and D. M. Kim, “Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: Fundamentals and spreadsheet calculation,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, 2014.
- [62] A. Sacco, “Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. August 2016, pp. 814–829, 2017.
- [63] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), “X-ray Photoelectron Spectroscopy,” 2560. [Online]. Available: <https://www.sri.or.th/th/beamline/bl32a-pes.html?view=article&id=2950:2013-07-17-08-22-33558&catid=57:bl32a-pes>.
- [64] Phuong Vuong, “Optical spectroscopy of boron nitride heterostructures Phuong Vuong To cite this version : HAL Id : tel-02152566 Optical spectroscopy of boron nitride heterostructures Présentée par Phuong Vuong,” 2018.
- [65] X. P. Lin, D. M. Song, X. Q. Gu, Y. L. Zhao, and Y. H. Qiang, “Synthesis of hollow spherical TiO₂ for dye-sensitized solar cells with enhanced performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, no. 0, pp. 816–820, 2012.
- [66] Y. Liu, S. Wang, Z. Shan, X. Li, J. Tian, Y. Mei, H. Ma, K. Zhu, “Anatase TiO₂ hollow spheres with small dimension fabricated via a simple preparation method for dye-sensitized solar cells with an ionic liquid electrolyte,” *Electrochim. Acta*, vol. 60, pp. 422–427, 2012.
- [67] S. Dadgostar, F. Tajabadi, and N. Taghavinia, “Mesoporous submicrometer TiO₂ hollow spheres as scatterers in dye-sensitized solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 2964–2968, 2012.

- [68] B.X. Lei, H.K. Qiao, X.F. Zheng, Y.S. Hu, G.L. Huang, W. Sun, Z.F. Sun, X.X. Zhang, "A facile template-free route for synthesis of anatase TiO₂ hollow spheres for dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 143, pp. 129–134, 2014.
- [69] M. Pirhadi, S. Feshki, M. Marandi, and R. Davarnejad, "Fabrication of Dye Sensitized Solar Cells with a Double Layer Photoanode," vol. 6, no. 1, pp. 32–37, 2016.
- [70] T. Zhao, W. Luo, Y. Deng, Y. Luo, P. Xu, Y. Liu, L. Wang, Y. Ren, W. Jiang, "Monodisperse mesoporous TiO₂ microspheres for dye sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 26, pp. 16–25, 2016.
- [71] R. Yang, J. Cai, K. Lv, X. Wu, W. Wang, Z. Xu, M. Li, Q. Li, W. Xu, "Fabrication of TiO₂ hollow microspheres assembly from nanosheets (TiO₂-HMSs-NSs) with enhanced photoelectric conversion efficiency in DSSCs and photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 210, pp. 184–193, 2017.
- [72] C. Ma, L. Wang, Z. Guo, Y. Lv, W. Chen, H. Ming, P. Ma, J. Wang, "Monodisperse TiO₂ microspheres assembled by porous spindles for high performance dye-sensitized solar cells," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 538, no. September 2017, pp. 94–99, 2018.
- [73] J. Wang, Y. Yang, M. Hojamberdiev, F. M. Alamgir, and N. Semenikhin, "Effect of morphology evolution from nanotubes to concatenated nanoparticles of hierarchical TiO₂ nanostructures on power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 708, pp. 508–516, 2017.
- [74] Y. Zhou, Y. Wang, M. Li, X. Li, Q. Yi, P. Deng, H. Wu, "Solvothermal synthesis and high optical performance of three-dimensional sea-urchin-like TiO₂,"

Mater. Res. Bull., vol. 66, pp. 115–122, 2015.

