



การเตรียมทรงกลมกลวงซึ่งคือออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

วิทยานิพนธ์  
ของ  
นิติธร เคนโยธา

พหุ ประจักษ์ โศ โศ

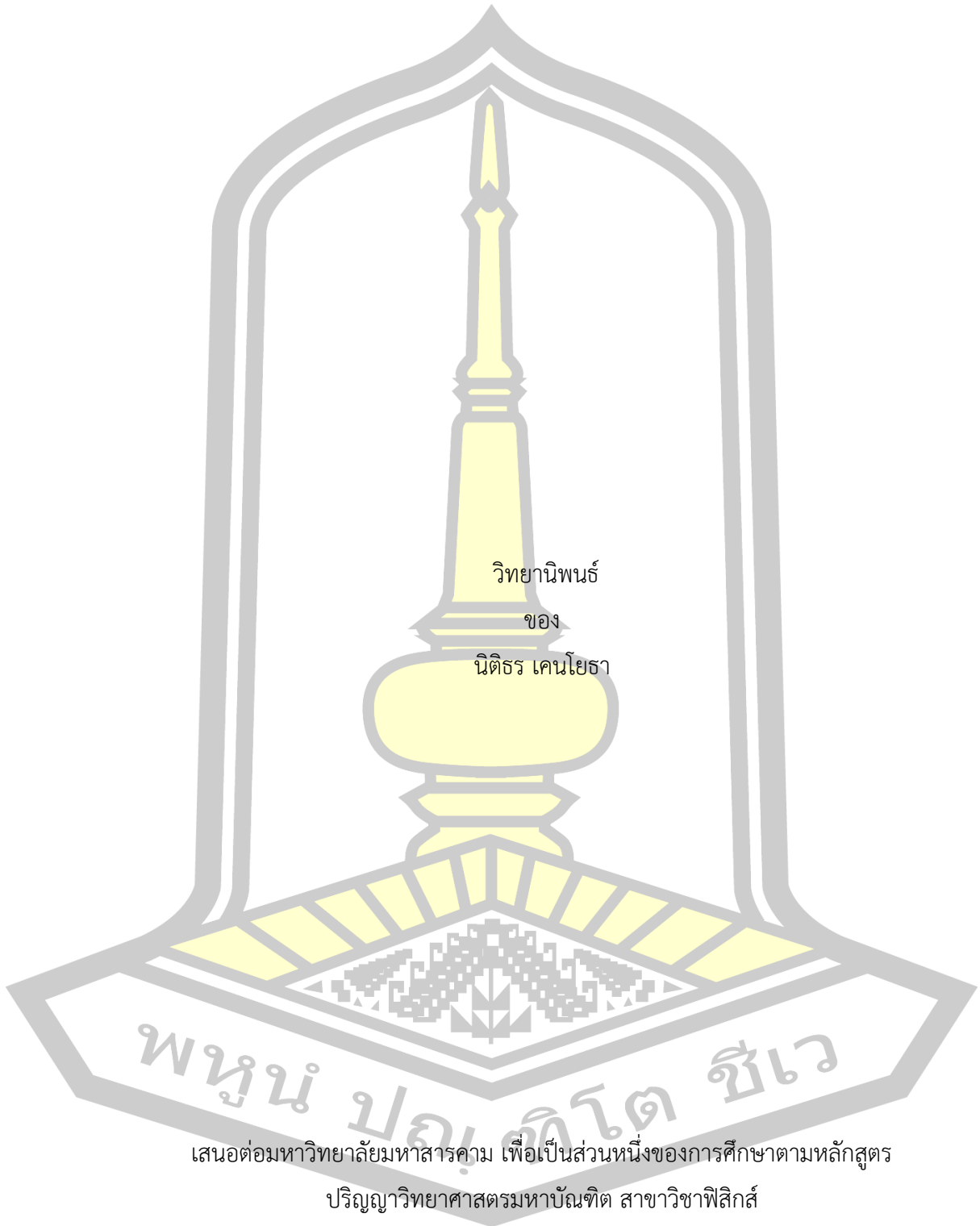
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2562

สงวนลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การเตรียมทรงกลมกลางซิงค์ออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



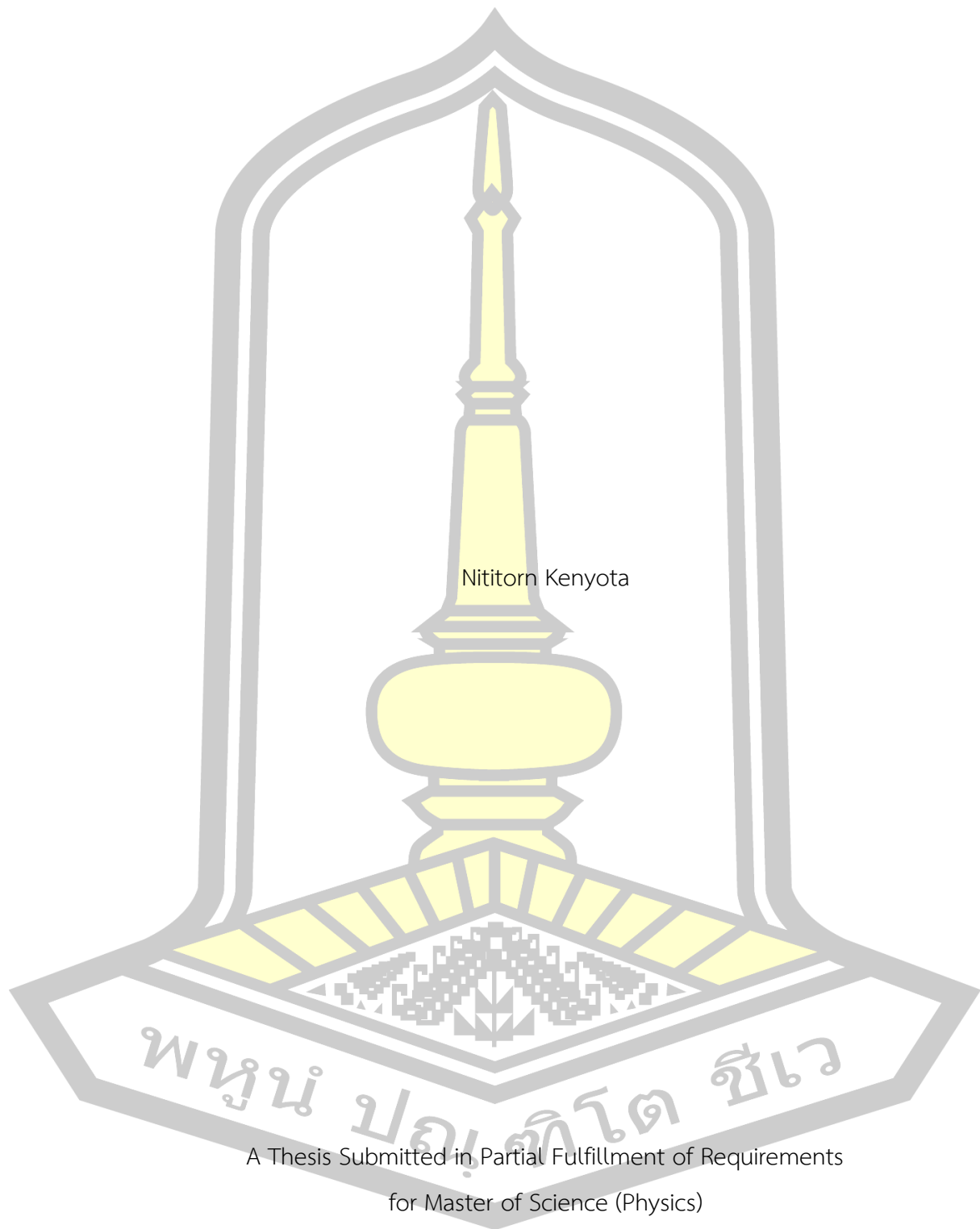
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2562

สงวนลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Preparation of Zinc Oxide Hollow Spheres for Dye Sensitized Solar Cell Application



Nitorn Kenyota

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements  
for Master of Science (Physics)

April 2019

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนายนิติธร เคนโยธา แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา ฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร. วิรัตน์ เจริญบุญ )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผศ. ดร. ปวีณา เหล่ากุล )

กรรมการ

(ผศ. ดร. พิษณุ พูลเจริญศิลป์ )

กรรมการ

(ผศ. ดร. ขวัญทัย วงศาพรม )

มหาวิทยาลัยอนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ศ. ดร. ไพโรจน์ ประมวล)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ผศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

พญานาคบัณฑิต

ชื่อเรื่อง	การเตรียมทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี ย้อมไวแสง		
ผู้วิจัย	นิติธร เคนโยธา		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปวีณา เหลากุล		
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต	สาขาวิชา	ฟิสิกส์
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2562

### บทคัดย่อ

อนุภาคทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย Ce ร้อยละโดยโมลถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อประยุกต์ใช้เป็นโฟโตแอโนดในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ลักษณะเฉพาะและสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกนำไปศึกษาด้วยเทคนิค XRD FESEM TEM และ UV-vis spectroscopy ผลการศึกษาจากเทคนิค XRD พบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์และขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ จากภาพถ่าย FESEM แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดมีลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมกลวงและมีพื้นผิวเปลือกทรงกลมที่ขรุขระ โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 ไมโครเมตร ผลการศึกษาสมบัติทางด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy พบว่า ค่าร้อยละการสะท้อนแสงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ จากการศึกษาหาค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยอาศัยสเปกตรัมการดูดกลืน พบว่า มีค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างอยู่ในช่วง 3.05 – 3.16 อิเล็กตรอนโวลต์ ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพในการผันแสงไปเป็นไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ที่โฟโตแอโนดเตรียมจากชั้นฟิล์มทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าประสิทธิภาพสูงสุดเท่ากับ 0.45% ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัสและความพรุนของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค BET พบว่า อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 42.26 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สมบัติทางแสงของสารตัวอย่างและประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีค่าเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง, โครงสร้างทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์, เฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์, ประสิทธิภาพการผันแสงไปเป็นไฟฟ้า, วิธีไฮโดรเทอร์มอล

**TITLE** Preparation of Zinc Oxide Hollow Spheres for Dye Sensitized Solar Cell Application

**AUTHOR** Nititorn Kenyota

**ADVISORS** Assistant Professor Paveena Laokul , Ph.D.

**DEGREE** Master of Science **MAJOR** Physics

**UNIVERSITY** Mahasarakham **YEAR** 2019  
University

### ABSTRACT

Ce-doped ZnO hollow spheres were prepared by hydrothermal method. The prepared hollow spheres were further used as photoanode in dye sensitized solar cells. All the samples were characterized by XRD FESEM and UV-vis spectroscopy techniques. The results from XRD showed that all the samples were hexagonal wurtzite structure and crystallite size increased with increasing calcination temperature. FESEM images exhibited that the calcined samples have a hollow sphere morphology with average diameter about 5  $\mu\text{m}$ . The results from UV-vis spectroscopy technique indicated that the reflectivity percentage tended to increase with increasing calcination temperature. The energy band gap ( $E_g$ ) of the samples were evaluated using UV-vis absorption spectra and it found to be in the range of 3.05 – 3.16 eV. The light-to-electricity conversion efficiency of the 0.25% Ce/ZnO hollow sphere calcine at 600°C film-based dye-sensitized solar cell had the highest value of 0.45%. This result was contributed to BET surface area and porosity of the sample. It is found that the 0.25% Ce/ZnO hollow sphere calcine at 600°C had the highest specific surface area of 42.26  $\text{m}^2/\text{g}$ . This was an important factor affected the optical properties of the sample and encouraged the enhancement of light-to-electricity conversion efficiency of the dye-sensitized solar cells.

Keyword : dye sensitized solar cell, ZnO hollow sphere structure, hexagonal wurtzite, light-to-electricity conversion efficiency, hydrothermal method



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ปวีณา เหลากุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร. วิรัตน์ เจริญบุญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์พิชญ พูลเจริญศิลป์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ขวัญฤทัย วงศาพร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมีและภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์และสถานที่ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์สันติ แม่นศิริ หน่วยฟิสิกส์วัสดุศาสตร์ชั้นสูง มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือในการเตรียมสารตัวอย่าง

ขอขอบพระคุณ ศูนย์เครื่องมือกลางมหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ เจ้าหน้าที่ พี่ๆ เพื่อนๆ ทุกคนที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ให้ความช่วยเหลือคำปรึกษาตลอดการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณครอบครัวที่ให้การสนับสนุนที่ทำให้วิทยานิพนธ์สำเร็จได้

นิติธร เคนโยธา





## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ซ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ปรีทัศน์เอกสารข้อมูล.....	5
2.1 สมบัติทั่วไปของซิงค์ออกไซด์.....	5
2.2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	8
2.2.1 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	9
2.2.1.1 ขั้วกระจกนำไฟฟ้าออกไซด์.....	9
2.2.1.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์.....	9
2.2.1.3 สีย้อมไวแสง.....	10
2.2.2.4 อิเล็กโทรไลต์.....	12
2.2.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	12
2.3 เทคนิคการเตรียมซิงค์ออกไซด์.....	13

2.3.1	วิธีการตกตะกอน (precipitation method).....	13
2.3.2	วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method).....	14
2.4	เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของสารตัวอย่าง .....	15
2.4.1	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) .....	15
2.4.2	เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM).....	19
2.4.3	เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) .....	21
2.4.4	เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิค BET (Brunauer Emmett Teller method).....	23
2.4.5	เทคนิคการตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวี (UV-Vis spectroscopy) .	24
2.5	การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์.....	26
2.6	การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง .....	27
2.6.1	พารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้อธิบายลักษณะเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง .....	27
2.6.1.1	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร ( $J_{SC}$ ).....	27
2.6.1.2	ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด ( $V_{OC}$ ).....	27
2.6.1.3	กำลังสูงสุด ( $P_{max}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด ( $J_{MP}$ ) และความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงสุด ( $V_{MP}$ ).....	28
2.6.1.4	ฟิลแฟกเตอร์ (fill factor, FF).....	28
2.6.2	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (energy conversion efficiency, $\eta$ ) .....	29
2.7.1	การเกิดกระแสมืด (dark current).....	29
2.7.2	การถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืน (back electron transfer) .....	30
2.8	กลไกการก่อตัวของทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์ [31] .....	30
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย .....	60
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง .....	60
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	61
3.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce .....	62
3.3.1 การเตรียมอนุภาคนาโน ZnO.....	62
3.3.2 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO.....	64
3.3.3 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce.....	66
3.3.3.1 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.25% โดยโมล.....	66
3.3.3.2 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.50% โดยโมล.....	67
3.3.3.3 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.75% โดยโมล.....	68
3.3.3.4 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 1.00% โดยโมล.....	69
3.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้.....	71
3.4 การประดิษฐ์และการทดสอบประสิทธิภาพฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอดอนุภาคนาโน ZnO ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO และฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง .....	71
3.4.1 การเตรียมฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอดอนุภาคนาโน ZnO.....	71
3.4.2 การเตรียมฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO และฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce.....	71
3.4.3 การหาปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรอด.....	72
3.4.4 การเตรียมแคโนเตอร์อิเล็กทรอนิกส์ทรอด.....	72
3.4.5 ขั้นตอนการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	73

3.4.6 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	73
บทที่ 4 ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง .....	74
4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	74
4.2 การศึกษาลักษณะสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค FESEM และ TEM.....	80
4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy.....	93
4.4 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์ม ZnO .....	97
4.5 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	104
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ .....	108
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	108
5.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD .....	108
5.1.2 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างระดับจุลภาคด้วยเทคนิค FESEM และ TEM.....	108
5.1.3 การศึกษาค่าร้อยละการสะท้อนแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy .....	108
5.1.4 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์ม ZnO .	108
5.1.5 ผลการศึกษาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนด้วยเทคนิค BET.....	109
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	109
บรรณานุกรม.....	110
ภาคผนวก.....	117
ภาคผนวก ก ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	118
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง .....	120
ประวัติผู้เขียน.....	121

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของ ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ .....	7
ตารางที่ 2.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ ZnO และ ZnO ที่เจือด้วย Ce ในอัตราส่วนโมลที่ต่างกัน .....	52
ตารางที่ 2.3 ข้อมูลทดสอบ BET ของตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณต่างกัน .....	57
ตารางที่ 2.4 ค่าช่องว่างแถบพลังงานและขนาดของผลึกของอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย Ce .....	59
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง .....	60
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง .....	61
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C ....	79
ตารางที่ 4.2 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยและความหนาเปลือกของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C .....	92
ตารางที่ 4.3 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C .....	96
ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C .....	99
ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C .....	103
ตารางที่ 4.6 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของอนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C .....	107

## สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1	แผนภาพแสดงตำแหน่งช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ .....	6
รูปที่ 2.2	โครงสร้างของ ZnO ที่แตกต่างกัน (a) เฮกซะโกนอนลเวิร์ทไซด์ (b) คิวบิกซิงค์เบลน และ (c) คิวบิกร็อกซอลต์ .....	6
รูปที่ 2.3	การประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ของ ZnO .....	8
รูปที่ 2.4	โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง .....	9
รูปที่ 2.5	ระดับพลังงานออร์บิทัลของโมเลกุลสีย้อมไวแสง .....	11
รูปที่ 2.6	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อม N719 .....	11
รูปที่ 2.7	หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง .....	12
รูปที่ 2.8	กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน .....	13
รูปที่ 2.9	ส่วนประกอบของเครื่องไฮโดรเทอร์มอล .....	14
รูปที่ 2.10	แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ .....	16
รูปที่ 2.11	หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ .....	18
รูปที่ 2.12	ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอนลเวิร์ทไซด์ .....	18
รูปที่ 2.13	ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	20
รูปที่ 2.14	ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาคทรงกลมกลวงของ ZnO (a) ทรงกลมกลวง ZnO ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วงตั้งแต่ 100 nm ถึง 2 $\mu\text{m}$ และ (b) ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงขึ้นแสดงให้เห็นถึงโพรงช่องว่างภายในอนุภาคของ ZnO .....	20
รูปที่ 2.15	ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน .....	22
รูปที่ 2.16	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวงของ ZnO (a) ทรงกลมของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะกลวงภายในและมีการเกาะเป็นกลุ่มของทรงกลมกลวง และ (b) ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงขึ้นแสดงให้เห็นถึงโพรงกลวงภายในและความหนาของเปลือกทรงกลมประมาณ 250 nm .....	22
รูปที่ 2.17	การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของวัสดุ .....	23

รูปที่ 2.18 หลักการทำงานของเครื่อง UV-Vis .....	25
รูปที่ 2.19 (a) ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสง และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงของ ZnO .....	26
รูปที่ 2.20 แสดงวงจรการต่อเพื่อวัด $J-V$ curve .....	26
รูปที่ 2.21 กราฟแสดงกำลังไฟฟ้าสูงสุด .....	28
รูปที่ 2.22 กลไกการก่อตัวของอนุภาคทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์ .....	31
รูปที่ 2.23 (a) ภาพถ่าย TEM และ (b) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO .....	32
รูปที่ 2.24 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น .....	32
รูปที่ 2.25 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กโทรดที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น และ (b) สเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กโทรดที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO ใน DSSCs .....	33
รูปที่ 2.26 แสดงลักษณะ $J-V$ curve ของ DSSCs ที่ทำมาจากฟิล์มอิเล็กโทรด ZnO: (a) อนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น (b) อนุภาคนาโน ZnO .....	33
รูปที่ 2.27 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน ZnO .....	34
รูปที่ 2.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการไฮโดรไลซิส .....	35
รูปที่ 2.29 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO .....	35
รูปที่ 2.30 แสดงสเปกตรัมการส่องผ่านของฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และพล็อตของ $(\alpha hv)^2$ กับ $hv$ สำหรับฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO .....	36
รูปที่ 2.31 แสดงลักษณะ $J-V$ curve ของ DSSCs ที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO .....	36
รูปที่ 2.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์ม ZnO ที่อุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน .....	37
รูปที่ 2.33 (a, b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน ZnO และ (c, d) ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C .....	38
รูปที่ 2.34 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO (a) และอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ (b, c) .....	39
รูปที่ 2.35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ .....	39

รูปที่ 2.36 (a) ภาพถ่าย TEM และ (b) ภาพถ่าย HR-TEM ของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้..... 40

รูปที่ 2.37 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มอิเล็กโทรดที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโน ZnO (a) และฟิล์มชั้นการกระเจิงแสงของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ (b) ..... 40

รูปที่ 2.38 (a) สเปกตรัมการสะท้อนแสงของผงอนุภาคนาโนและผงอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ และ (b) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มอิเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้น ..... 41

รูปที่ 2.39 (a) OCVD และ (b) อายุการใช้งานอิเล็กตรอนจากฟิล์มอิเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้น ..... 42

รูปที่ 2.40 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประดิษฐ์จากฟิล์มอิเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้น.... 42

รูปที่ 2.41 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ (b) สเปกตรัมการแจกแจงพลังงานของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้..... 43

รูปที่ 2.42 (a-c) แสดงภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยายแตกต่างกัน (d, e) แสดงภาพถ่าย TEM ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ และ (f) HR-TEM ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้..... 44

รูปที่ 2.43 (a) แสดงอัตราการย่อยสลายของสารละลาย RhB โดยใช้โครงสร้าง ZnO ที่แตกต่างกันภายใต้การฉายรังสียูวี (b) แสดง  $\ln(C/C_0)$  เทียบกับเวลาการย่อยสลายโดยใช้โครงสร้างอนุภาค ZnO ที่แตกต่างกัน ..... 45

รูปที่ 2.44 (a) แสดง *J-V* curve ของ DSSCs และ (b) สเปกตรัมการส่องผ่านของโฟโตแอโนดที่ทำมาจาก ZnO ที่มีโครงสร้างต่างกัน ..... 45

รูปที่ 2.45 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ (Z-1; อนุภาคนาโน ZnO, Z-2; ZnO ทรงกลมกลวง และ Z-3; ZnO คล้ายผลทับทิม) ..... 46

รูปที่ 2.46 ภาพถ่าย FESEM ของโครงสร้างแบบลำดับชั้น ZnO (a, b) ลักษณะสัณฐานทรงกลมกลวงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ (c, d) ลักษณะสัณฐานทรงกลมกลวงของตัวอย่าง ZnO หลังจากการอบอ่อน (annealing) 450°C และ (e, f) ลักษณะสัณฐานคล้ายผลทับทิมของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ และ (g, h) ลักษณะสัณฐานคล้ายผลทับทิมของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ หลังจากการอบอ่อนที่ 450°C..... 47



รูปที่ 2.47 ภาพถ่าย HR-TEM ของโครงสร้างแบบลำดับชั้น ZnO: (a, b) สำหรับโครงสร้าง ZnO แบบทรงกลมกลวง และ (c, d) โครงสร้าง ZnO คล้ายผลทับทิม..... 48

รูปที่ 2.48 (a) J-V curve ของ DSSCs และ (b) แสดงค่า IPCE ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ (Z-1; อนุภาคนาโน ZnO, Z-2; ZnO ทรงกลมกลวง และ Z-3; ZnO คล้ายผลทับทิม)..... 49

รูปที่ 2.49 (a-c) ภาพถ่าย FESEM, (d-e) ภาพถ่าย TEM และ (f) HR-TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C ..... 50

รูปที่ 2.50 ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน (a, b) 400°C และ (c, d) 600°C..... 51

รูปที่ 2.51 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce..... 52

รูปที่ 2.52 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในอัตราส่วนโมลที่ต่างกัน a) 0%, b) 0.1%, c) 0.3% และ d) 0.5%..... 53

รูปที่ 2.53 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง ZnO และ Ce/ZnO ที่อัตราส่วนโมลต่างกัน..... 54

รูปที่ 2.54 รูปแบบไอโซเทอมโดยทั่วไปของการดูดซับการดูดซับก๊าซไนโตรเจนและความสอดคล้องกันของ ZnO (a) และ ZnO/Ce 0.3% (b) ..... 54

รูปที่ 2.55 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณที่แตกต่างกัน ..... 55

รูปที่ 2.56 การดูดซับไอโซเทอร์มของไนโตรเจนและการกระจายขนาดของรูเบนซิน Zn Barrt-Joyner-Halenda ในระดับการเติม Ce: (a) 0%, (b) 1%, (c) 3%, (d) 5% e) 8%..... 56

รูปที่ 2.57 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงขาวของอนุภาค ZnO เจือ Ce ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ  $(\alpha h\nu)^2$  ..... 57

รูปที่ 2.58 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณต่างกัน 1) ผง ZnO บริสุทธิ์ 2) ZnO-Ce/1% 3) ZnO-Ce/3% และ 4) ZnO-Ce/5% ..... 58

รูปที่ 2.59 พล็อตความสัมพันธ์ของ  $T_{auc}$  กับพลังงานโฟตอนของอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย Ce ..... 59

รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO ด้วยวิธีการเตรียมแบบตกตะกอน ..... 63

รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ด้วยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล .....	65
รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.25% โดยโมล ด้วยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล.....	70
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์อุณหภูมิ (b) 400 (c) 500 และ (d) 600°C .....	75
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a) 0.25 (b) 0.50 (c) 0.75 และ (d) 1.00 แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C.....	76
รูปที่ 4.3 (a) ภาพถ่าย FESEM (b) ภาพถ่าย TEM (c) ภาพถ่าย HR-TEM และ (d) SAED ของอนุภาคนาโน ZnO.....	80
รูปที่ 4.4 (a, b) ภาพถ่าย FESEM (c, d) ภาพถ่าย TEM (e) ภาพถ่าย HR-TEM และ (f) SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C.....	81
รูปที่ 4.5 (a, b) ภาพถ่าย FESEM (c, d) ภาพถ่าย TEM (e) ภาพถ่าย HR-TEM และ (f) SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C.....	82
รูปที่ 4.6 (a, b) ภาพถ่าย FESEM (c, d) ภาพถ่าย TEM (e) ภาพถ่าย HR-TEM และ (f) SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C.....	83
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a – c) 0.25 (d – f) 0.50 (g – i) 0.75 และ (j – l) 1.00 แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C	86
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM HR-TEM และ SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a, b) 0.25 (c, d) 0.50 (e, f) 0.75 และ (g, h) 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C .....	88
รูปที่ 4.9 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C และ (b) แสดงการพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนสำหรับคำนวณหาขนาดช่องว่างแถบพลังงาน.....	93

รูปที่ 4.10 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงและ (b) การพล็อตระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน  
 อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00  
 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C..... 95

รูปที่ 4.11 เส้นโค้ง  $J-V$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO  
 และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C..... 97

รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวีและช่วงแสงขาวของสีย้อมที่ถูกดูดซับด้วยชั้นฟิล์ม  
 อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C..... 98

รูปที่ 4.13 เส้นโค้ง  $J-V$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคทรงกลมกลวง  
 ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล ละ 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  
 600°C..... 100

รูปที่ 4.14 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวีและช่วงแสงขาวของอิเล็กโทรดอนุภาคทรงกลม  
 กลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.0 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  
 600°C..... 102

รูปที่ 4.15 เส้นโค้งไอโซเทอมแสดงการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนและการแจกแจงขนาดรูพรุน  
 (ภาพเล็ก) ของ (a) อนุภาคนาโน ZnO (b) อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C  
 และ (c) อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  
 600°C..... 105



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานไฟฟ้าถือได้ว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ โดยส่วนใหญ่แหล่งพลังงานที่ใช้จะมาจากแก๊สธรรมชาติ น้ำมัน หรือซากฟอสซิล ซึ่งนับวันแหล่งพลังงานเหล่านี้มีแต่ที่จะหมดลงไปจากโลกและส่งผลกระทบต่อให้ราคาพลังงานมีค่าสูงขึ้นตามต้นทุนการผลิตที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องมีการคิดค้นหาแหล่งพลังงานที่สามารถทดแทนแหล่งพลังงานเดิมในรูปแบบต่าง ๆ หนึ่งในพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน คือ พลังงานแสงอาทิตย์ เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานจากธรรมชาติที่มีพลังงานสูงและมีอยู่ปริมาณมาก ไม่จำกัด โดยปกติแล้วการนำเอาพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้ประโยชน์นั้นสามารถทำได้อยู่ 2 รูปแบบ คือ การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานความร้อนและการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า [1] ซึ่งการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าจะต้องอาศัยอุปกรณ์ผ่านกระบวนการโฟโตโวลตาอิก (photovoltaic) เป็นกระบวนการผลิตไฟฟ้าที่อาศัยการตกกระทบของแสงลงบนวัสดุที่มีความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยวัสดุที่มีความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานดังกล่าวคือ วัสดุสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เมื่อนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์สำหรับการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์หรือโซลาร์เซลล์ ในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้กันส่วนใหญ่มีวัสดุสารกึ่งตัวนำซิลิกอนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมีวิธีการผลิตที่ยุ่งยากซับซ้อน ต้นทุนในการผลิตมีราคาสูง กระบวนการในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมนั้นจำเป็นต้องใช้พลังงานในปริมาณสูง ทำให้สิ้นเปลืองงบประมาณและไม่คุ้มค่าต่อการผลิต [2] จากข้อจำกัดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารกึ่งตัวนำซิลิกอนดังกล่าว นักวิจัยจึงได้มีการพัฒนาอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าที่มีความคุ้มค่ามากยิ่งขึ้น คือ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitizer solar cells, DSSCs) ซึ่งจัดเป็นพลังงานทดแทนเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ที่สามารถนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้า เนื่องจากต้นทุนในการผลิตมีราคาต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีส่วนประกอบหลัก ดังนี้

- 1) ชั้นกระจกออกไซด์นำไฟฟ้า (transparent conducting oxide glass) ทำหน้าที่รวบรวมประจุและส่งผ่านอิเล็กตรอน

2) สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (metal oxide semiconductor) ทำหน้าที่เป็นชั้นให้โมเลกุลของสีย้อมไวแสงยึดเกาะ เพื่อรับอิเล็กตรอนจากสีย้อมและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนด

3) สีย้อมไวแสง (dye-sensitizer) ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงและสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า

4) สารอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการหมุนเวียนอิเล็กตรอนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาขั้วโฟโตแอโนดในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ แต่เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  เป็นปัจจัยสำคัญที่ควบคุมความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อม [3] ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาขั้วโฟโตแอโนดของ DSSCs โดยใช้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมและการดูดกลืนแสงให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [4]

นอกเหนือจาก  $\text{TiO}_2$  แล้วปัจจุบันวัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำเป็นขั้วโฟโตแอโนดมีอยู่หลากหลาย เช่น  $\text{ZnO}$   $\text{SnO}_2$   $\text{Nb}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งวัสดุเหล่านี้เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เป็นตัวเลือกหนึ่งในวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นขั้วโฟโตแอโนดใน DSSCs เนื่องจากมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) กว้างประมาณ 3.37 eV ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV) และมีพลังงานกระตุ้นอิสระ (free excitation energy) สูงประมาณ 60 meV อีกทั้ง  $\text{ZnO}$  ยังมีสมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมีที่ดีและมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่สูง (high electron mobility) ทำให้  $\text{ZnO}$  เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย อันเนื่องมาจากสมบัติที่โดดเด่นทั้งทางด้านโฟโตคาตาไลติก (photocatalytic) โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic) นอกจากนี้สมบัติที่โดดเด่นอีกประการหนึ่งที่เป็นปัจจัยให้มีการนำไปประยุกต์ใช้เฉพาะด้าน คือ  $\text{ZnO}$  เป็นวัสดุที่สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปอนุภาคที่มีโครงสร้างระดับนาโนที่หลากหลาย ได้แก่ กลุ่มอนุภาค (particle) โครงสร้างรูปร่าง (nanorod structure) โครงสร้างแบบลำดับชั้น (the hierarchical structure) ทรงกลมกลวง (hollow sphere) เป็นต้น ซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมวัสดุให้มีโครงสร้างดังกล่าวได้ไม่ยุ่งยากซับซ้อน [5]

อย่างไรก็ตามยังพบว่า จากค่าช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างของ  $\text{ZnO}$  นั้น อาจทำให้โอกาสในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ยาก ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา นักวิจัยได้ทำการพัฒนาประสิทธิภาพในการขนส่งอิเล็กตรอนอยู่หลายวิธี เช่น การเจือด้วยสารเจือที่เป็นโลหะ การเตรียมในรูปของผสมหรือที่เรียกว่า คอมโพสิต เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเปลี่ยนแปลงลักษณะสถานะ

ของ ZnO ซึ่งการเจือด้วยสารเจือที่เป็นโลหะเข้าไปในโครงสร้าง ZnO นั้น พบว่าจะส่งผลให้เกิดระดับชั้นพลังงานใหม่ในช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งจึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นได้ง่ายขึ้นที่พลังงานการกระตุ้นที่ต่ำ [6]

โดยทั่วไปการเตรียมอนุภาคเพื่อจะปรับปรุงสมบัติทางด้านต่าง ๆ ของวัสดุสามารถทำได้หลายวิธีการ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมอนุภาคด้วยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีข้อดี คือ สามารถสังเคราะห์ผลึกเสร็จสิ้นในขั้นตอนเดียว ผลึกมีความบริสุทธิ์สูง ผลึกขนาดเล็กมีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ (ขนาดเฉลี่ยประมาณ 10-12 nm) และมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีสูง [7] โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะเตรียมอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานเป็นแบบทรงกลมกลวง เนื่องจากลักษณะสัณฐานเป็นแบบทรงกลมกลวงนั้นมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูง ความจุในการดูดซับที่สูง ความหนาแน่นของการเกาะกลุ่มอนุภาคมีค่าต่ำ อีกทั้งยังสามารถควบคุมการเกิดโครงสร้างลักษณะนี้ได้ [8] เพื่อนำไปประยุกต์เป็นขั้วโฟโตแอโนดสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียมทรงกลมกลวง ZnO และทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และประสิทธิภาพของการผันแสงเป็นไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงของทรงกลมกลวง ZnO และทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมทรงกลมกลวง ZnO และทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce โดยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล
2. ได้กระบวนกรปรับปรุงพื้นที่ผิวสัมผัสขั้วโฟโตแอโนดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล
3. เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานในเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง
4. เผยแพร่บทความวิจัยในวารสารระดับชาติหรือนานาชาติ

#### 1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมทรงกลมกลวง ZnO และทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (0.25 0.50 0.75 และ 1.00) โดยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล

2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสงของทรงกลมกลวง ZnO และทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมลด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (field emission scanning electron microscopy, FESEM) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) เทคนิค Brunauer Emmett Teller (BET) และเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-Vis spectroscopy)

3. ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากทรงกลมกลวง ZnO และทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล



## บทที่ 2

### ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารตัวอย่าง คือ อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO โดยมีเนื้อหาเกี่ยวกับสมบัติทั่วไป เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เทคนิคการเตรียมซิงค์ออกไซด์ เทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของสารตัวอย่าง การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

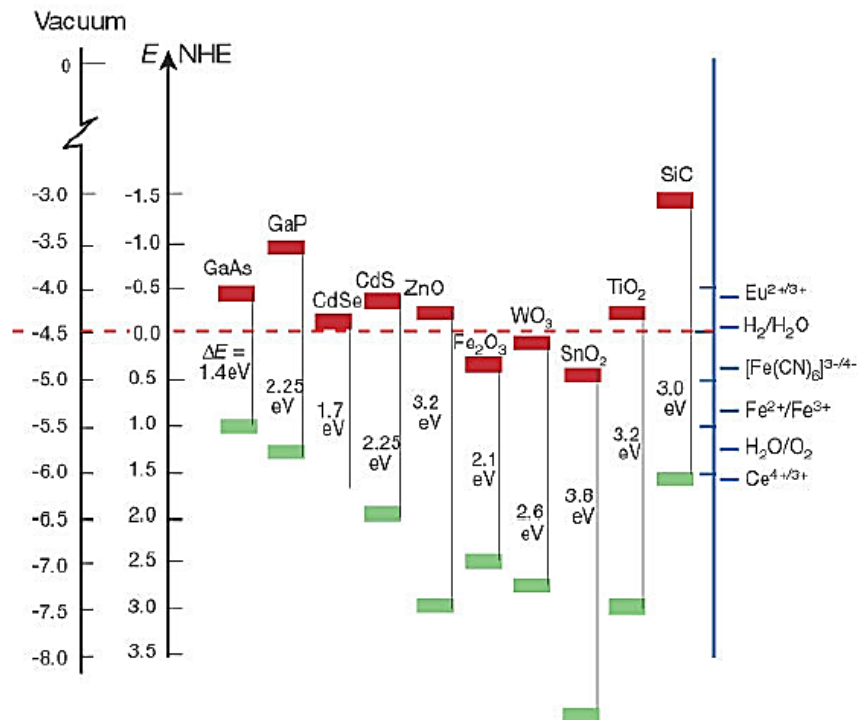
#### 2.1 สมบัติทั่วไปของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ (zinc) หรือที่เรียกกันในชื่อภาษาไทยว่า สังกะสี มีสูตรทางเคมี คือ Zn เป็นสารเคมีที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 30 เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มจำพวกโลหะทรานซิชัน โดยลักษณะเนื้อสารจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและมีสีเทาอ่อนแกมน้ำเงิน เลขมวลอะตอมเท่ากับ 65.37 g/mol จุดหลอมเหลวของสารอยู่ที่อุณหภูมิ 692.68 K (419.5°C) และมีจุดเดือดของสารอยู่ที่อุณหภูมิ 1180 K (906°C) โครงสร้างผลึกของซิงค์จะมีลักษณะเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal)

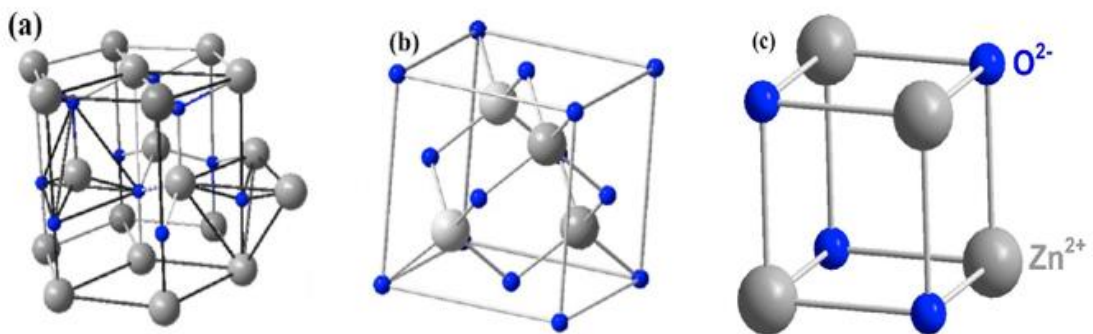
ออกซิเจน (oxygen) เป็นธาตุทางเคมีที่มีสัญลักษณ์คือ O อยู่หมู่ที่ 6 และมีเลขอะตอมเท่ากับ 8 ออกซิเจนถือว่าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญกับธาตุตัวอื่นๆ ในการเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ เนื่องด้วยค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของออกซิเจนมีค่าสูง จึงทำให้ออกซิเจนสามารถเกิดพันธะทางเคมีกับธาตุอื่นได้เกือบหมด ยกเว้นแต่แก๊สเฉื่อยเท่านั้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงาน 3.37 eV ที่อุณหภูมิห้อง ZnO ถือเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เนื่องจาก ZnO นั้นมีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างใกล้เคียงกับ  $\text{TiO}_2$  ดังรูปที่ 2.1 ZnO มีลักษณะโครงสร้างผลึกอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่ แบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) คิวบิกซิงค์เบลน (zinc blende cubic) และคิวบิกร็อกซอลต์ (cubic rocksalt) แสดงในรูปที่ 2.2 สีของ ZnO จะเป็นผงแป้งสีขาวและจะถูกเปลี่ยนเป็นสีเหลืองเมื่อถูกให้ความร้อนและกลับเป็นสีขาวตามเดิมเมื่ออุณหภูมิลดลง





รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงตำแหน่งช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ [5]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ ZnO ที่แตกต่างกัน (a) เฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ (b) คิวบิกซิงค์เบลน และ (c) คิวบิกร็อกซอลต์ [9]

จากรูปที่ 2.2 (a) แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ โดยจะมีการจัดเรียงอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (cubic) แต่จะแตกต่างกันที่การจัดเรียงระนาบของอะตอมในชั้นที่สองขึ้นไป โดยจะมีการจัดเรียงระนาบของอะตอมเป็น ABABAB อันเกิดมาจากการนำโครงสร้างย่อยแบบเฮกซะโกนอลโคลสแพค (hexagonal closed-packed) ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ  $5/8$  ตามแนวแกน C โดยโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์

จะมีเสถียรภาพที่สุดในสภาวะบรรยากาศปกติ รูปที่ 2.2 (b) แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์เบลนหรือโครงสร้างผลึกแบบเพเซอร์ จะประกอบไปด้วยโครงสร้างผลึกแบบเพซเซอร์คิวบิก (face center cubic) 2 โครงสร้างที่วางเหลื่อมกัน โดยแต่ละโครงสร้างจะมีอะตอมต่างชนิดกันหนึ่งหน่วยเซลล์ของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกซิงค์เบลนนี้จะมี 8 อะตอม ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุ 2 ชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม และ รูปที่ 2.2 (c) แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกร็อกซอลต์ ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกคล้ายกับลูกบาศก์ ที่ประกอบได้ด้วยธาตุ 2 ชนิดยึดเกาะกันในโครงสร้างเดียว โดยโครงสร้างแบบคิวบิกร็อกซอลต์นี้จะสามารถเห็นได้ที่ระดับความดันสูงๆ ประมาณ 10 GPa เท่านั้น [5, 9] สำหรับสมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึก ZnO แบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** สมบัติทางกายภาพของ ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์

สมบัติของซิงค์ออกไซด์	ค่าพารามิเตอร์
ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ที่อุณหภูมิ 300 K	
- $a_0$	3.2495 Å
- $c_0$	5.2069 Å
- $c_0/a_0$	1.6021 Å
ความหนาแน่น	7.14 g cm <sup>-3</sup>
โครงสร้างผลึกที่เสถียร	Wurtzite
จุดหลอมเหลว	419.53 °C
ดัชนีหักเหแสง	2.008
ช่องว่างพลังงาน	3.37 eV (แบบตรง)
พลังงานกระตุ้นอิสระ	60 meV
ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ที่อุณหภูมิ 300 K สำหรับตัวนำไฟฟ้าชนิด n	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ที่อุณหภูมิ 300 K สำหรับตัวนำไฟฟ้าชนิด p	5 - 50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

ในปัจจุบัน ZnO ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3

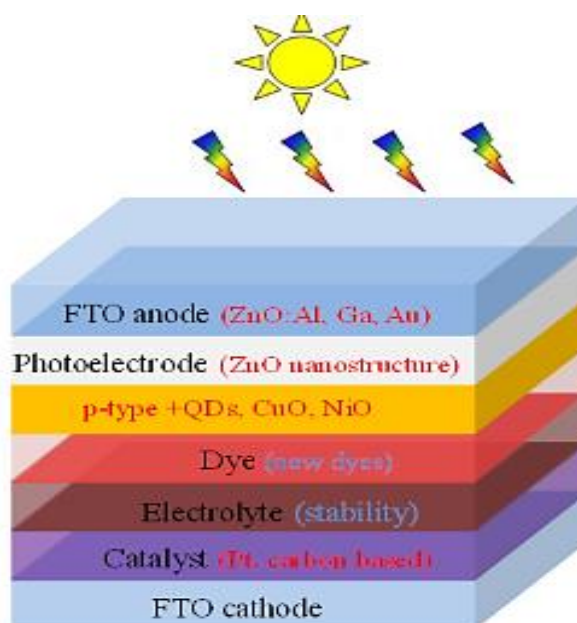


รูปที่ 2.3 การประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ของ ZnO [10]

## 2.2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSCs) เป็นอุปกรณ์สำหรับการเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์ไปเป็นกระแสไฟฟ้า DSSCs ถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 โดยศาสตราจารย์ ดร. ไมเคิล แกรทเซล (Prof. Dr. Micheal Gratzel) ได้ทำการประดิษฐ์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนเป็นทั้งตัวส่งผ่านอิเล็กตรอนและตัวยึดเกาะโมเลกุลของสีย้อมไวแสง ผลการวิจัยพบว่า DSSCs สามารถแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงสุดถึง 10% ปัจจุบัน DSSCs กำลังได้รับความสนใจในด้านวิชาการและด้านพาณิชย์เชิงการค้า เนื่องจากมีราคาถูกกว่าและใช้อุปกรณ์ในกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อนเท่ากับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (silicon cell) ที่มีขายอยู่ในปัจจุบัน [11] โครงสร้างของ DSSCs แสดงดังรูปที่ 2.4

พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 2.4 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง [12]

### 2.2.1 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ ขั้วกระจกนำไฟฟ้าออกไซด์ สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ สีย้อมไวแสง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยแต่ละส่วนมีหน้าที่และสมบัติที่สำคัญ [3, 12] ดังนี้

#### 2.2.1.1 ขั้วกระจกนำไฟฟ้าออกไซด์

ขั้วกระจกนำไฟฟ้าออกไซด์มีอยู่ 2 ชนิด ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (cathode) โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง เป็นส่วนประกอบที่ทำจากวัสดุที่ยอมให้แสงผ่านและทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนออกนอกเซลล์ มีลักษณะเป็นฟิล์มบางเคลือบอยู่ด้านบนกระจก ส่วนขั้วไฟฟ้าแคโทดหรือขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (counter electrode) จะทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืนเข้ามายังเซลล์ ซึ่งนิยมใช้โลหะแพลทินัม (Pt) หรือแกรไฟต์เคลือบอยู่บนกระจกเป็นขั้วไฟฟ้านี้