- [75] A. Subramanian and H. W. Wang, “Effects of boron doping in TiO₂ nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 17, pp. 6479–6484, 2012.
- [76] Q. P. Liu, “Analysis on dye-sensitized solar cells based on Fe-doped TiO₂ by intensity-modulated photocurrent spectroscopy and Mott-Schottky,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 25, no. 6, pp. 953–956, 2014.
- [77] M. Motlak, M. S. Akhtar, N. A. M. Barakat, A. M. Hamza, O. B. Yang, and H. Y. Kim, “High-efficiency electrode based on nitrogen-doped TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 115, pp. 493–498, 2014.
- [78] A. M. Bakhshayesh and N. Bakhshayesh, “Enhanced short circuit current density of dye-sensitized solar cells aided by Sr,V co-doped TiO₂ particles,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 92–101, 2016.
- [79] D. Dahlan, S. K. Md Saad, A. U. Berli, A. Bajili, and A. A. Umar, “Synthesis of two-dimensional nanowall of Cu-Doped TiO₂ and its application as photoanode in DSSCs,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 91, no. May, pp. 185–189, 2017.
- [80] B. Ünlü, S. Çakar, and M. Özacar, “The effects of metal doped TiO₂ and dithizone-metal complexes on DSSCs performance,” *Sol. Energy*, vol. 166, no. March, pp. 441–449, 2018.
- [81] V. Fang, J. Kennedy, J. Futter, and J. Manning, “A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures,” 2013.
- [82] L. Yang and B. Kruse, “Revised Kubelka–Munk theory I Theory and

- application,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 21, no. 10, pp. 1933–1941, 2004.
- [83] X. Lin, D. Fu, L. Hao, and Z. Ding, “Synthesis and enhanced visible-light responsive of C,N,S-tridoped TiO₂ hollow spheres,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 10, pp. 2150–2156, 2013.
- [84] K. Al-Attafi, A. Nattestad, Y. Yamauchi, S. X. Dou, and J. H. Kim, “Aggregated mesoporous nanoparticles for high surface area light scattering layer TiO₂ photoanodes in Dye-sensitized Solar Cells,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [85] J. H. Yu, S. H. Nam, J. W. Lee, D. I. Kim, and J. H. Boo, “Synthesis and characterization of vanadium doped TiO₂ for the visible light-driven photocatalytic activity,” *Proc. 2016 Int. Renew. Sustain. Energy Conf. IRSEC 2016*, no. lv, pp. 785–788, 2017.
- [86] M. Sevilla and A. B. Fuertes, “Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 15, no. 16, pp. 4195–4203, 2009.
- [87] M. M. Titirici and M. Antonietti, “Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 103–116, 2010.
- [88] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M. M. Titirici, and M. Antonietti, “Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 22, pp. 9644–9654, 2009.
- [89] V. Vashchenko, L. Kutulya and A. Krivoshey, “Simple and Effective Protocol for Claisen-Schmidt Condensation of Hindered Cyclic Ketones with Aromatic

Aldehydes", *Synthesis.*, vol. 2007, no. 14, pp. 2125-2134, 2007.

- [90] Z. Jian, S. Huang, and Y. Zhang, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanosized $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ heterostructure particles," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, 2013.
- [91] R. Thapa, S. Maiti, T. H. Rana, U. N. Maiti, and K. K. Chattopadhyay, "Anatase TiO_2 nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 363–364, pp. 223–229, 2012.
- [92] H. Shen, H.H. Hu, D.Y. Liang, H.L. Meng, P.G. Li, W.H. Tang, C. Cui, "Effect of calcination temperature on the microstructure, crystallinity and photocatalytic activity of TiO_2 hollow spheres," *J. Alloys Compd.*, vol. 542, pp. 32–36, 2012.
- [93] X. Feng, L. Yang, and Y. Liu, "Preparation of titania hollow spheres by catalyst-free hydrothermal method and their high thermal stabilities," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 756–761, 2010.
- [94] M. Alijani and B. K. Kaleji, "Optical and structural properties of TiO_2 nanopowders with Ce/Sn doping at various calcination temperature and time," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 49, no. 1, 2017.
- [95] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of S," *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [96] H. Guo, Z. Zheng, J. Chen, W. Weng, and M. Huang, "Facile template-free one-pot fabrication of TiO_2 at C microspheres with high visible-light photocatalytic degradation activity," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, pp. 306–313, 2016.