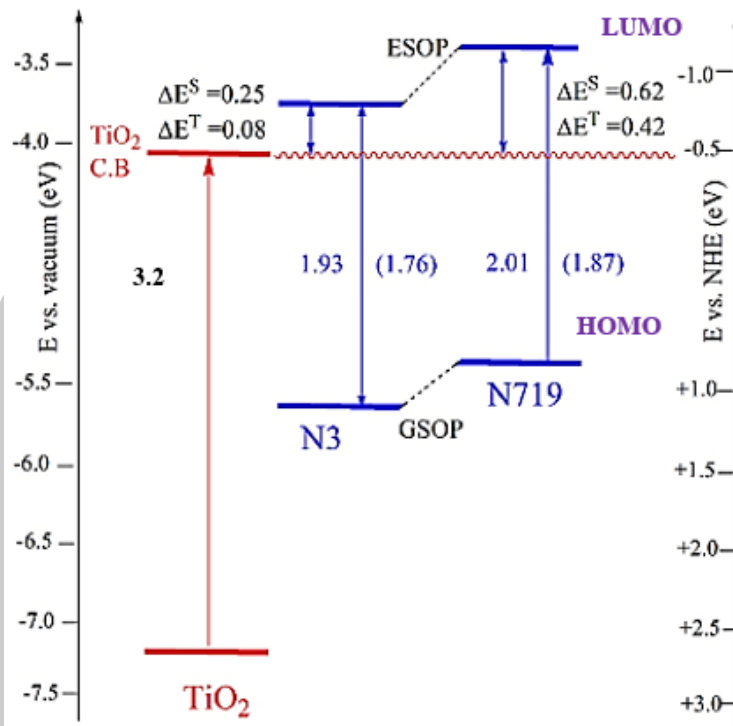
#### 2.2.1.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ทำหน้าที่เป็นชั้นให้โมเลกุลของสีย้อมไวแสงยึดเกาะ เพื่อรับอิเล็กตรอนจากสีย้อมไวแสงและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยทั่วไปจะต้องเป็นอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงและมีสมบัติในการถ่ายโอนประจุได้ดี ปัจจุบันนิยมใช้อนุภาคของโลหะออกไซด์ที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างในช่วง 2.50 ถึง 4.00 eV เช่น  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{SnO}_2$  เป็นต้น ในงานวิจัยนี้เลือกใช้  $\text{ZnO}$  เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ เนื่องจาก  $\text{ZnO}$  มีความกว้างช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม

(wide band gap) ถ่ายเทอิเล็กตรอนได้ดี กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน สามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายสัณฐานเพื่อช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดีและได้พื้นที่ผิวสัมผัสที่สูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการยึดเกาะของโมเลกุลสีย้อมและเพิ่มพื้นที่ในการรับแสง ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของ DSSCs [5]

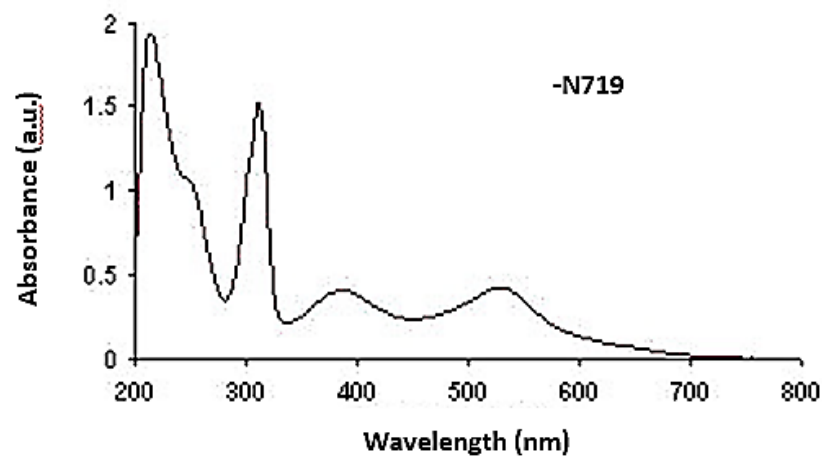
### 2.2.1.3 สีย้อมไวแสง

สีย้อมไวแสงเป็นส่วนประกอบที่เป็นที่มาของชื่อเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยเป็นโมเลกุลยึดเกาะอยู่ที่ผิวของวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ด้วยพันธะแบบโควาเลนต์ (covalent bond) จะทำหน้าที่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นแล้วส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ สีย้อมไวแสงที่ดีควรมีสมบัติดูดกลืนแสงได้มากในหลายช่วงความยาวคลื่น มีความเสถียรและยึดเกาะบนผิวของวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ได้ดี สีย้อมที่นิยมใช้ เช่น สีย้อมไวแสงจำพวกสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียม (ruthenium complexes, Ru) เช่น N719 และอีโอซินวาย (eosin y) หรือสารสี (pigment) จากพืช เช่น คลอโรฟิลล์ (chlorophyll) และแอนโทไซยานิน (anthocyanin) เป็นต้น ซึ่งสีย้อมไวแสงหรือตัวรับแสงเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เนื่องจากทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนให้กับเซลล์ เมื่อสีย้อมได้รับพลังงานจากแสง โมเลกุลของสีย้อมที่อยู่ระดับพลังงานออร์บิทัลสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนของสีย้อมอยู่ (highest occupied molecular orbital, HOMO) จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่ระดับพลังงานออร์บิทัลต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) จากนั้นอิเล็กตรอนจากสีย้อมไวแสงจะถูกฉีดเข้าไปในชั้นแถบการนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำ ซึ่งในการเลือกชนิดสีย้อมนั้นจำเป็นต้องเลือกสีย้อมที่เหมาะสมกับวัสดุสารกึ่งตัวนำ โดยต้องเลือกชนิดสีย้อมที่มีระดับพลังงานออร์บิทัลต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่สูงกว่าชั้นแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ แต่ถ้าเลือกวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีชั้นแถบการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าระดับพลังงานออร์บิทัลต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนของสีย้อมอยู่ อิเล็กตรอนจากสีย้อมในสถานะกระตุ้นจะไม่สามารถฉีดเข้าไปในชั้นแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำได้ ระดับพลังงานออร์บิทัลของโมเลกุลสีย้อมไวแสงและระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ใน DSSCs สามารถเขียนด้วยแผนภาพดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ระดับพลังงานออร์บิทัลของโมเลกุลสีย้อมไวแสง [13]

สีย้อมไวแสงมาตรฐานที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ สีย้อม N719 จำพวกสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียม (Ru) เนื่องจากสีย้อมชนิดนี้มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม คือ ช่วงแสงขาว (visible light) แสดงดังรูปที่ 2.6



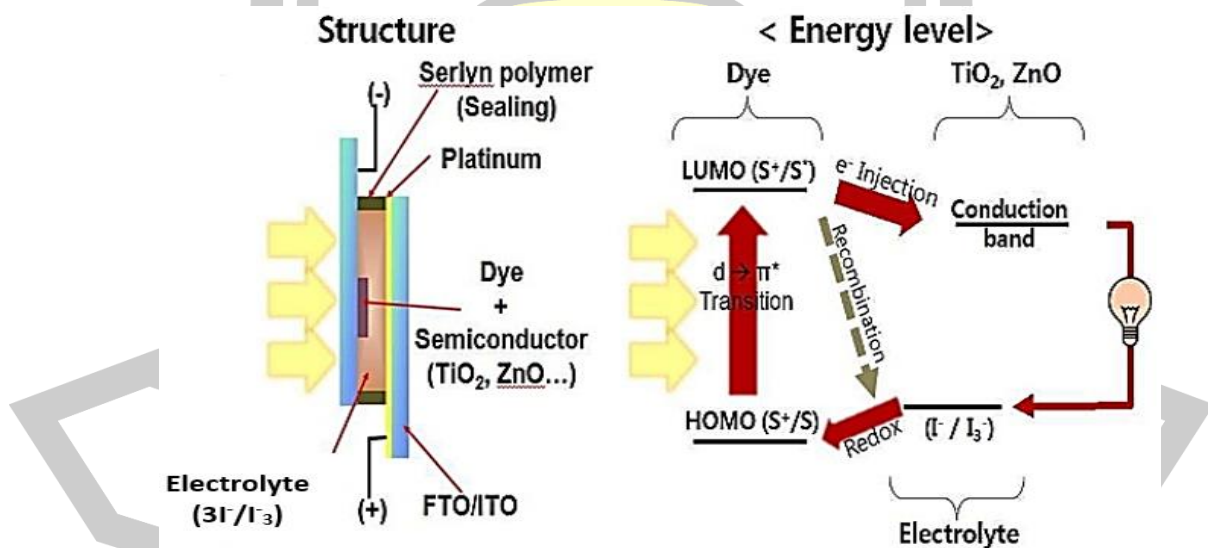
รูปที่ 2.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อม N719 [14]

### 2.2.2.4 อิเล็กโทรไลต์

สารอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่ขจัดเซย์อิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลสีย้อมไวแสงหรือรับประจุบวกจากขั้วไฟฟ้าแคโทด สารอิเล็กโทรไลต์ควรเป็นสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวและมีอายุการใช้งานยาวนาน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายคือ ไอโอดีน ( $I^-$ ) และไตรไอโอดีน ( $I_3^-$ ) โดย  $I^-$  ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ และ  $I_3^-$  ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์

### 2.2.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เมื่อพลังงานโฟตอนมาตกกระทบกระจกออกไซด์นำไฟฟ้าฝั่งรับแสงหรือฝั่งโฟโตอิเล็กโทรด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ด้านซ้ายมือ พลังงานโฟตอนจะไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในโมเลกุลสีย้อมอิเล็กตรอนที่ได้รับการกระตุ้นนั้นจะเคลื่อนที่จากระดับชั้นพลังงานออร์บิทัลสูงสุด (HOMO) ไปยังระดับชั้นพลังงานออร์บิทัลต่ำสุด (LUMO) แล้วอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำ จากนั้นจะมีการส่งผ่านอิเล็กตรอนออกจากฝั่งโฟโตอิเล็กโทรดออกสู่วงจรไฟฟ้าภายนอก อิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกจะกลับเข้าสู่เซลล์ผ่านทางฝั่งขั้วอิเล็กโทรดแบบแคโทดและผ่านไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์และออกซิไดซ์ ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นภายในวงจร แสดงดังรูปที่ 2.7

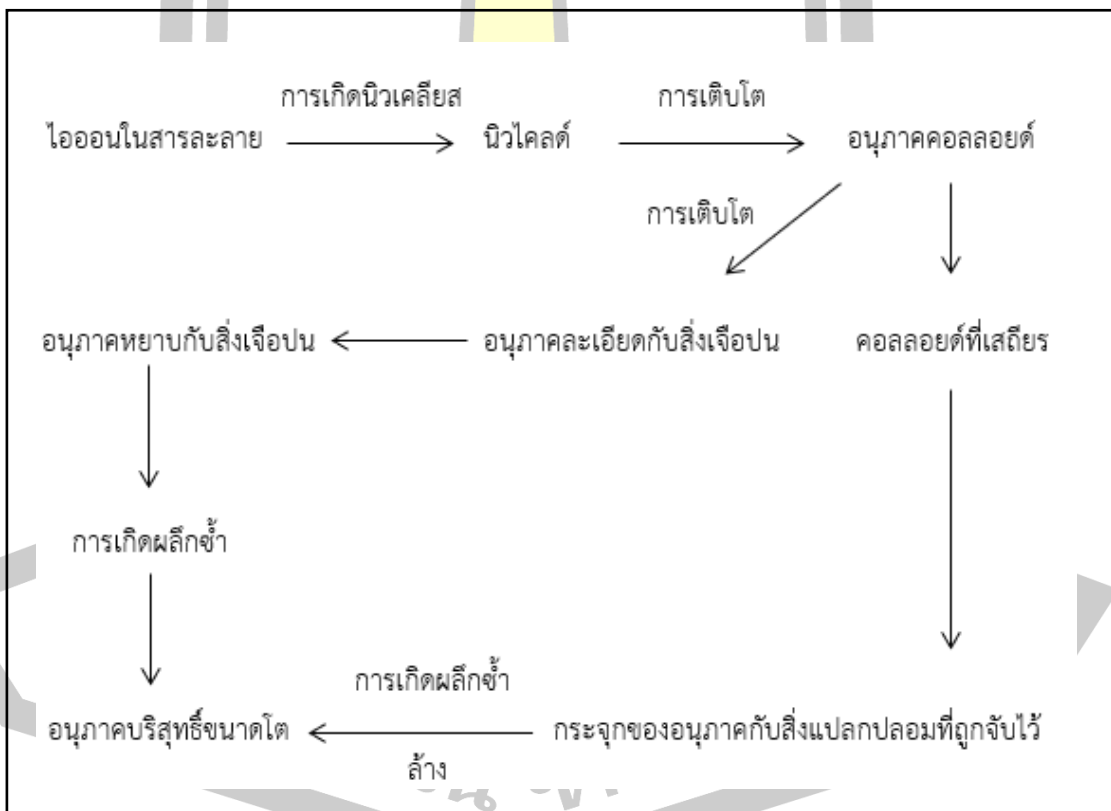


รูปที่ 2.7 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง [15]

## 2.3 เทคนิคการเตรียมซิงค์ออกไซด์

### 2.3.1 วิธีการตกตะกอน (precipitation method)

กระบวนการตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกจากสารละลายโดยการเติมสารเคมีที่เหมาะสม โดยการเติมสารช่วยตกตะกอนหรือ precipitant อย่างช้าๆ และในปริมาณที่เหมาะสมภายใต้การคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอ เพื่อให้เกิดตะกอนอย่างช้าๆ การตกตะกอนที่เกิดขึ้นเร็วเกินไปอาจทำให้มีโมเลกุลหรือไอออนของสารอื่นแฝงอยู่อย่างถาวรในเนื้อของตะกอน ทำให้ตะกอนไม่บริสุทธิ์ บางครั้งจำเป็นต้องทำการย่อยตะกอนโดยการให้ความร้อนแก่สารละลาย เพื่อให้ตะกอนขนาดเล็กละลายแล้วตกตะกอนเป็นตะกอนขนาดใหญ่ การตกตะกอนต้องตั้งสารละลายทิ้งไว้เพื่อรอให้ตะกอนตกอย่างสมบูรณ์ การตกตะกอนทุกครั้งควรใช้หลอดดูดสารละลายใส่ๆ เหนือตะกอนไปทดสอบว่า สารที่ต้องการให้ตกตะกอนนั้นหมดไปจากสารละลายหรือยัง ถ้าตกตะกอนยังไม่สมบูรณ์ต้องเติม precipitant ลงไปอีกจนตะกอนสมบูรณ์แล้วจึงทำการกรองต่อไป ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน

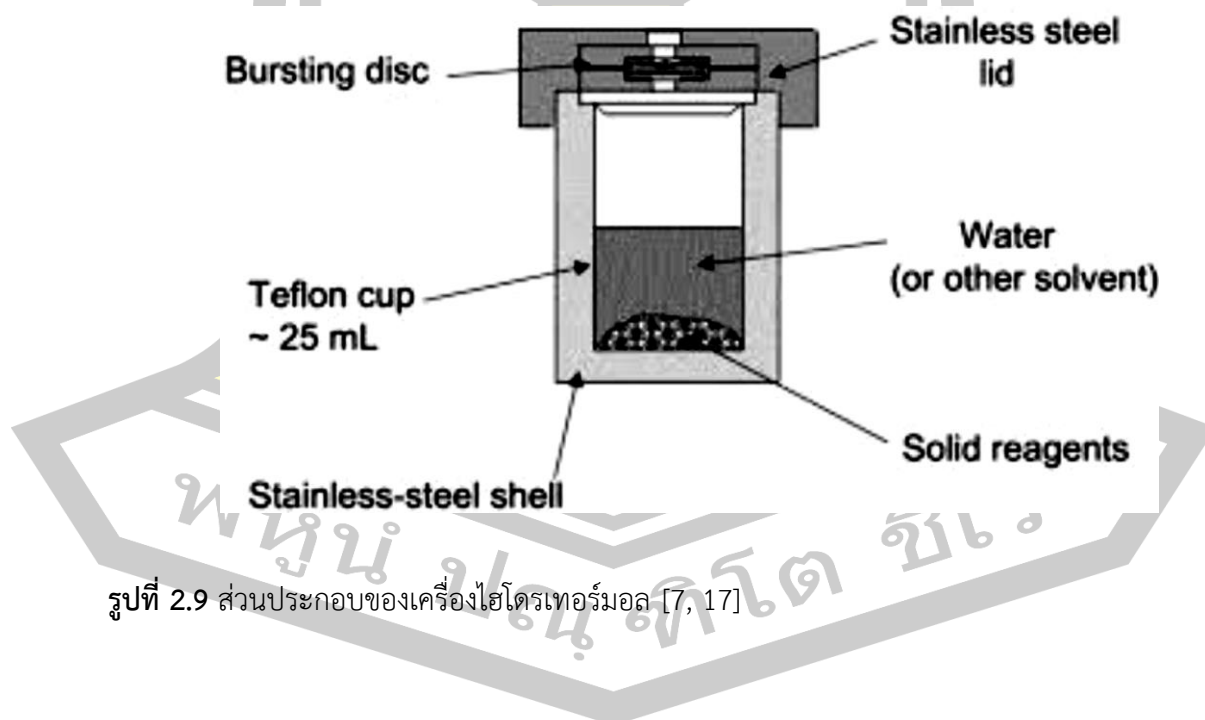
กระบวนการตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากสารที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมสัณฐานวิทยาและการแจกแจงของ



อนุภาค (particle size distribution) ได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการตกตะกอนมีข้อเสีย คือ ต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย โดยการทำให้แห้งหรือการให้ความร้อนแก่ตะกอน เพื่อทำให้เกิดเป็นผงที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งหรือการให้ความร้อนมักทำให้ตะกอนและผงผลึกเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomeration) [16]

### 2.3.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method)

วิธีการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยากับ สารจำพวกโลหะออกไซด์ไฮดรอกไซด์หรือผงโลหะชนิดอื่นๆ ที่อยู่ในรูปแบบของสารแขวนลอยหรือ สารละลาย โดยการให้แรงดันและอุณหภูมิที่สูง ซึ่งกระบวนการนี้จะทำให้ได้สารที่เป็นผงที่ ปราศจากน้ำ (anhydrous powders) ที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโน มีการกระจายตัวของ อนุภาคอย่างสม่ำเสมอ มีสมบัติเฉพาะตัว มีความบริสุทธิ์สูงและเป็นผลึกเชิงเดี่ยว การเตรียมด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอลนั้นอาศัยการเกิดผลึกของสารเคมีภายใต้แรงดันและอุณหภูมิของสารละลายที่สูง โดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิประมาณ 100-350°C ภายใต้แรงดันที่อาจสูงถึง 15 MPa ทำให้กระบวนการ ดังกล่าวนี้จึงต้องทำการเตรียมภายในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) ที่ทำมาจากวัสดุที่สามารถทนทาน ต่อแรงดันและอุณหภูมิสูงได้ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่องไฮโดรเทอร์มอล [7, 17]

## 2.4 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของสารตัวอย่าง

### 2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารแบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive analysis) ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้น ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่าระยะห่างระหว่างระนาบขนานที่ติดกัน (d-spacing) และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้สามารถนำไปใช้การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึก ขนาดของเกรน และยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้างได้อีกด้วย

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01-10 nm เมื่อรังสีเอกซ์เกิดอันตรกิริยากับสาร จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิง แสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอกซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสม จะทำให้เกิดพฤติกรรมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้น

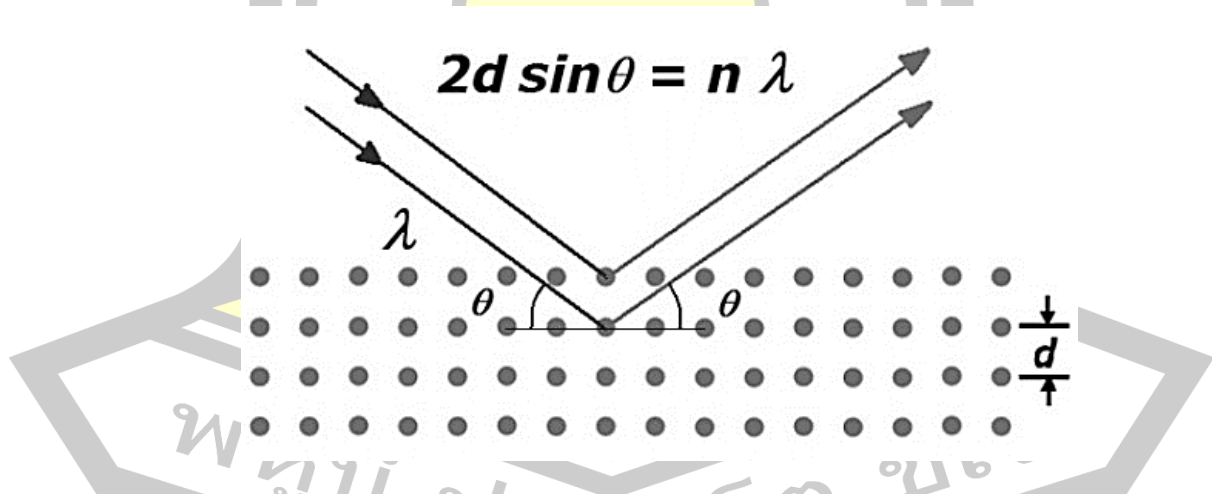
รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่วิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยาโดยระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้น เมื่อพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมกลับสู่ภาวะปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า รังสีเอกซ์ ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

- 1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัวหรือรังสีเอกซ์เจาะจงมีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic x-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้น เมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อิเล็กตรอนอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นใน ด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสี

เอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอนและชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะตัว

2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงค่าสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าว ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงค่าสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [18]

จากรูปที่ 2.10 จะได้ความสัมพันธ์ของแบรกก์ที่เป็นเงื่อนไขในการเกิดการเลี้ยวเบนของผลึกแต่ละชนิด ดังนี้

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

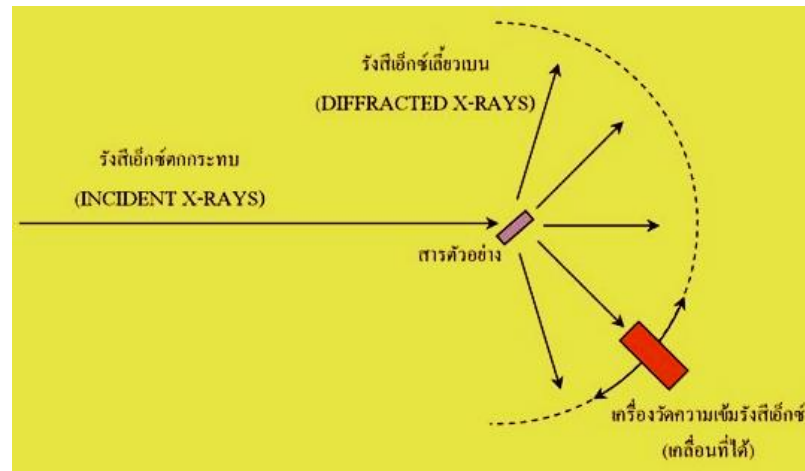
เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบขนานที่ติดกันของผลึก

$\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก (radian)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ (Cu,  $K\alpha = 0.15405$  nm)

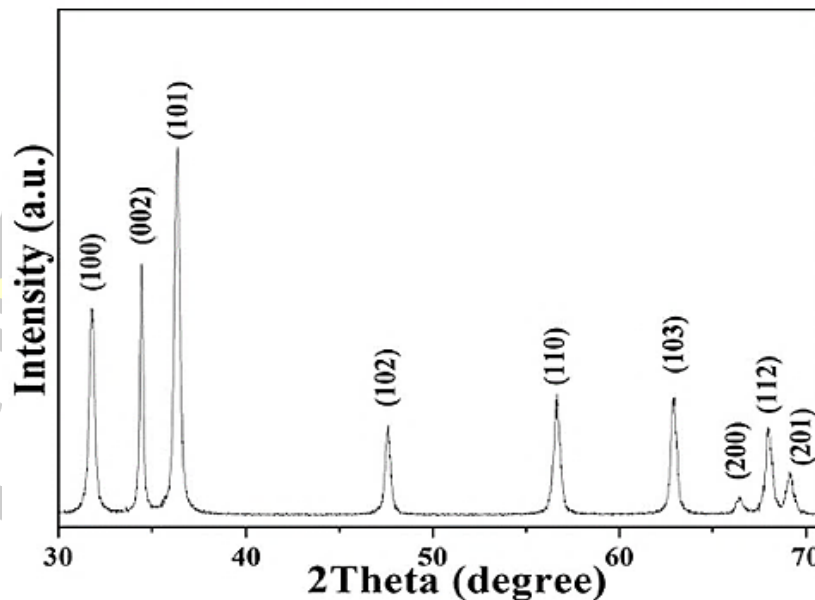
เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ คือ เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) โดยมีหลักการทำงาน คือ เมื่อปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในของอะตอมเป้าโลหะหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง ขั้วแอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์และความร้อน โดยทั่วไปรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นปริมาณ 1% ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอกซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอกซ์แบบเฉพาะตัว (characteristic) ที่เป็นชนิด  $K\alpha$  และ  $K\beta$  จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการกำจัดเอาพิคของ  $K\beta$  ออกไป เพื่อให้เหลือรังสีเอกซ์ที่มีการเลี้ยวเบนเพียงความยาวคลื่นเดียว จากนั้นรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนผ่านออกมาจากผลึกจะถูกตรวจวัดโดยดีเท็กเตอร์ (detector) ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (intensity) และค่ามุม  $2\theta$  โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกัน โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร joint committee on powder diffraction standard (JCPDS) [19]

พหุ ประ โท ชี เว



รูปที่ 2.11 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ [19]

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนจากระนาบผลึกกับมุมการเลี้ยวเบน ซึ่งเรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะมีลักษณะเฉพาะตัวขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบและโครงสร้างผลึกของสารประกอบนั้นๆ ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ทไซต์ แสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ทไซต์ [8]

นอกเหนือจากเทคนิค XRD จะใช้ในการจำแนกชนิดของผลึกแล้ว ยังสามารถใช้ในการคำนวณหาขนาดของผลึก (crystallite size) โดยอาศัยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ซึ่งมีรูปสมการทั่วไปแสดงดังสมการที่ (2.2) [19, 20]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $k$  คือ ค่าคงที่

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ (Cu,  $K\alpha = 0.15405$  nm)

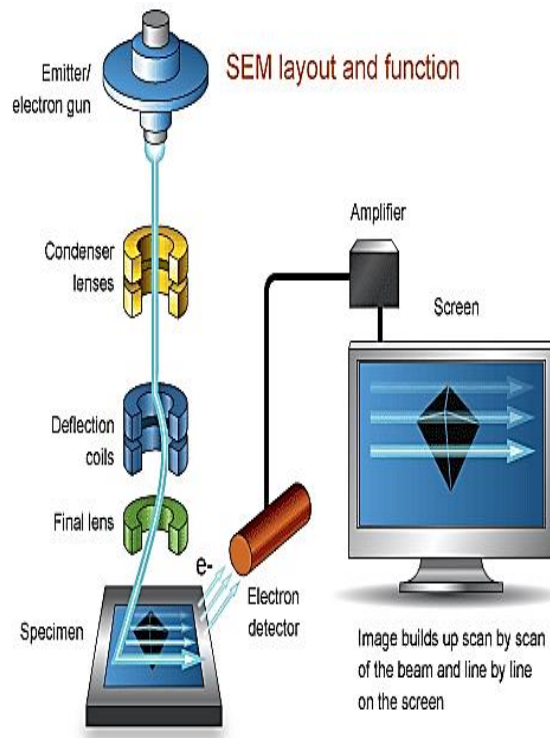
$\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน

$\theta$  คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ในหน่วยเรเดียน

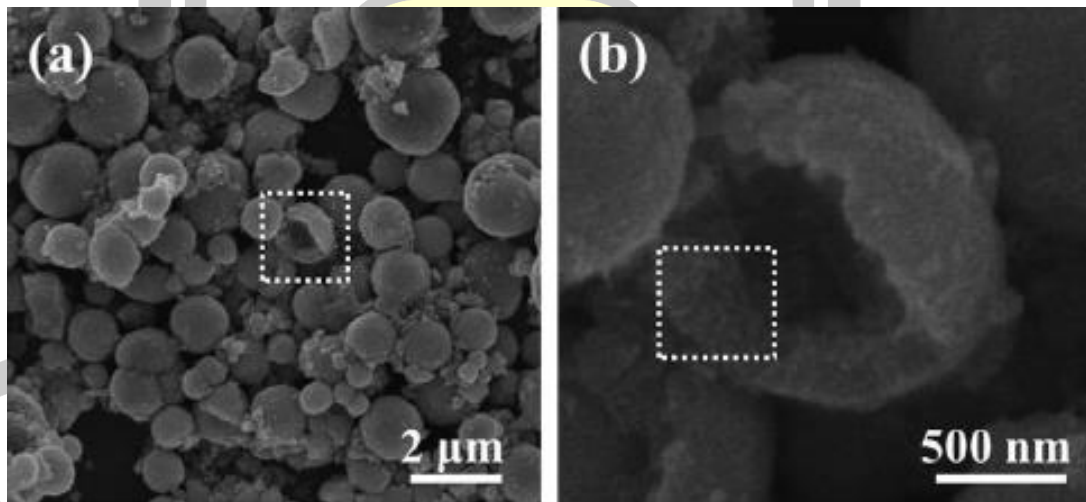
#### 2.4.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีส่วนประกอบหลักแสดงดังรูปที่ 2.13 โดยหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน เพื่อป้อนให้กับระบบโดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัส โดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการจะศึกษา แล้วทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งการส่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและถูกแปลงไปเป็นสัญญาณทางภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป โดยตัวอย่างภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงดังรูปที่ 2.14 (a) และรูปที่ 2.14 (b) ตามลำดับ

พูน ปรณ ทิโต ชีเว



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [20]



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาคทรงกลมกลวงของ ZnO (a) ทรงกลมกลวง ZnO ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วงตั้งแต่ 100 nm ถึง 2  $\mu\text{m}$  และ (b) ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงโพรงช่องว่างภายในอนุภาคของ ZnO [8]

### 2.4.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM)

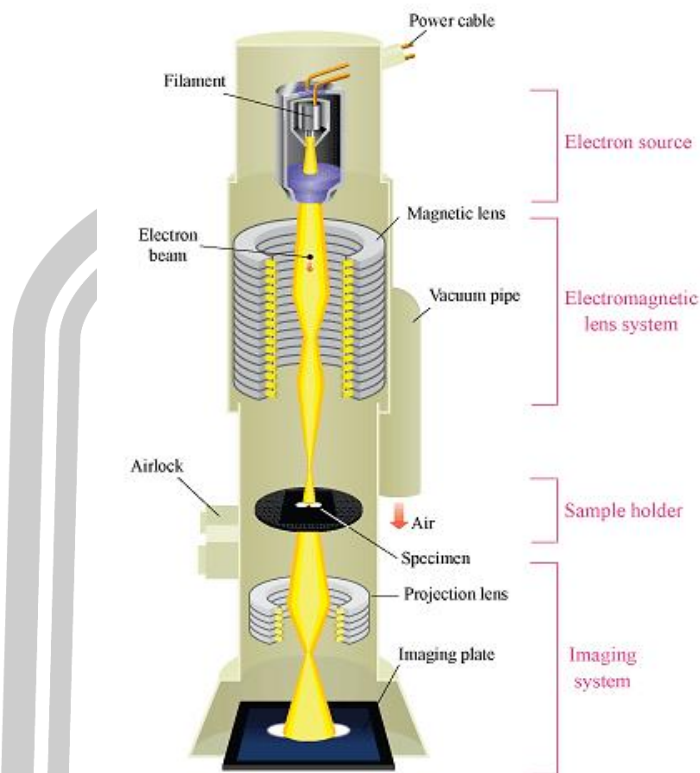
เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ โดยการใช้ลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานและศึกษาลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงานและผ่านออกมาทางด้านล่างของชิ้นงาน นอกจากนี้เทคนิค TEM ยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคอื่นๆ ได้ เช่น เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยรังสีเอกซ์ (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX) หรือเทคนิคสเปกโทรสโคปีแบบการสูญเสียพลังงานอิเล็กตรอนของธาตุ (electron energy loss spectrometry, EELS) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้ล้วนเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุทั้งสิ้น

ลักษณะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะมีลักษณะคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lenses) แทนเลนส์กระจก โดยหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะเริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูง ส่องผ่านเลนส์รวมแสงกลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกันเข้ากระทบกับตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดภาพฉาย (projection) แบบสองมิติขึ้น ซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกอิเล็กตรอน (electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (bright field image) ส่วนภาพสนามมืด (dark field image) นั้นจะเกิดจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบน

สภาวะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 keV ความเป็นสุญญากาศ  $10^{-6}$  Barr และความละเอียด 0.5 nm โดยมีกำลังขยายประมาณ  $3 \times 10^5$  ถึง  $10^6$  เท่า ลักษณะเปรียบเทียบต่าง (contrast) ของภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่าง รวมถึงการเลี้ยวเบนและการแทรกสอดที่เกิดขึ้น โดยส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 2.15 [21]

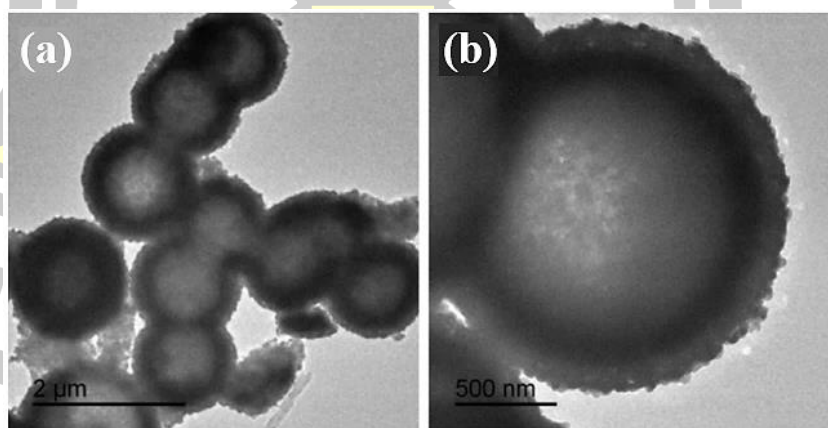
พหุ ประ โท ชี เว





รูปที่ 2.15 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [21]

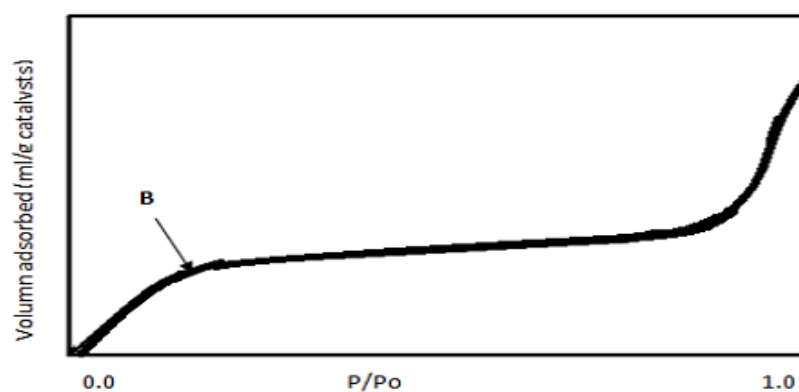
ตัวอย่างภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 2.16 (a) และรูปที่ 2.16 (b) ตามลำดับ



รูปที่ 2.16 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวงของ ZnO (a) ทรงกลมของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะกลวงภายในและมีการเกาะเป็นกลุ่มของทรงกลมกลวง และ (b) ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงโพรงกลวงภายในและความหนาของเปลือกทรงกลมประมาณ 250 nm [22]

#### 2.4.4 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิค BET (Brunauer Emmett Teller method)

เทคนิค BET เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างอนุภาคของแข็งและแก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น แก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นตัวดูดซับ โดยการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของแข็งจะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรก โดยจะเพิ่มความดันจนกระทั่งถึงจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่ง B ในรูปที่ 2.17 เส้นกราฟจะมีลักษณะราบ ซึ่งแสดงถึงการดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียวและเมื่อความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุน ทำให้ปริมาตรการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.17 การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของวัสดุ [23]

ซึ่งผลการศึกษานี้สามารถเขียนเป็นสมการความสัมพันธ์ของ BET ดังสมการที่ (2.3)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C-1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (2.3)$$

เมื่อ  $P$  คือ ความดันย่อย

$P_0$  คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

$V$  คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่มีความดัน  $P$

$V_m$  คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว

$C$  คือ ค่าคงที่ซึ่งเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุได้ โดยการนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร ( $V_m$ ) ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ (2.4)

$$S_{sp} = \frac{N_A a_{max} S_0}{W} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $S_{sp}$  คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (m<sup>2</sup>/g)

$S_0$  คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ  $16.2 \times 10^{-20}$  (m<sup>2</sup>)

$N_A$  คือ เลขอาโวกาโดร  $6.02 \times 10^{23}$  (g)

$a_{max}$  คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับใน 1 ชั้นโมเลกุล

$W$  คือ น้ำหนักของวัสดุหรือตัวดูดซับ (g)

#### 2.4.5 เทคนิคการตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวี (UV-Vis spectroscopy)

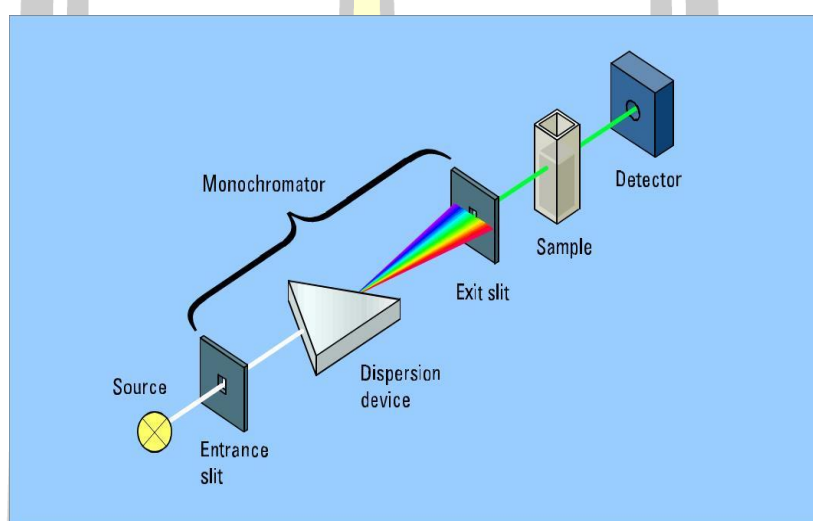
เทคนิค UV-Vis เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางแสงโดยใช้เทคนิคการทะลุผ่านของคลื่นแสง โดยเทคนิคนี้จะเป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ ในปัจจุบันจัดว่าเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยเป็นเทคนิคที่ง่าย มีความรวดเร็ว มีความแม่นยำในการวิเคราะห์สูง และใช้ค่าใช้จ่ายน้อยอีกด้วย

สำหรับเทคนิค UV-Vis นี้จะเลือกใช้แสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (ความยาวคลื่น 380-800 nm) และช่วงแสงสีขาวยหรือช่วงที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 380-700 nm) โดยอาศัยกระบวนการดูดกลืนและการส่งผ่านของแสง ซึ่งมีหลักการทำงาน คือ เมื่อแสงผ่านไปยังตัวอย่าง ตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้และแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นเส้นโค้งหรือสเปกตรัม ซึ่งช่วงแสงที่ถูกตัวอย่างดูดกลืนไว้จะเป็นการแสดงถึงสมบัติทางแสงของตัวอย่างนั้น ซึ่งหลักการทำงานของเครื่อง UV-Vis แสดงดังรูปที่ 2.18 จากรูปจะเห็นว่าเครื่อง UV-Vis องค์ประกอบสำคัญอยู่ 3 ส่วน [24] ดังนี้

- 1) Source หรือแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงสีขาวย โดยแหล่งกำเนิดแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ได้แก่ deuterium หรือหลอดไฮโดรเจน ซึ่งจะให้แสงในช่วง 160 ถึง 375 nm ส่วนแหล่งกำเนิดแสงในช่วงแสงขาวจะนิยมใช้ tungsten filament lamp หรือ tungsten/halogen lamp ซึ่งจะให้แสงในช่วง 350 ถึง 2500 nm

2) Monochromator ทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยแสงจะผ่านเข้าไปที่ entrance slit และจะถูกแยกด้วย grating หรือ prism จากนั้นแสงที่มีความยาวคลื่นหนึ่งๆ เท่านั้นจะออกจาก Monochromator โดยผ่านทาง exit slit

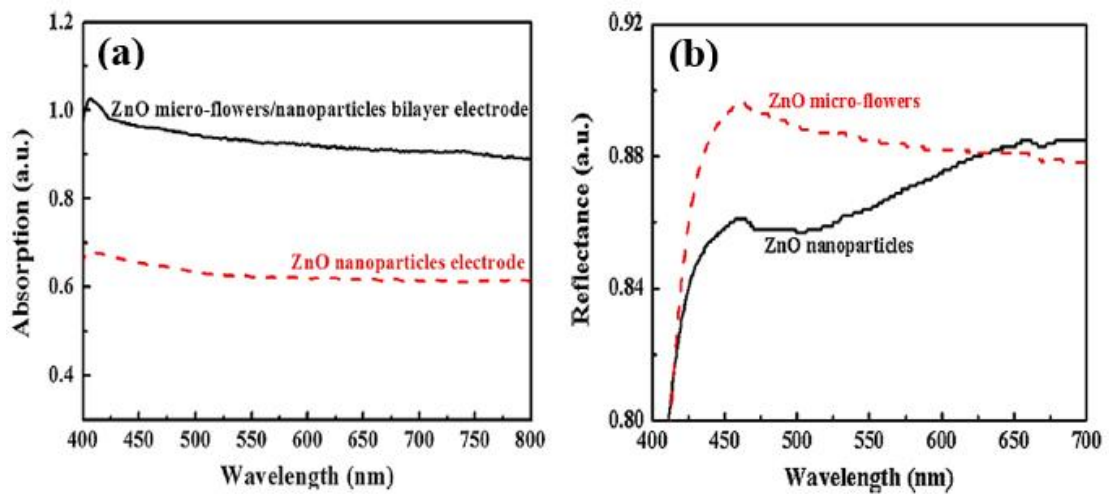
3) Detector เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงที่ผ่านสารตัวอย่างออกมา นอกจากนี้ เทคนิคการตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวียังสามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในรูปของแข็งได้อีกด้วย เช่น การตรวจสอบวัสดุพอลิเมอร์ การวิเคราะห์ทางด้านโปรตีน DNA RNA การวิเคราะห์ด้านสี และด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น



รูปที่ 2.18 หลักการทำงานของเครื่อง UV-Vis [25]

ตัวอย่างผลของการวิเคราะห์สามารถพิจารณาได้จากสเปกตรัม ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance,  $A$ ) กับค่าความยาวคลื่นและความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสะท้อนแสง (reflectance,  $R$ ) กับค่าความยาวคลื่น แสดงดังรูปที่ 2.19 (a) และรูปที่ 2.19 (b) ตามลำดับ

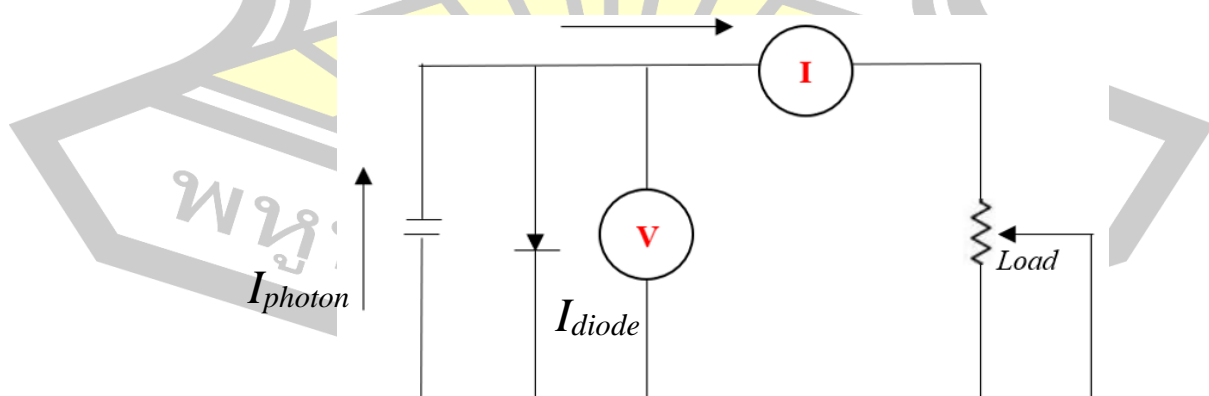
พหุ ประทีป ชีวะ



รูปที่ 2.19 (a) ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสง และ (b) สเปกตรัมการสะท้อนแสงของ ZnO [26]

## 2.5 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

การทดสอบเซลล์และหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สามารถวัดได้จากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ( $J$ ) และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) หรือ  $J$ - $V$  curve เพื่อนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาฟิลล์แฟกเตอร์ (fill factor, FF) และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ การต่อวงจรเพื่อวัด  $J$ - $V$  curve แสดงดังรูปที่ 2.20 เป็นวงจรแบบกระแสไฟฟ้าตรง โดยอุปกรณ์จะประกอบไปด้วยเซลล์แสงอาทิตย์ที่จะทำการวัด แอมมิเตอร์ โวลต์มิเตอร์ และตัวต้านทานปรับค่าได้ เมื่อต่อวงจรสมบูรณ์สามารถวัดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ [27]



รูปที่ 2.20 แสดงวงจรการต่อเพื่อวัด  $J$ - $V$  curve

## 2.6 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์กับแสงอาทิตย์โดยตรงนั้นยังคงมีปัญหาในการวัดประสิทธิภาพอยู่หลายอย่าง เช่น ปัญหาในการควบคุมทิศทางและความเข้มของแสงที่ตกกระทบ ซึ่งเป็นปัญหาหลักนั้นทำให้การคำนวณประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้นักวิทยาศาสตร์จึงได้กำหนดสภาวะมาตรฐานขึ้นมาเพื่อใช้ในการทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์เบื้องต้น (standard testing condition, STC) ที่  $AM = 1.5$  (ตรงกับมุม  $\theta = 37^\circ$ ) และความเข้มแสงเท่ากับ  $100 \text{ mw/cm}^2$  ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (2.5) [28]

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $\theta$  คือ มุมที่เกิดขึ้นเมื่อดวงอาทิตย์เคลื่อนที่เบี่ยงเบนจากตำแหน่งแถบ zenith

### 2.6.1 พารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้อธิบายลักษณะเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

สำหรับการทดสอบ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง มีค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการอธิบายลักษณะเอาต์พุต มีดังนี้ [29]

#### 2.6.1.1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร ( $J_{sc}$ )

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร คือ ค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรของเซลล์เมื่อมีความต้านทานต่ำที่สุด (หรือเป็นศูนย์) นั่นคือ กระแสที่เกิดขึ้นเมื่อเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาวะลัดวงจรจะเรียกกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรว่า กระแสไฟฟ้าลัดวงจร แสดงดังสมการที่ (2.6)

$$J(atV = 0) = J_{sc} \quad (2.6)$$

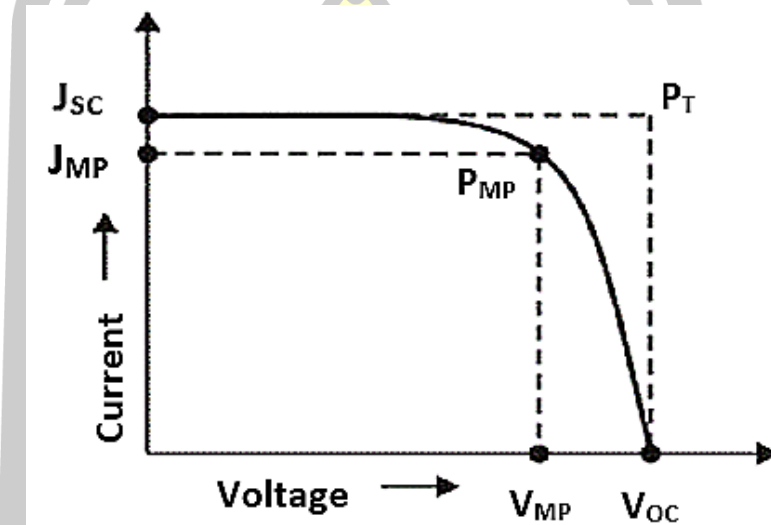
#### 2.6.1.2 ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด ( $V_{oc}$ )

ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด คือ ค่าความต่างศักย์เมื่อเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาวะวงจรเปิด ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อไม่มีกระแสไฟฟ้าผ่านเข้าสู่ภายในวงจร ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด แสดงดังสมการที่ (2.7)

$$V(atJ = 0) = V_{oc} \quad (2.7)$$

### 2.6.1.3 กำลังสูงสุด ( $P_{max}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด ( $J_{MP}$ ) และความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงสุด ( $V_{MP}$ )

กำลังไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีหน่วยเป็นวัตต์ คำนวณได้จากสมการ  $P = JV$  และกำลังไฟฟ้าสูงสุดได้จากเส้นโค้งในกราฟรูปที่ 2.21 ที่พล็อตระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ( $J$ ) และความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $V$ )



รูปที่ 2.21 กราฟแสดงกำลังไฟฟ้าสูงสุด

### 2.6.1.4 ฟิลแฟกเตอร์ (fill factor, FF)

เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ โดยฟิลแฟกเตอร์ คือ ข้อมูลจากการวัดของคุณภาพของอุปกรณ์ที่ใช้จากพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสของกราฟเส้นโค้งของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรถือเปิด สามารถคำนวณได้การเปรียบเทียบกำลังสูงสุดที่ได้จากการทดลอง ( $P_{MP}$ ) กับกำลังไฟฟ้าที่ได้จากทฤษฎี ( $P_T$ ) ดังสมการที่ (2.8) และ (2.9)

$$FF = \frac{P_{MP}}{P_T} \quad (2.8)$$

หรือ

$$FF = \frac{J_{MP} V_{MP}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.9)$$

เมื่อ  $P_{MP}$  คือ กำลังสูงสุดที่ได้จากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยทำการหาพื้นที่ใต้จากเส้นโค้งที่ทำให้ค่ากำลังมีค่ามากที่สุด

$J_{MP}$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่วัดได้ในวงจร

$V_{MP}$  คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่วัดได้

$J_{sc}$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่

$V_{oc}$  คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด

### 2.6.2 ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (energy conversion efficiency, $\eta$ )

ค่า  $\eta$  คือ ค่าประสิทธิภาพการส่งอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอกหรือประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า มีสัญลักษณ์เป็น  $\eta$  มีหน่วยเป็น % สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (2.10)

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.10)$$

เมื่อ  $J_{sc}$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่

$V_{oc}$  คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด

$FF$  คือ ฟิลแฟกเตอร์

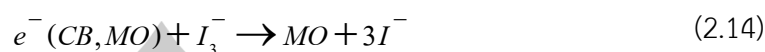
$P_{in}$  คือ ผลรวมกำลังของแสงที่แผ่รังสีตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์

## 2.7 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [30]

### 2.7.1 การเกิดกระแสมืด (dark current)

กระแสมืดเกิดจากอิเล็กตรอนในแถบการนำของสารตัวนำเคลื่อนที่ไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์แทนการเคลื่อนที่ออกสู่วงจรภายนอก เนื่องจากระดับพลังงานของตัวออกซิโดซ้อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งการเกิดปรากฏการณ์นี้จะทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง กลไกการเกิดกระแสมืดแสดงดังสมการที่ (2.14)





เมื่อ *CB* คือ แถบการนำไฟฟ้า (conduction band)

*MO* คือ โลหะออกไซด์ (metal oxide)

### 2.7.2 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืน (back electron transfer)

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืนเกิดจากอิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้น ( $S^+$ ) ไม่ได้เคลื่อนที่ต่อไปยังแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ แต่กลับมารวมกับโมเลกุลของสีย้อมที่ถูกออกซิไดซ์ที่สถานะพื้น ( $S$ ) เนื่องจากตัวรีดิวซ์มีระดับพลังงานต่ำกว่าแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำสามารถถ่ายเทกลับมาให้กับ  $S^+$  กลไกการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืนแสดงดังสมการที่ (2.15)



เมื่อ  $S^+$  คือ สถานะกระตุ้น

$S$  คือ สถานะพื้น

## 2.8 กลไกการก่อตัวของทรงกลมกลางซิงค์ออกไซด์ [31]

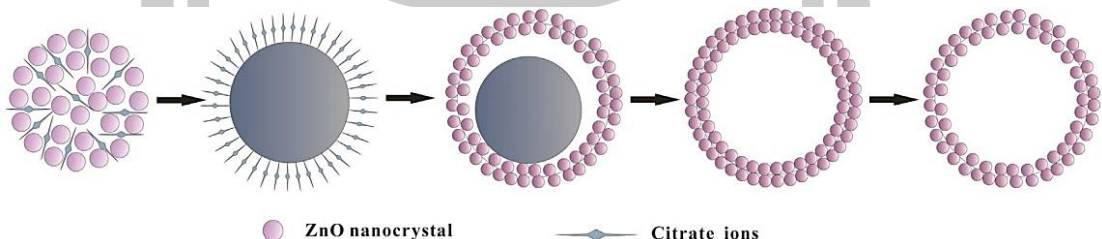
กลไกการก่อตัวของอนุภาคทรงกลมกลางซิงค์ออกไซด์ที่มีพื้นผิวพรุน สามารถเขียนแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 2.22 โดยอ้างมาจากงานวิจัยของ Bao และคณะ [31] โดยมีสารตั้งต้น คือ  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  และ  $C_6H_{12}N_4$  (Hexamethylenetetramine, HTMA)  $C_6H_3Na_3O_7$  (Trisodium citrate) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (precipitant) และตัวกักกันประจุไอออน (capping) ตามลำดับ โดยขั้นตอนแรกในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูง HTMA จะค่อยๆ ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในน้ำเพื่อผลิต  $NH_3$  ดังสมการที่ (1) จากนั้น  $NH_3$  สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้อย่างต่อเนื่อง เพื่อสร้างไอออน  $OH^-$  ดังสมการที่ (2) และสมการที่ (3) โดยมี  $C_6H_3Na_3O_7$  เป็นตัวกักกันประจุไอออนระหว่างเกิดปฏิกิริยา



จากสมการที่ (3) ไอออนของ  $OH^-$  จะทำปฏิกิริยากับ  $Zn^{2+}$  เพื่อเกิดกระบวนการเจริญเติบโตเป็นนิวเคลียสของ  $Zn(OH)_2$  แล้วเปลี่ยนเป็นผลึกของ  $ZnO$  ดังสมการที่ (4) โดยผลึกนาโน  $ZnO$  ขนาดเล็กๆ จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของ  $ZnO$  ขนาดใหญ่



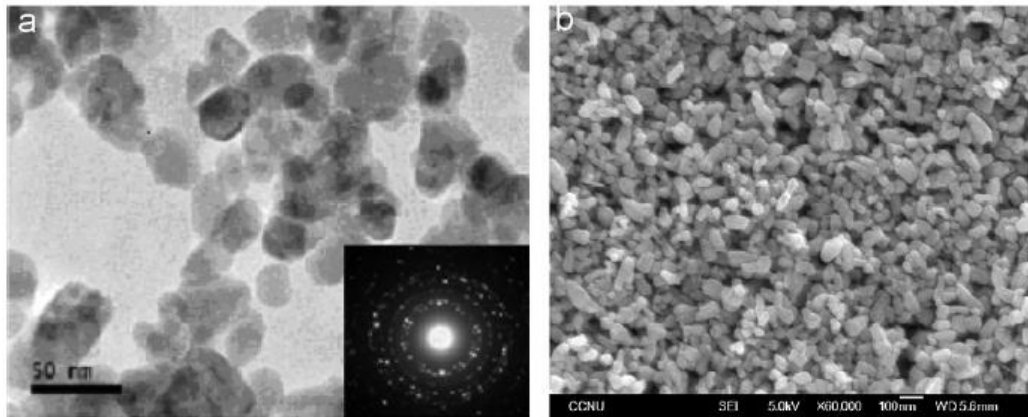
กลุ่มก้อนของ  $ZnO$  ขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นจะเริ่มเกาะกลุ่มกันเป็นทรงกลมกึ่งเสถียร (metastable sphere) เพื่อลดพลังงานพื้นผิวทั้งหมด จากนั้นทรงกลมกึ่งเสถียรที่เกิดขึ้นจะกลายเป็นทรงกลมกลางตามกระบวนการ Ostwald ripening effect



รูปที่ 2.22 กลไกการก่อตัวของอนุภาคทรงกลมกลางซิงค์ออกไซด์ [31]

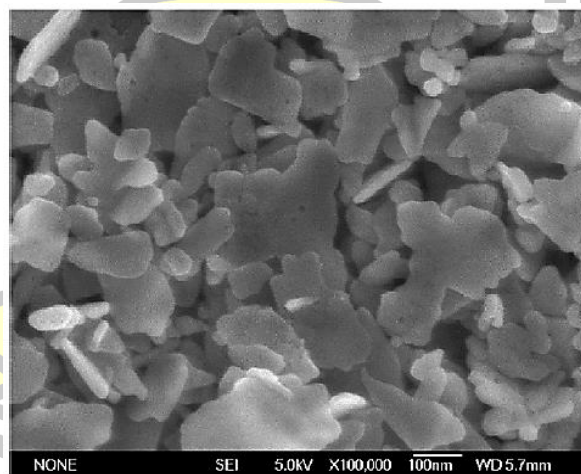
## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2009 Elkhidir และคณะ [32] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโน  $ZnO$  และแผ่นนาโน (nanosheets) เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีอ้อมไวแสง โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TEM และ SEM แสดงในรูปที่ 2.23 (a) และรูปที่ 2.23 (b) ตามลำดับ



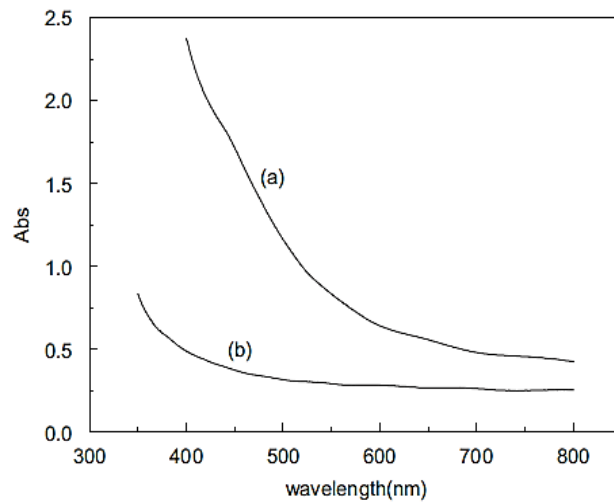
รูปที่ 2.23 (a) ภาพถ่าย TEM และ (b) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO [32]

จากภาพถ่าย TEM รูปที่ 2.23 (a) รูปแบบ SAED แสดงให้เห็นว่าอนุภาคเป็นผลึกเดี่ยวและประกอบไปด้วยอนุภาคขนาดเล็กเกาะเป็นกลุ่ม และภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 2.23 (b) พบว่า ZnO ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะพื้นฐานเป็นทรงกลมตัน โดยแต่ละอนุภาคมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 30 nm



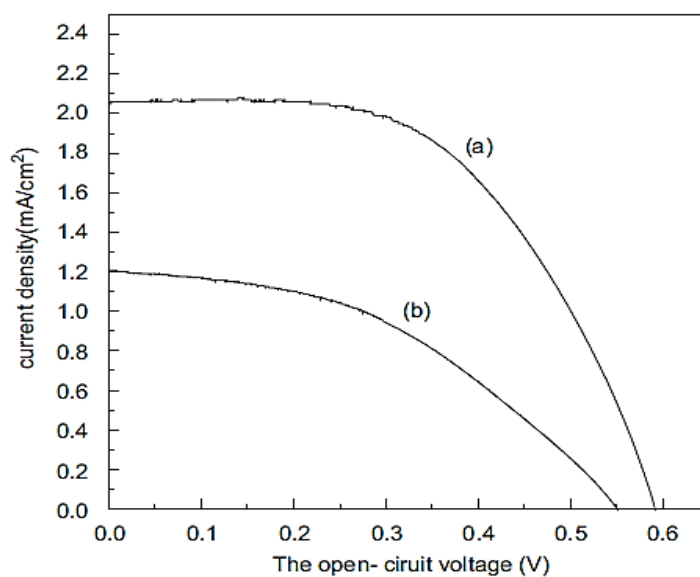
รูปที่ 2.24 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น [32]

เมื่อพิจารณารูปที่ 2.24 พบว่า อนุภาคนาโนของ ZnO ทั้งหมดเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานไปเป็นอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่นหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอีกครั้ง ซึ่งเป็นผลมาจากการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน ZnO และก่อตัวเป็นแผ่นบาง



รูปที่ 2.25 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กโทรดที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น และ (b) สเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กโทรดที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO ใน DSSCs [32]

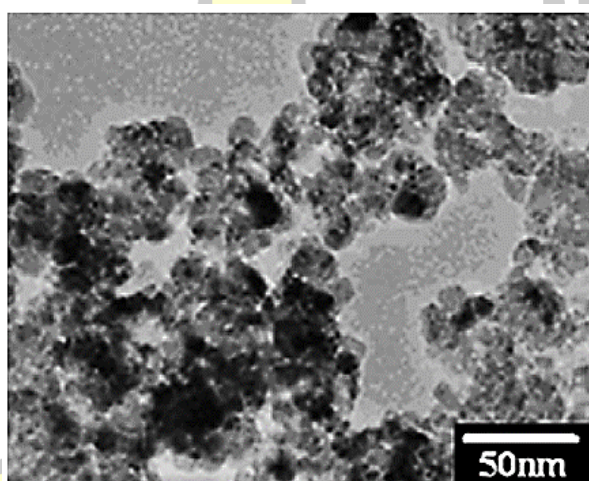
รูปที่ 2.25 แสดงให้เห็นว่า แสงที่ถูกดูดกลืนด้วยฟิล์มบางอิเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น มีค่าการดูดกลืนแสงที่สูงกว่าในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400-700 nm เมื่อเทียบกับฟิล์มบางอิเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO เนื่องจากฟิล์มบางอิเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น มีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระและเป็นชั้นเรียงกัน จึงทำให้แสงที่ตกกระทบในผิวของฟิล์มมีการกระเจิงไปมาสูงกว่าและมีพื้นที่สำหรับการดูดซับสีย้อมที่สูงกว่า



รูปที่ 2.26 แสดงลักษณะ  $J$ - $V$  curve ของ DSSCs ที่ทำมาจากฟิล์มอิเล็กโทรด ZnO: (a) อนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น (b) อนุภาคนาโน ZnO [32]

$J$ - $V$  curve ในรูปที่ 2.26 (a) จะได้ว่า  $J_{SC}$  มีค่าเท่ากับ  $2.059 \text{ mA/cm}^2$  และ  $V_{OC}$  เท่ากับ  $0.593 \text{ V}$  นอกจากนี้ค่า  $FF$  ที่ได้จากการคำนวณมีเท่ากับ  $0.55$  และ  $\eta$  เท่ากับ  $1.55\%$  สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น ในขณะที่  $J$ - $V$  curve ในรูปที่ 2.26 (b) สามารถหาค่า  $J_{SC}$  มีค่าเท่ากับ  $1.2 \text{ mA/cm}^2$  และ  $V_{OC}$  เท่ากับ  $573 \text{ mV}$  เมื่อคำนวณหาค่า  $FF$  มีค่าเท่ากับ  $0.513$  และ  $\eta$  เท่ากับ  $0.75\%$  ดังนั้น จะเห็นได้ว่า ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโน ZnO แบบแผ่น จึงดีกว่าฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO

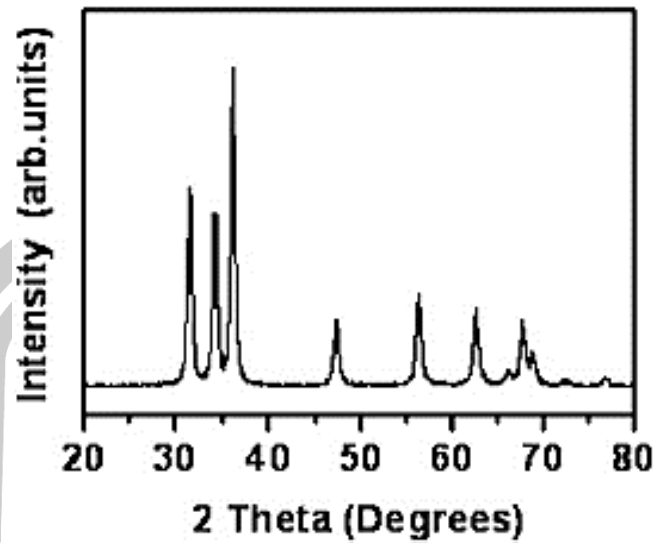
ในปี ค.ศ. 2010 Liu และคณะ [33] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO และศึกษาลักษณะเฉพาะของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำจากฟิล์มอนุภาคนาโน ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการไฮโดรไลซิส จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TEM ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.27



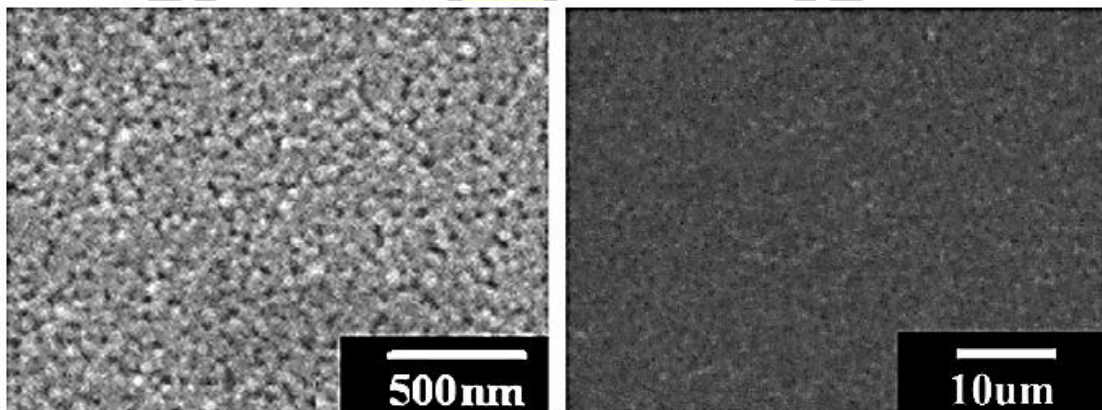
รูปที่ 2.27 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน ZnO [33]

จากรูปที่ 2.27 พบว่า ZnO ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะสัณฐานเป็นทรงกลมเรียงตัวกันอย่างสม่ำเสมอ อนุภาคมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ  $15\text{-}20 \text{ nm}$

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 2.28 จากรูปจะพบว่า ตัวอย่างอนุภาคนาโน ZnO ที่ได้จากการทดลองมีโครงสร้างแบบเวิร์ทไซต์ เมื่อเทียบกับไฟล์มาตรฐานหมายเลข 36-1451 (JCPDS No. 36-1451) ซึ่งยืนยันได้ว่า โครงสร้างของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้นั้นมีความบริสุทธิ์ที่สูง

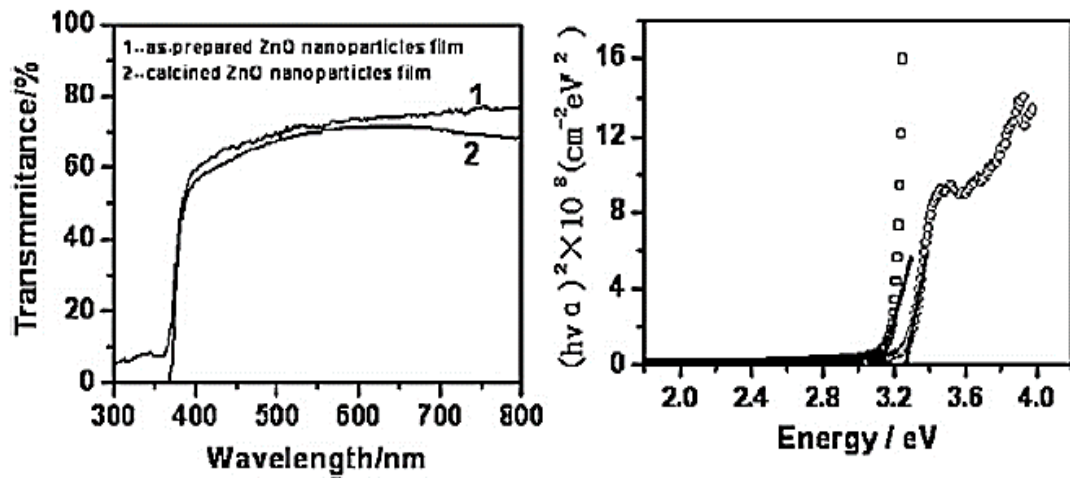


รูปที่ 2.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการไฮโดรไลซิส [33]



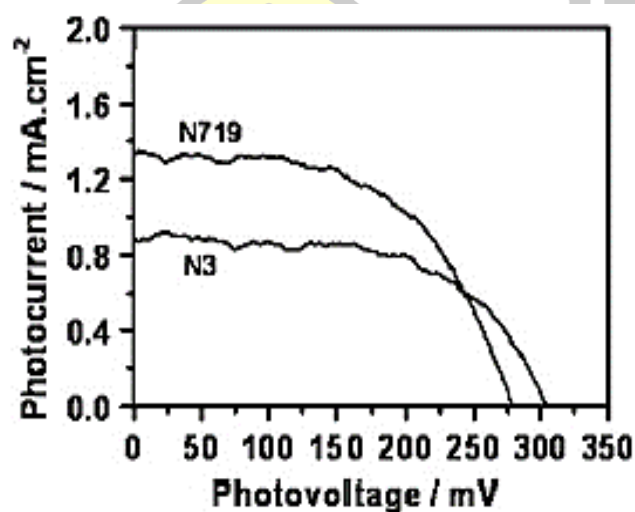
รูปที่ 2.29 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO [33]

รูปที่ 2.29 แสดงภาพถ่าย SEM ฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO ที่ถูกเตรียมด้วยด็อกเตอร์เบลตและผ่านการให้ความร้อนด้วยกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 80°C พบว่า ฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO มีพื้นผิวขรุขระและมีรูพรุนขนาดเล็กเรียงกันอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังพบว่า ฟิล์มไม่มีรอยแตกร้าวหรือเกิดการเสียรูปเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแคลไซน์



รูปที่ 2.30 แสดงสเปกตรัมการส่องผ่านของฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และพล็อตของ  $(\alpha hv)^2$  กับ  $hv$  สำหรับฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO [33]

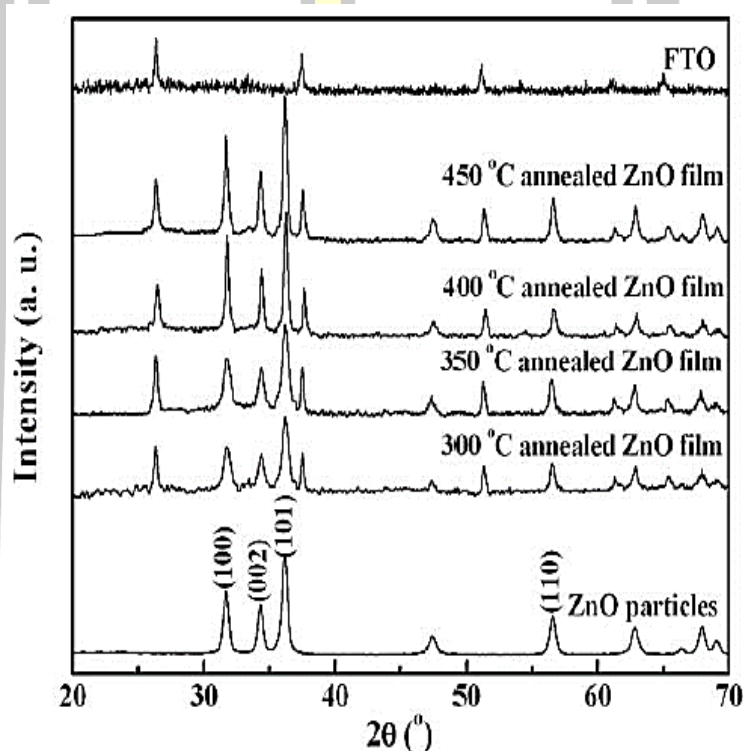
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis แสดงในรูปที่ 2.30 จากรูปพบว่า ฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์มีค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านสูงกว่าฟิล์มที่ไม่แคลไซน์ เนื่องจากกระบวนการแคลไซน์สามารถเพิ่มความสมบูรณ์ของผลึก ZnO ได้ และจากกราฟที่พล็อตระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับ  $hv$  สำหรับฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่องผ่าน พบว่าฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.14 eV และค่านี้เพิ่มขึ้นเป็น 3.26 eV เมื่อฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO ผ่านกระบวนการแคลไซน์



รูปที่ 2.31 แสดงลักษณะ  $J-V$  curve ของ DSSCs ที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO [33]

จากรูปที่ 2.31 พบว่า การประยุกต์ใช้ฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO กับสีย้อม N719 จะมีค่า  $J_{sc}$  เท่ากับ  $1.35 \text{ mA/cm}^2$  ซึ่งมีค่าสูงกว่าสีย้อม N3 ( $0.92 \text{ mA/cm}^2$ )

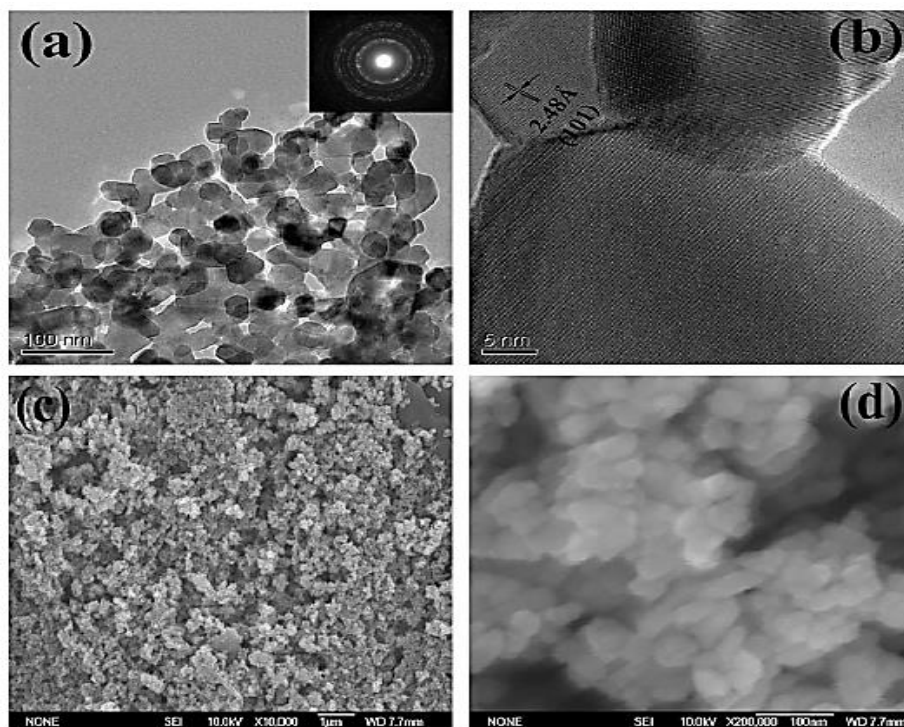
ในปี ค.ศ.2010 Lu และคณะ [34] ได้ศึกษาผลกระทบของเงื่อนไขอุณหภูมิการอบอ่อนต่อสมบัติ photoelectrochemical ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบตกตะกอน รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์ม ZnO ที่อุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน [34]

จากรูปที่ 2.32 พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของผงอนุภาคนาโน ZnO แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS No. 75-576) และยังบ่งบอกถึงความเป็นผลึกสูง ส่วนพีคการเลี้ยวเบนของฟิล์ม ZnO มีความคล้ายคลึงกับผงอนุภาคนาโน ZnO ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ผลึกของ ZnO ในฟิล์มมีรูพรุนยังคงอยู่ในรูปเฮกซะโกนอลเช่นเดิม

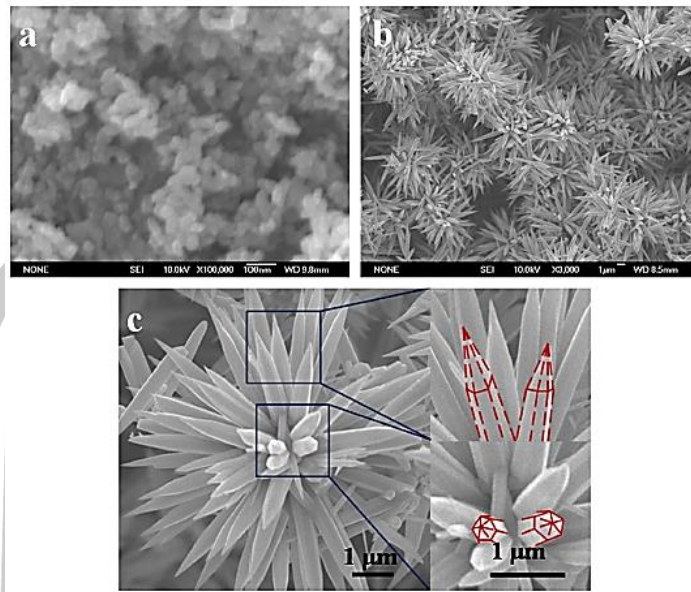




รูปที่ 2.33 (a, b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน ZnO และ (c, d) ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C [34]

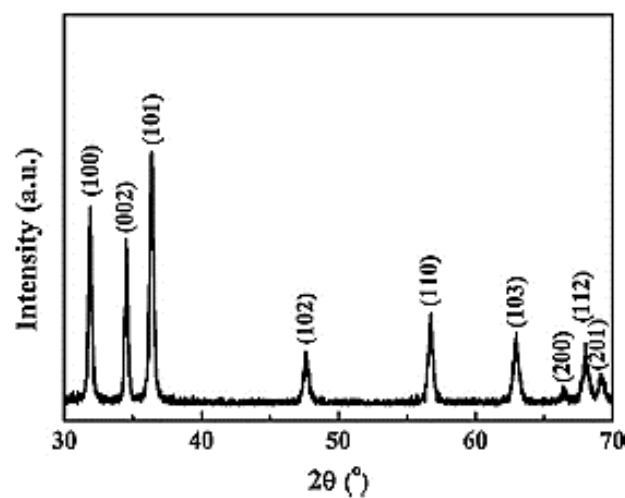
จากรูปที่ 2.33 แสดงภาพถ่าย TEM ของผงอนุภาคนาโน ZnO และภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C จากรูปที่ 2.33 (a, b) พบว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคสม่ำเสมออยู่ในช่วง 17-40 nm มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 27.7 nm ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดของผลึกเฉลี่ย (25.4 nm) ที่ได้จากการคำนวณตามสมการเชอร์เรอร์จากระนาบ (101) และรูปที่ 2.33 (c, d) แสดงให้เห็นว่า พื้นผิวของฟิล์ม ZnO มีลักษณะขรุขระและมีรูพรุนบางส่วน ขนาดของอนุภาคที่กระจายบนฟิล์มมีค่าอยู่ในช่วง 31-88 nm โดยมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 60 nm

ในปี ค.ศ. 2014 Xu และคณะ [26] ได้ศึกษาผลการประยุกต์ใช้ชั้นกระจ่าง ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบตกตะกอน จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค SEM ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.34



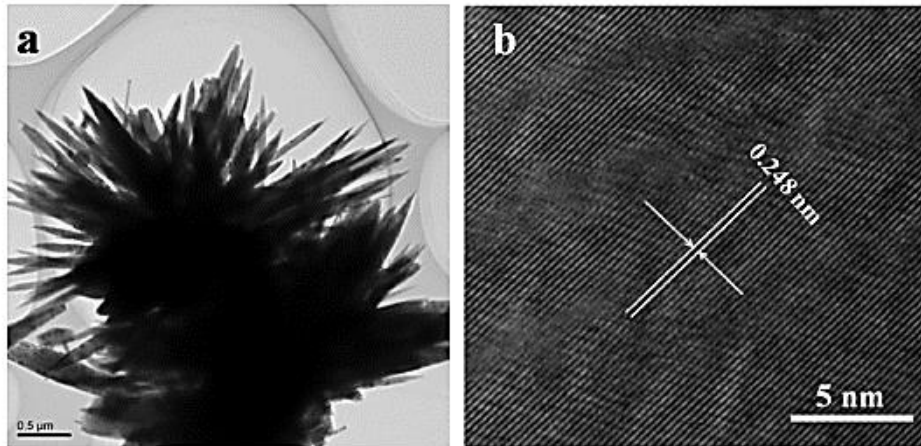
รูปที่ 2.34 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน ZnO (a) และอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ (b, c) [26]

จากรูปที่ 2.34 (a) พบว่า อนุภาคนาโน ZnO มีขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 20 nm ในรูปที่ 2.34 (b) แสดงให้เห็นถึงอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ประกอบไปด้วย ZnO แบบแท่งขนาดนาโนเรียงกันอย่างสม่ำเสมอ และในรูปที่ 2.34 (c) ที่กำลังขยายสูงชันสามารถสังเกตได้ว่า เส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้มีค่าประมาณ  $5 \mu\text{m}$  และแท่งนาโนที่มีภาคตัดขวางมีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 300 nm และยาว  $3 \mu\text{m}$



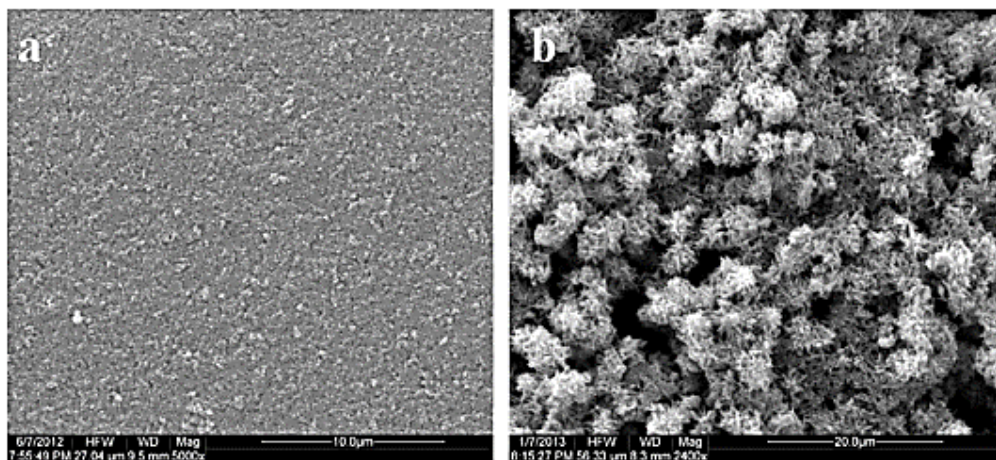
รูปที่ 2.35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ [26]

จากรูปที่ 2.35 แสดงให้เห็นว่า พืคการเลี้ยวเบนของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ไม่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกลอนอลเวิร์ทไซท์ (JCPDS No. 75-576) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสมบูรณ์ของผลึก ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ที่สูง



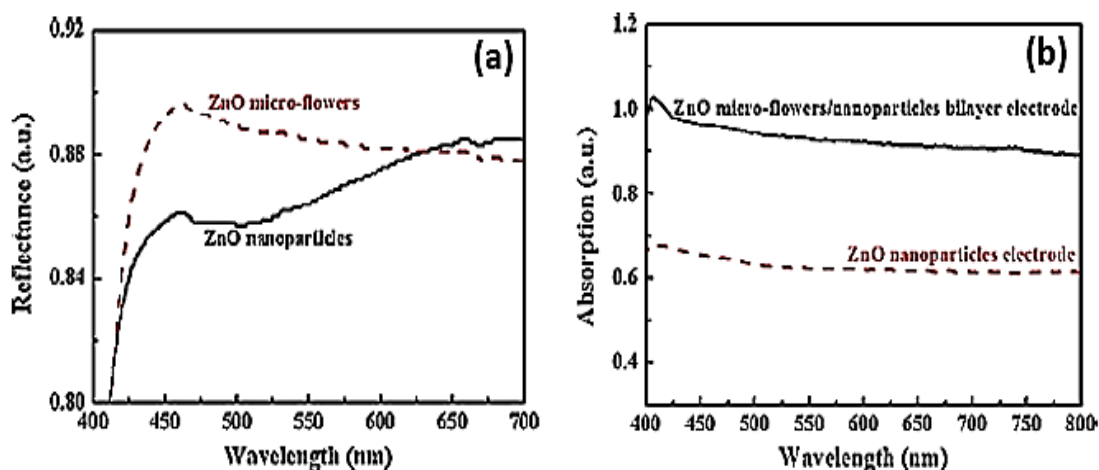
รูปที่ 2.36 (a) ภาพถ่าย TEM และ (b) ภาพถ่าย HR-TEM ของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ [26]

จากรูปที่ 2.36 (a) พบว่า โครงสร้างอนุภาคนาโน ZnO มีลักษณะสัณฐานคล้ายดอกไม้และ lattice fringes ของผลึกนาโน ZnO ยืนยันได้จากภาพถ่าย HR-TEM ในรูปที่ 2.36 (b) ซึ่งพบว่า ระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.248 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (101) ของโครงสร้างเฮกซะโกลอนอลแบบเวิร์ทไซท์



รูปที่ 2.37 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโน ZnO (a) และฟิล์มชั้นการกระเจิงแสงของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ (b) [26]

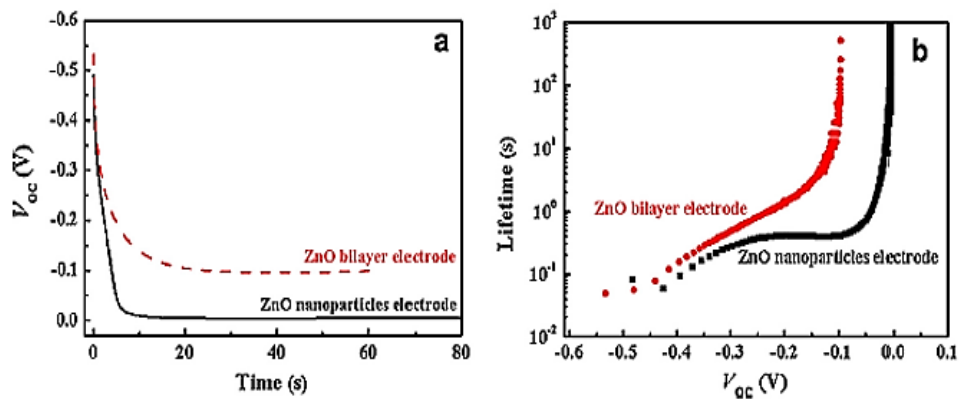
จากรูปที่ 2.37 (a) พบว่า พิล์มอิเล็กโทรดที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโน ZnO มีลักษณะผิวที่เรียบและมีรูพรุนกระจายทั่วแผ่นฟิล์ม และในขณะที่รูปที่ 2.37 (b) พบว่า พิล์มชั้นกระจิงแสงของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ มีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระและมีเศษที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้บนฟิล์มที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 2.38 (a) สเปกตรัมการสะท้อนแสงของผงอนุภาคนาโนและผงอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้ และ (b) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มอิเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้น [26]

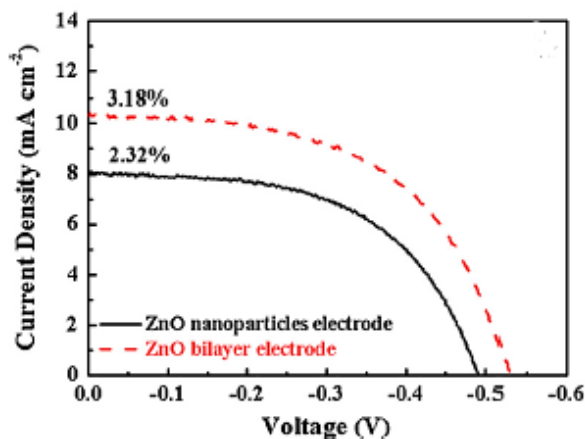
จากรูปที่ 2.38 (a) พบว่า ในช่วงแสงขาวการสะท้อนแสงของอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบดอกไม้มีค่าสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน ZnO ซึ่งชี้ให้เห็นอย่างชัดเจนว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าและพื้นที่ผิวสัมผัสที่ขรุขระนั้น จะส่งผลต่อการกระจิงแสงที่สูงกว่าและยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSCs ได้ดีขึ้น

จากรูปที่ 2.38 (b) พบว่า พิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้นมีการดูดกลืนแสงสูงกว่าฟิล์มอิเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO ซึ่งแสดงให้เห็นว่า พิล์มที่มีชั้นกระจิงแสงนั้นจะช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับโมเลกุลสีย้อมได้มากขึ้น



รูปที่ 2.39 (a) OCVD และ (b) อายุการใช้งานอิเล็กทรอนิกส์จากฟิล์มอิเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้น [26]

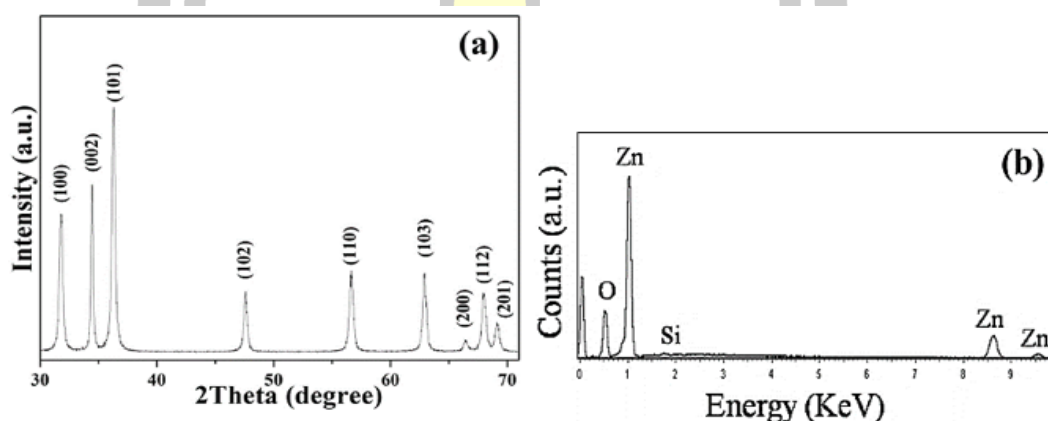
จากรูปที่ 2.39 (a) จะสังเกตเห็นว่า ค่า  $V_{oc}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 2 ชนิดมีค่าลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้แสดงให้เห็นถึงขั้นตอนการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงภายในเซลล์ จากกราฟในรูปที่ 39 (a) หลังจากการสลายตัวเป็นเวลา 60 วินาที ค่า  $V_{oc}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้นยังคงมีค่าคงที่ประมาณ 0.1 V ในขณะที่ค่า  $V_{oc}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มอิเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO จะไม่มีค่าคงที่เหลืออยู่เลย และในรูปที่ 2.39 (b) พบว่า ฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้นมีอายุการใช้งานอิเล็กทรอนิกส์ที่ยาวนานกว่าฟิล์มอิเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงนั้นจะเกิดช้ากว่า เมื่อมีการเพิ่มชั้นการกระเจิงแสงขึ้นมาจึงส่งผลให้ประสิทธิภาพของ DSSCs มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น



รูปที่ 2.40 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประดิษฐ์จากฟิล์มอิเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO และฟิล์มอิเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้น [26]