- [97] Q. Wu, W. Li, D. Wang, and S. Liu, "Preparation and characterization of N-doped visible-light-responsive mesoporous TiO₂ hollow spheres," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 299, pp. 35–40, 2014.
- [98] Q. Mei, F. Zhang, N. Wang, Y. Yang, R. Wu, and W. Wang, "TiO₂/Fe₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic reduction of Cr(vi) under visible light irradiation," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 39, pp. 22764–22771, 2019.
- [99] H. Yin, X. Wang, L. Wang, Q. Nie, Y. Zhang, Q. Yuan, W. Wu, "Ag/AgCl modified self-doped TiO₂ hollow sphere with enhanced visible light photocatalytic activity," *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 44–52, 2016.
- [100] B. Shi, H. Yin, J. Gong, and Q. Nie, "Ag/AgCl decorated Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheet with highly exposed (001) facets for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B, Carbamazepine and Tetracycline," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 419, pp. 614–623, 2017.
- [101] J. Li, H. Cui, X. Song, N. Wei, and J. Tian, "The high surface energy of NiO {110} facets incorporated into TiO₂ hollow microspheres by etching Ti plate for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1539–1545, 2017.
- [102] S. Sood, A. Umar, S. K. Mehta, and S. K. Kansal, "Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 450, pp. 213–223, 2015.
- [103] H. Moradi, A. Eshaghi, S. R. Hosseini, and K. Ghani, "Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of

reactive red 198 under visible light irradiation,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 32, pp. 314–319, 2016.

[104] L. H. Ahrens, “The use of ionization potentials Part 2. Anion affinity and geochemistry,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 3, no. 1, pp. 1–29, 1953.

[105] P. Sathishkumar, S. Anandan, P. Maruthamuthu, T. Swaminathan, M. Zhou, and M. Ashokkumar, “Synthesis of Fe³⁺ doped TiO₂ photocatalysts for the visible assisted degradation of an azo dye,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 375, no. 1–3, pp. 231–236, 2011.

[106] I. Ganesh, P.P. Kumar, A.K. Gupta, P.S.C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham and G. Sundararajan, “Preparation and characterization of Co-doped TiO₂ materials for solar light induced current and photocatalytic applications,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 1, pp. 220–234, 2012.

[107] Z. Li, W. Shen, W. He, and X. Zu, “Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 155, no. 3, pp. 590–594, 2008.

[108] Z. Ambrus, N. Balazs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi and K. Mogyorosi, “Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, no. 1–2, pp. 27–37, 2008.

[109] M. B. Marami, M. Farahmandjou, and B. Khoshnevisan, “Sol–Gel Synthesis of Fe-Doped TiO₂ Nanocrystals,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 7, pp. 3741–3748, 2018.

[110] H. Khan and I. K. Swati, “Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d-d Transition, Oxygen