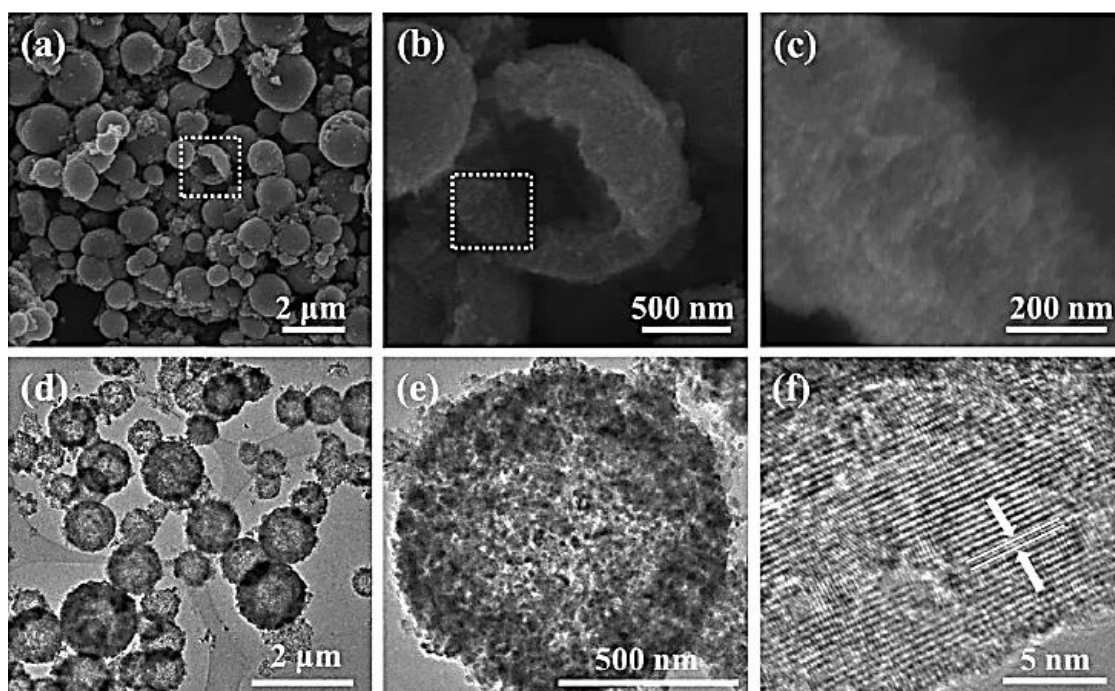
รูปที่ 2.40 แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มอเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้นให้ค่าประสิทธิภาพแปลงพลังงานสูงกว่าฟิล์มอเล็กโทรดของอนุภาคนาโน ZnO เนื่องจากฟิล์มอเล็กโทรดของ ZnO แบบสองชั้นนั้นมีพื้นที่ในการเก็บเกี่ยวแสงที่ตกกระทบมายังเซลล์ที่สูงกว่าฟิล์มอเล็กโทรดแบบชั้นเดียว จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานของเซลล์มีค่าสูงกว่า ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.18% เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มอเล็กโทรดอนุภาคนาโน ZnO (2.32%)

ในปี ค.ศ. 2015 Wang และคณะ [6] ได้ทำการสังเคราะห์ทรานสเปลล์ของ ZnO อย่างง่าย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพที่สูงขึ้นในการย่อยสลายด้วยแสงและในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และสเปกตรัมการแจกแจงพลังงานถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.41 (a, b)



รูปที่ 2.41 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ (b) สเปกตรัมการแจกแจงพลังงานของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ [6]

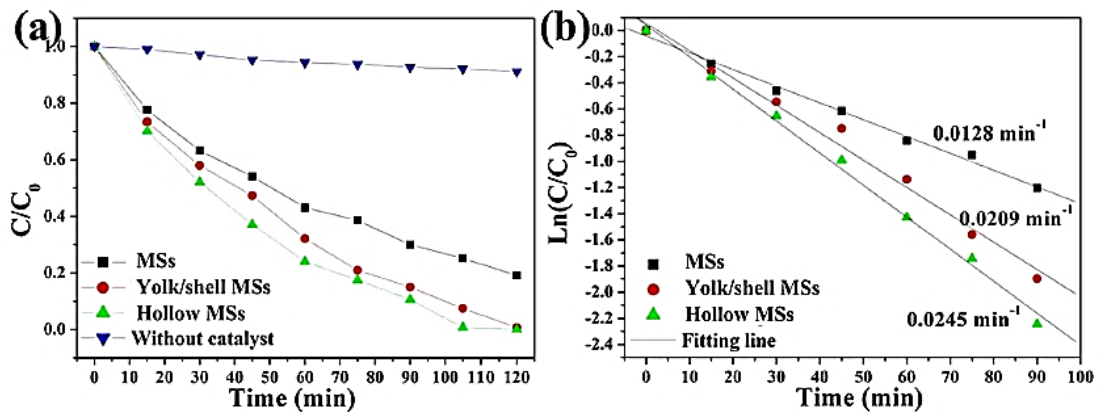
จากรูปที่ 2.41 (a) พบว่า พีคการเลี้ยวเบนทั้งหมดเมื่อเทียบกับค่าไฟล์มาตรฐานหมายเลข 36-1451 (JCPDS No. 36-1451) แสดงโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซต์ของตัวอย่าง ZnO นอกจากนี้จากการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยสมการเชอร์เรอร์ สามารถหาค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคนาโน ZnO ได้ประมาณ 19 nm และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ในรูปที่ 2.41 (b) พบว่า นอกจากพีคของ Si แล้วนั้นไม่พบพีคของสารเจือปนในโครงสร้าง ZnO ซึ่งยืนยันได้ว่า โครงสร้างของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้นั้นมีความบริสุทธิ์ที่สูง



รูปที่ 2.42 (a–c) แสดงภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยายแตกต่างกัน (d, e) แสดงภาพถ่าย TEM ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ และ (f) HR-TEM ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ [6]

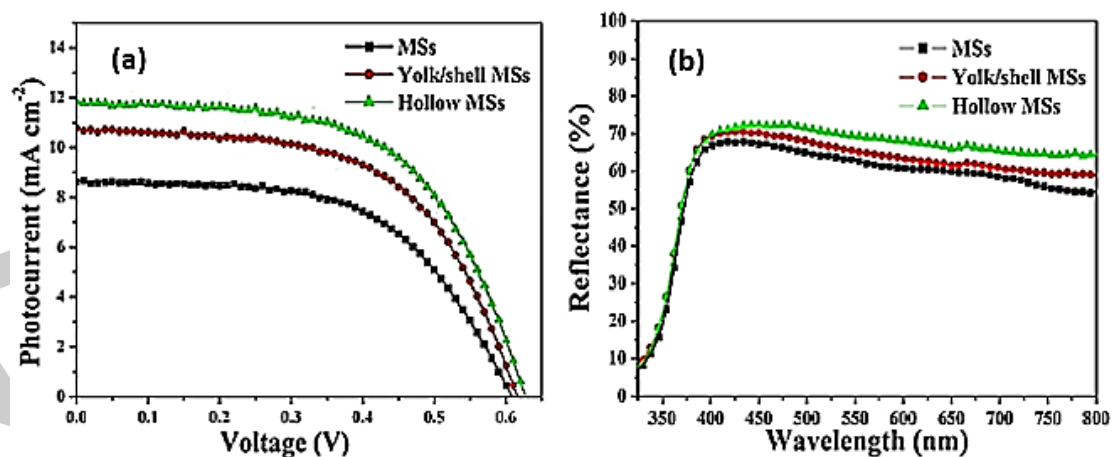
จากภาพถ่าย SEM รูปที่ 2.42 (a) พบว่า ทรงกลมกลวง ZnO มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของอยู่ในช่วงตั้งแต่ 100 nm ไปจนถึง  $2\ \mu\text{m}$  บริเวณกรอบสีขาวในภาพแสดงให้เห็นถึงช่องว่างภายในอนุภาคของ ZnO รูปที่ 2.42 (b) และ (c) เป็นภาพถ่ายที่กำลังขยายที่สูงขึ้นซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า ทรงกลมกลวง ZnO เกิดจากอนุภาคขนาดนาโนของ ZnO เกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน รูปที่ 2.42 (d) และ (e) แสดงภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่า อนุภาค ZnO ทั้งหมดที่เตรียมได้มีลักษณะทรงกลมกลวงและประกอบด้วยอนุภาคนาโนจำนวนมาก และรูปที่ 2.42 (f) แสดงภาพถ่าย HR-TEM แสดงให้เห็นถึงระยะห่างระหว่างระนาบที่ชัดเจนและสามารถวัดระยะห่างระหว่างระนาบได้ประมาณ  $2.6\ \text{\AA}$  ซึ่งสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d_{101}$ ) โครงสร้างผลึกแบบเวอร์ทไซท์ของ ZnO

พูน ปณ ทิโต ชิว



รูปที่ 2.43 (a) แสดงอัตราการย่อยสลายของสารละลาย RhB โดยใช้โครงสร้าง ZnO ที่แตกต่างกัน ภายใต้การฉายรังสียูวี (b) แสดง  $\ln(C/C_0)$  เทียบกับเวลาการย่อยสลายโดยใช้โครงสร้างอนุภาค ZnO ที่แตกต่างกัน [6]

จากกราฟรูปที่ 2.43 (a) พบว่า โครงสร้าง ZnO แบบทรงกลมกลวงมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายของสารละลาย RhB ที่ดีที่สุดและการย่อยสลายสิ้นสุดภายในเวลา 105 นาที เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง ZnO แบบอื่น และจากกราฟในรูปที่ 2.43 (b) พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การย่อยสลายของสารละลาย RhB ของโครงสร้าง ZnO แบบทรงกลมกลวงย่อยสลายได้ดีที่สุดเท่ากับ 0.0245 รอบต่อนาที



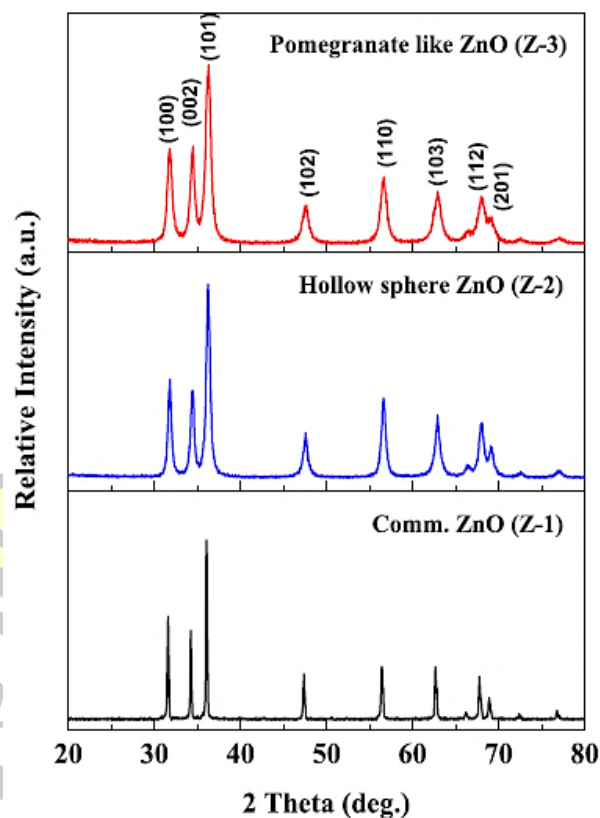
รูปที่ 2.44 (a) แสดง  $J$ - $V$  curve ของ DSSCs และ (b) สเปกตรัมการส่องผ่านของโฟโตแอโนดที่ทำมาจาก ZnO ที่มีโครงสร้างต่างกัน [6]



จากรูปที่ 2.44 (a) แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพของ DSSCs ที่ทำจาก ZnO ทรงกลมกลวงมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ซึ่งมีค่า  $J_{SC}$  เท่ากับ  $11.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC}$  เท่ากับ  $626 \text{ mV}$  นอกจากนี้ยังแสดงค่า  $PCE$  ที่สูงถึง  $4.3 \%$  เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO โครงสร้างอื่น

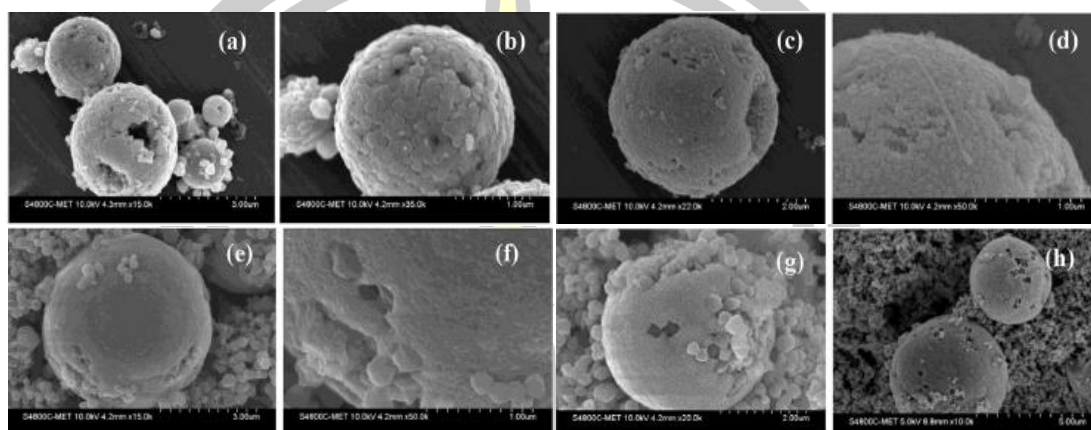
รูปที่ 2.44 (b) แสดงให้เห็นว่า โครงสร้าง ZnO แบบทรงกลมกลวงและแบบเปลือกไข่ (yolk shell MSs) มีค่าการสะท้อนที่สูงกว่าแบบทรงกลมตัน (MSs) ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงรวมไปถึงช่องว่างภายในอนุภาค จึงส่งผลให้มีการกระเจิงแสงไปมาเพิ่มขึ้นภายในโครงสร้างของวัสดุ เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง ZnO แบบทรงกลมตัน

ในปี ค.ศ. 2016 Chauhan และคณะ [35] ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพขั้วโฟโตแอโนด โครงสร้างแบบลำดับชั้นคล้ายผลทับทิม (pomegranate) และทรงกลมกลวงของ ZnO สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบโซลโวลเทอร์มอล รูปแบบการเลียนแบบรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 2.45



รูปที่ 2.45 รูปแบบการเลียนแบบรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ (Z-1; อนุภาคนาโน ZnO, Z-2; ZnO ทรงกลมกลวง และ Z-3; ZnO คล้ายผลทับทิม) [35]

จากรูปที่ 2.45 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง Z-1 Z-2 และ Z-3 ทั้งหมด แสดงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล เมื่อเทียบกับค่าไฟล์มาตรฐานหมายเลข 36-1451 (JCPDS No. 36-1451) ระนาบการเลี้ยวเบนของผลึกตรงกับ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (112) และ (207)

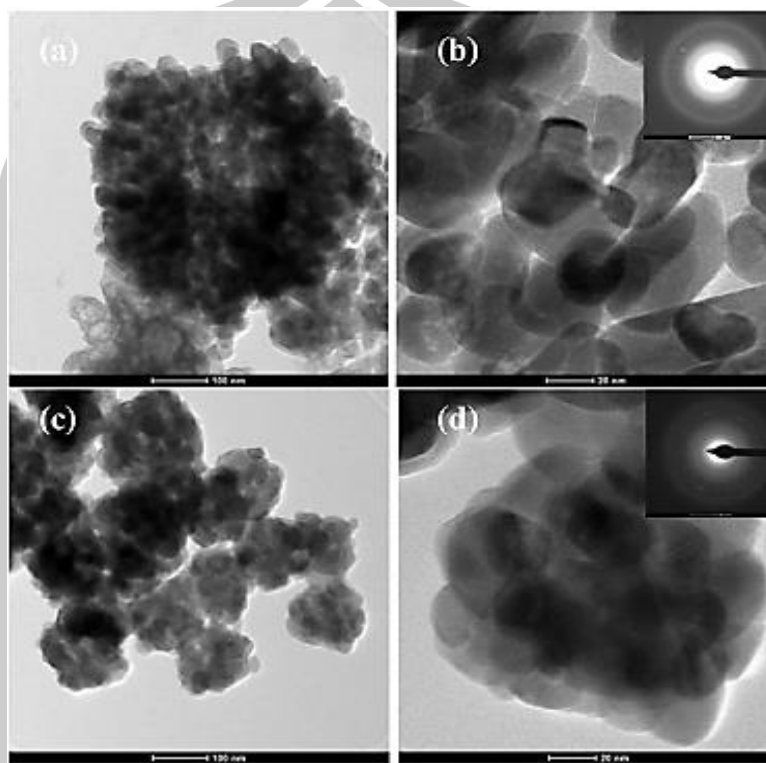


**รูปที่ 2.46** ภาพถ่าย FESEM (a, b) ลักษณะสัณฐานทรงกลมกลวงของตัวอย่าง ZnO (c, d) ลักษณะสัณฐานทรงกลมกลวงของตัวอย่าง ZnO หลังจากการอบอ่อนที่ 450°C และ (e, f) ลักษณะสัณฐานคล้ายผลทับทิมของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ และ (g, h) ลักษณะสัณฐานคล้ายผลทับทิมของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ หลังจากการอบอ่อนที่ 450°C [35]

จากภาพถ่าย FESEM รูปที่ 2.46 (a, b) พบว่า โครงสร้างนาโน ZnO ทรงกลมกลวงมีขนาดและสัณฐานของอนุภาคที่แตกต่างกัน ทรงกลมส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนทรงกลมขนาด 20-50 nm หลังจากการอบอ่อนที่ 450°C ดังรูปที่ 2.46 (c, d) พบว่า โครงสร้างนาโน ZnO ทรงกลมกลวงมีการอัดตัวกันแน่น ซึ่งทรงกลมกลวง ZnO ถูกประกอบไปด้วย nanoball หลายพันตัวยึดติดกัน มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5-2  $\mu\text{m}$  และมีความหนาของเปลือกทรงกลมหลายร้อยนาโนเมตร

จากภาพถ่าย FESEM รูปที่ 2.46 (e, f) พบว่า โครงสร้างนาโน ZnO คล้ายผลทับทิมประกอบไปด้วยอนุภาคเล็กใหญ่ผสมกันกับอนุภาคที่มีลักษณะสัณฐานแบบหกเหลี่ยมฝังอยู่ในโครงสร้างทรงกลม ซึ่งขนาดของอนุภาคมีค่าประมาณ 3-4  $\mu\text{m}$  และผิวเปลือกของโครงสร้างแสดงให้เห็นการก่อตัวแบบผิวพรุน หลังจากการอบอ่อน 450°C ดังรูปที่ 2.46 (g) แสดงให้เห็นถึงการเจริญเติบโตแบบ 1 มิติ (one-dimensional) ของแกนมีลักษณะคล้ายรูปหกเหลี่ยมเกาะบริเวณพื้นผิว และในรูปที่ 2.46 (h) พบว่า อนุภาครูปหกเหลี่ยมและอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอที่ฝังในโครงสร้าง

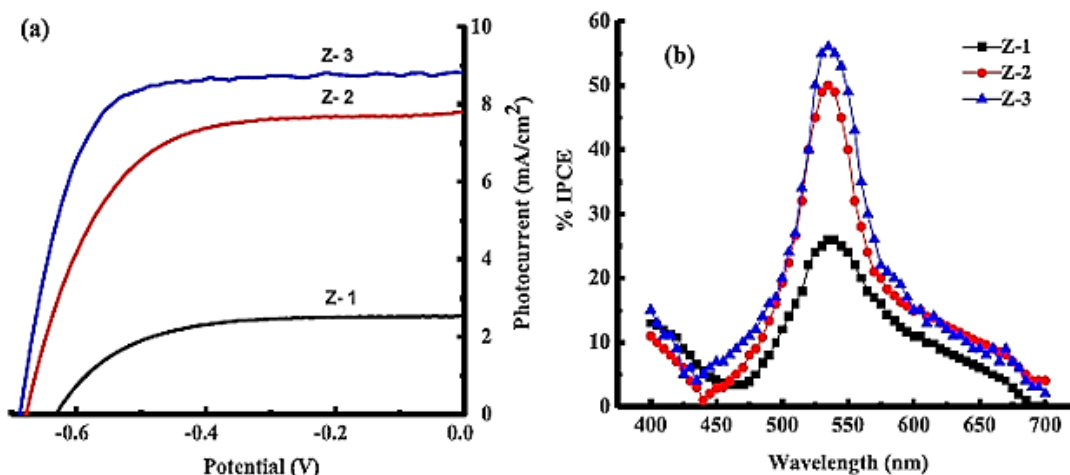
เปลี่ยนเป็นกลุ่มกระจุกของอนุภาคทรงกลม ซึ่งขนาดของกลุ่มกระจุกอนุภาคทรงกลมประมาณ 120-200 nm



**รูปที่ 2.47** ภาพถ่าย HR-TEM ของโครงสร้างแบบลำดับชั้น ZnO: (a, b) สำหรับโครงสร้าง ZnO แบบทรงกลมกลาง และ (c, d) โครงสร้าง ZnO คล้ายผลทับทิม [35]

จากรูปที่ 2.47 (a) พบว่า โครงสร้างนาโน ZnO ทรงกลมกลางมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 500 nm ซึ่งส่วนกลางในโครงสร้างมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 100 nm เมื่อที่กำลังขยายสูงขึ้นจากรูปที่ 2.47 (b) พบว่า ทรงกลมกลางประกอบไปด้วยจำนวนอนุภาคทรงกลมจำนวนมากยึดเกาะกันอย่างแน่น (มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 20 nm)

จากรูปที่ 2.47 (c, d) พบว่า โครงสร้างนาโน ZnO คล้ายผลทับทิมมีการเกาะกลุ่มกันเป็นกระจุกของกลุ่มอนุภาคทรงกลม ซึ่งขนาดของกระจุกอนุภาคมีค่าอยู่ในช่วง 100-150 nm และจากวงแหวนรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED) ดังแสดงในรูปเล็กด้านบนขวาของรูปที่ 2.47 (d) แสดงให้เห็นถึงลักษณะผลึกของอนุภาคนาโน ZnO



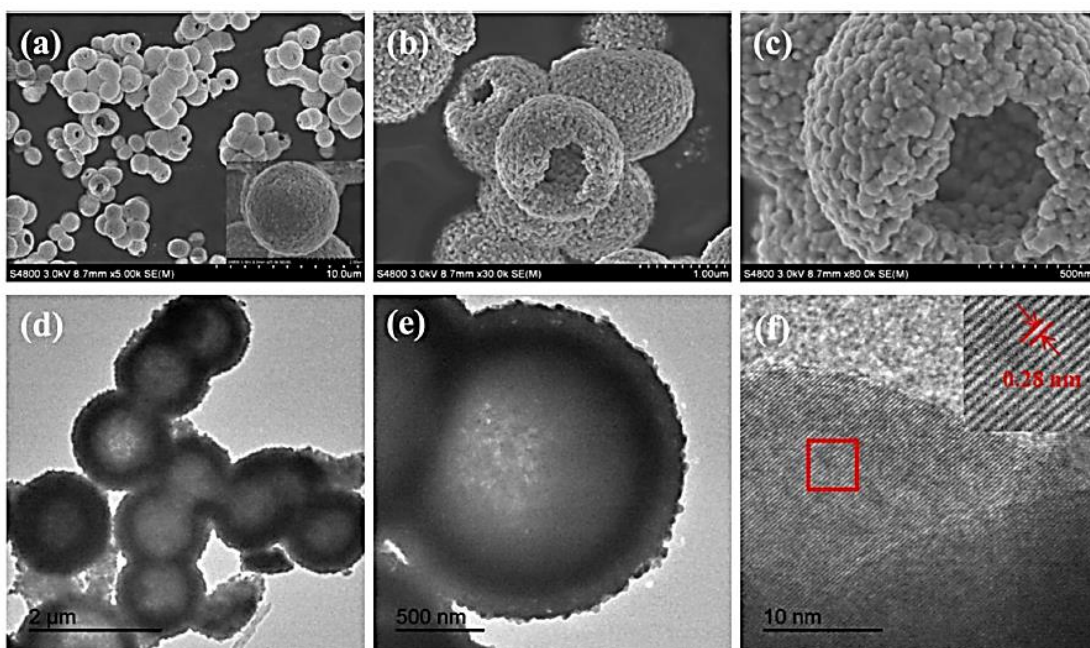
รูปที่ 2.48 (a)  $J$ - $V$  curve ของ DSSCs และ (b) แสดงค่า  $IPCE$  ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ (Z-1; อนุภาคนาโน ZnO, Z-2; ZnO ทรงกลมกลวง และ Z-3; ZnO คล้ายผลทับทิม) [35]

จากรูปที่ 2.48 (a) พบว่า โครงสร้างลำดับชั้น ZnO คล้ายผลทับทิมแสดงถึงค่าประสิทธิภาพของ DSSCs ที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างลำดับชั้น ZnO แบบอื่น ซึ่งมีค่า  $J_{SC}$  เท่ากับ  $8.80 \text{ mAcm}^{-2}$  และ  $V_{OC}$  เท่ากับ  $0.686 \text{ V}$

รูปที่ 2.48 (b) แสดงให้เห็นว่า ค่า  $\%IPCE$  ของโครงสร้าง ZnO คล้ายผลทับทิมในช่วงแสงขาวความยาวคลื่นประมาณ  $532 \text{ nm}$  มีค่าสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างแบบอื่น ซึ่งค่า  $\%IPCE$  ของโครงสร้างแบบลำดับชั้น ZnO คล้ายผลทับทิม ZnO ทรงกลมกลวง และอนุภาคนาโน ZnO มีค่าเท่ากับ  $56\%$   $50\%$  และ  $26\%$  ตามลำดับ

ในปี ค.ศ.2016 Bao และคณะ [22] ได้ศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแบบ 2 ขั้นตอน สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค ZnO แบบทรงกลมกลวง จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TEM และ FESEM ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.49

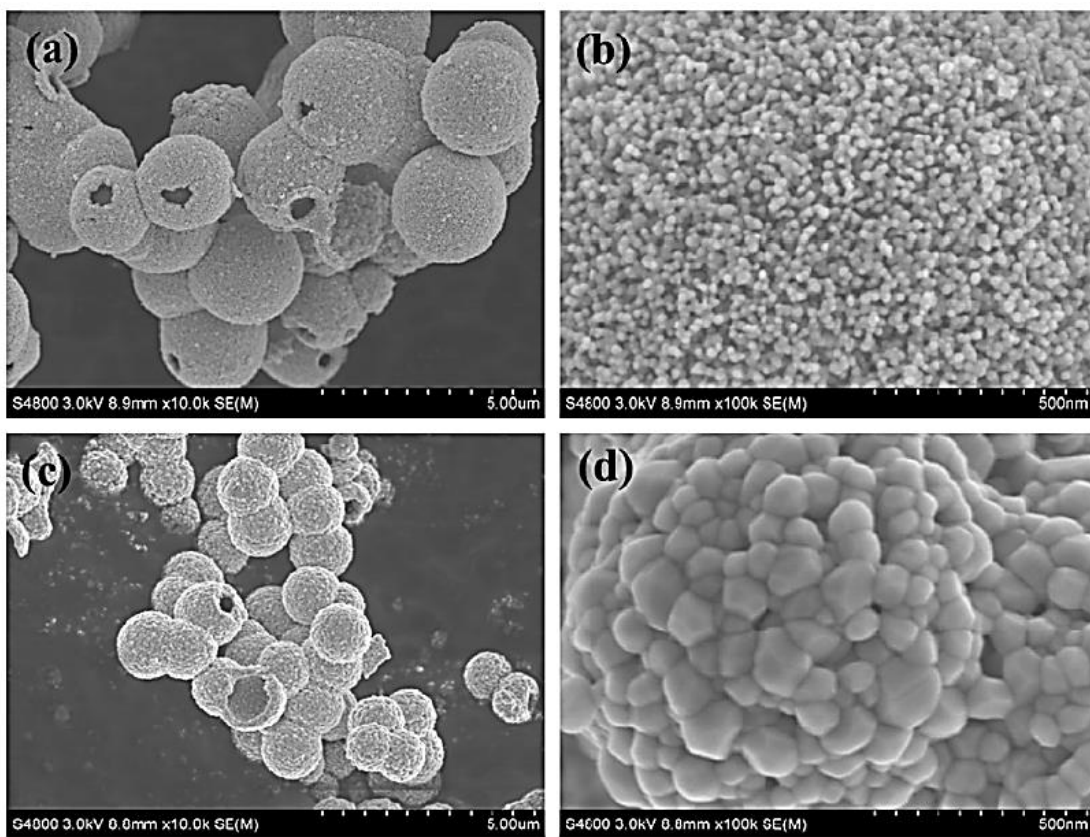
พูน ปณ ทิโต ชีเว



รูปที่ 2.49 (a-c) ภาพถ่าย FESEM, (d-e) ภาพถ่าย TEM และ (f) HR-TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C [22]

ภาพ FESEM และ TEM ของทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C ที่สังเคราะห์ขึ้นในขั้นตอนแรกแสดงดังรูปที่ 2.49 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทรงกลมกลวง ZnO มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5  $\mu\text{m}$  เมื่อพิจารณาที่กำลังขยายสูงขึ้น (รูปที่ 2.49 (b, c)) พบว่าโครงสร้างแบบทรงกลมเกิดจากการเกาะกลุ่มของอนุภาคนาโน ZnO นอกจากนี้ทรงกลมบางส่วนยังโพรงที่อยู่ภายในโครงสร้างอย่างชัดเจน

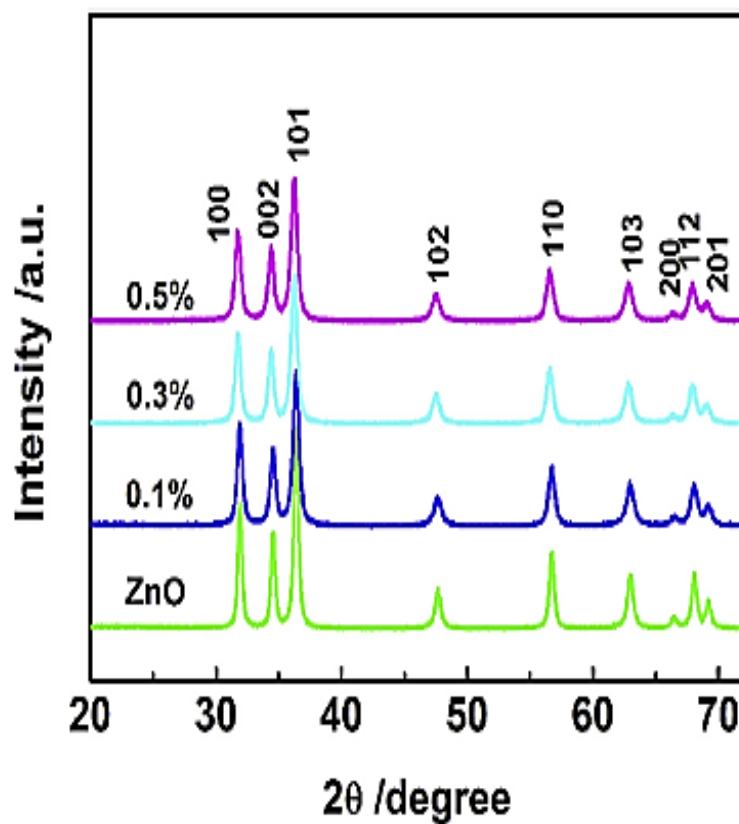
จากรูปที่ 2.49 (d, e) ภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่า ทรงกลมของอนุภาค ZnO มีลักษณะกลวงภายใน มีความหนาของเปลือกประมาณ 250 nm และรูปที่ 2.49 (f) ภาพ HR-TEM ที่มีความละเอียดสูง สามารถมองเห็นระนาบของผลึกมีแนวตั้งฉากกับทิศทางการเติบโตได้อย่างชัดเจน ระยะห่างระหว่างระนาบสามารถวัดได้ประมาณ 0.28 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100) โครงสร้างเวรีทไซต์ ZnO แสดงให้เห็นว่า ผลึกนาโนเจริญเติบโตไปตามทิศทาง [100]



รูปที่ 2.50 ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน (a, b) 400°C และ (c, d) 600°C [22]

จากรูปที่ 2.50 (a, b) พบว่า สำหรับตัวอย่างทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 และ 600°C มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ  $2.5 \mu\text{m}$  และ  $1.2 \mu\text{m}$  ตามลำดับ และขนาดเฉลี่ยของอนุภาคนาโนบนผิวเปลือกทรงกลมกลวง ZnO ประมาณ 15 nm และ 75 nm ตามลำดับ (รูปที่ 2.50 (c, d))

ในปี ค.ศ.2017 Jiang และคณะ [5] ได้ศึกษาทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce สำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงในน้ำเสียที่ โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบ one-pot water bath ได้ทำการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.51



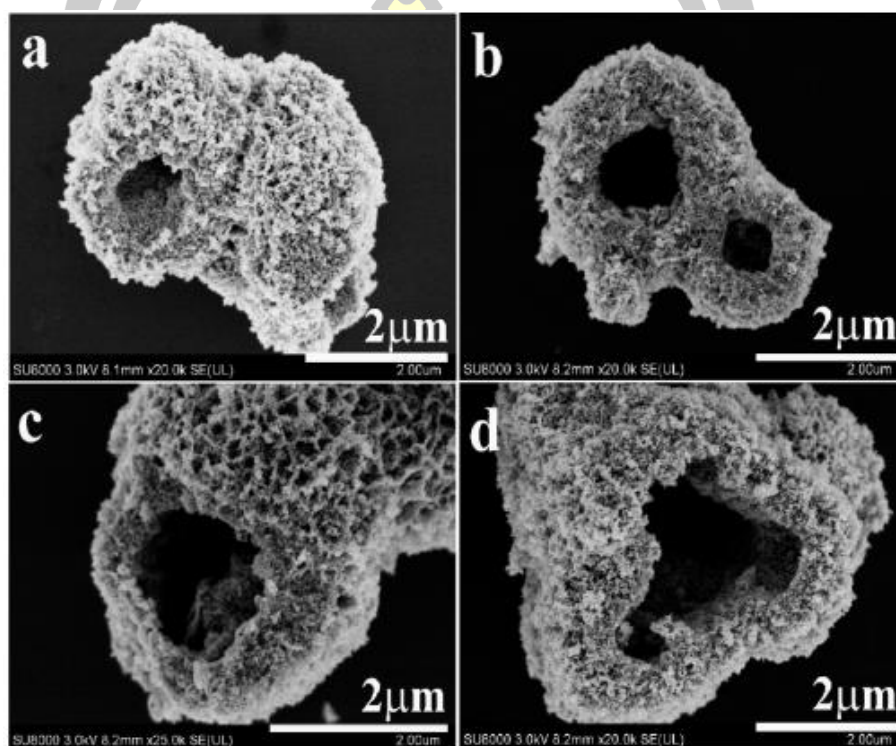
รูปที่ 2.51 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce [5]

จากรูปที่ 2.51 พบว่า ทุกพีคการเลี้ยวเบนของอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (JCPDS No. 36-1451) และยังไม่พบลักษณะพีคการเลี้ยวเบนของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งอาจบ่งชี้ว่าความเข้มข้นของซีเรียมออกไซด์ที่เจือนั้นมีปริมาณที่น้อยเกินที่จะวัดได้หรือไอออน Ce ถูกเจือลงในโครงสร้าง ZnO ขนาดของผลึกถึงคำนวณจากสมการเชอร์เรอร์แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ ZnO และ ZnO ที่เจือด้วย Ce ในอัตราส่วนโมลที่ต่างกัน

sample	2 $\theta$ (°)	D (nm)
ZnO pure	36.2	24.4
ZnO-Ce/0.1%	36.2	20.8
ZnO-Ce/0.3%	36.2	17.3
ZnO-Ce/0.5%	36.2	16.4

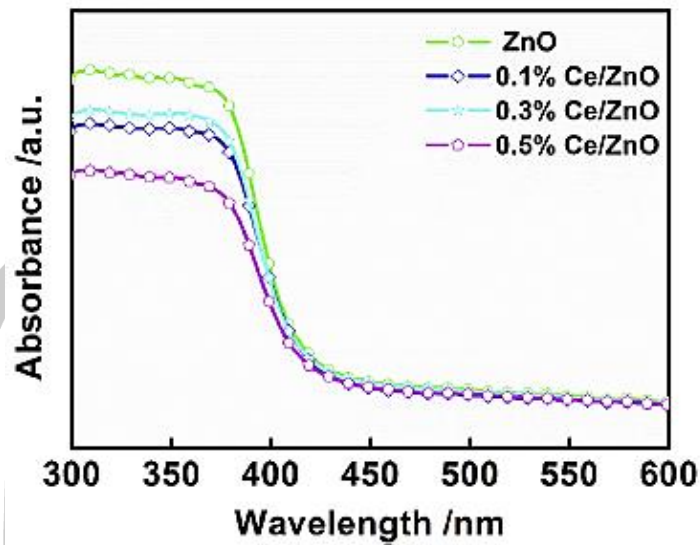
จากตารางที่ 2.2 พบว่า เมื่อมีการเจือปริมาณ Ce เพิ่มขึ้นเข้าไปในวัสดุนั้น ส่งผลให้ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนและขนาดของผลึกมีค่าลดลง เนื่องจากขนาดที่ต่างกันของ  $Zn^{2+}$  และ  $Zn^{3+}/Zn^{4+}$  เมื่อมีการเจือ Ce เข้าไปนั้นจึงทำให้โอกาสในการที่จะ  $Ce^{3+}$  จะยึดเกาะโครงสร้าง Zn เกิดขึ้นได้ยาก อีกทั้งขนาดไอออนของ Ce ที่มีขนาดใหญ่บนพื้นผิวอนุภาคและบริเวณขอบเกรนนั้น อาจจะไปส่งผลต่อการเจริญเติบโตของผลึก ZnO อีกด้วย



รูปที่ 2.52 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในอัตราส่วนโมลที่ต่างกัน a) 0%, b) 0.1%, c) 0.3% และ d) 0.5% [5]

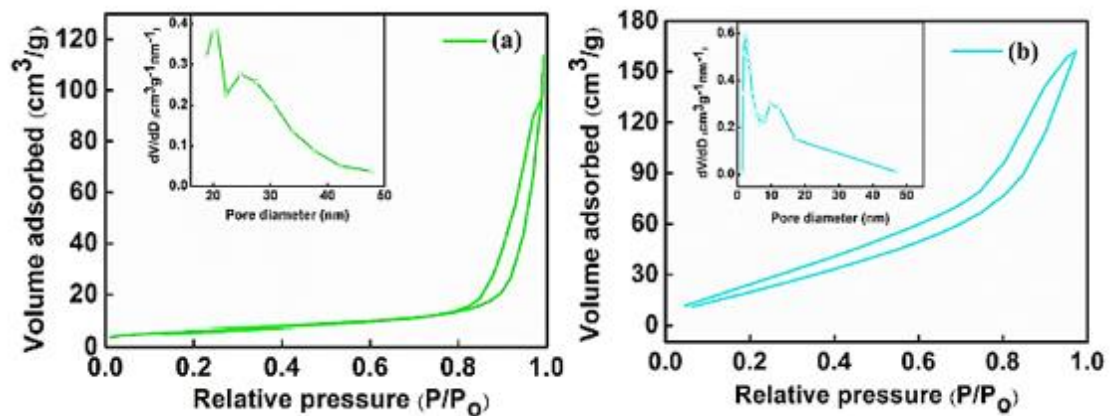
จากรูปที่ 2.52 พบว่า ตัวอย่างมีลักษณะโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงและมีความขรุขระของพื้นผิว นอกจากนี้ตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นประกอบด้วยอนุภาคขนาดนาโนของ ZnO ที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 20 nm และพื้นผิวของ ZnO มีการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก นอกจากนี้เมื่อมีการเจือปริมาณ Ce ที่เพิ่มขึ้นในวัสดุนั้น สามารถช่วยเพิ่มความขรุขระของพื้นผิวทรงกลมกลวงความขรุขระของพื้นผิวมากขึ้น





รูปที่ 2.53 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ZnO และ Ce/ZnO ที่อัตราส่วนโมลต่างกัน [5]

รูปที่ 2.53 พบว่า การดูดกลืนแสงของ ZnO บริสุทธิ์อยู่ในช่วงประมาณ 390 nm นอกจากนี้เมื่อเจือ Ce เข้าไปใน ZnO นั้นก็ยังคงค่าการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงใกล้เคียงกันกับ ZnO บริสุทธิ์ ซึ่งอาจเกิดปริมาณที่เจือ Ce น้อยเกินไป

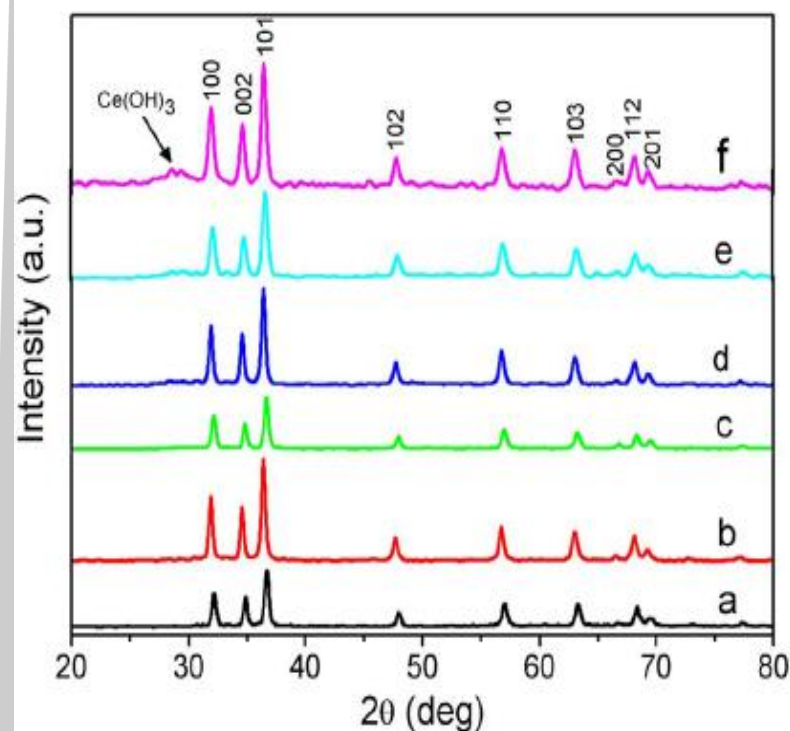


รูปที่ 2.54 รูปแบบไอโซเทอมโดยทั่วไปของการดูดซับการดูดซับก๊าซไนโตรเจนและความสอดคล้องกันของ ZnO (a) และ ZnO/Ce 0.3% (b) [5]

เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของโครงสร้างนาโน ZnO และ ZnO ที่เจือด้วย Ce ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น ถูกทดสอบจากการดูดซับและการคายไนโตรเจนแสดงดังในรูปที่ 2.54 พบว่า ไอโซเทอมของการดูดซับและคายไนโตรเจนของตัวอย่างนั้นมีความสอดคล้องกับ

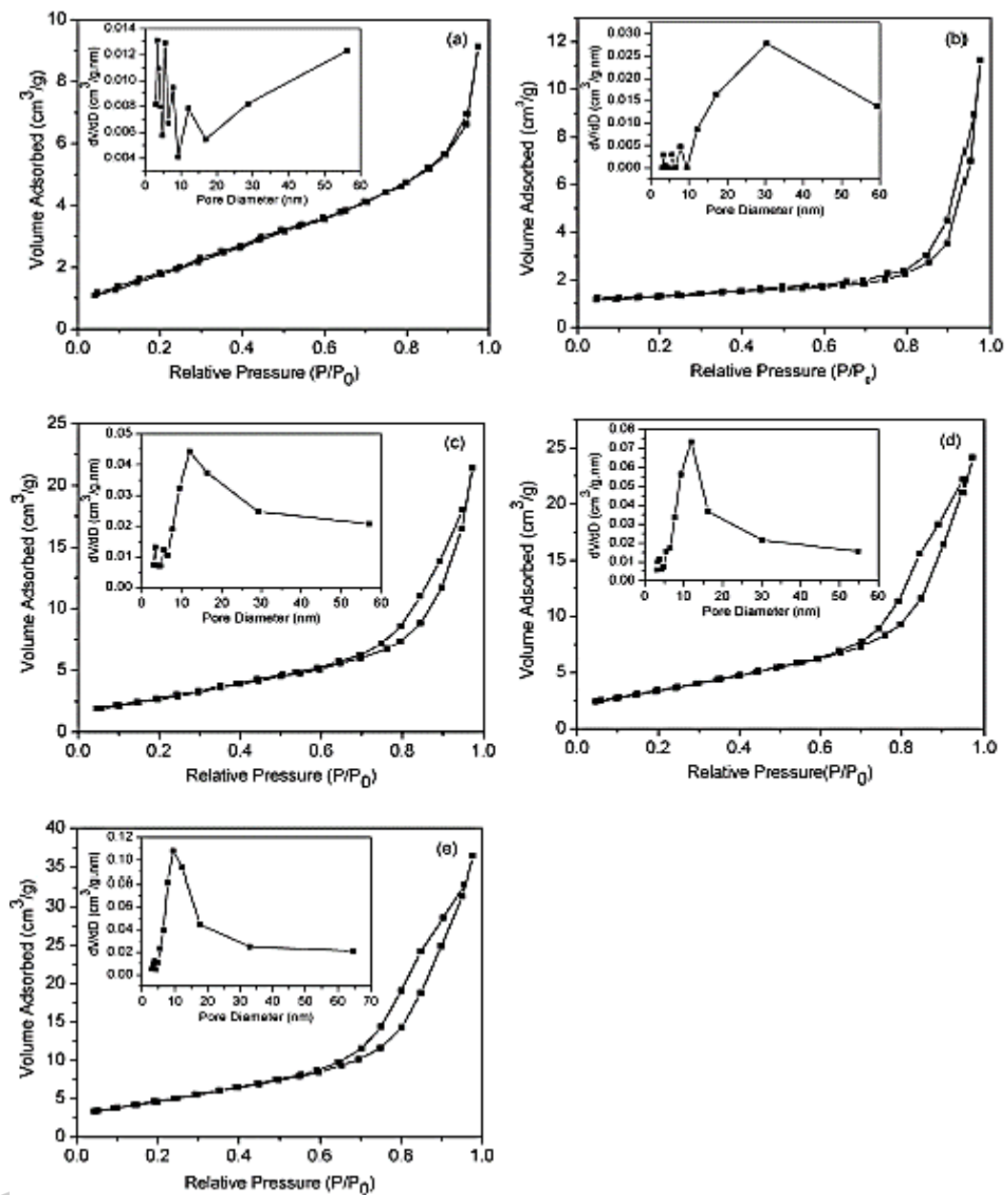
Barrt-Joyner-Halenda (BJH) เมื่อมีการเจือ Ce ประมาณ 0.3% สามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสสูงถึง  $93.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

ในปี ค.ศ.2017 Wang และคณะ [36] ได้ศึกษาการเตรียมโครงสร้างจุลภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce ที่มีผลต่อสมบัติทางแสงและปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสง ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองนั้นถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.55



รูปที่ 2.55 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณที่ต่างต่างกัน [36]

จากรูปที่ 2.55 พบว่า เกิดพีคการเลี้ยวเบนของอนุภาค ZnO และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย Ce ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $32.2^\circ$   $34.9^\circ$   $36.8^\circ$   $47.94^\circ$   $57.08^\circ$   $63.32^\circ$  และ  $68.34^\circ$  ตรงกับระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) และ (112) ตามลำดับ แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (JCPDS No. 36-1451) อย่างไรก็ตามสำหรับตัวอย่าง ZnO ที่เจือ Ce ในปริมาณ 5% และ 8% พบพีคการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $28.5^\circ$  ซึ่งเป็นพีคของ  $\text{Ce(OH)}_3$



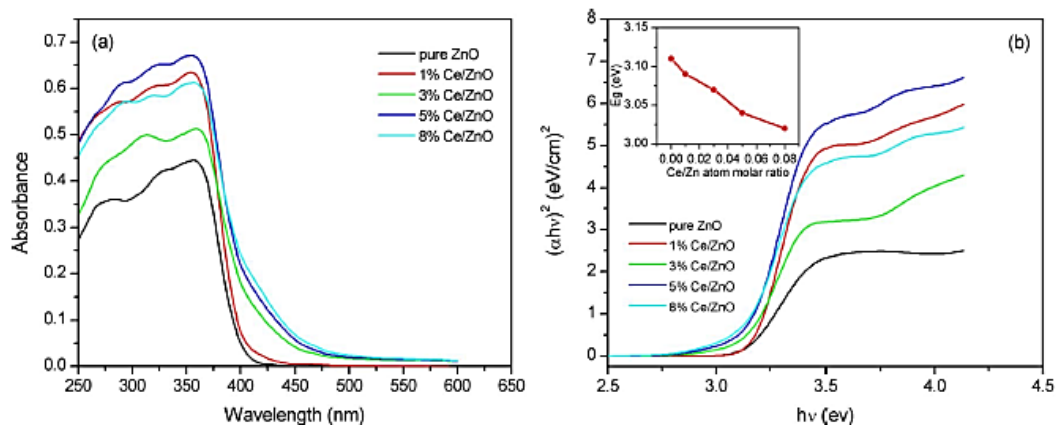
รูปที่ 2.56 การดูดซับไอโซเทอร์มของไนโตรเจนและการกระจายขนาดของรูเบนซิน Zn Barrt-Joyner-Halenda ในระดับการเติม Ce: (a) 0%, (b) 1%, (c) 3%, (d) 5% e) 8% [36]

จากการตรวจสอบพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค BET ของ ZnO เจือ Ce ที่ 0% 1% 3% 5% และ 8% ดังรูปที่ 2.56 พบว่า มีพื้นที่สัมผัสเท่ากับ 7.177 4.189 10.384 12.899 และ 17.303 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเมื่อเจือ Ce ในปริมาณที่มากขึ้น

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลทดสอบ BET ของตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณต่างกัน

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวสัมผัส ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	ปริมาตรรูพรุน ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
ZnO pure	7.177	0.012
ZnO-Ce/1%	4.189	0.017
ZnO-Ce/3%	10.384	0.032
ZnO-Ce/5%	12.899	0.037
ZnO-Ce/8%	17.303	0.057

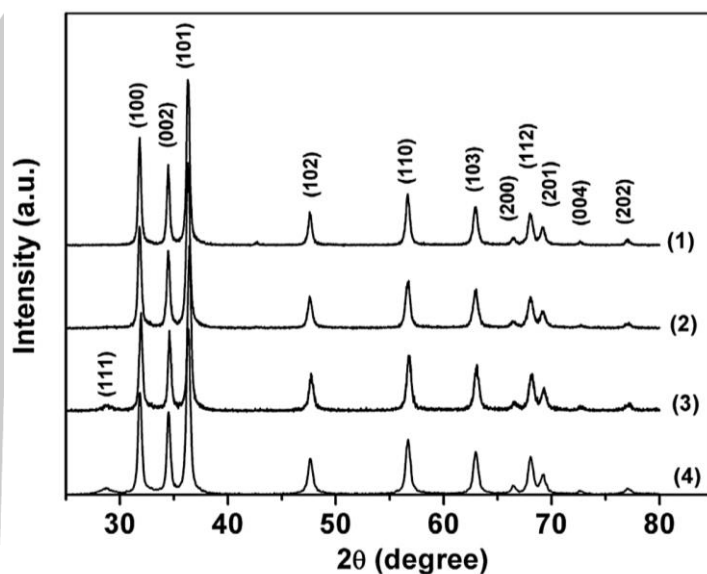
จากตารางที่ 2.3 พบว่า เมื่อปริมาณการเจือ Ce เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แนวโน้มของพื้นที่ผิวสัมผัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ce สูงถึง 8% ให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสสูงที่สุดเท่ากับ  $17.303 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ซึ่งสามารถช่วยในการยืนยันได้ว่า ตัวอย่าง ZnO ที่เจือ Ce ปริมาณ 8% ให้ประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีที่สุด



รูปที่ 2.57 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอุลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงขาวของอนุภาค ZnO เจือ Ce ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ  $(\alpha hv)^2$  [36]

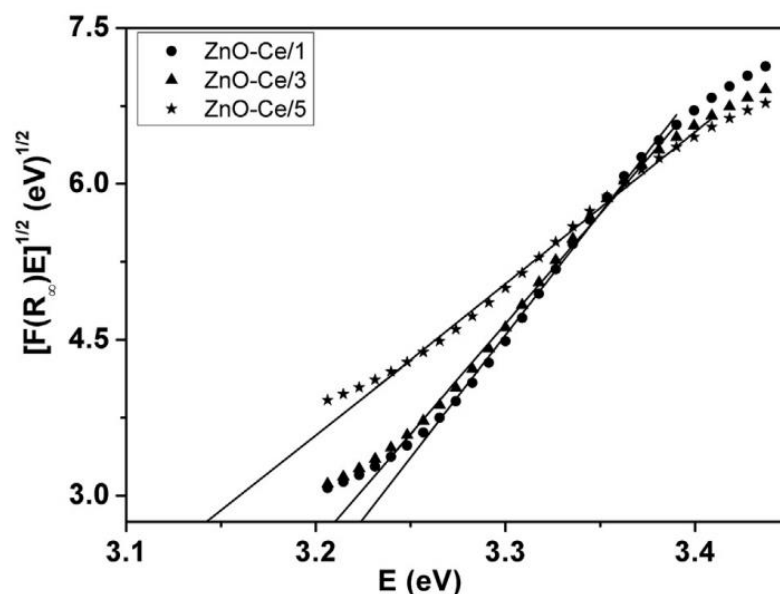
เมื่อทำการตรวจสอบค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.57 (a) พบว่า เมื่อเจือ Ce ใน ZnO สามารถเปลี่ยนแปลงตำแหน่งการดูดกลืนแสงให้อยู่ในช่วงแสงขาว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งการดูดกลืนสเปกตรัมนี้ จะส่งผลต่อค่า  $E_g$  ของสารตัวอย่าง โดยพบว่า ค่า  $E_g$  มีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ที่ 3.11 3.09 3.07 3.04 และ 3.02 eV สำหรับการเจือ Ce ที่ 0% 1% 3% 5% และ 8% ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.57 (b)

ในปี ค.ศ.2018 Fifere และคณะ [37] ได้ศึกษาผลของการเจือ Ce ในอนุภาคนาโน ZnO เพื่อปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็ก โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.58



**รูปที่ 2.58** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณต่างกัน 1) ผง ZnO บริสุทธิ์ 2) ZnO-Ce/1% 3) ZnO-Ce/3% และ 4) ZnO-Ce/5% [37]

จากรูปที่ 2.58 พบว่า อนุภาคนาโนเหล่านี้มีพีคการเลี้ยวเบนความเข้มสูงและเกิดพีคการเลี้ยวเบนของอนุภาคนาโน ZnO ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $31.83^\circ$   $34.48^\circ$   $36.31^\circ$   $47.62^\circ$   $56.66^\circ$   $63.94^\circ$   $66.53^\circ$  และ  $67.98^\circ$  สอดคล้องกับระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) และ (112) ตามลำดับ สำหรับทุกพีคการเลี้ยวเบนแสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ (JCPDS No. 36-1451) รูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO ที่เจือ Ce มีลักษณะคล้ายกับของอนุภาคนาโน ZnO บริสุทธิ์ เมื่อปริมาณเจือ Ce (3% และ 5%) พบพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $28.1^\circ$  เนื่องจากการรวมกันของ Ce เข้ากับแลตทิซของ ZnO และการสะสมบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน ZnO นั้นหมายความว่าโครงสร้างเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ของ ZnO ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเจือ Ce



รูปที่ 2.59 พล็อตความสัมพันธ์ของ  $Tauc$  กับพลังงานโฟตอนของอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย Ce [37]

จากรูปที่ 2.59 พบว่า อนุภาคนาโน ZnO เมื่อมีการเจือ Ce เข้าไปนั้น ส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานมีแนวโน้มลดลง อาจเป็นผลมาจากการแยกขอบเกรนของอะตอม Ce แล้วทำให้เกิดช่องว่างในชั้นระดับพลังงานขึ้น นอกจากนี้อาจเป็นผลมาจากตำแหน่งของแลตทิซหลังจากการเจือ Ce ที่เปลี่ยนแปลงไปนั้น ก็ส่งผลกระทบต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างอีกด้วย โดยการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานและขนาดของผลึกถูกแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ค่าช่องว่างแถบพลังงานและขนาดของผลึกของอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย Ce

ตัวอย่าง	ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)	ขนาดผลึก (nm)
ZnO pure	3.271	24.15
ZnO-Ce/1%	3.277	21.22
ZnO-Ce/3%	3.264	22.35
ZnO-Ce/5%	3.236	18.82

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce รวมไปถึงเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะและการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO โดยรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมีที่ใช้อุปกรณ์ และขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง ดังต่อไปนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสารเคมี	สูตรทางเคมี	สถานะ	ความบริสุทธิ์	บริษัท
zinc nitrate hexahydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	solid	99%	Sigma-Aldrich
polyethylene glycol 400	PEG 400	liquid	-	-
sodium hydroxide	NaOH	solid	99%	Hazardous
n-butanol	$C_4H_{10}O$	liquid	-	-
hexamethylene tetraamine	$C_6H_{12}N_4$	solid	99%	-
trisodium citrate dihydrate	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	solid	-	Sigma-Aldrich
ethanol	$C_2H_5OH$	liquid	99.9%	RCI LABSCAN LIMITED
de-ionized water	$H_2O$	liquid	-	-
cerium nitrate hexahydrate	$CeN_3O_9 \cdot 5H_7O$	solid	99.9%	Sigma-Aldrich
acetic acid	$CH_3COOH$	liquid	99.9%	-
terpineol	$C_{10}H_{18}O$	liquid	90%	Sigma-Aldrich
ethyl cellulose	$C_{20}H_{38}O_{11}$	solid	-	Sigma-Aldrich
N719	$C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$	solid	-	Solaronix

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อ	รุ่น/บริษัท	จำนวน
บีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร	-	2 อัน
แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร	-	2 อัน
microcentrifuge tubes ขนาด 15 มิลลิลิตร	-	24 หลอด
กระบอกน้ำปราศจากไอออน	-	1 กระบอก
กระบอกน้ำเอทานอล	-	1 กระบอก
หลอดหยดสาร	-	100 อัน
อะลูมิเนียมฟอยล์	-	1 ม้วน
กระดาษกรอง	-	2 กล่อง
เครื่องชั่งดิจิตอลสี่ตำแหน่ง	HANGPING รุ่น FA2004	1 เครื่อง
เครื่อง centrifuge	-	1 เครื่อง
เครื่อง hotplate stirrer	C-MAG HS7	1 เครื่อง
เครื่องอัลตราโซนิก	S304 ประเทศเยอรมัน	1 เครื่อง
เครื่อง hydrothermal autoclave reactor	-	1 เครื่อง
เครื่องเตาอบสูญญากาศ	MMM VACUCELL ประเทศเยอรมัน	1 เครื่อง
เครื่องเตาเผาไฟฟ้า	-	1 เครื่อง
เครื่อง x-ray diffraction	Bruker รุ่น D8 Advance	1 เครื่อง
เครื่อง field emission scanning electron microscopy	Focus Ion Beam: FIB	1 เครื่อง
เครื่อง transmission electron microscopy	FEI รุ่น TECNAI G2 20	1 เครื่อง
เครื่อง Brunauer-Emmett-Teller	Quanta chrome รุ่น Quadra orb-EVO	1 เครื่อง
เครื่อง UV-visible spectroscopy	Shimadzu รุ่น UV-310 Pc	1 เครื่อง
เครื่องจำลองสภาวะแสงอาทิตย์	Keithley 2400 source meter	1 เครื่อง



### 3.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลาง ZnO และอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO ที่เจือด้วย Ce

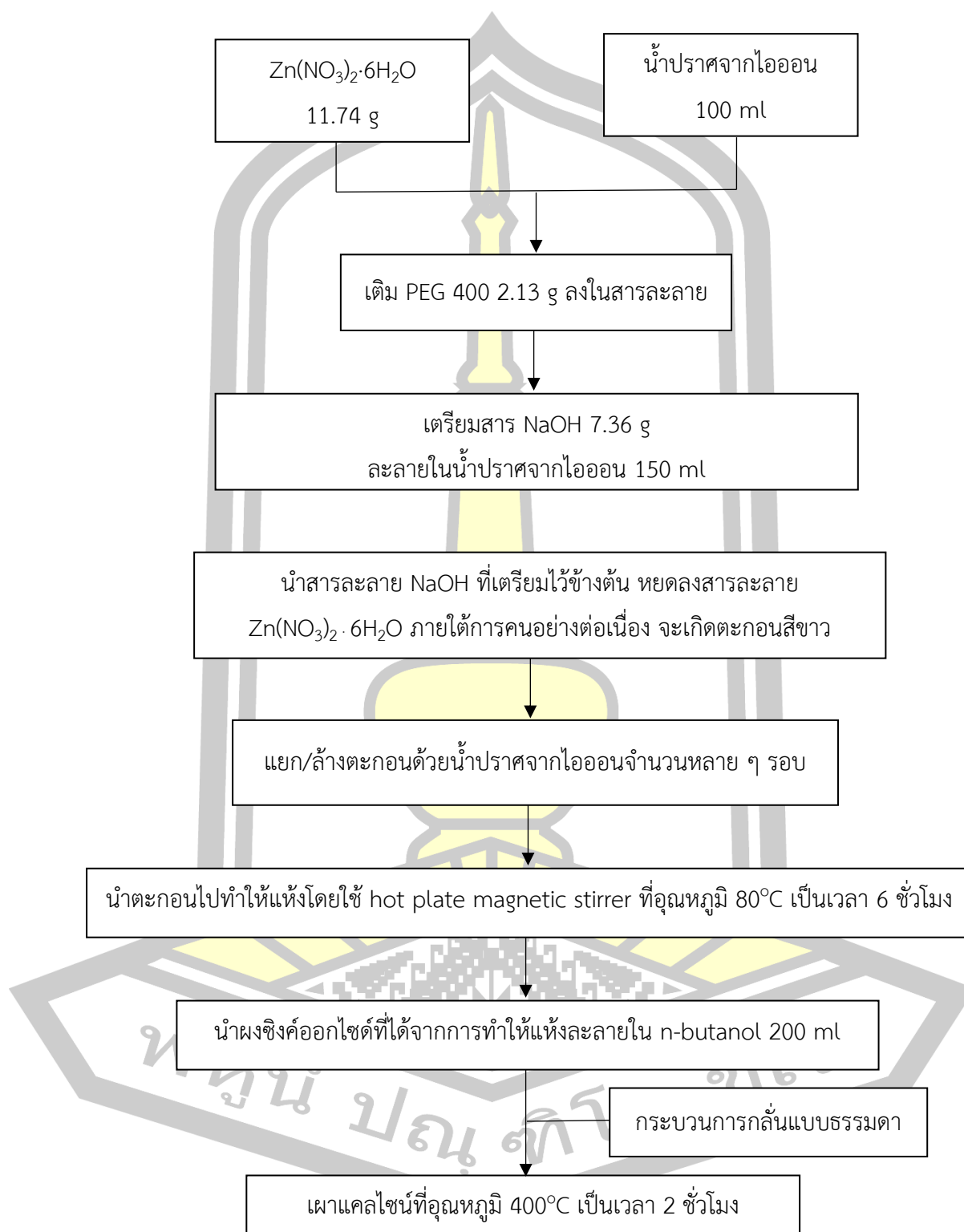
#### 3.3.1 การเตรียมอนุภาคนาโน ZnO

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. เตรียมสาร  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 11.74 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร แล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที
2. เติมโพลีเอทิลีนไกลคอล 400 (PEG 400) ปริมาณ 2.13 กรัม ลงในสารละลายแล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เตรียมสาร NaOH ปริมาณ 7.36 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร
4. นำสารละลาย NaOH ที่เตรียมไว้ข้างต้น หยดลงในสารละลาย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ภายใต้การคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที แล้วจะเกิดตะกอนสีขาว (ควบคุมค่า pH ประมาณ 11)
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที)
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวนหลาย ๆ รอบ
7. นำตะกอนที่ได้ไปทำให้แห้งโดยใช้ hot plate magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
8. นำผงซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการทำให้แห้งละลายใน n-butanol 200 มิลลิลิตร แล้วนำไปผ่านกระบวนการกลั่นแบบธรรมดา ที่อุณหภูมิ  $117^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
9. นำผงสารตัวอย่างที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

พูน ปณ ทิโต ชีเว

ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO สรุปลงได้ดังแผนภาพในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO ด้วยวิธีการเตรียมแบบตกตะกอน

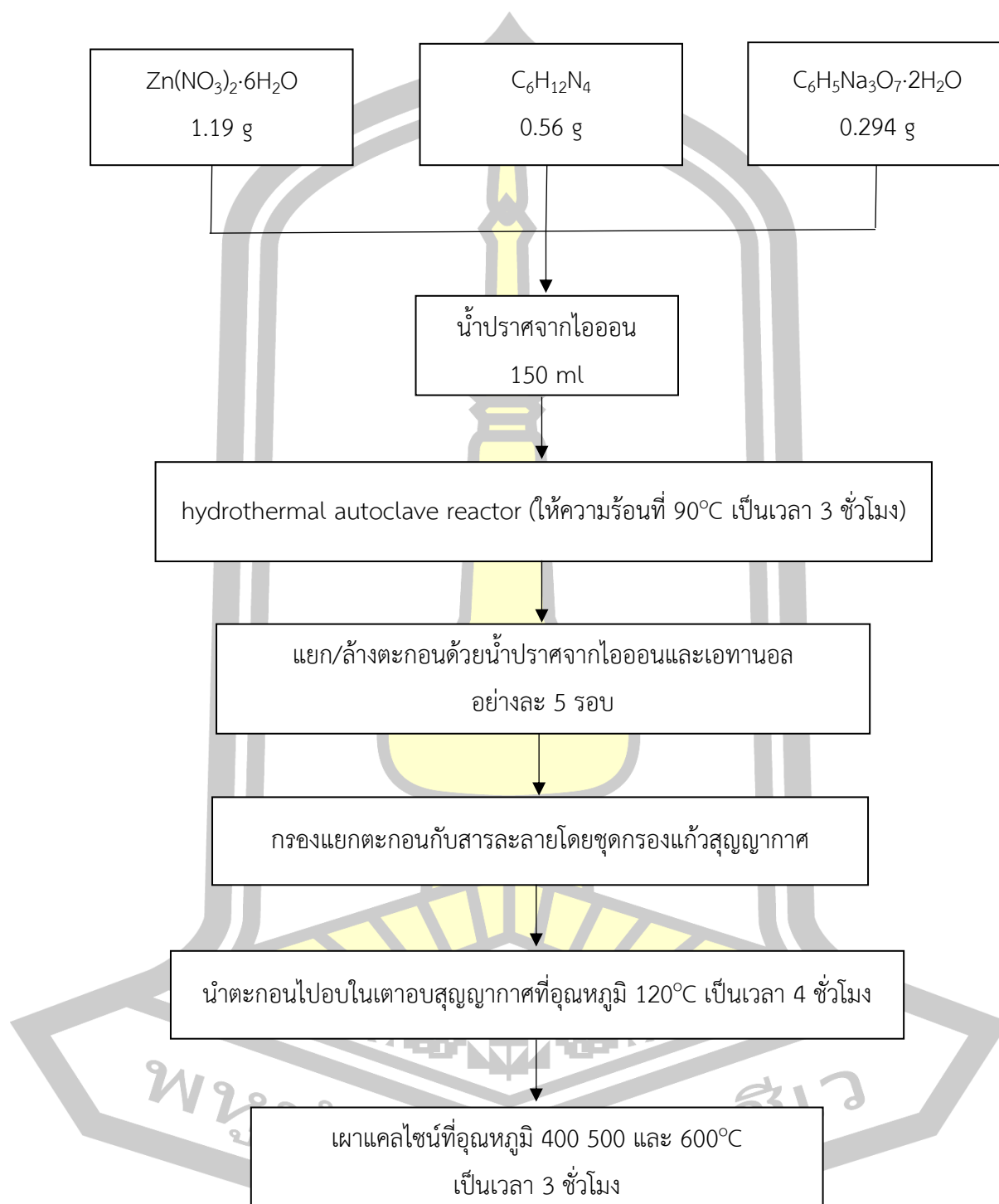
### 3.3.2 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. เตรียมสาร  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 1.19 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  ปริมาณ 0.56 กรัม และ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.294 กรัม
2. เตรียมน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร
3. นำสารตั้งต้นทั้งสามละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined 450 ml แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor ให้ความร้อนที่  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที)
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ แล้วทำการตรวจสอบการตกตะกอนของ  $\text{NO}_3$  และ  $\text{NO}_2$
7. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ
8. นำตะกอนไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
9. นำผงสารตั้งต้นที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO สรุปรูปได้ดังแผนภาพในรูปที่ 3.2



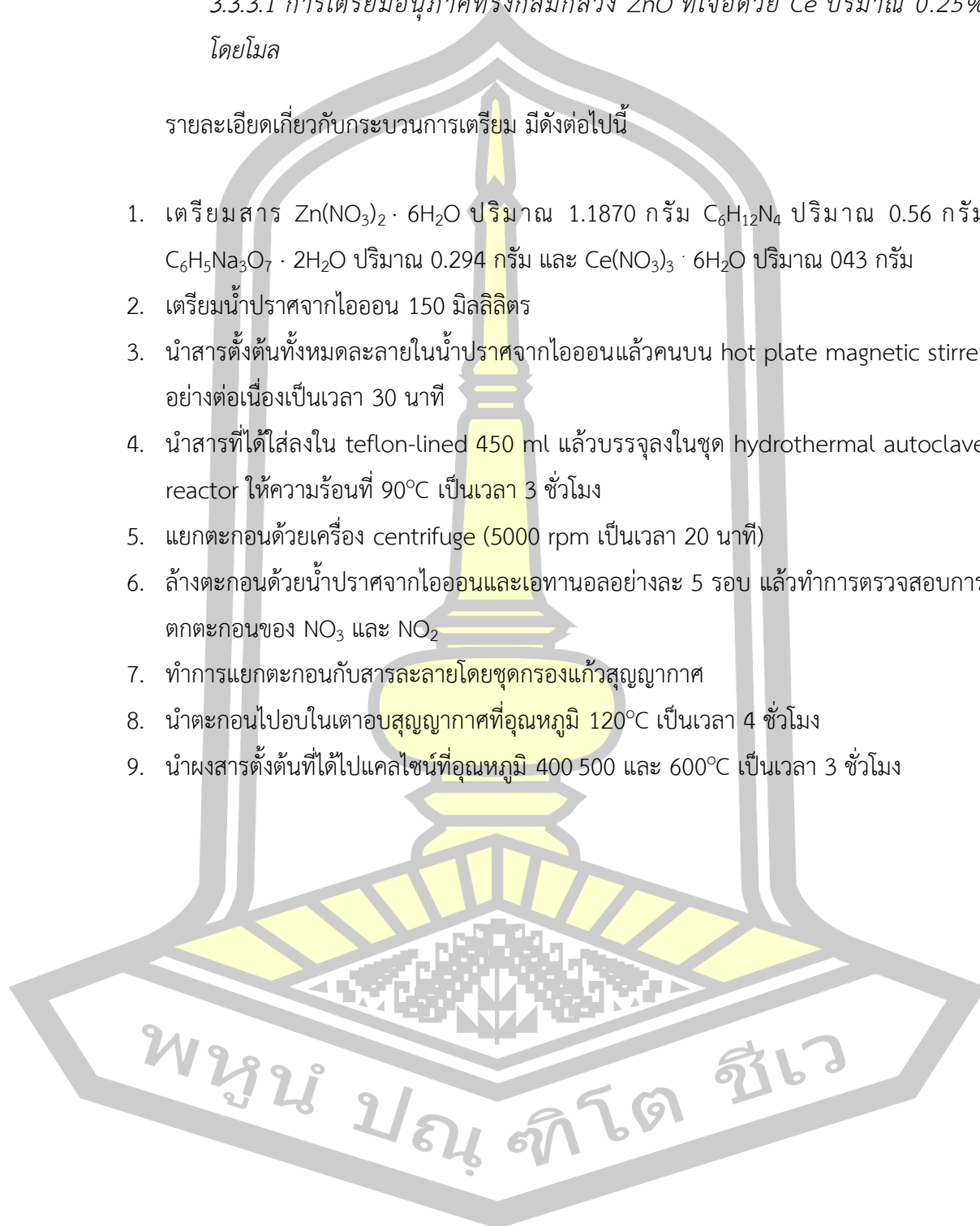
รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ด้วยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล

### 3.3.3 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce

#### 3.3.3.1 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.25% โดยโมล

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

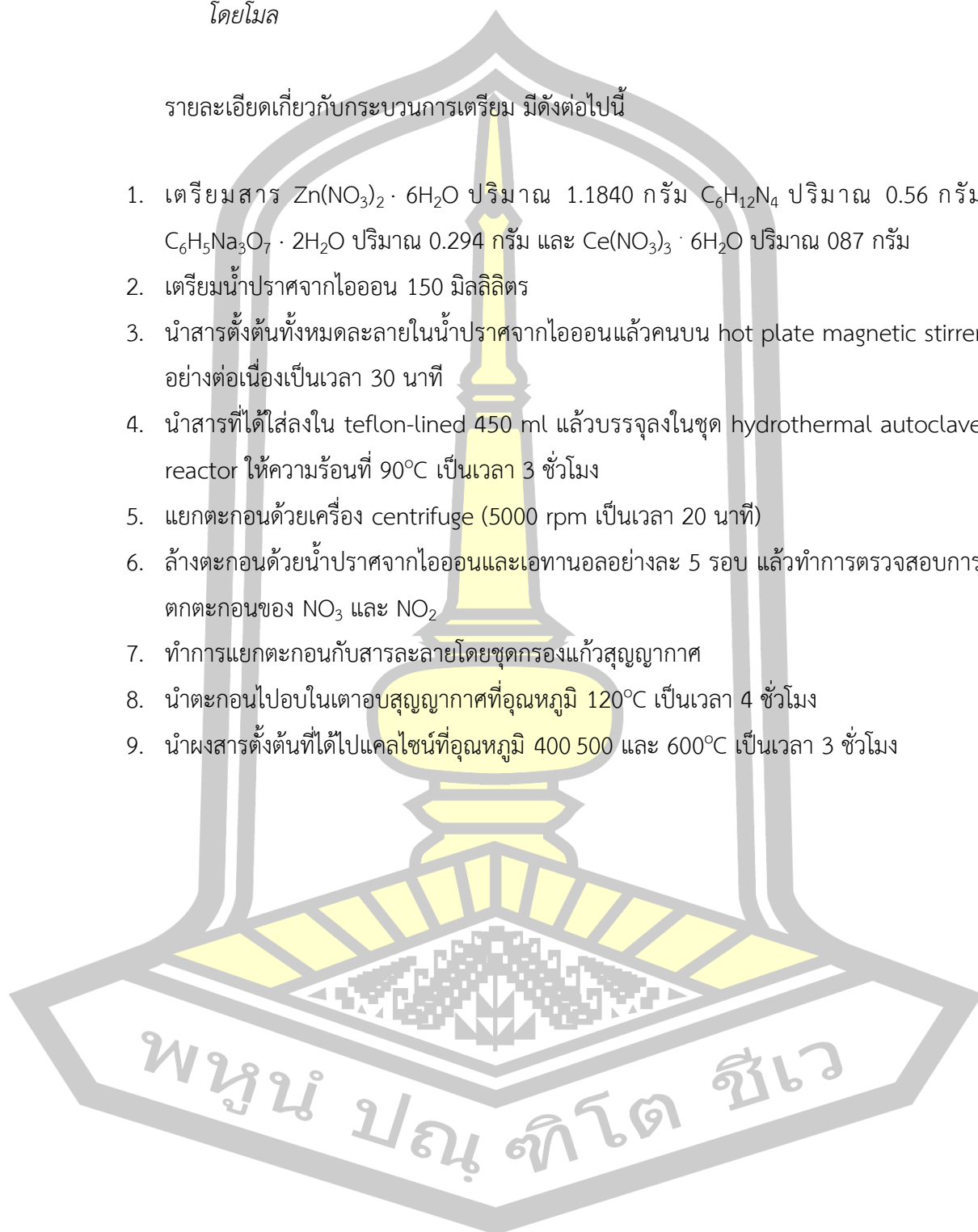
1. เตรียมสาร  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 1.1870 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  ปริมาณ 0.56 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.294 กรัม และ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.43 กรัม
2. เตรียมน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร
3. นำสารตั้งต้นทั้งหมดละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined 450 ml แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor ให้ความร้อนที่  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที)
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ แล้วทำการตรวจสอบการตกตะกอนของ  $\text{NO}_3$  และ  $\text{NO}_2$
7. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ
8. นำตะกอนไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
9. นำผงสารตั้งต้นที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400$   $500$  และ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



### 3.3.3.2 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.50% โดยโมล

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

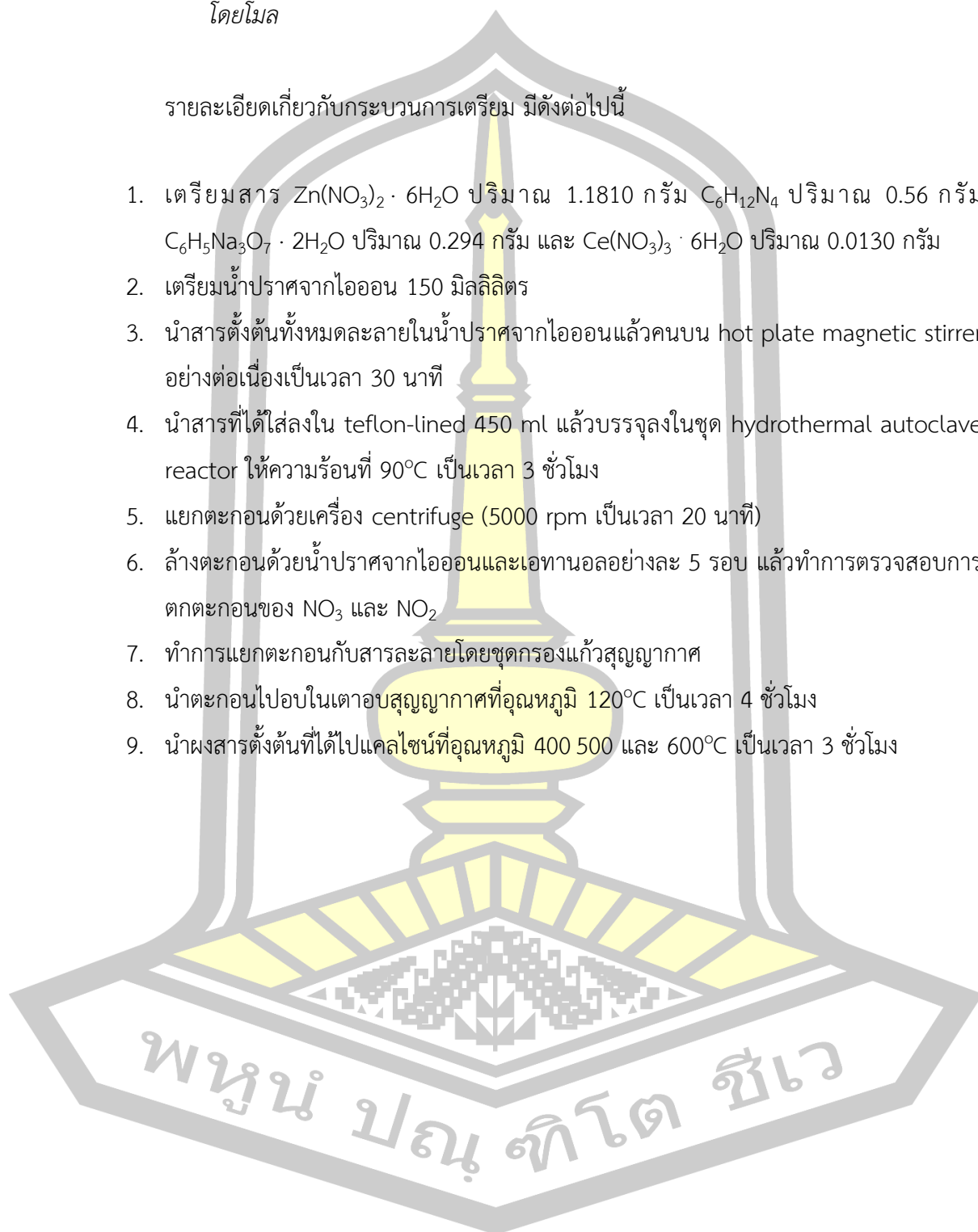
1. เตรียมสาร  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 1.1840 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  ปริมาณ 0.56 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.294 กรัม และ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.87 กรัม
2. เตรียมน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร
3. นำสารตั้งต้นทั้งหมดละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined 450 ml แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor ให้ความร้อนที่  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที)
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ แล้วทำการตรวจสอบการตกตะกอนของ  $\text{NO}_3$  และ  $\text{NO}_2$
7. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ
8. นำตะกอนไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
9. นำผงสารตั้งต้นที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



### 3.3.3.3 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.75% โดยโมล

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

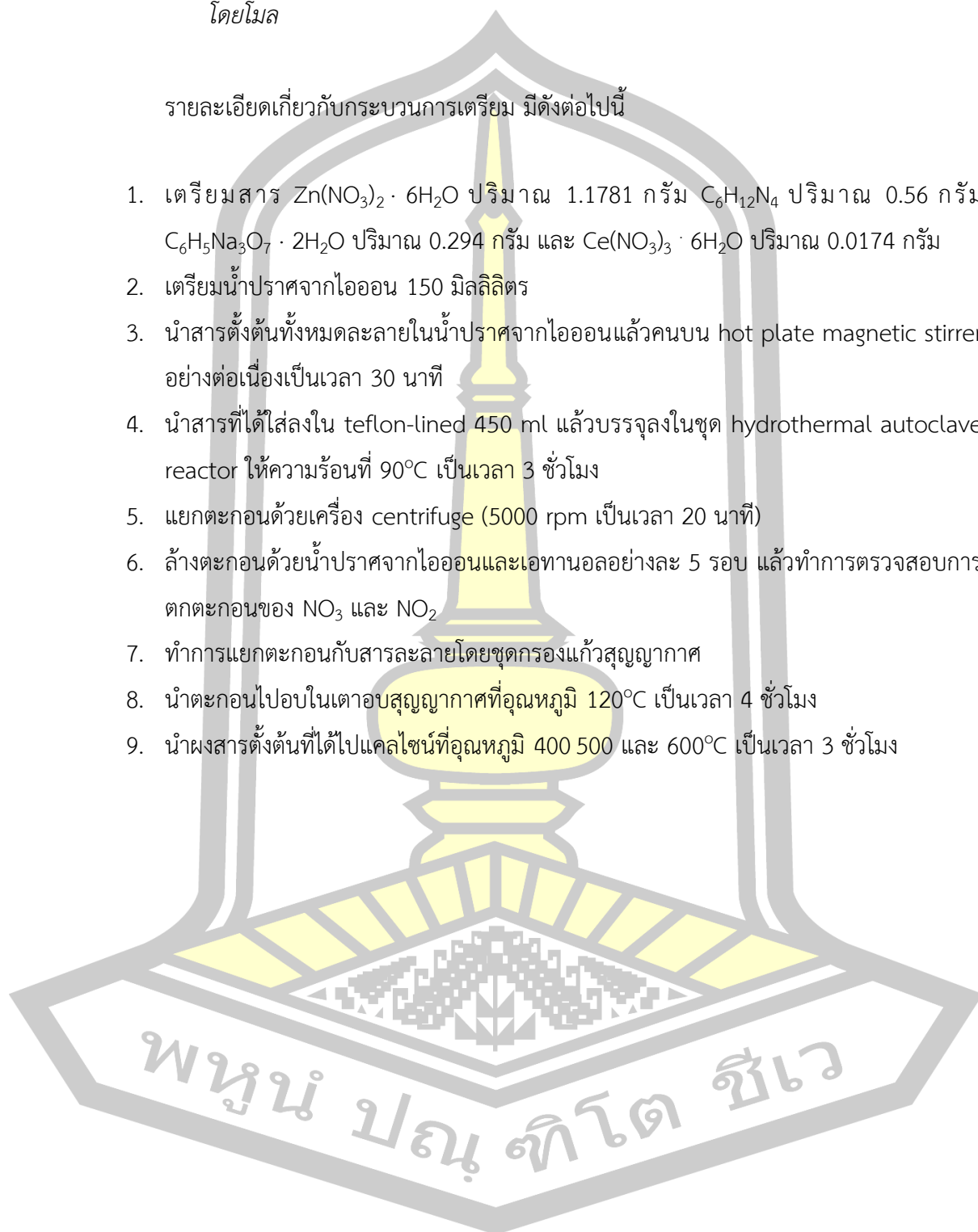
1. เตรียมสาร  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 1.1810 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  ปริมาณ 0.56 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.294 กรัม และ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.0130 กรัม
2. เตรียมน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร
3. นำสารตั้งต้นทั้งหมดละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined 450 ml แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor ให้ความร้อนที่  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที)
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ แล้วทำการตรวจสอบการตกตะกอนของ  $\text{NO}_3$  และ  $\text{NO}_2$
7. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ
8. นำตะกอนไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
9. นำผงสารตั้งต้นที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



### 3.3.3.4 การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 1.00% โดยโมล

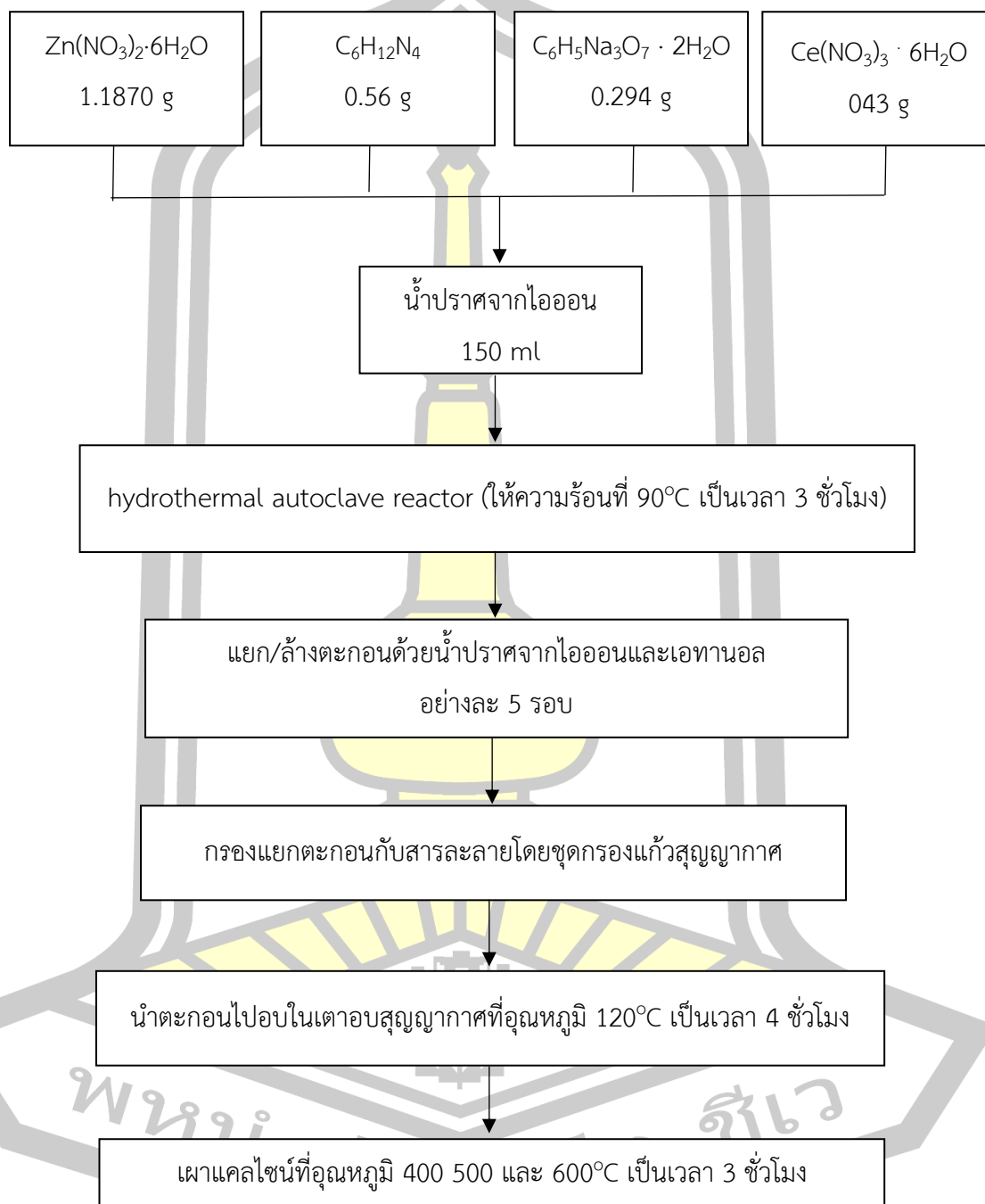
รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. เตรียมสาร  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 1.1781 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  ปริมาณ 0.56 กรัม  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.294 กรัม และ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณ 0.0174 กรัม
2. เตรียมน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร
3. นำสารตั้งต้นทั้งหมดละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined 450 ml แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor ให้ความร้อนที่  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที)
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ แล้วทำการตรวจสอบการตกตะกอนของ  $\text{NO}_3$  และ  $\text{NO}_2$
7. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ
8. นำตะกอนไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
9. นำผงสารตั้งต้นที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง





ตัวอย่างขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.25% โดยโมล สรุปลงได้ดังแผนภาพในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณ 0.25% โดยโมล ด้วยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล

### 3.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

1. ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค XRD
2. ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค TEM
3. ศึกษาลักษณะสัณฐานของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค FESEM
4. ศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัสและความพรุนของของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค BET
5. ศึกษาสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy

### 3.4 การประดิษฐ์และการทดสอบประสิทธิภาพฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ ZnO ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ทรานซิวเตอร์ ZnO และฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ทรานซิวเตอร์ ZnO ที่เจือด้วย Ce ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

#### 3.4.1 การเตรียมฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ ZnO

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ผงอนุภาคนาโน ZnO ปริมาณ 1 กรัม กรดอะซิติก 0.16 มิลลิลิตร น้ำปราศจากไอออน 0.16 มิลลิลิตร เอทานอล 0.16 มิลลิลิตร และ Terpineol 1.6 มิลลิลิตร บดผสมเข้าด้วยกัน ด้วยครกบด ในขณะเดียวกันทำการเตรียม Ethyl cellulose ปริมาณ 0.25 กรัม ละลายในเอทานอล 10 มิลลิลิตร
2. จากนั้นนำสารแขวนลอยของ ZnO ที่เตรียมได้ผสมลงในสารละลาย Ethyl cellulose แล้วทำการคนอย่างต่อเนื่องจนเหลวขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำของเหลวชั้นที่ได้เคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง (fluorine doped tin oxide, FTO) ด้วยเทคนิคสกรีนพริ้นต์
4. ฟิล์มที่เคลือบถูกเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ไปแช่ในสารละลายเอทานอลของ Ru-based dye (N719) 0.3 mM เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

#### 3.4.2 การเตรียมฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ทรานซิวเตอร์ ZnO และฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ทรานซิวเตอร์ ZnO ที่เจือด้วย Ce

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ผงอนุภาคทรานซิวเตอร์ทรานซิวเตอร์ ZnO ที่เจือด้วย Ce (0 0.25 0.50 0.75 และ 1.0%) ปริมาณ 1 กรัม กรดอะซิติก 0.16 มิลลิลิตร น้ำปราศจากไอออน 0.16 มิลลิลิตร เอทานอล

0.16 มิลลิลิตร และ Terpeneol 1.6 มิลลิลิตร บดผสมเข้าด้วยกันด้วยครกบด ในขณะเดียวกันทำการเตรียม Ethyl cellulose ปริมาณ 0.25 กรัม ละลายในเอทานอล 10 มิลลิลิตร

2. จากนั้นนำสารแขวนลอยของ ZnO ที่เจือด้วย Ce ที่เตรียมได้ผสมลงในสารละลาย Ethyl cellulose แล้วทำการคนอย่างต่อเนื่องจนเหลวขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำของเหลวขึ้นที่ได้เคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง (fluorine doped tin oxide, FTO) ด้วยเทคนิคสกรีนพริ้นต์
4. พิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ของ ZnO ที่เจือด้วย Ce ที่เคลือบถูกเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ไปแช่ในสารละลายเอทานอลของ Ru-based dye (N719) 0.3 mM เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

#### 3.4.3 การหาปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการหาปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรานซิวเตอร์ของ ZnO ที่เจือด้วย Ce ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy จากความเข้มข้นโมเลกุลของสีที่ติดอยู่บนฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลายเอทานอลผสมกับน้ำปราศจากไอออน ( $V_{ethanol}:V_{DI\ water} = 1:1$ ) ความเข้มข้น 0.1 M