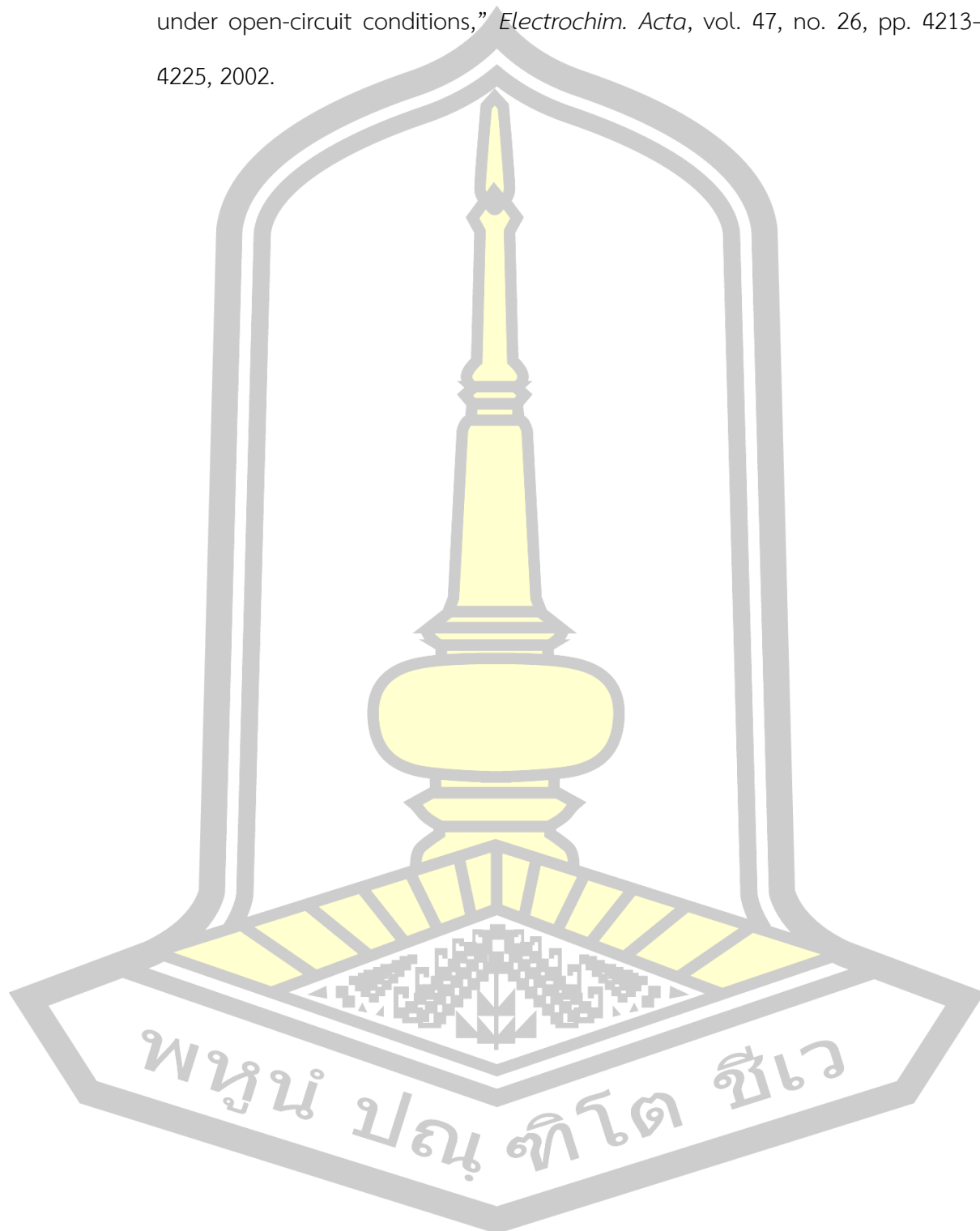
- Vacancies and Ti^{3+} Centers: Synthesis, Characterization, UV-vis Photocatalytic and Mechanistic Studies,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 23, pp. 6619–6633, 2016.
- [111] T. Fujii, Y. Takada, M. Nakanishi, J. Takada, M. Kimura, and H. Yoshikawa, “Electronic structure of stoichiometric and non-stoichiometric epitaxial $\text{FeTiO}_{3+\delta}$ films,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, no. 1, 2008.
- [112] B. Gao, C. Yang, J. Chen, Y. Ma, J. Xie, H. Zhang, L. Wei, Q. Li, J. Du and Q. Xu, “Ferromagnetic photocatalysts of $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 86, pp. 54594–54602, 2017.
- [113] P. Pradubkorn, S. Maensiri, E. Swatsitang, and P. Laokul, “Preparation and characterization of hollow TiO_2 nanospheres: The effect of Fe^{3+} doping on their microstructure and electronic structure,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 1, pp. 178–185, 2020.
- [114] D. Wilson and M. A. Langell, “XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe_3O_4 nanoparticles as a function of temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 303, pp. 6–13, 2014.
- [115] A. B. Gambhire, M. K. Lande, S. B. Rathod, B. R. Arbad, K. N. Vidhate, R. S. Gholap, K. R. Patil, “Synthesis and characterization of FeTiO_3 ceramics,” *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S429–S432, 2016.
- [116] S. Chen, Y. Xiao, Y. Wang, Z. Hu, H. Zhao, and W. Xie, “A facile approach to prepare black TiO_2 with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, pp. 1–16, 2018.
- [117] M. Ghaffari, M. Shannon, H. Hui, O. K. Tan, and A. Irannejad, “Preparation, surface state and band structure studies of $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_{(3-\delta)}$ ($x = 0-1$)

perovskite-type nano structure by X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy,” *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 5–6, pp. 670–677, 2012.