#### 3.4.4 การเตรียมแคโทดอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิวเตอร์

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. แพลทินัม (Pt) ความเข้มข้น 0.3 mM ปริมาณ 05 กรัม ถูกละลายในน้ำปราศจากไอออน 5 มิลลิลิตร ในขณะเดียวกันทำการเตรียม Ethyl cellulose ปริมาณ 0.25 กรัม ละลายในเอทานอล 10 มิลลิลิตร
2. นำสารละลายแพลทินัมและสารละลาย Ethyl cellulose ที่เตรียมได้ผสมเข้าด้วยกันในบีกเกอร์ แล้วนำไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที จนเป็นเนื้อเดียวกัน
3. จากนั้นนำเอาสารละลายแพลทินัมที่เตรียมได้ถูกผสมลงในสารละลาย Isopropyl alcohol ปริมาณ 15 มิลลิลิตร แล้วคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

4. นำสารละลายแพลทินัมหยดลงบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง (fluorine doped tin oxide, FTO) แล้วทำการเคลือบด้วยเทคนิค spin coating
5. เคาน์เตอร์อิเล็กโทรดที่ได้ถูกเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

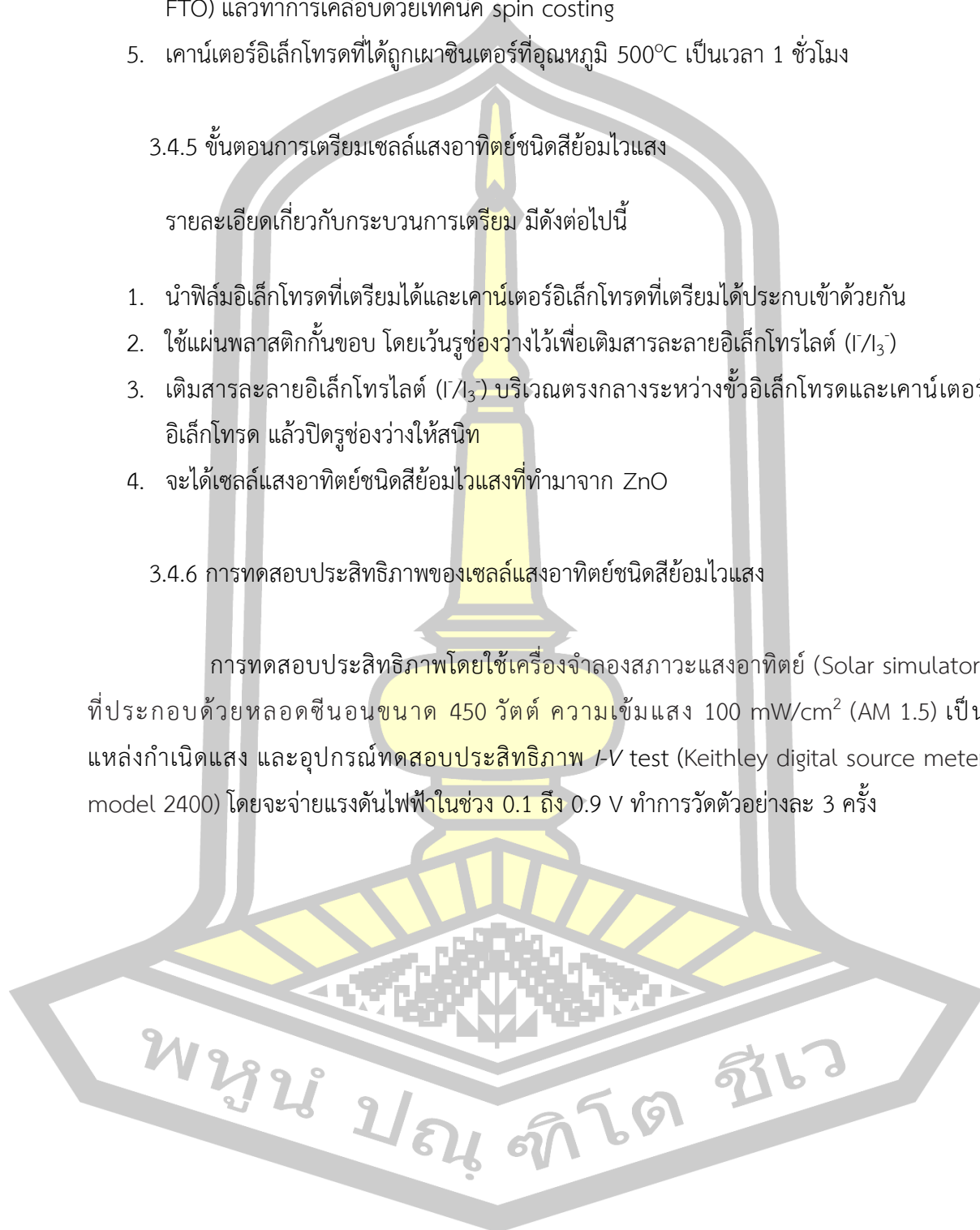
#### 3.4.5 ขั้นตอนการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. นำฟิล์มอิเล็กโทรดที่เตรียมได้และคาน์เตอร์อิเล็กโทรดที่เตรียมได้ประกบเข้าด้วยกัน
2. ใช้แผ่นพลาสติกกันขอบ โดยเว้นรูช่องว่างไว้เพื่อเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $I/I_3$ )
3. เติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $I/I_3$ ) บริเวณตรงกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและคาน์เตอร์อิเล็กโทรด แล้วปิดรูช่องว่างให้สนิท
4. จะได้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO

#### 3.4.6 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

การทดสอบประสิทธิภาพโดยใช้เครื่องจำลองสภาวะแสงอาทิตย์ (Solar simulator) ที่ประกอบด้วยหลอดซินอนขนาด 450 วัตต์ ความเข้มแสง 100 mW/cm<sup>2</sup> (AM 1.5) เป็นแหล่งกำเนิดแสง และอุปกรณ์ทดสอบประสิทธิภาพ I-V test (Keithley digital source meter model 2400) โดยจะจ่ายแรงดันไฟฟ้าในช่วง 0.1 ถึง 0.9 V ทำการวัดตัวอย่างละ 3 ครั้ง



## บทที่ 4

### ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะแสดงให้เห็นผลการทดลองและการอธิบายสมบัติทางโครงสร้างผลึก โครงสร้างระดับจุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นที่ผิวสัมพัทธ์และความพรุนของวัสดุ สมบัติทางแสง และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิควิเคราะห์แบบต่างๆ ได้แก่ เทคนิค XRD FESEM TEM BET UV-Vis spectroscopy และ *J-V* test ตามลำดับ โดยรายละเอียดของผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

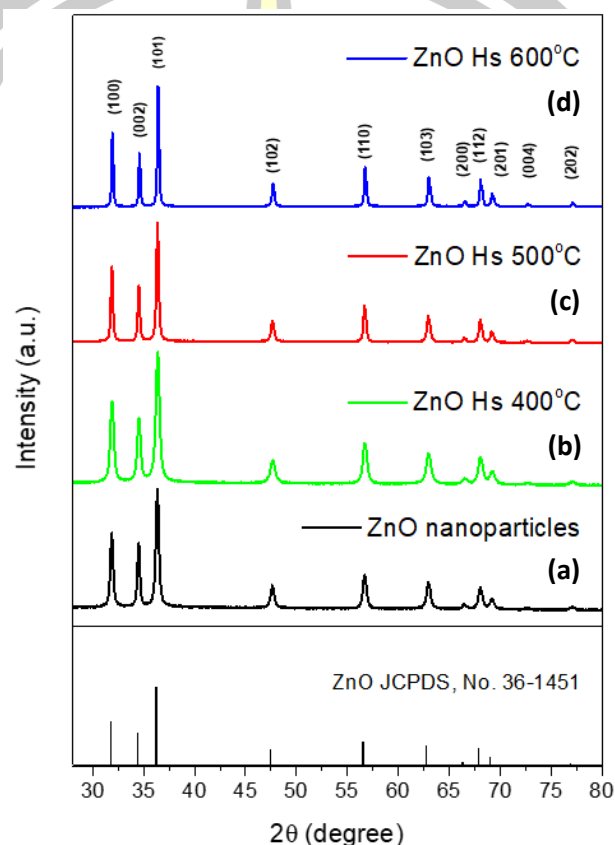
#### 4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงดังรูปที่ 4.1 จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO พบว่า พีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $32^\circ$   $34.5^\circ$   $36^\circ$   $47.5^\circ$   $56.75^\circ$   $63^\circ$   $66.5^\circ$   $68^\circ$   $69^\circ$   $72.5^\circ$  และ  $75.5^\circ$  ตรงกับมุมการเลี้ยวเบนที่มาจากระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) (201) (004) และ (202) ตามลำดับ โดยรูปแบบของพีคการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นสามารถระบุถึงลักษณะสารตัวอย่างว่ามีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ทไซท์ (hexagonal wurtzite) โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 [38]

จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (a) พบว่า พีคการเลี้ยวเบนมีฐานที่แคบและความเข้มของพีคที่สูง อาจเป็นผลเนื่องมาจากอนุภาคเดี่ยวขนาดเล็กมีการจัดเรียงตัวของแลตทิซในผลึกที่เป็นระเบียบในโครงสร้างผลึก จึงทำให้สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกสูงและไม่พบเฟสปลอมปนในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lu และคณะ [34] ที่ทำการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO โดยวิธีการเตรียมแบบตกตะกอน โดยพบว่า พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ทไซท์ ZnO

จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงในรูปที่ 4.1 (b) รูปที่ 4.1 (c) และรูปที่ 4.1 (d) ตามลำดับ สามารถระบุได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างทั้งหมดประกอบไปด้วยการจัดเรียงตัวของแลตทิซในผลึกแบบสุ่ม เมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มขึ้น พบว่า พีคการเลี้ยวเบนมีลักษณะคมชัดและความเข้มของพีคที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับอุณหภูมิแคลไซน์ที่ต่ำกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bao และคณะ [22] ที่ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO โดยวิธีการเตรียมแบบ

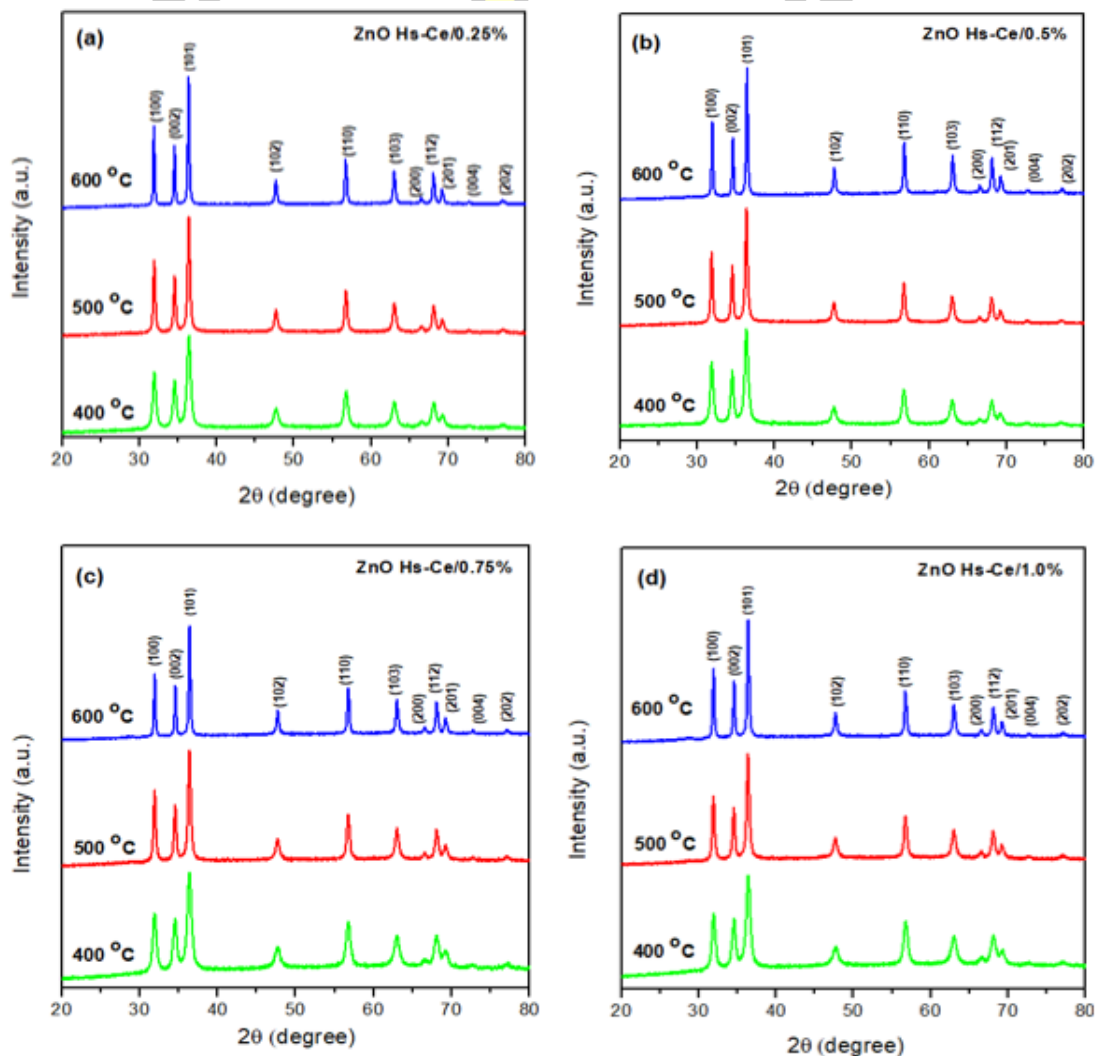
ไฮโดรเทอร์มอลแบบสองขั้นตอน ผลการวิจัย พบว่า อนุภาคทรงกลมกลาง ZnO ที่แคลไซน์อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้การจัดเรียงตัวแลตทิซมีความเป็นระเบียบและมีความสมบูรณ์ของผลึกที่สูง จึงทำให้พีคการเลี้ยวเบนมีความเข้มพีคที่สูง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO แคลไซน์อุณหภูมิ (b) 400 (c) 500 และ (d) 600°C

สำหรับการวิเคราะห์หาขนาดผลึกของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO โดยอาศัยสมการเชอร์เรอร์ [19] ในงานวิจัยนี้เลือกพิจารณาจากค่าความกว้างที่กึ่งกลางของพีคการเลี้ยวเบน (full width at half maximum, FWHM) ที่สอดคล้องกับระนาบหลักของโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ทไซด์ คือ ระนาบ (101) เนื่องจากเป็นพีคที่มีการกระจายข้อมูลแบบรอลนซ์ (Lorentz distribution) ที่มีความสมมาตรสูง ซึ่งตรงกับมุมการเลี้ยวเบน  $2\theta$  เท่ากับ  $36^\circ$  ผลการคำนวณที่ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการแคลไซน์กับการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึก พบว่า เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นและค่า FWHM ลดลง เนื่องจากที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงอาจส่งผลให้เกิดการแพร่ของอะตอมหรือไอออนใน

บริเวณขอบเกรนระหว่างอนุภาคเดี่ยวขนาดเล็ก แล้วเกิดการขยายของขอบเกรนกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีความสมบูรณ์ของผลึกสูง และผลการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซที่ได้ถูกแสดงในตารางที่ 4.1 จะเห็นว่า ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อแลตทิซในโครงสร้างได้รับพลังงานความร้อน ทำให้แลตทิซเกิดการสั่นบนระนาบเดียวกันภายในขอบเกรน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้แลตทิซเกิดการสั่นอย่างรุนแรงแล้วหลุดออกจากตำแหน่งเดิมและทำให้เกิดช่องว่างในโครงสร้าง อีกทั้งยังส่งผลให้แลตทิซที่อยู่บริเวณรอบๆ มีการเข้ามาแทนที่ตำแหน่งช่องว่างซึ่งเป็นผลกระทบโดยตรงต่อการจัดเรียงแบบผิดปกติหรือบิดเบี้ยวผิดรูปของโครงสร้าง ZnO [34]

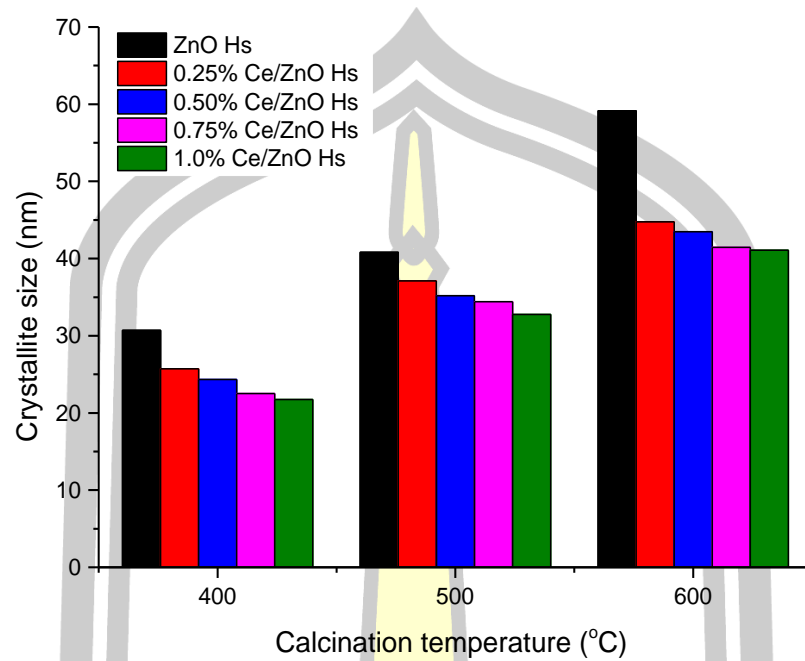


**รูปที่ 4.2** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a) 0.25 (b) 0.50 (c) 0.75 และ (d) 1.00 แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

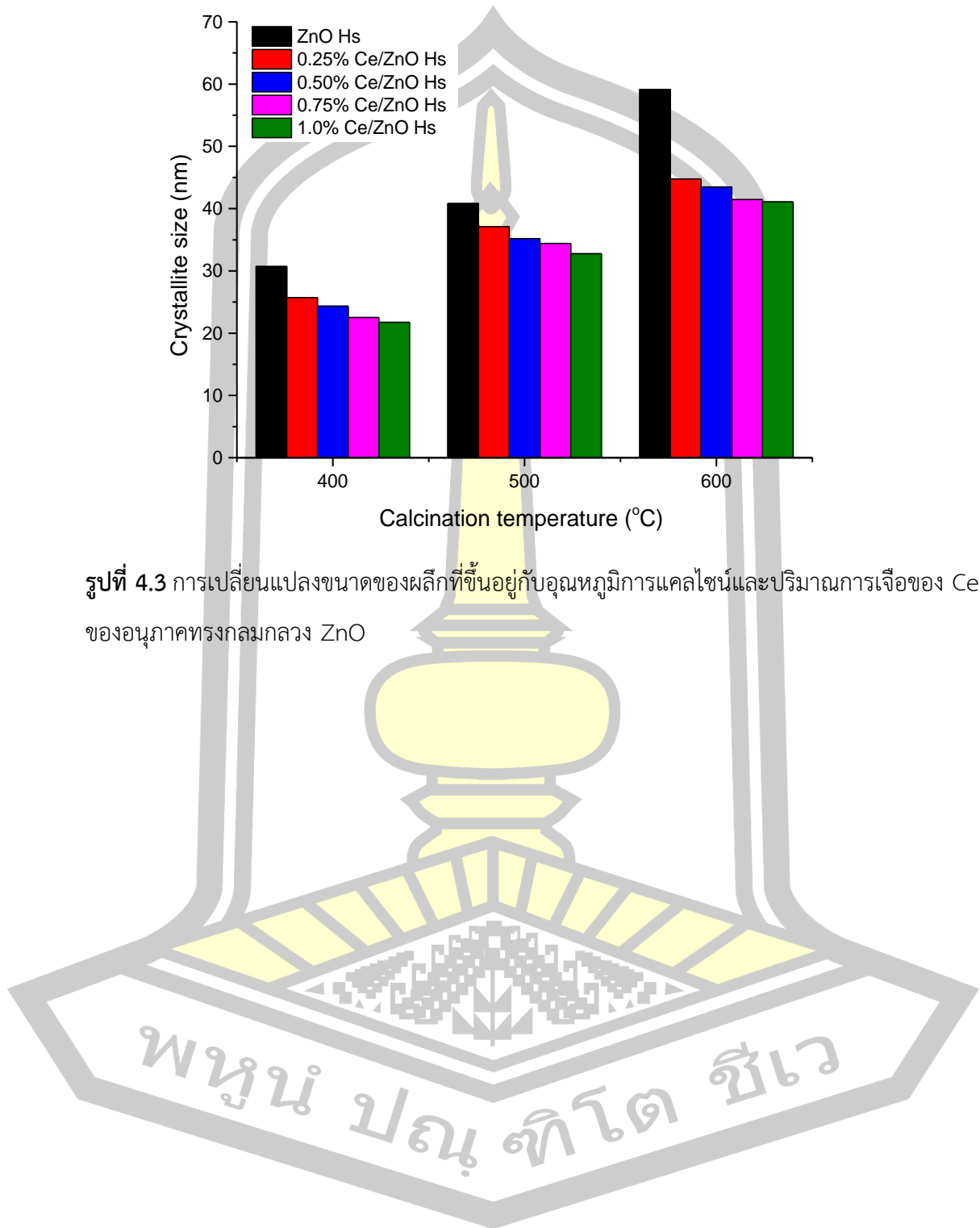
รูปที่ 4.2 (a) รูปที่ 4.2 (b) รูปที่ 4.2 (c) และรูปที่ 4.2 (d) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C ตามลำดับ จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมได้ พบว่า เกิดพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 รูปแบบการเลี้ยวเบนแสดงให้เห็นว่า ภายใต้การเจือด้วย Ce ในปริมาณต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยโมล สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซท์ และไม่พบลักษณะพีคที่สอดคล้องกับ  $CeO_2$  เจือปนในโครงสร้างของ ZnO ซึ่งอาจบ่งบอกได้ว่า ปริมาณการเจือของ Ce ในตัวอย่างมีปริมาณที่น้อยเกินกว่าขีดความสามารถของเครื่องจะสามารถวัดได้ สำหรับผลการวิเคราะห์หาขนาดผลึกของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการแคลไซน์กับการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึก พบว่า ขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ce กับการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึก พบว่า ปริมาณการเจือ Ce เพิ่มขึ้นในสารตัวอย่าง ส่งผลให้พีคการเลี้ยวเบนมีลักษณะกว้าง ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนและขนาดของผลึกมีแนวโน้มลดลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากขนาดไอออนที่แตกต่างกันระหว่าง  $Zn^{2+}$  กับ  $Ce^{4+}$  โดยขนาดไอออนของ Ce ที่มีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนของ Zn นั้น จึงทำให้โอกาสที่ไอออนของ Ce จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งแลตทิซในโครงสร้างของ Zn เกิดขึ้นได้ยาก เพราะฉะนั้นไอออนของ Ce ที่เจือเข้าไปในโครงสร้างอาจเกิดการเกาะอยู่บนบริเวณพื้นผิวของอนุภาคและบริเวณรอยต่อของเกรน ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการยับยั้งการเจริญเติบโตของ ZnO [5] โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการแคลไซน์และปริมาณการเจือของ Ce ถูกแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในรูปที่ 4.3

สำหรับผลการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ถูกแสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ce กับค่าคงที่แลตทิซ พบว่า ค่าคงที่แลตทิซ a และ c มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเจือ Ce เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากไอออนของ Ce มีการเข้าไปแทนที่หรือแทรกตัวอยู่ภายในบริเวณช่องว่างแลตทิซในโครงสร้างของ ZnO ทำให้ตำแหน่งแลตทิซในโครงสร้างของ ZnO หลุดออกจากตำแหน่งที่เสถียร จึงส่งผลให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยวไม่มีความไม่สมมาตร [39]





รูปที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการแคลไซน์และปริมาณการเจือของ Ce ของอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO



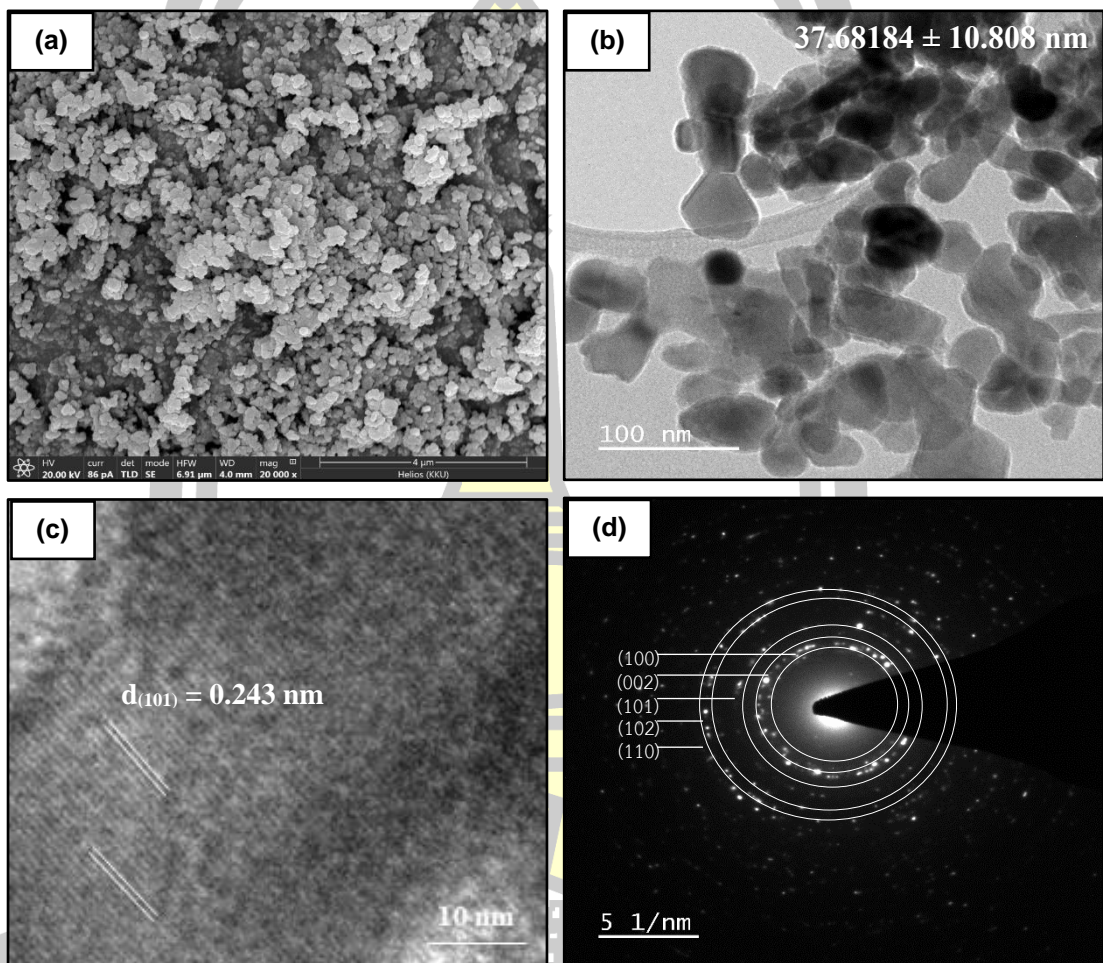
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ แคลไซน์ (°C)	ขนาดผลึก (nm)	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)		
			a	c	c/a
ZnO NPs	400	40.75 ± 7.962	3.2725	5.2453	1.6028
ZnO Hs	400	30.71 ± 5.173	3.2515	5.2109	1.6026
	500	40.82 ± 6.631	3.2497	5.2066	1.6021
	600	44.77 ± 4.674	3.2472	5.2061	1.6032
0.25% Ce/ZnO Hs	400	25.70 ± 6.544	3.2869	5.3337	1.6221
	500	37.10 ± 8.278	3.2804	5.3254	1.6233
	600	44.70 ± 5.898	3.2511	5.2097	1.6024
0.50% Ce/ZnO Hs	400	24.33 ± 5.425	3.2864	5.3383	1.6243
	500	35.19 ± 8.219	3.2510	5.2069	1.6016
	600	43.49 ± 4.871	3.2499	5.2144	1.6044
0.75% Ce/ZnO Hs	400	22.52 ± 3.353	3.2482	5.2083	1.6034
	500	34.40 ± 7.248	3.2427	5.1889	1.6037
	600	41.45 ± 8.415	3.2396	5.1973	1.6043
1.0% Ce/ZnO Hs	400	21.75 ± 6.357	3.2481	5.2056	1.6026
	500	32.75 ± 4.286	3.2322	5.2113	1.6123
	600	41.09 ± 5.799	3.2303	5.2173	1.6151

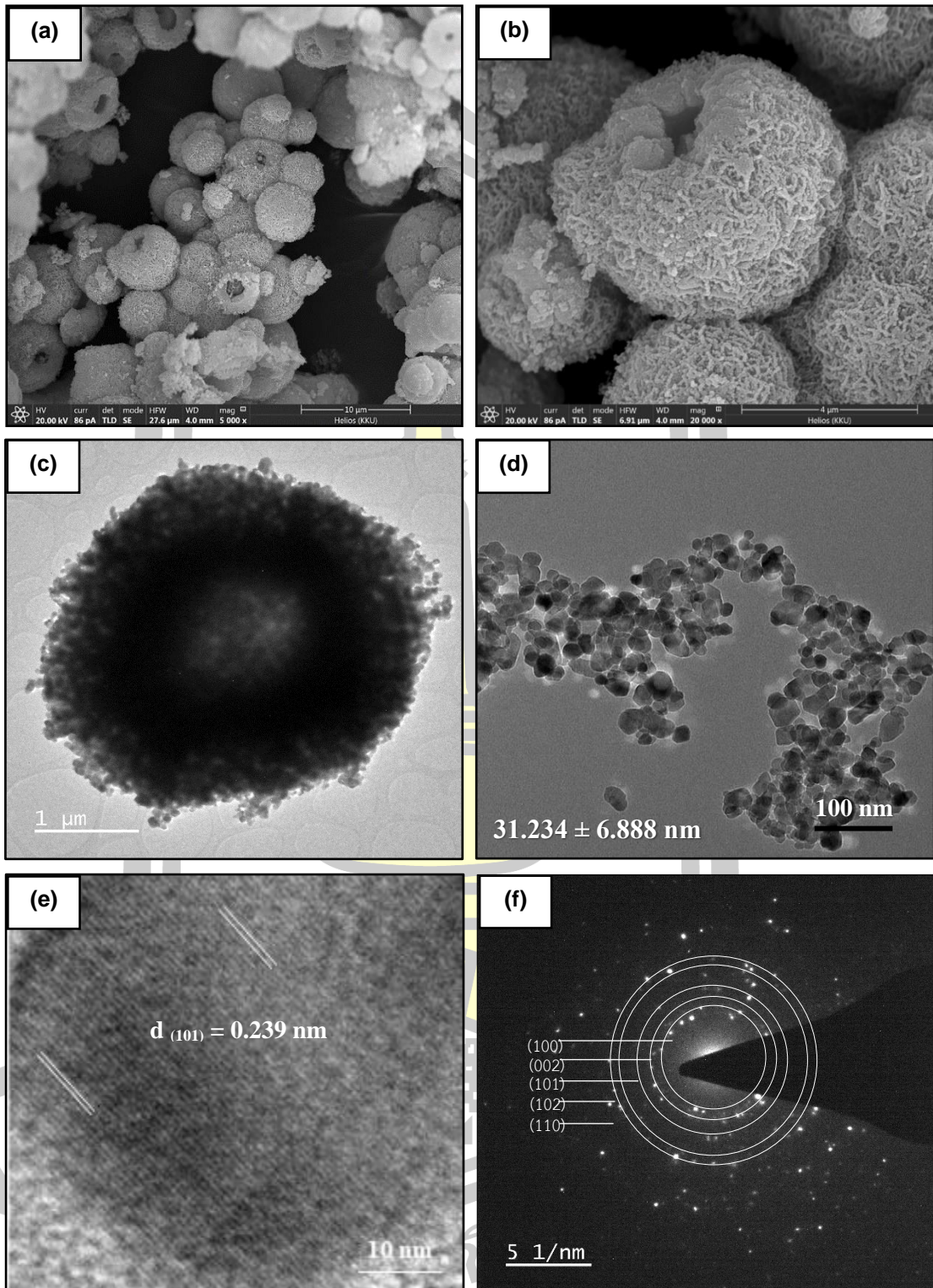


#### 4.2 การศึกษาลักษณะพื้นฐานและโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค FESEM และ TEM

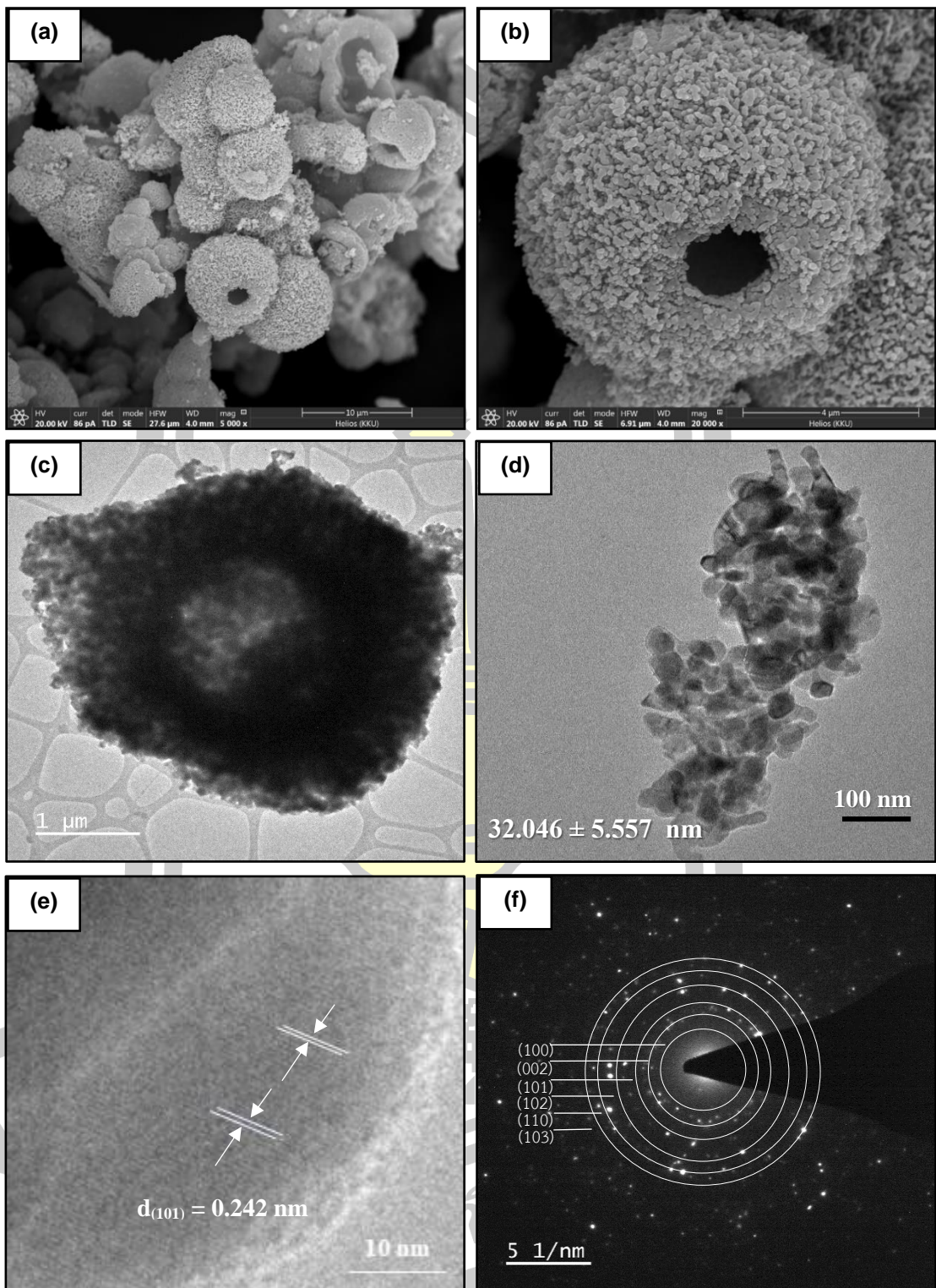
ผลจากการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยา โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงดังรูปที่ 4.4 ถึงรูปที่ 4.7



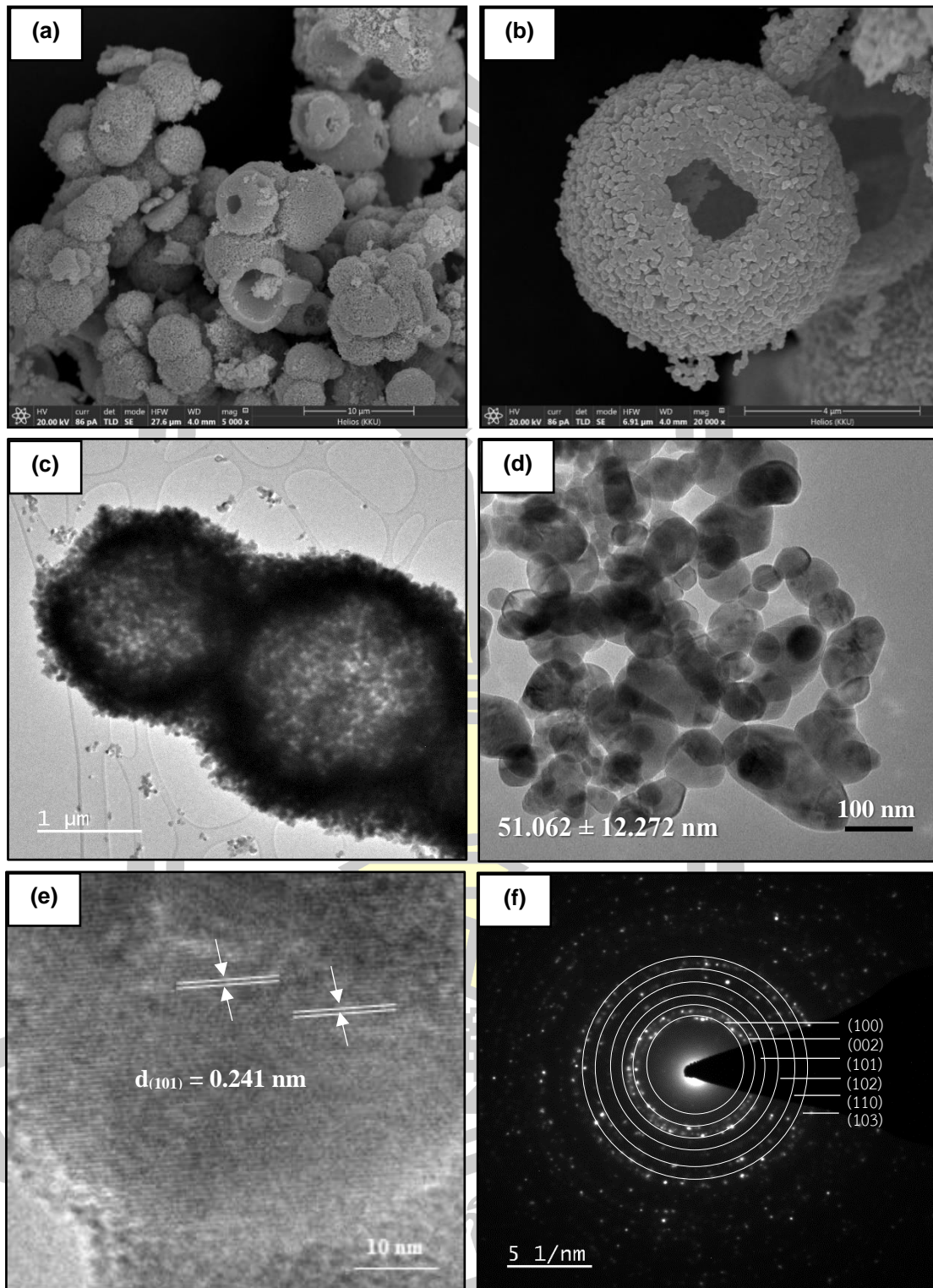
รูปที่ 4.4 (a) ภาพถ่าย FESEM (b) ภาพถ่าย TEM (c) ภาพถ่าย HR-TEM และ (d) SAED ของอนุภาคนาโน ZnO



รูปที่ 4.5 (a, b) ภาพถ่าย FESEM (c, d) ภาพถ่าย TEM (e) ภาพถ่าย HR-TEM และ (f) SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C



รูปที่ 4.6 (a, b) ภาพถ่าย FESEM (c, d) ภาพถ่าย TEM (e) ภาพถ่าย HR-TEM และ (f) SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C



รูปที่ 4.7 (a, b) ภาพถ่าย FESEM (c, d) ภาพถ่าย TEM (e) ภาพถ่าย HR-TEM และ (f) SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C

จากภาพ FESEM แสดงดังรูปที่ 4.4 (a) จะเห็นได้ว่า อนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และจากภาพ TEM แสดงดังรูปที่ 4.4 (b) แสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน ZnO มีลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมขนาดเล็กและมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคเดี่ยวประมาณ  $37.681 \pm 10.808$  nm และภาพถ่ายระนาบแลตทิซ (lattice fringes) ของผลึกนาโน ZnO สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนจากภาพ HR-TEM แสดงดังรูปที่ 4.4 (c) โดยมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.243 nm และซึ่งมีความสอดคล้องกับระนาบ (101) ของโครงสร้างเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ ZnO ในรูปที่ 4.4 (d) แสดงผลการวิเคราะห์ลวดลายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนด้วยเทคนิค SAED ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ผลึกสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นพหุผลึก (polycrystal) ของ ZnO และจากการวิเคราะห์ลวดลายการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นสามารถระบุดัชนีมิลเลอร์ของระนาบแลตทิซแล้วพบว่า ผลลัพธ์ที่ได้มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการวิเคราะห์นี้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ SAED กล่าวคือ พบระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) และ (200)

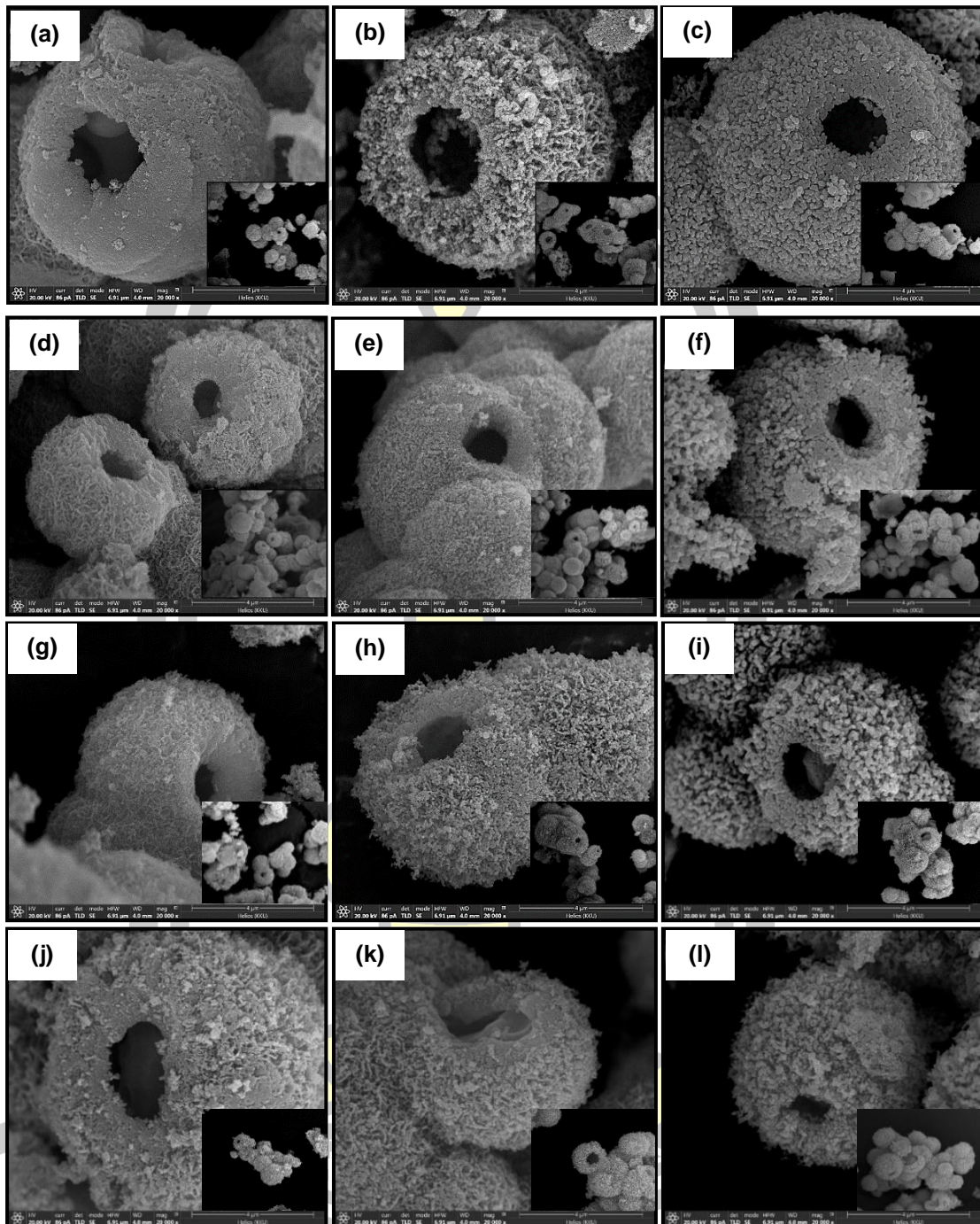
จากภาพ FESEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงดังรูปที่ 4.5 (a, b) รูปที่ 4.6 (a, b) และรูปที่ 4.7 (a, b) จากภาพจะเห็นได้ว่า สารตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงและมีพื้นผิวของเปลือกทรงกลมที่ขรุขระ และจากภาพ TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงดังรูปที่ 4.5 (c) รูปที่ 4.6 (c) และรูปที่ 4.7 (c) แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงและบริเวณเปลือกของทรงกลมสารตัวอย่างที่เตรียมได้ประกอบไปด้วยอนุภาคเดี่ยวนาโน ZnO ขนาดเล็กเกาะอยู่เป็นจำนวนมาก โดยมีขนาดอนุภาคเดี่ยวเฉลี่ยอยู่ในช่วง 30-50 nm แสดงดังรูปที่ 4.5 (d) รูปที่ 4.6 (d) และรูปที่ 4.7 (d) เมื่อพิจารณาอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะของทรงกลม พบว่า เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 400°C ไปเป็น 500 และ 600°C ส่งผลให้เส้นผ่าศูนย์กลางของทรงกลมมีขนาดเล็กลงและสามารถสังเกตเห็นขอบเกรน (grain boundary) ของอนุภาคเดี่ยวได้ชัดเจนยิ่งขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ว่า กระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดกระบวนการแพร่ของมวลสารที่อยู่ติดกันและเกิดการขยายตัวของผลึก อีกทั้งยังส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนในบริเวณพื้นผิวทรงกลมทำให้อนุภาคเกิดการแน่นตัวและมีการหดตัวของรูพรุนที่แทรกอยู่ระหว่างเกรนอีกด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bao ที่ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของซิงค์ออกไซด์ ผลการวิจัยพบว่า อนุภาคมีขนาดลดลงและเกรนของอนุภาคมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในแคลไซน์สูงขึ้น [22] ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ถูกแสดงในตารางที่ 4.2

จากภาพ HR-TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงดังรูปที่ 4.5 (e) รูปที่ 4.6 (e) และรูปที่ 4.7 (e) แสดงให้เห็นถึงระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ มีค่าเท่ากับ 0.239 0.242 และ 0.241 nm ตามลำดับ ซึ่งมีความสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างระนาบ (101) ของโครงสร้างเฮกซะโกนอล ZnO

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SAED ดังรูปที่ 4.5 (f) รูปที่ 4.6 (f) และรูปที่ 4.7 (f) แสดงให้เห็นถึงลวดลายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันทั้งหมด เมื่อคำนวณหาระนาบของลวดลายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ 2.83 2.64 2.45 1.97 1.61 1.47 และ 1.42 Å โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 พบว่า มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ระนาบที่ (100) (002) (101) (102) (110) (103) และ (200) ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงสามารถยืนยันได้ว่า อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์







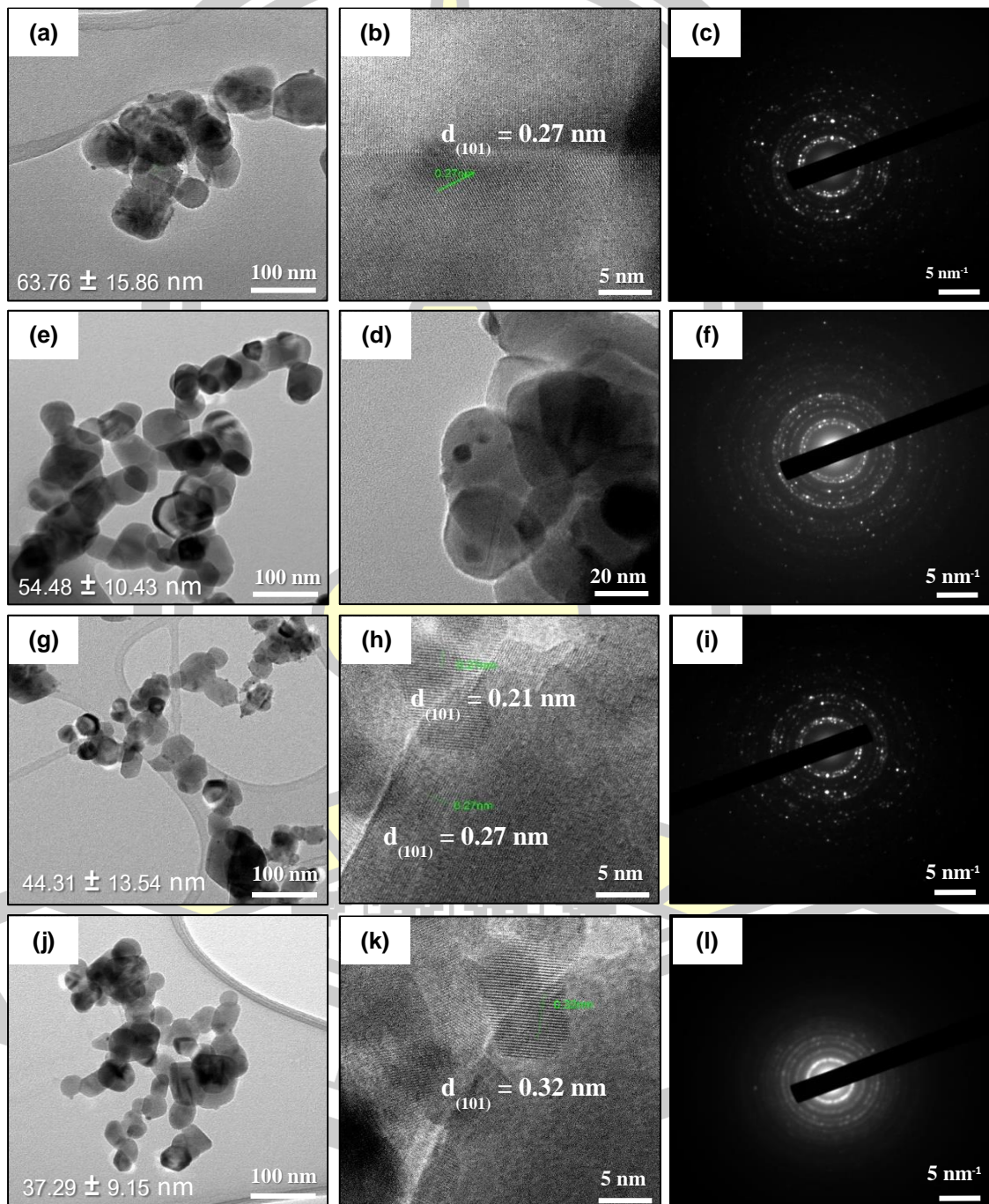
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a – c) 0.25 (d – f) 0.50 (g – i) 0.75 และ (j – l) 1.00 แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

จากรูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย FESEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่า สารตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Ce ทั้งหมดมีลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงและมีพื้นผิวของเปลือกทรงกลมที่ขรุขระ เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีผลต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงของทรงกลม พบว่า ขนาดของทรงกลมมีแนวโน้มเล็กลงและอนุภาคบริเวณเปลือกผิวทรงกลมมีการเกาะกลุ่มกันที่แน่นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาปริมาณการเจือ Ce ที่มีผลต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงของทรงกลม พบว่า ปริมาณการเจือ Ce เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของทรงกลมมีแนวโน้มเล็กลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก Ce-O-Zn ที่เจือเกิดการก่อตัวขึ้นบริเวณบนพื้นผิวของทรงกลมและเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาค ซึ่งส่งผลให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของผลึก [40] โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ถูกแสดงในตารางที่ 4.2

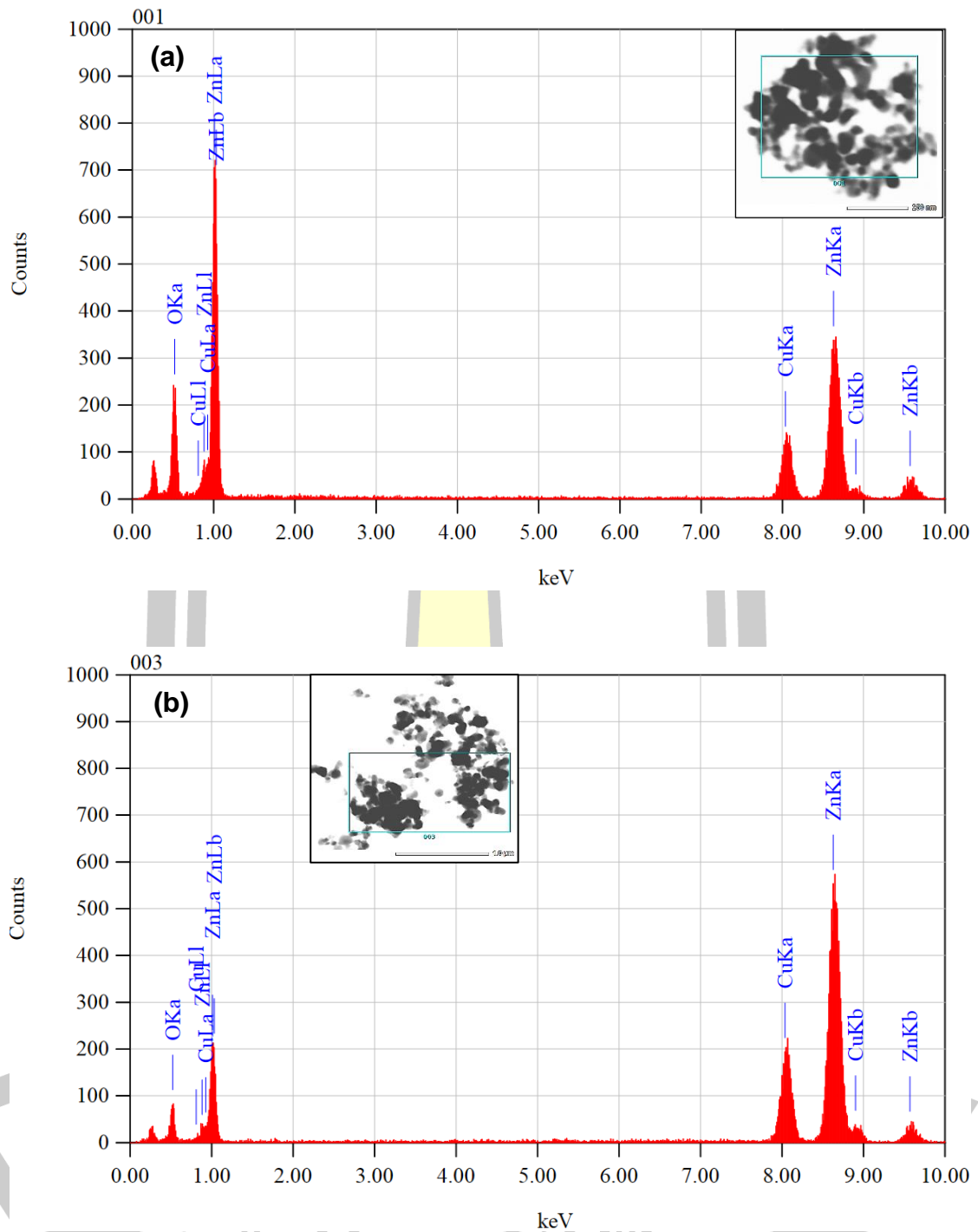
เพื่อให้สามารถอธิบายผลอันเนื่องมาจากปริมาณสารเจือที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างผลึก ในงานวิจัยนี้เลือกอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ภาพถ่าย TEM HR-TEM และ SAED ของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C แสดงดังรูปที่ 4.9 จากรูปที่ 4.9 (a) รูปที่ 4.9 (e) รูปที่ 4.9 (g) และรูปที่ 4.9 (j) แสดงให้เห็นว่า ทรงกลมกลวงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ประกอบไปด้วยอนุภาคเดี่ยวขนาดนาโนเมตรของ ZnO จำนวนมาก โดยขนาดอนุภาคเดี่ยวเฉลี่ย 40-60 nm เมื่อพิจารณาปริมาณการเจือ Ce ที่มีผลต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงอนุภาคเดี่ยวนาโนของ ZnO พบว่า ขนาดของอนุภาคเดี่ยวนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเจือ Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 จากนั้นขนาดของอนุภาคเดี่ยวนาโนมีแนวโน้มเล็กลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยเทคนิค FESEM ดังในรูปที่ 4.8 อย่างไรก็ตามจากภาพถ่าย TEM ไม่พบลักษณะของทรงกลมกลวงของตัวอย่างที่เจือด้วย Ce ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากในระหว่างกระบวนการเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการทดสอบ TEM นั้น นักวิจัยได้เตรียมผงอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในสารละลายเอทานอลแล้วนำไปอัลตราโซนิกเป็นเวลานานเกินไป จึงส่งผลให้สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีการเปลี่ยนลักษณะสัณฐานจากทรงกลมกลวงเป็นอนุภาคเดี่ยวขนาดระดับนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (a) รูปที่ 4.9 (e) รูปที่ 4.9 (g) และรูปที่ 4.9 (j) ตามลำดับ

จากภาพ HR-TEM และ SAED แสดงดังรูปที่ 4.9 (b) รูปที่ 4.9 (d) รูปที่ 4.9 (f) และรูปที่ 4.9 (h) พบว่า มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ในช่วง 0.21-0.32 nm ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการคำนวณหา hkl ที่ได้จากเทคนิค SAED ของระนาบ (101) นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ SAED พบลวดลายการเลี้ยวเบนอิเล็กทรอนิกส์ของระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) และ (200)

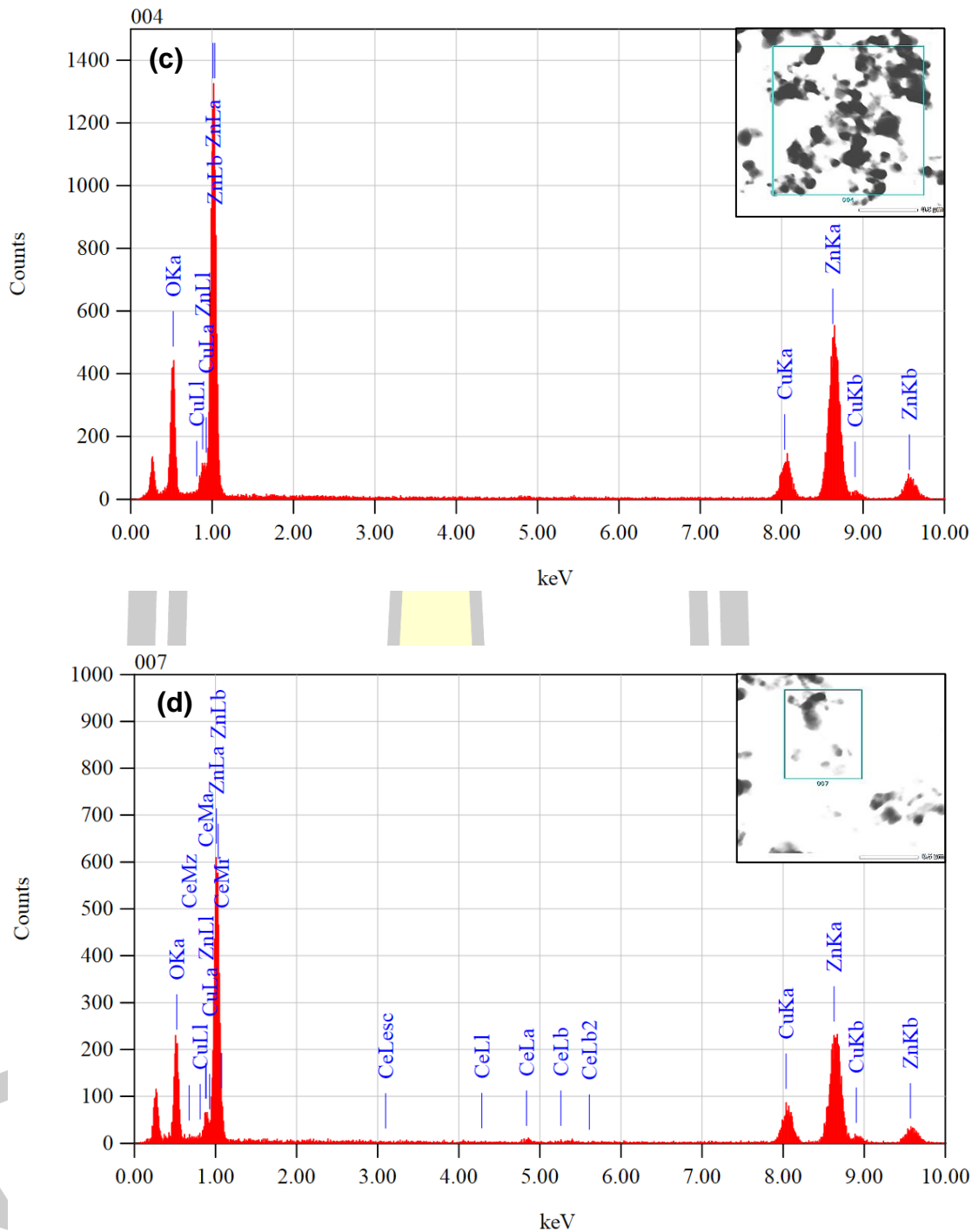
ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2 $\theta$  ประมาณ 32° 34.5° 36° 47.5° 56.75° 63° 66.5° 68° ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ที่ได้นี้สามารถยืนยันได้ว่า สารตัวอย่าง ZnO ที่มีการเจือด้วย Ce ยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์



รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM HR-TEM และ SAED ของอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a-c) 0.25 (d-f) 0.50 (g-i) 0.75 และ (j-l) 1.0 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C



รูปที่ 4.10 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (a) 0.25 (b) 0.50 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C



รูปที่ 4.11 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล (c) 0.75 และ (d) 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C

เพื่อเป็นการยืนยันการคงอยู่ของสารเจือที่มีอยู่ในโครงสร้างทรงกลมกลวง ZnO สารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิ 600°C ที่มีปริมาณ Ce แตกต่างกันไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพเชิงปริมาณของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ดังแสดงในรูปที่ 4.10 จากรูปแสดงให้เห็นถึง องค์ประกอบของธาตุที่ตรวจพบในสารตัวอย่าง ได้แก่ ออกซิเจน (O) ทองแดง (Cu) ซิงค์ (Zn) และ ซีเรียม (Ce) โดยธาตุ Cu ที่พบเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของ Cu grid ที่ใช้เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM และ EDX นั้นเอง และจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค EDX ของแต่ละสารตัวอย่างในแต่ละบริเวณ พบว่า อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 และ 0.75 ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (a) รูปที่ 4.10 (b) และรูปที่ 4.11 (c) ไม่พบพิกของธาตุ Ce ในโครงสร้างของ ZnO ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณการเจือของ Ce ในตัวอย่างมีปริมาณที่น้อยเกินกว่าขีดจำกัดของเครื่องจะสามารถวัดได้ และเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นถึงร้อยละโดยโมล 1.0 พบว่า พบบิกของธาตุ Ce ในโครงสร้างของ ZnO สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนดังรูปที่ 4.11 (d)



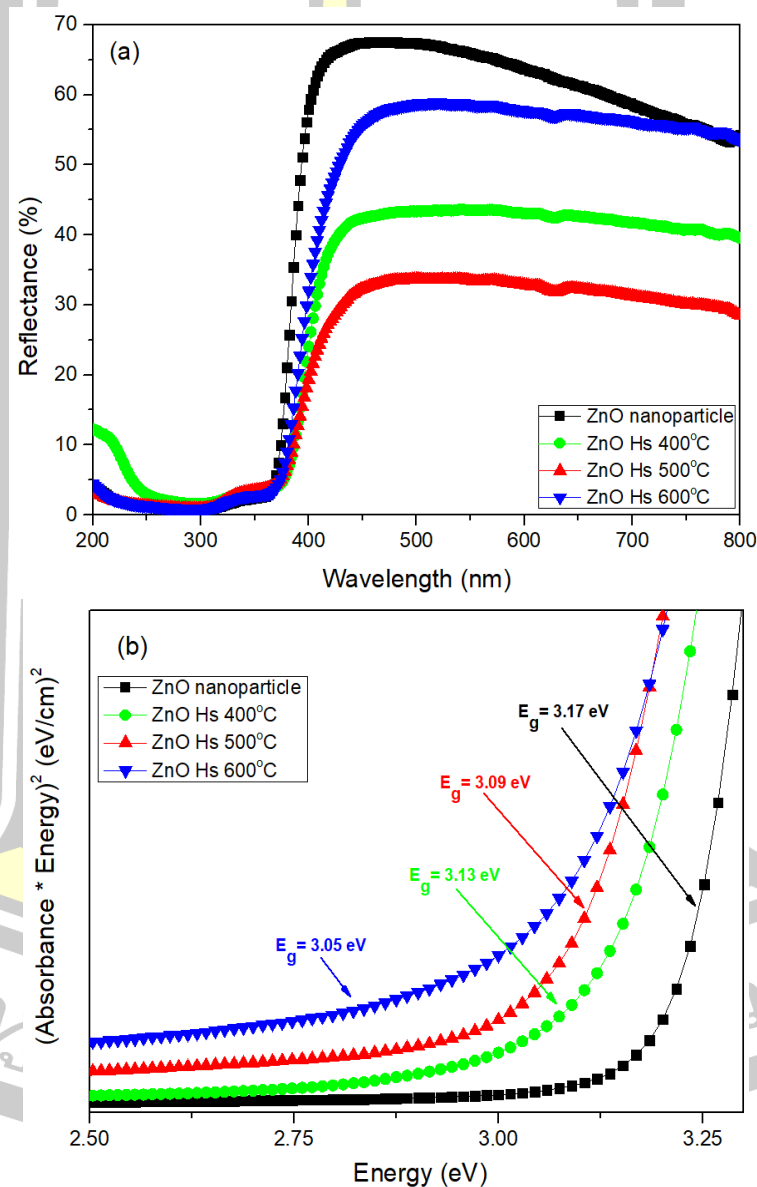
ตารางที่ 4.2 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยและความหนาเปลือกของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค ( $\mu m$ )	ความหนาของเปลือกทรงกลมกลวง ( $\mu m$ )
ZnO Hs	400	5.27 $\pm$ 0.827	1.14 $\pm$ 0.209
	500	4.81 $\pm$ 0.896	0.85 $\pm$ 0.191
	600	4.63 $\pm$ 1.313	0.74 $\pm$ 0.280
0.25% Ce/ZnO Hs	400	5.68 $\pm$ 1.410	-
	500	5.34 $\pm$ 0.349	-
	600	5.16 $\pm$ 1.780	-
0.50% Ce/ZnO Hs	400	5.54 $\pm$ 0.603	-
	500	5.18 $\pm$ 1.062	-
	600	5.14 $\pm$ 0.534	-
0.75% Ce/ZnO Hs	400	5.31 $\pm$ 0.306	-
	500	5.17 $\pm$ 0.758	-
	600	5.07 $\pm$ 0.703	-
1.0% Ce/ZnO Hs	400	5.13 $\pm$ 0.745	-
	500	5.08 $\pm$ 0.445	-
	600	5.06 $\pm$ 0.295	-



### 4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy

ผลจากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C โดยตรวจสอบร้อยละการสะท้อนควบคู่กับการดูดกลืนแสงในช่วงยูวีและช่วงแสงขาว เพื่อวิเคราะห์หาค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน แสดงได้ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C และ (b) แสดงการพล็อตระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอนสำหรับคำนวณหาขนาดช่องว่างแถบพลังงาน



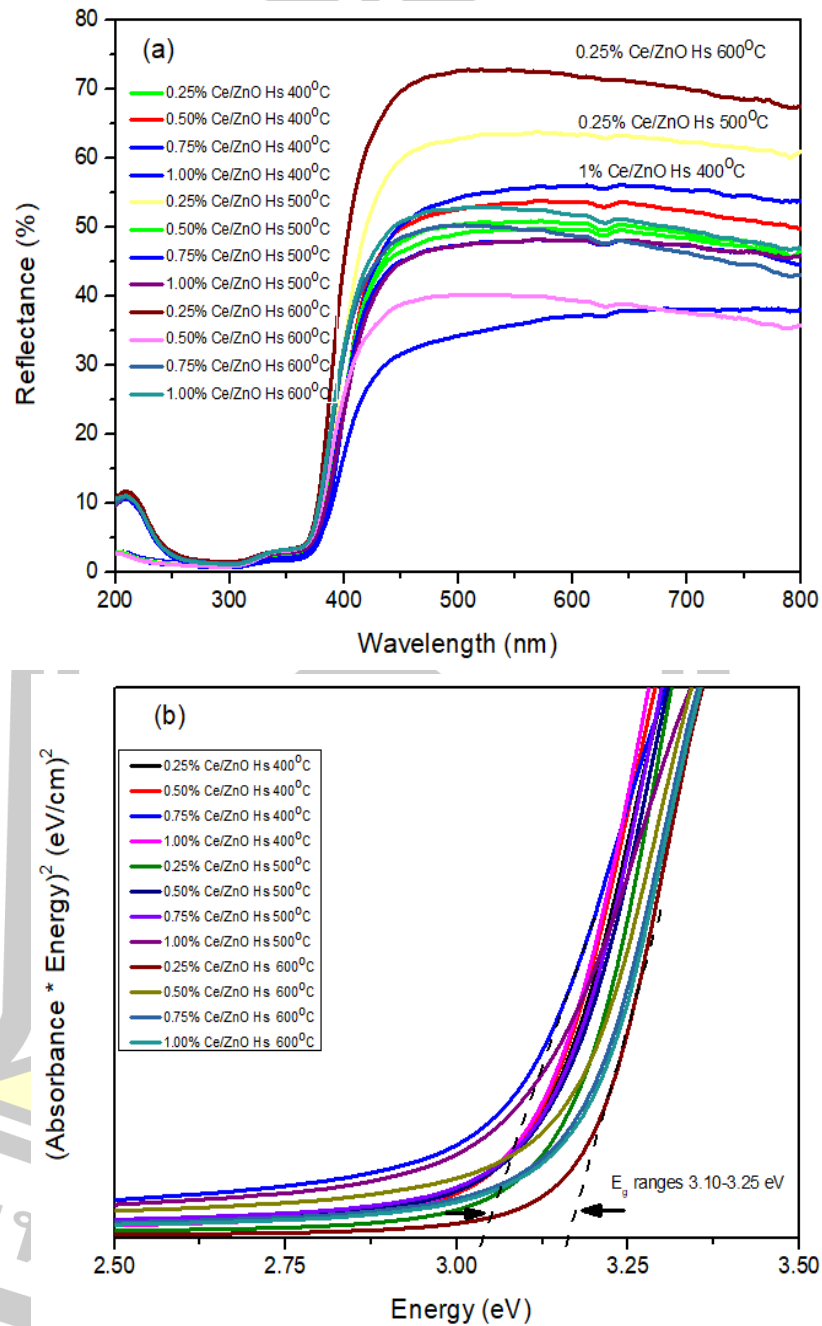
รูปที่ 4.12 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C ตามลำดับ ซึ่งลักษณะของเส้นกราฟแสดงให้เห็นได้ชัดว่า ในช่วงแสงขาวนั้นอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าร้อยละการสะท้อนแสงที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500°C เนื่องจากอุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดเกรนของอนุภาคมีการเจริญเติบโตที่ใหญ่ขึ้นซึ่งส่งผลให้เกิดการกระเจิงแสงภายในโครงสร้างได้สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่มีขนาดเล็ก ซึ่งการสังเกตที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ [8] ที่ได้สังเคราะห์ทรงกลมกลวง ZnO ด้วยวิธีการอย่างง่ายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกและเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ผลการวิจัยพบว่า อนุภาค ZnO ลักษณะสี่เหลี่ยมแบบทรงกลมกลวงที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงและมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ประมาณ  $2 \mu\text{m}$  มีค่าร้อยละการสะท้อนแสงที่สูงกว่าอนุภาคนาโน ZnO ที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20 nm ดังนั้นจึงคาดได้ว่า การกระเจิงแสงภายในโครงสร้างจากอนุภาคขนาดใหญ่และพื้นผิวประกอบด้วยรูพรุนจำนวนมากของทรงกลมกลวง ZnO จะเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บเกี่ยวแสง เนื่องจากเส้นทางของแสงที่เกิดการกระเจิงในโครงสร้างมีระยะทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) ที่ยาวนานขึ้น [41]

สำหรับการคำนวณหาขนาดช่องว่างแถบพลังงานโดยใช้ความสัมพันธ์ของทอซ (Tauc's relationship) โดยขนาดช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) สามารถคำนวณจากสมการที่ (4.1)

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.1)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของของแข็ง  $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์  $A$  คือ ค่าคงที่  $\nu$  คือ ค่าความถี่ของแสง  $n = 2$  สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของพาหะประจุแบบตรง และ  $n = 1/2$  สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของพาหะประจุแบบอ้อม สำหรับ ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวียร์ไทซ์ที่นั่นอิเล็กตรอนมีพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของพาหะประจุแบบตรง [42] ผลการคำนวณหาขนาดช่องว่างแถบพลังงานถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์สภาพการดูดกลืนแสงในรูปที่ 4.12 (b) พบว่า เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 400°C ไปเป็น 600°C ขนาดช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO มีแนวโน้มลดลง โดยมีขนาดช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.13 3.09 และ 3.05 eV สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 400 500 และ 600°C ตามลำดับ สำหรับขนาดช่องว่างแถบพลังงานที่ลดลงนั้น อาจเป็นผลเนื่องจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้อนุภาคในผลึกขนาดเล็กเกิดการแพร่กลายเป็นผลึกขนาดใหญ่ การรวมกันของผลึกจำนวนมากทำให้เกิดช่องว่างระหว่างผลึกจำนวนมากขึ้น ส่งผลให้เกิด

การเพิ่มขึ้นของพาหะในแถบวาเลนซ์อิเล็กทรอนิกส์และชั้นพลังงานย่อยแล้วทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดลดลง [43]



รูปที่ 4.13 (a) ร้อยละการสะท้อนแสงและ (b) การพล็อตระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอนอนุภาคทรงกลมกลาง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

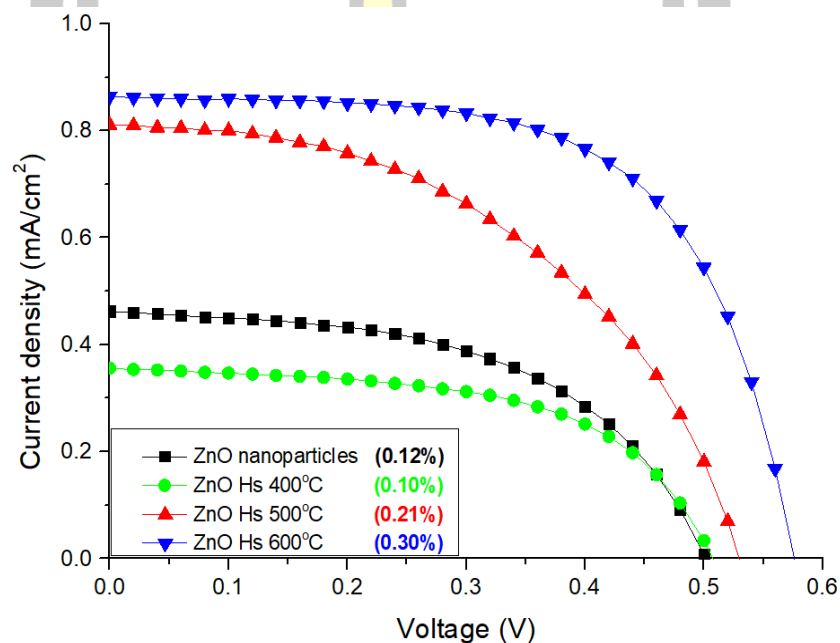
รูปที่ 4.13 (a) พบว่า สเปกตรัมการสะท้อนแสงของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C มีค่าสูงในช่วงความยาวคลื่น 380-800 nm จากกราฟแสดงให้เห็นว่า อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าสเปกตรัมการสะท้อนแสงสูงที่สุด และจากรูปที่ 4.13 (b) แสดงให้เห็นว่า ขนาดช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C มีค่าอยู่ในช่วง 3.10-3.25 eV ซึ่งรายละเอียดของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.3

**ตารางที่ 4.3** ค่าช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C เปรียบเทียบกับขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 400°C

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)
ZnO NPs	400	3.17
ZnO Hs	400	3.13
	500	3.09
	600	3.05
0.25% Ce/ZnO Hs	400	3.12
	500	3.11
	600	3.16
0.50% Ce/ZnO Hs	400	3.06
	500	3.05
	600	3.11
0.75% Ce/ZnO Hs	400	3.03
	500	3.08
	600	3.12
1.0% Ce/ZnO Hs	400	3.10
	500	3.03
	600	3.12

#### 4.4 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์ม ZnO

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $J$ - $V$  curve) และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวีและช่วงแสงขาวของสีย้อมที่ดูดซับในเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C แสดงได้ดังรูปที่ 4.14 และรูปที่ 4.15 ตามลำดับ ค่าของตัวแปรความสามารถทางไฟฟ้าต่างๆ ได้แก่ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร ( $J_{sc}$ ) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรมืด ( $V_{oc}$ ) ค่าฟิลแฟกเตอร์ ( $FF$ ) ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) และปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม (dye-loading) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.4

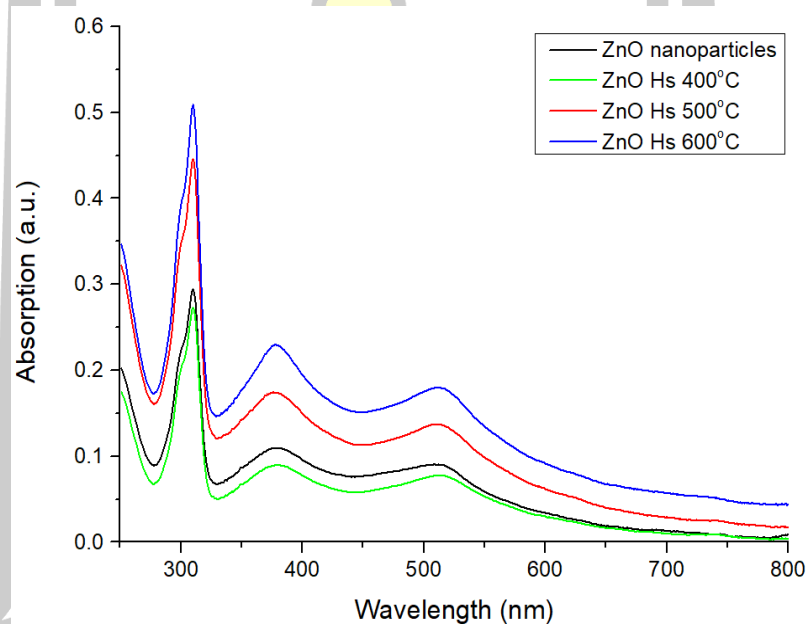


รูปที่ 4.14 เส้นโค้ง  $J$ - $V$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

จากรูปที่ 4.14 กราฟเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า แสดงค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C เป็นโฟโตแอนโนด จะเห็นได้ว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่เคลือบอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สูงที่สุดเท่ากับ 0.30% เมื่อเปรียบเทียบกับโฟโตแอนโนดที่ทำจากชั้นฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500°C โดยมีค่าประสิทธิภาพ

การแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำมาจากชั้นฟิล์มทั้ง 3 มีค่าเท่ากับ 0.12 0.10 และ 0.21% ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพที่สังเกตได้จากการทดลองนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากอนุภาคหุ้มนิแคลไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการเกาะรวมกันของอนุภาคเดี่ยว ZnO ขนาดเล็กจนเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ ประกอบกับโพรงเปิดขนาดใหญ่ที่บริเวณแกนกลางของโครงสร้างทรงกลมกลวงและรูพรุนที่มีอยู่จำนวนมากบนพื้นผิวนั้น เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของการกระเจิงแสงภายในโครงสร้างของสารตัวอย่างและนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ [35]

นอกจากนี้ปริมาณของการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม N719 บนฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ ZnO ขนาดพื้นที่ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์เท่ากับ  $0.25 \text{ cm}^2$  แต่ละชนิดได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มสารละลายสีย้อมที่ดูดซับบนอิเล็กทรอนิกส์ ZnO แต่ละชนิดแสดงได้ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวีและช่วงแสงขาวของสีย้อมที่ถูกดูดซับด้วยชั้นฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

จากรูปที่ 4.15 พบว่า ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ที่ทำมาจากอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีความเข้มข้นของสีย้อมสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500°C ซึ่งปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับบนชั้นฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ชนิดนี้มีความสอดคล้องกับกราฟเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้แสดงในรูปที่ 4.14 ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า

ปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับบนชั้นฟิล์มเป็นผลอันเนื่องมาจากลักษณะสัญญาณของสารตัวอย่างเอง กล่าวคือ ลักษณะสัญญาณแบบทรงกลมกลวงที่มีรูพรุนจำนวนมากและพื้นที่ผิวขรุขระบริเวณเปลือกของทรงกลมนั้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมและอัตราการแลกเปลี่ยนประจุบริเวณพื้นผิวของอนุภาคที่สูงขึ้น [44] สำหรับการคำนวณหาปริมาณของการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม N719 บนฟิล์มอิเล็กโทรด ZnO ได้ถูกคำนวณโดยอาศัยสมการที่ (4.2) และสมการที่ (4.3) โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงจำเพาะ ( $\epsilon$ ) ที่ความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) 300 nm นั่นคือ  $\epsilon_{300} = 5.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [45]

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda cl, \quad (4.2)$$

$$M = cV \quad (4.3)$$

เมื่อ  $A_\lambda$  และ  $\epsilon_\lambda$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง และค่าดูดกลืนแสงจำเพาะเป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ของสีย้อม N719

$c$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่ดูดซับบนฟิล์มอิเล็กโทรด (M)

$l$  คือ ความหนาของ cuvette (1 cm)

$V$  คือ ปริมาตรของสารละลายสีย้อมที่ใช้ในการทดสอบ (20 mL)

$M$  คือ ปริมาณของโมเลกุลสีย้อมที่ดูดซับบนฟิล์มอิเล็กโทรด (mol)

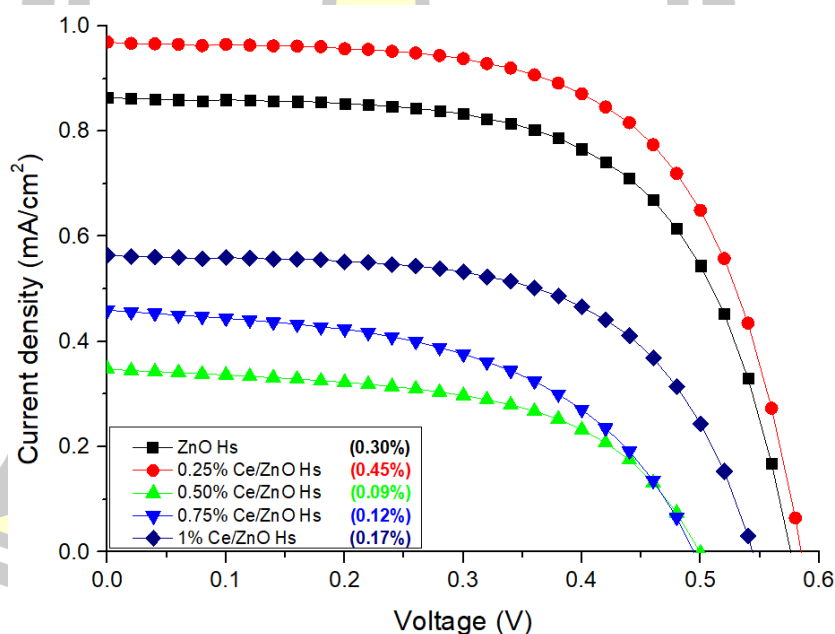
ผลจากการคำนวณหาปริมาณของการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม N719 บนฟิล์มอิเล็กโทรด ZnO และค่าตัวแปรความสามารถทางไฟฟ้าถูกแสดงในตารางที่ 4.4

**ตารางที่ 4.4** ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C

เซลล์ตัวอย่าง	อุณหภูมิ แคลไซน์ (°C)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (Volt)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)	Dye loading ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )
ZnO NPs	400	0.46	0.50	0.52	0.12	$3.2 \times 10^{-7}$
ZnO Hs	400	0.35	0.49	0.56	0.10	$2.9 \times 10^{-7}$
	500	0.81	0.52	0.47	0.21	$5.0 \times 10^{-7}$
	600	0.86	0.57	0.59	0.30	$5.7 \times 10^{-7}$

จากตารางที่ 4.4 แสดงผลของค่าตัวแปรความสามารถทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงทำมาจากชั้นฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C พบว่า  $J_{SC}$  เท่ากับ 0.46 0.35 0.81 และ 0.86 mA/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ  $V_{OC}$  เท่ากับ 0.50 0.49 0.52 และ 0.57 V ตามลำดับ  $FF$  เท่ากับ 0.52 0.56 0.47 และ 0.59% ตามลำดับ  $\eta$  เท่ากับ 0.12 0.10 0.21 และ 0.30% ตามลำดับ และปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมเท่ากับ  $3.2 \times 10^{-7}$   $2.9 \times 10^{-7}$   $5.0 \times 10^{-7}$  และ  $5.7 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวีและช่วงแสงขาวของสีย้อมที่ดูดซับในเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำมาจากอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C แสดงได้ดังรูปที่ 4.16 และรูปที่ 4.17 และค่าของตัวแปรความสามารถทางไฟฟ้าสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.5



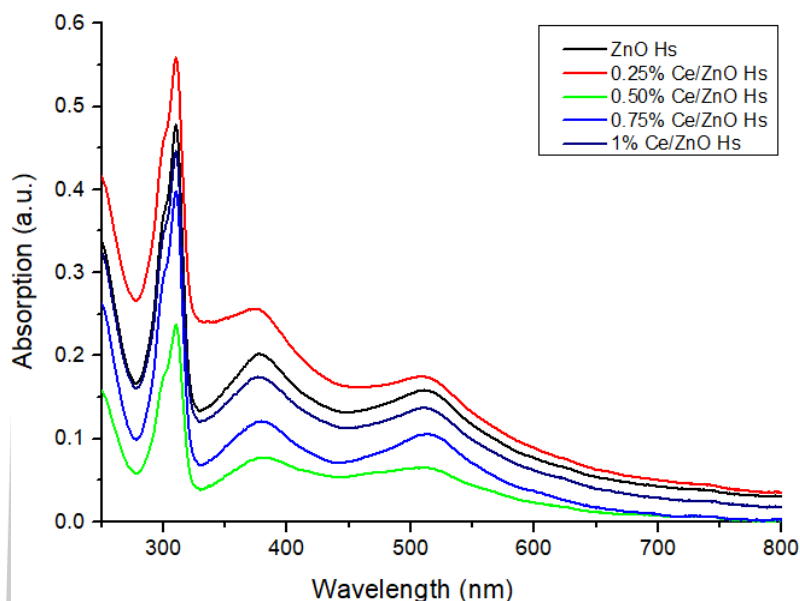
รูปที่ 4.16 เส้นโค้ง  $J-V$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C

จากรูปที่ 4.16 พบว่า เมื่อปริมาณสารเจือ Ce มีค่าอยู่ร้อยละโดยโมลระหว่าง 0.5 ถึง 1.00 ค่า  $J_{sc}$   $V_{oc}$  และ  $\eta$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือของ Ce เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเจือ Ce ช่วยให้การขนส่งของอิเล็กตรอนผ่านโครงสร้างของอิเล็กโทรดเกิดขึ้นเร็วกว่าการผ่อนคลายอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นของโมเลกุลสีย้อม ซึ่งการขนส่งประจุที่เพิ่มขึ้นเป็นสาเหตุหลักของการเพิ่มค่า  $J_{sc}$  และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ นอกจากนี้การเจือ Ce ทำให้เกิดระดับพลังงานแปลกปลอมในโครงสร้างของแถบพลังงานของ ZnO ซึ่งระดับพลังงานที่เพิ่มขึ้นทำหน้าที่ในการดักจับประจุจึงช่วยลดโอกาสการกลับมารวมกันระหว่างอิเล็กตรอน-โฮลของสีย้อม [42, 46] อย่างไรก็ตาม จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า จะเห็นได้ว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่เคลือบอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 มีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สูงที่สุดเท่ากับ 0.45% เมื่อเปรียบเทียบกับโพโตแอนโนดที่ทำจากชั้นฟิล์มอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่ไม่ผ่านการเจือและชั้นฟิล์มอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณอื่นๆ ซึ่งอธิบายได้ว่า นอกเหนือจากการขนส่งอิเล็กตรอนและการดักจับประจุที่เกิดขึ้นจากการเจือแล้ว ยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วย ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าสาเหตุหลักที่ทำให้ค่าประสิทธิภาพสูงขึ้นนั้นมาจากปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับหรือลักษณะทางสัณฐานที่แตกต่างกันของทรงกลมกลวงที่เตรียมได้นั่นเอง

ปริมาณของการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม N719 บนฟิล์มอิเล็กโทรด ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ขนาดพื้นที่ฟิล์มอิเล็กโทรดเท่ากับ 0.25 cm<sup>2</sup> ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มอิเล็กโทรด ZnO แต่ละชนิดแสดงได้ดังรูปที่ 4.17





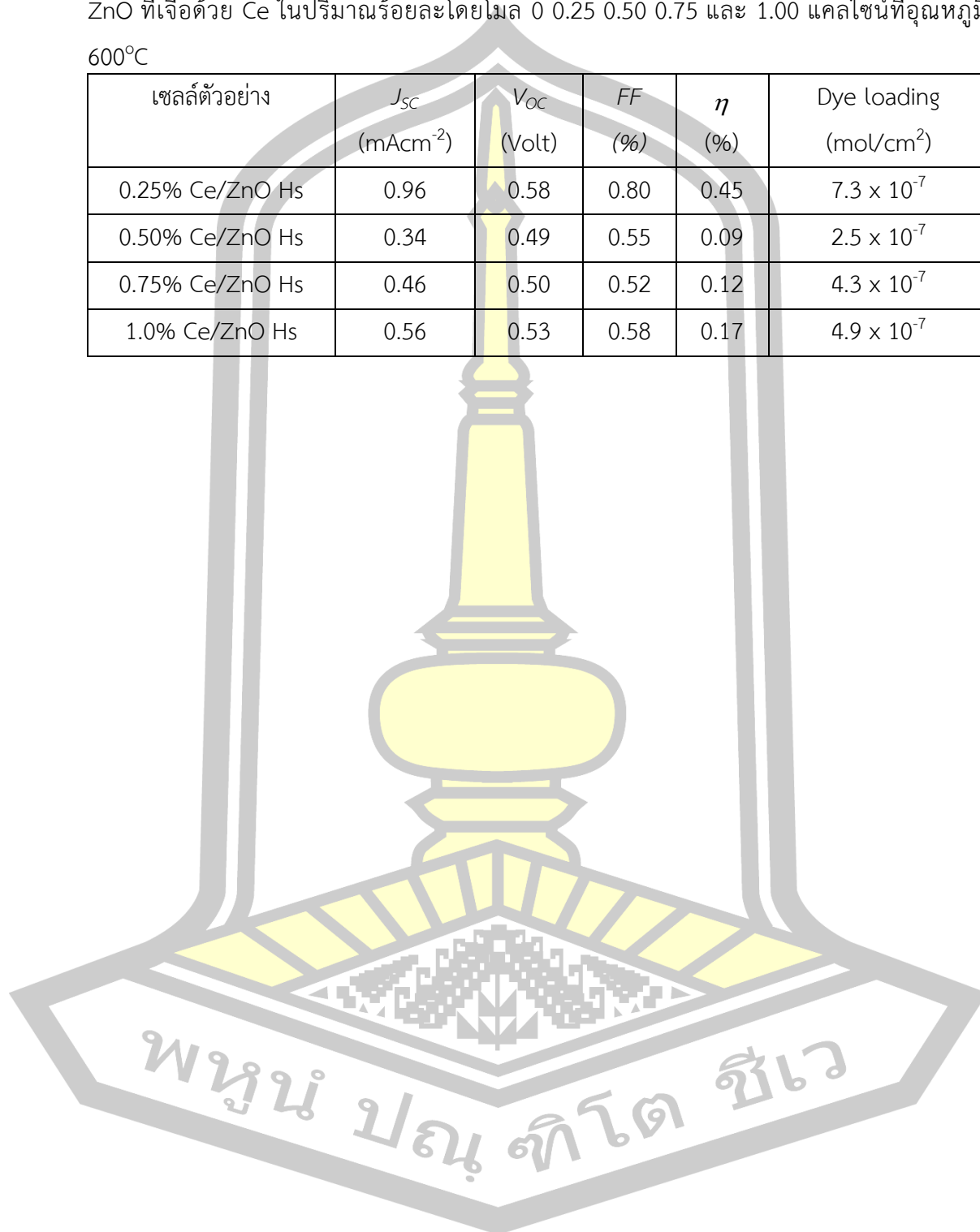


**รูปที่ 4.17** แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวีและช่วงแสงขาวของอีเล็กโทรดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.0 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C