- [118] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, and D. He, “Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 155, no. 3, pp. 572–579, 2008.
- [119] I. M. Ramírez-Sánchez and E. R. Bandala, “Photocatalytic degradation of estriol using iron-doped TiO₂ under high and low UV irradiation,” *Catalysts*, vol. 8, no. 12, 2018.
- [120] J. Chen, X. Nie, H. Shi, G. Li, and T. An, “Synthesis of TiO₂ hollow sphere multimer photocatalyst by etching titanium plate and its application to the photocatalytic decomposition of gaseous styrene,” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 834–842, 2013.
- [121] P. Prasongsook, V. Lachom, N. Kenyota, and P. Laokul, “Characterization and photocatalytic performance of hollow zinc oxide microspheres prepared via a template-free hydrothermal method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 237, no. May, p. 121836, 2019.
- [122] Y. Zhang, J. Zhang, P. Wang, G. Yang, Q. Sun, J. Zheng and Y. Zhu, “Anatase TiO₂ hollow spheres embedded TiO₂ nanocrystalline photoanode for dye-sensitized solar cells,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 2–3, pp. 595–600, 2010.
- [123] F. Xie, Y. Li, J. Dou, J. Wu, and M. Wei, “Facile synthesis of SnO₂ coated urchin-like TiO₂ hollow microspheres as efficient scattering layer for dye-sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 336, pp. 143–149, 2016.

- [124] W. Maiaugree, S. Pimanpang, W. Jarernboon, and V. Amornkitbamrung, "Influence of Acid Modification Multiwall Carbon Nanotube Counter Electrodes on the Glass and Flexible Dye-Sensitized Solar Cell Performance," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2016, 2016.
- [125] W. Lekphet, T. C. Ke, C. Su, P. Sireesha, S. Kathirvel, Y. F. Lin, B. R. Chen and W. R. Li, "Effect of surfactants on the morphologies of TiO_2 particles with high-performance scattering layer in dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 142, pp. 1–12, 2017.
- [126] T. G. Deepak, G. S. Anjusree, S. Thomas, T. A. Arun, S. V. Nair, and A. Sreekumaran Nair, "A review on materials for light scattering in dye-sensitized solar cells," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 34, pp. 17615–17638, 2014.
- [127] R. Kumar, S. S. Nemala, S. Mallick, and P. Bhargava, "Synthesis and characterization of carbon based counter electrode for dye sensitized solar cells (DSSCs) using sugar free as a carbon material," *Sol. Energy*, vol. 144, pp. 215–220, 2017.
- [128] X. Yin, F. Wu, N. Fu, J. Han, D. Chen, P. Xu, M. He, Y. Lin, "Facile synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film via solid-state polymerization as high-performance Pt-free counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 17, pp. 8423–8429, 2013.
- [129] L. Zhao, J. Li, Y. Shi, S.M. Wang, J.H. Hu, B.H. Dong, H.B. Lu, P. Wang, "Double light-scattering layer film based on TiO_2 hollow spheres and TiO_2 nanosheets: Improved efficiency in dye-sensitized solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 575, pp. 168–173, 2013.
- [130] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, "Modeling and

interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 26, pp. 4213–4225, 2002.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายณัฐกานต์ กาญจนะ
วันเกิด	วันที่ 9 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2537
สถานที่เกิด	อำเภอปรางค์ชัย จังหวัดนครราชสีมา
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 62 หมู่ที่ 20 ตำบลขามเรียง อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม รหัสไปรษณีย์ 44150
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ขั้นสูง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2551 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น (วิทย์-คณิต) จากโรงเรียนเทศบาลบ้านไผ่ จังหวัดขอนแก่น พ.ศ. 2554 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย (วิทย์-คณิต) จากโรงเรียนบ้านไผ่ จังหวัดขอนแก่น พ.ศ. 2558 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต (วทบ.) เกียรตินิยมอันดับ 2 สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2564 สำเร็จการศึกษาระดับปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ทุนวิจัย	-ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย -ทุนวิจัยมหาวิทยาลัยมหาสารคามประจำปีงบประมาณ 2563 เรื่องการเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงด้วยโฟโตแอโนดแบบสองชั้นที่มีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง เจือด้วย Fe เป็นชั้นกระเจิงแสง

พูน ปณ ทิโต ชีเว