จากรูปที่ 4.17 พบว่า พิล์มอีเล็กโทรดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีความเข้มของสีย้อมสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มอีเล็กโทรดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณอื่นๆ และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C จากผลการวิเคราะห์ที่ได้พบว่า มีความสัมพันธ์กันระหว่างผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยเทคนิค FESEM และผลการวิเคราะห์การสะท้อนแสงในช่วงยูวีและช่วงแสงขาวด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy โดยสามารถอธิบายได้ว่า การเจือ Ce เข้าไปในโครงสร้างในปริมาณที่เหมาะสมนั้นคือ ร้อยละโดยโมล 0.25 ส่งผลให้ขนาดของทรงกลมกลวงมีขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างอื่นที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกันและพื้นผิวเปลือกทรงกลมมีความพรุนตัวมากขึ้น อีกทั้งอนุภาคทรงกลมที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร มีบทบาทสำคัญที่ส่งผลต่อการส่งผ่านแสง การกระเจิงแสง การเก็บเกี่ยวแสงและการยึดเกาะของโมเลกุลสีย้อมภายในโครงสร้างของสารตัวอย่าง

ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C

เซลล์ตัวอย่าง	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (Volt)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)	Dye loading (mol/cm <sup>2</sup> )
0.25% Ce/ZnO Hs	0.96	0.58	0.80	0.45	$7.3 \times 10^{-7}$
0.50% Ce/ZnO Hs	0.34	0.49	0.55	0.09	$2.5 \times 10^{-7}$
0.75% Ce/ZnO Hs	0.46	0.50	0.52	0.12	$4.3 \times 10^{-7}$
1.0% Ce/ZnO Hs	0.56	0.53	0.58	0.17	$4.9 \times 10^{-7}$

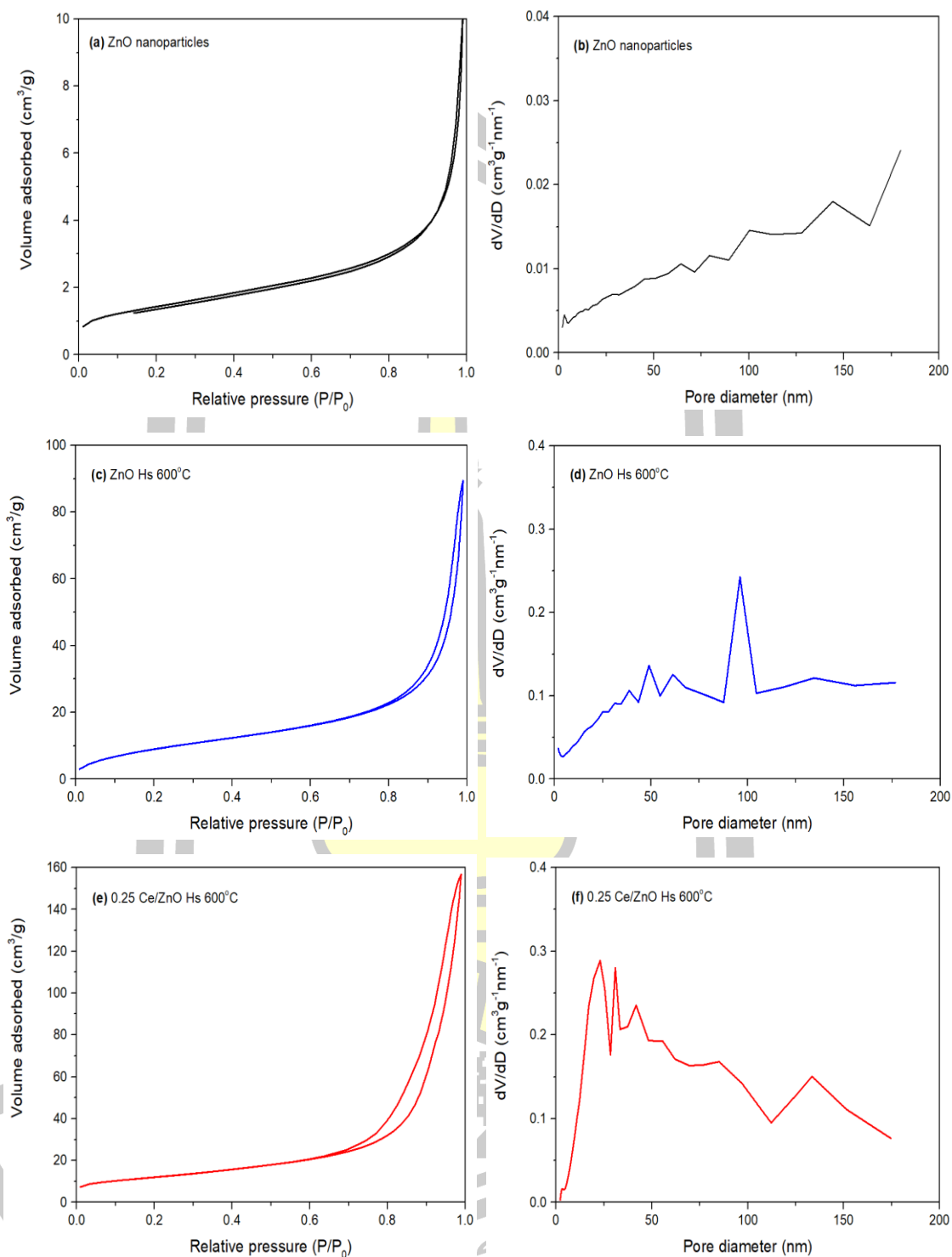


#### 4.5 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากชั้นฟิล์มอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce เปรียบเทียบกับชั้นฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO บริสุทธิ์แคลไซน์ที่ 400 500 และ 600°C พบว่า ฟิล์มอิเล็กโทรดอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์และปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม N719 สูงที่สุด เพื่อเป็นการยืนยันว่าลักษณะทางพื้นผิวเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) โดยอาศัยหลักการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวสัมผัสของสารตัวอย่าง ซึ่งพารามิเตอร์ทั้ง 3 ดังกล่าวเป็นปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ โดยได้เลือกสารตัวอย่างไปใช้ในการทดสอบเพียง 3 เงื่อนไข คือ อนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เพื่อศึกษาผลของลักษณะสัณฐานและผลของการเจือด้วย Ce ที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของสารตัวอย่าง

เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวสัมผัสอนุภาคผงสารตัวอย่าง พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของอนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C แสดงได้ดังรูปที่ 4.18 และตารางที่ 4.6





รูปที่ 4.18 เส้นโค้งไอโซเทอมแสดงการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนและการแจกแจงขนาดรูพรุนของ (a, b) อนุภาคนาโน ZnO (c, d) อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เคลือบซีเรียมที่อุณหภูมิ 600°C และ (e, f) อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 เคลือบซีเรียมที่อุณหภูมิ 600°C

จากรูปที่ 4.18 (a) พบว่า รูปแบบไอโซเทอมของการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของอนุภาคนาโน ZnO มีลักษณะใกล้เคียงกับไอโซเทอม type II คือ เป็นการดูดซับโมเลกุลมากกว่าหนึ่งชั้น ซึ่งจะเกิดกับการดูดซับของวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีการกระจายตัวขนาดรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ และรูปที่ 4.18 (c) และรูปที่ 4.18 (e) พบว่า รูปแบบไอโซเทอมของการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีลักษณะใกล้เคียงกับไอโซเทอม type IV ที่มีลักษณะเด่น คือ ที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ การดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ monolayer-multilayer และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มสูงขึ้น มีการเกิดวงฮีเทอริซิสของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเป็นแบบ multilayer ในช่วงความดันสัมพัทธ์ประมาณ 0.7 ถึง 1.0  $P/P_0$  และสารตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะวงฮีเทอริซิส type H3 นอกจากนี้กราฟการแจกแจงขนาดรูพรุนสำหรับอนุภาคนาโน ZnO อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ดังแสดงในจากรูปที่ 4.18 (b) รูปที่ 4.18 (d) และรูปที่ 4.18 (f) ตามลำดับ จากรูปที่ 4.18 (b) และรูปที่ 4.18 (d) แสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ส่วนใหญ่มีขนาดรูพรุนแบบแมคโครพอร์ส (มีขนาดรูพรุนตั้งแต่ 50 nm ขึ้นไป) และจากรูปที่ 4.18 (f) แสดงให้เห็นว่า อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีการแจกแจงขนาดรูพรุนทั้งแบบเมโซพอร์สที่มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 nm และแบบแมคโครพอร์ส ซึ่งมีความสอดคล้องกับการจำแนกตามมาตรฐาน IUPAC

สำหรับการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของสารตัวอย่างถูกแสดงในตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณาลักษณะสัญญาณที่ต่างกันแล้ว พบว่า อนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัญญาณแบบทรงกลมกลวงมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน ZnO ที่มีลักษณะสัญญาณแบบทรงตัน ซึ่งยืนยันได้จากภาพถ่าย FESEM โดยอนุภาคกลมกลวงมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ  $33.83 \text{ m}^2/\text{g}$  ปริมาตรของรูพรุนเท่ากับ  $0.114 \text{ cm}^3/\text{g}$  และขนาดรูพรุนเท่ากับ  $87.41 \text{ nm}$  ในขณะที่อนุภาคนาโน ZnO ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ  $5.11 \text{ m}^2/\text{g}$  ปริมาตรของรูพรุนเท่ากับ  $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$  และขนาดรูพรุนเท่ากับ  $137.35 \text{ nm}$  และเมื่อพิจารณาผลของการเจือด้วย Ce ในอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO พบว่า ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น  $42.26 \text{ m}^2/\text{g}$  สำหรับเมื่ออนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C จากผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสง ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์และปริมาณการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมที่พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากชั้นฟิล์มอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีประสิทธิภาพและการดูดซับสีย้อมได้

ปริมาณสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Subalakshmi และคณะ [47] ที่ทำการศึกษาผลของ โฟโตแอโนด  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย F โดยเขาอธิบายว่า การเจือด้วย F ส่งผลต่อสมบัติการขนส่งอิเล็กตรอน และเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง จากผลการวิจัยของเขาพบว่า การเจือ F เข้าไปในโครงสร้างของ  $\text{TiO}_2$  ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสของอนุภาคมีค่าสูงขึ้นและนำไปสู่การดูดซับ โมเลกุลสีย้อมที่สูงขึ้นของโฟโตแอโนดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อนุภาคทรงกลมกลวง  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วย Ce ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูง เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สมบัติทางแสงของสารตัวอย่างและประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐานที่ตั้งไว้ในตอนต้น

**ตารางที่ 4.6** ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของอนุภาคนาโน  $\text{ZnO}$  อนุภาคทรงกลมกลวง  $\text{ZnO}$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  และอนุภาคทรงกลมกลวง  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ปริมาตรของรูพรุน ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุน (nm)
ZnO NPs	5.11	0.012	137.35
ZnO Hs $600^\circ\text{C}$	33.83	0.114	87.41
0.25% Ce/ZnO Hs	42.26	0.223	22.45

พหุ ประ โท ชีวะ

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO โดยวิธีการเตรียมแบบตกตะกอน และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.0 โดยวิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C และทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยสรุปผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

##### 5.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.0 มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลแบบเวียร์ทไชท์ โดยไม่พบเฟสปลอมปนของ CeO<sub>2</sub> ในโครงสร้างของ ZnO ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง

##### 5.1.2 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างระดับจุลภาคด้วยเทคนิค FESEM และ TEM

อนุภาคนาโน ZnO มีลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 40 nm ส่วนอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Ce ในปริมาณร้อยละโดยโมล 0 0.25 0.50 0.75 และ 1.0 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C ลักษณะสัณฐานแบบทรงกลมกลวงและบริเวณพื้นผิวเปลือกของทรงกลมมีความขรุขระ ประกอบไปด้วยรูพรุนจำนวนมาก โดยลักษณะทรงกลมกลวงของตัวอย่างที่เตรียมได้มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 ไมโครเมตร

##### 5.1.3 การศึกษาค่าร้อยละการสะท้อนแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy

ค่าร้อยละการสะท้อนแสงและขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีความสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง โดยขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ส่งผลให้เกิดการกระเจิงแสงภายในโครงสร้างและการเก็บเกี่ยวแสงที่สูง เนื่องจากเส้นทางของแสงที่เกิดการกระเจิงในโครงสร้างนั้นมีระยะทางอิสระเฉลี่ยที่ยาวนานขึ้น

##### 5.1.4 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์ม ZnO

ภายใต้การทดสอบด้วยเครื่องจำลองสภาวะแสงอาทิตย์ (Solar simulator) ที่ประกอบด้วยหลอดซีนอนขนาด 450 วัตต์ ให้ความเข้มแสง 100 mW/cm<sup>2</sup> (AM 1.5) ฟิล์มอิเล็กโทรดอนุภาคทรง

ทรงแทง ZnO ที่เจือ Ce ปริมาณร้อยละโดยโมล 0.25 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดคือ 0.45% เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C (0.30%) และอนุภาคนาโน ZnO (0.12%) ทั้งนี้เป็นผลจากผลการเจือ Ce เข้าไปในโครงสร้างในปริมาณที่เหมาะสมนั้น ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของทรานซิสเตอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นและพื้นผิวเปลือกทรานซิสเตอร์ที่มีความขรุขระเพิ่มขึ้น โดยขนาดของทรานซิสเตอร์และความพรุนของสารตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการกระเจิงแสง ประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงภายในโครงสร้าง ปริมาณการดูดซับ และการผลิตอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่สูงขึ้น

#### 5.1.5 ผลการศึกษาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนด้วยเทคนิค BET

พบว่า ลักษณะสัณฐานของสารตัวอย่างที่แตกต่างกันมีผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบทรานซิสเตอร์ตัน ซึ่งยืนยันได้จากภาพถ่าย FESEM และ TEM มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 5.11 m<sup>2</sup>/g ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานแบบทรานซิสเตอร์กลวงพื้นผิวพรุน (พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 33.83 m<sup>2</sup>/g) และเมื่อพิจารณาผลของการเจือด้วย Ce ในอนุภาคทรานซิสเตอร์กลวง ZnO พบว่า ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับ 42.26 m<sup>2</sup>/g

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

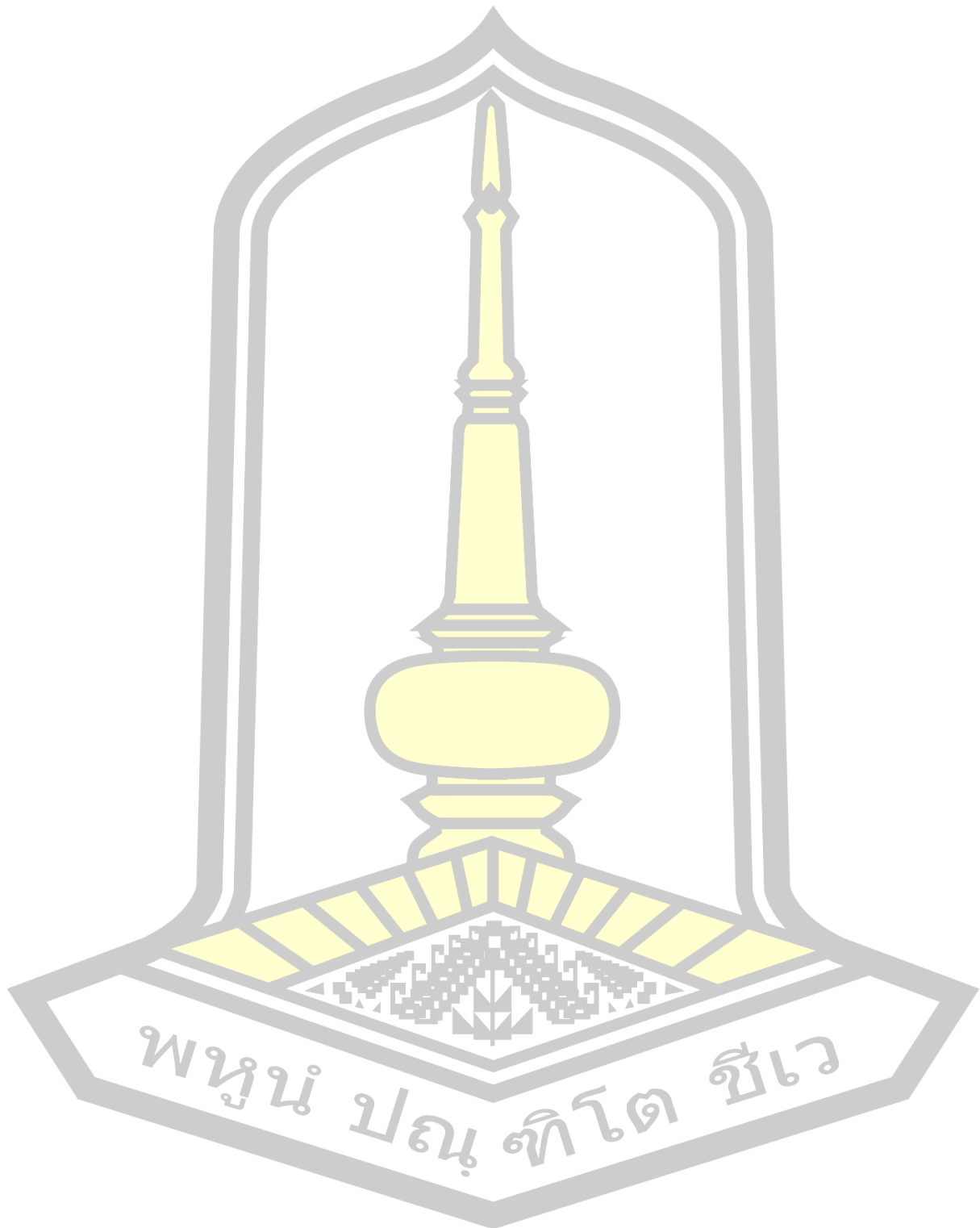
ในการศึกษาการเตรียมทรานซิสเตอร์ซิลิคอนออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนี้สามารถนำมาเป็นแนวทางสำหรับการศึกษาในอนาคตได้ดังต่อไปนี้

1. การประยุกต์ใช้อนุภาคทรานซิสเตอร์ซิลิคอนออกไซด์เป็นชั้นกระเจิงแสงสำหรับซิลิคอนออกไซด์ เนื่องจากลักษณะเฉพาะที่มีโครงสร้างแบบทรานซิสเตอร์กลวงที่เกิดจากการเกาะรวมกันของอนุภาคเดี่ยว ZnO ขนาดเล็กจนเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ มีบทบาทสำคัญที่ส่งผลต่อการกระเจิงแสงภายในโครงสร้างของสารตัวอย่างและนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์
2. ความหนาและการเคลือบฟิล์มที่สม่ำเสมอ เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถในการเพิ่มประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

พูน ปณ ทิโต ชิว



บรรณานุกรม



## บรรณานุกรม

- [1] U. Mehmood, I. A. Hussein, K. Harrabi, M. B. Mekki, S. Ahmed, and N. Tabet, "Hybrid TiO<sub>2</sub>-multiwall carbon nanotube (MWCNTs) photoanodes for efficient dye sensitized solar cells (DSSCs)," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, pp. 174–179, 2015.
- [2] W. Guo, X. Li, H. Qin, and Z. Wang, "PEG-20000 assisted hydrothermal synthesis of hierarchical ZnO flowers: Structure, growth and gas sensor properties," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 73, pp. 163–168, 2015.
- [3] A. Sedghi and H. Nourmohammadi Miankushki, "Effect of Multi Walled Carbon Nanotubes as Counter Electrode on Dye Sensitized Solar Cells," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 9, pp. 2029–2037, 2014.
- [4] M. Deepa, M. Kar, and S. A. Agnihotry, "Electrodeposited tungsten oxide films: Annealing effects on structure and electrochromic performance," *Thin Solid Films*, vol. 468, no. 1–2, pp. 32–42, 2004.
- [5] J. Jiang *et al.*, "Porous Ce-doped ZnO hollow sphere with enhanced photodegradation activity for artificial waste water," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 907–913, 2017.
- [6] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [7] ชีระชัย บงการณ, ไดเล็กทริกเซรามิกและตัวเก็บประจุ. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2557.
- [8] L. Wang *et al.*, "Facile synthesis of ZnO hollow microspheres and their high performance in photocatalytic degradation and dye sensitized solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 57–62, 2015.

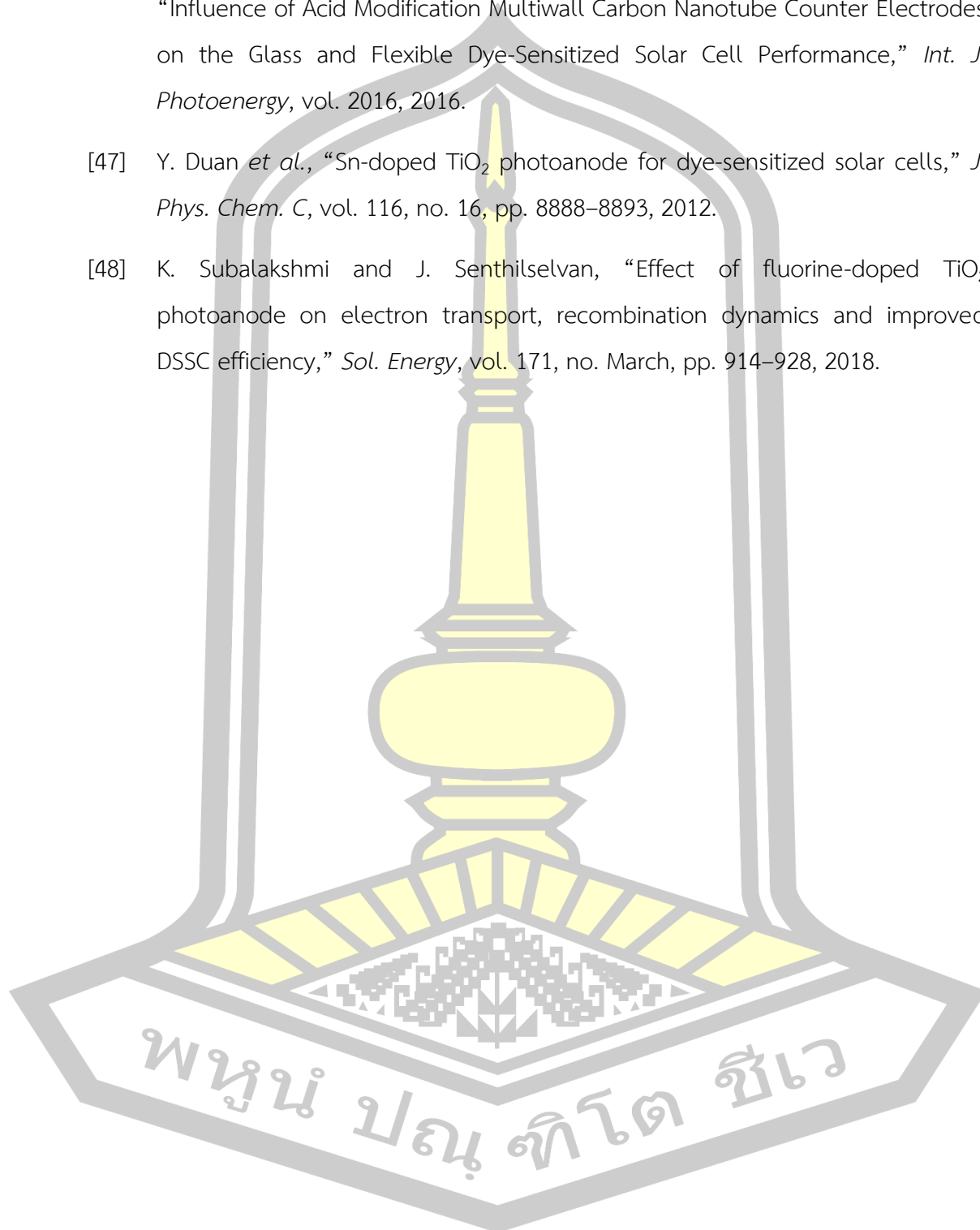
- [9] F. Chouikh, Y. Beggah, and M. S. Aida, "Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 5, pp. 499–505, 2011.
- [10] กิตติพงษ์ อำนวยสวัสดิ์, "การอบรมนวัตกรรมการนาโนเทคโนโลยีวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์และการประยุกต์ใช้งาน," 2559. [Online]. Available: <http://www.nanomaterials.co.th/การประยุกต์ใช้วัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์>.
- [11] รัฐพงษ์ นาคาไชย และคนอื่นๆ, การศึกษาการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา, กระทรวงศึกษาธิการ, กระทรวงเกษตรและสหกรณ์กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, กระทรวงเทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร, สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ, สำนักงาน, 2554.
- [12] K. Hongsith *et al.*, "Sparkling deposited ZnO nanoparticles as double-layered photoelectrode in ZnO dye-sensitized solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 260–266, 2013.
- [13] J. Ahn *et al.*, "Synthesis of novel ruthenium dyes with thiophene or thienothiophene substituted terpyridyl ligands and their characterization," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 581, no. 1, pp. 45–51, 2013.
- [14] "Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell."
- [15] Q. Zhang and G. Cao, "Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Today*, vol. 6, no. 1, pp. 91–109, 2011.
- [16] นุชรีย์ ชมเชย, การพัฒนาและศึกษาลักษณะสมบัติเฉพาะของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคนาโน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2553.
- [17] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, and L. M. Peng, "The structure of trititanate nanotubes," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 58, no. 4, pp. 587–593, 2002.
- [18] สุรินทร์ ลิมปนาท และศรีไฉน ขุนทนต์, ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

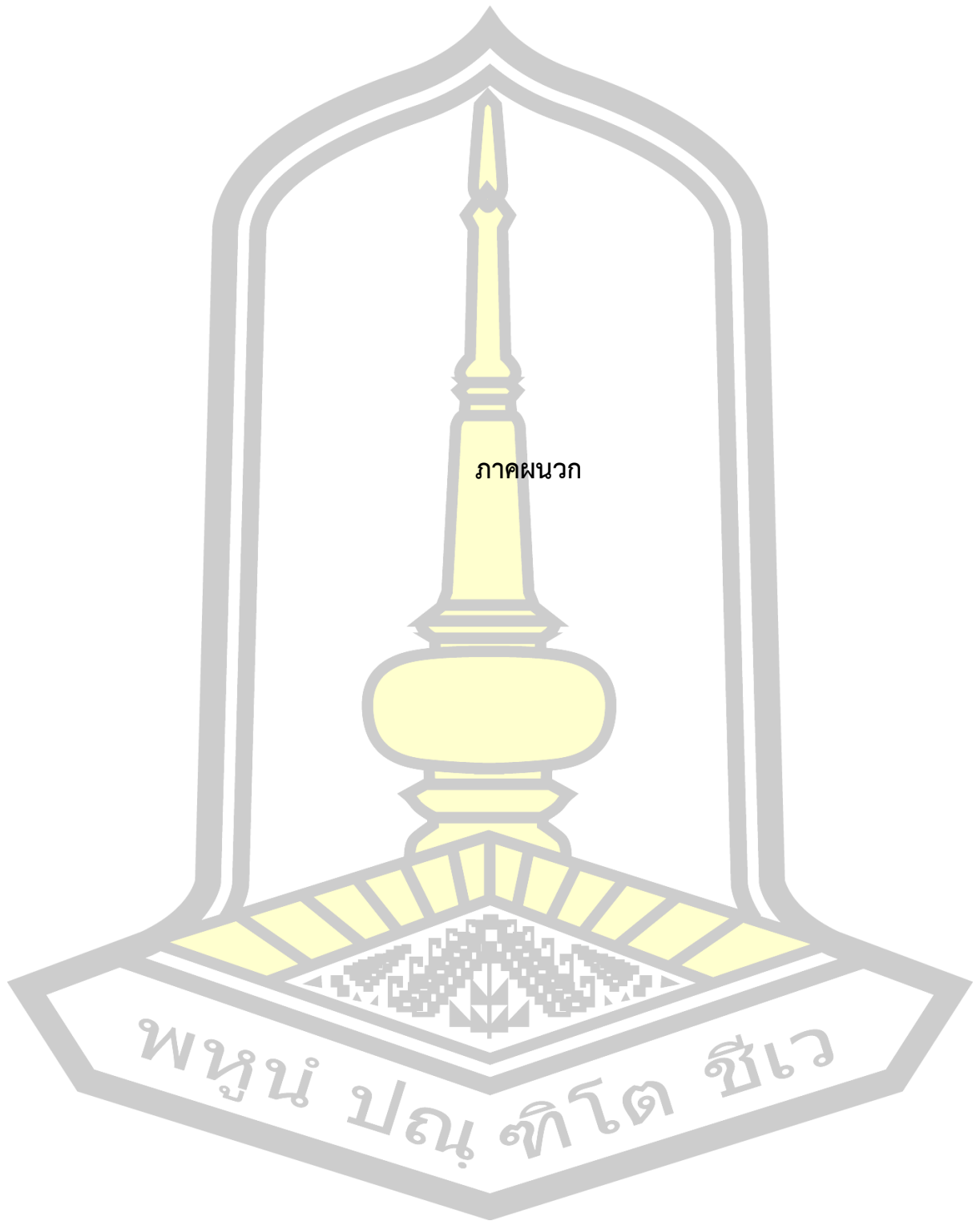
- [19] “X - ray crystallography,” 2014. [Online]. Available: <http://www.stolaf.edu>.
- [20] H. N. Majid, “Scanning Electron Microscopy,” *BAOJ Microbiol.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, 2015.
- [21] “Transmission electron microscope (TEM),” 2015. [Online]. Available: [http://www.hk-phy.org/atomic\\_world/tem/tem02\\_e.html](http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html).
- [22] Y. Bao, C. Wang, and J. Z. Ma, “A two-step hydrothermal route for synthesis hollow urchin-like ZnO microspheres,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 10289–10296, 2016.
- [23] สุรัตน์ เศษโพธิ์, การสังเคราะห์โครงสร้างนาโนซิงก์ไททาเนตเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์เอทานอล. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550.
- [24] สมศักดิ์ แดงดีบ, การทดลองวัดสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบาง ITO และ PEDOT – PSS. สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยมหิดล, 2551.
- [25] “UV-Visible spectrophotometer,” 2015. [Online]. Available: <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/spectroscopy-chem-analysis-instrument/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html>.
- [26] J. Xu, K. Fan, W. Shi, K. Li, and T. Peng, “Application of ZnO micro-flowers as scattering layer for ZnO-based dye-sensitized solar cells with enhanced conversion efficiency,” *Sol. Energy*, vol. 101, pp. 150–159, 2014.
- [27] สามารถ มูลน้อย อัครินทร์ อินทนิเวศน์, “การทดสอบความเหมาะสมของการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ภายใต้สภาพแวดล้อมการใช้งานจริง,” *การประชุมสัมมนาเชิงวิชาการ รูปแบบพลังงานทดแทนสู่ชุมชนแห่งประเทศไทยครั้งที่ 8*, pp. 247–250, 2558.
- [28] K. Emery, “Reference solar spectral irradiance Air mass 1.5,” 2009. [Online]. Available: <https://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>.
- [29] Suthirat Yoopensuk, “Synthesis , Characterization and Photo-Physical Properties of Ruthenium Complexes with 2-( 4 ’ -N,N-diethylaminophenylazo) pyridine for Dye Sensitized Solar Cell Application,” มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2556.

- [30] คชาวุธ โลหะเวช, “การศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์แคดเมียมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีสะอาด,” มหาวิทยาลัยบูรพา, 2559.
- [31] Y. Bao, C. Feng, C. Wang, and J. Ma, “Progress in Organic Coatings One-step hydrothermal synthesis of hollow ZnO microspheres with enhanced performance for polyacrylate,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 112, no. August, pp. 270–277, 2017.
- [32] Y. Bao, C. Feng, C. Wang, and J. Ma, “One-step hydrothermal synthesis of hollow ZnO microspheres with enhanced performance for polyacrylate,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 112, no. August, pp. 270–277, 2017.
- [33] A. Elkhidir Suliman, Y. Tang, and L. Xu, “Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 18, pp. 1658–1662, 2007.
- [34] Z. Liu, C. Liu, J. Ya, and L. E, “Preparation of ZnO nanoparticles and characteristics of dye-sensitized solar cells based on nanoparticles film,” *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 111–114, 2010.
- [35] L. Lu, R. Li, K. Fan, and T. Peng, “Effects of annealing conditions on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with ZnO nanoparticles,” *Sol. Energy*, vol. 84, no. 5, pp. 844–853, 2010.
- [36] R. Chauhan, M. Shinde, A. Kumar, S. Gosavi, and D. P. Amalnerkar, “Hierarchical zinc oxide pomegranate and hollow sphere structures as efficient photoanodes for dye-sensitized solar cells,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 226, pp. 201–208, 2016.
- [37] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, and P. Li, “Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 71, no. 20, pp. 401–408, 2017.

- [38] N. Fifere, A. Airinei, D. Timpu, A. Rotaru, L. Sacarescu, and L. Ursu, "New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 757, pp. 60–69, 2018.
- [39] M. H. Jung, "High efficiency dye-sensitized solar cells based on the ZnO nanoparticle aggregation sphere," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 202, pp. 234–244, 2017.
- [40] N. Febiana Djaja and R. Saleh, "Characteristics and Photocatalytic Activities of Ce-Doped ZnO Nanoparticles," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 4, no. February, pp. 145–152, 2013.
- [41] Y. Li, J. C. Liu, X. X. Lian, T. Lü, and F. X. Zhao, "Morphology, photoluminescence and gas sensing of Ce-doped ZnO microspheres," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 11, pp. 3657–3663, 2015.
- [42] K. Fan, W. Zhang, T. Peng, J. Chen, and F. Yang, "Application of TiO<sub>2</sub> fusiform nanorods for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17213–17219, 2011.
- [43] M. Khannam and S. K. Dolui, "Cerium doped TiO<sub>2</sub> photoanode for an efficient quasi-solid state dye sensitized solar cells based on polyethylene oxide/multiwalled carbon nanotube/polyaniline gel electrolyte," *Sol. Energy*, vol. 150, pp. 55–65, 2017.
- [44] V. Rajendran and K. Anandan, "Size, morphology and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by facile surfactant-assisted solvothermal processing," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, no. 4, pp. 393–400, 2012.
- [45] M. Ye, Z. Chen, W. Wang, J. Shen, and J. Ma, "Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> hollow microspheres for the photocatalytic degradation of 4-chloronitrobenzene," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 612–619, 2010.

- [46] W. Maiaugree, S. Pimanpang, W. Jareenboon, 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.
- [47] Y. Duan *et al.*, "Sn-doped TiO<sub>2</sub> photoanode for dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 8888–8893, 2012.
- [48] K. Subalakshmi and J. Senthilselvan, "Effect of fluorine-doped TiO<sub>2</sub> photoanode on electron transport, recombination dynamics and improved DSSC efficiency," *Sol. Energy*, vol. 171, no. March, pp. 914–928, 2018.





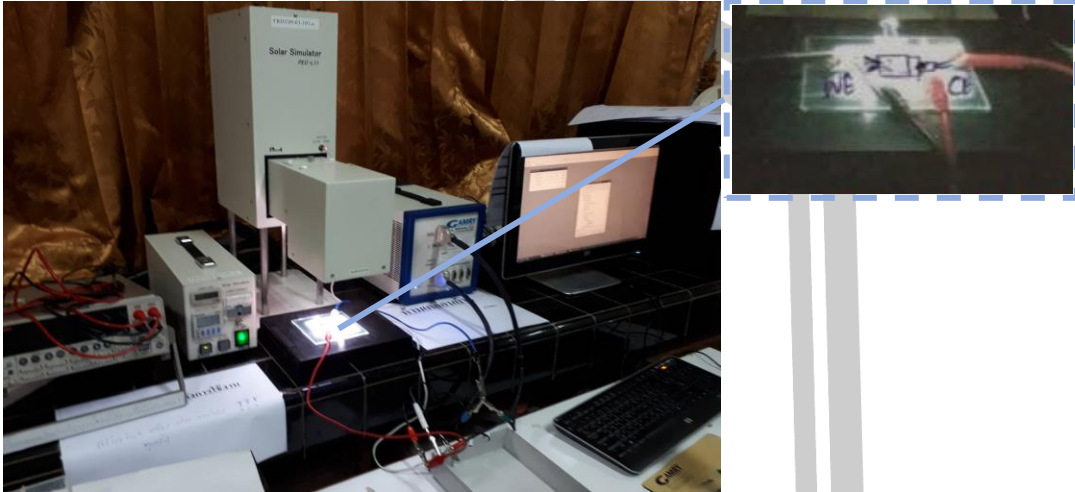
ภาคผนวก

พหุ ประทีป ชัยเว



## ภาคผนวก ก

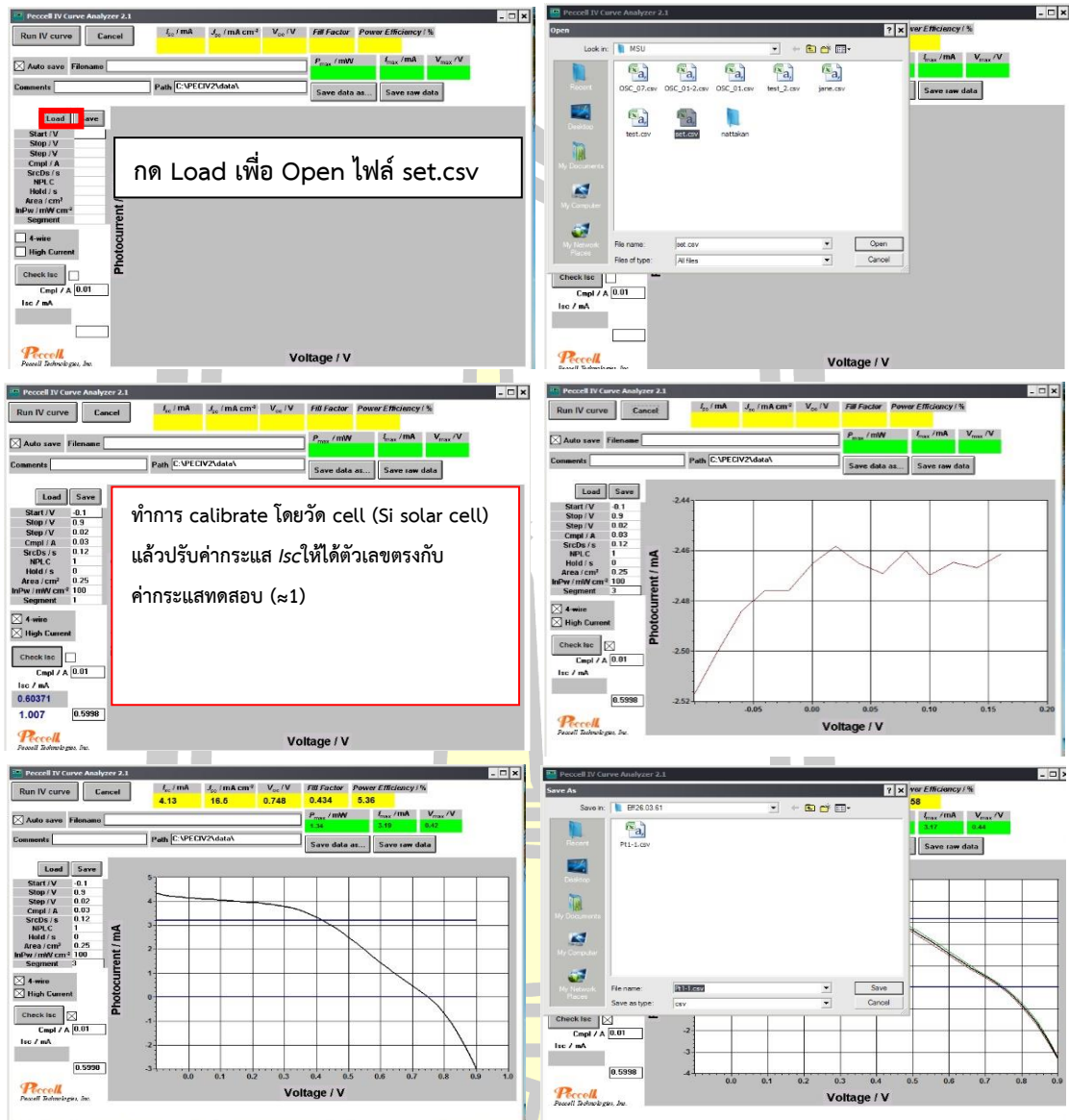
### ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



รูปที่ ก 1 การตั้งค่าเครื่องจำลองแสงอาทิตย์สำหรับทดสอบประสิทธิภาพเซลล์ตัวอย่าง

การตั้งค่าเครื่องจำลองแสงอาทิตย์สำหรับทดสอบประสิทธิภาพเซลล์ตัวอย่าง มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เปิด main power เครื่อง  $J-V$  แล้วเซตปุ่ม current adjust ให้อยู่ที่ตำแหน่งกระแสต่ำสุดก่อนเปิดเครื่อง
2. กดปุ่ม lamp on เพื่อเปิดหลอดขึ้นอน ต่อมาให้กดปุ่ม shutter open
3. ปรับปุ่ม current adjust ให้ได้ค่า lamp current ( $I$ ) 8 แอมแปร์ เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเป็นการวอร์มหลอดให้มีความเสถียร
4. เข้าโปรแกรม PECIV2 ที่เชื่อมต่อกับเครื่องจำลองแสงอาทิตย์ เพื่อทำการ calibrate เงื่อนไขในการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ดังในรูปที่ ก 2
5. ต่อสายไฟฟ้าขั้วบวกและขั้วลบเข้ากับเซลล์ตัวอย่างที่จะทดสอบ หลังจากนั้นกดปุ่ม run ในโปรแกรม PECIV2
6. บันทึกข้อมูลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

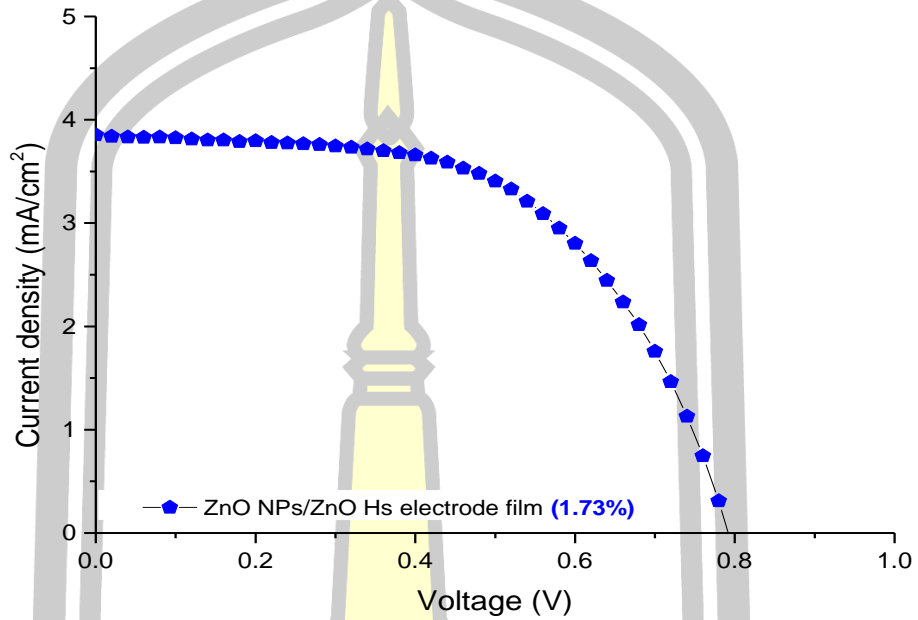


รูปที่ ก 2 การ calibrate โปรแกรม PECIV2 เพื่อใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์



ภาคผนวก ข

ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



รูปที่ ข 1 เส้นโค้ง  $J-V$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากฟิล์มอนุภาคนาโน ZnO เป็นชั้นการส่งผ่านและอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นชั้นการกระเจิงแสง

ตารางที่ ข 1 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO เป็นชั้นการส่งผ่านและอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นชั้นการกระเจิงแสง

เซลล์ตัวอย่าง	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volt)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
ZnO NPs/ZnO Hs 600°C	3.85	0.79	0.56	1.73

พหุ ประถมศึกษา ชีวะ

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายนิติธร เคนโยธา
วันเกิด	วันที่ 3 มกราคม พ.ศ. 2538
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดสุรินทร์
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 124 หมู่ 4 ตำบลหัวช้าง อำเภอจตุรพักตรพิมาน จังหวัดร้อยเอ็ด รหัสไปรษณีย์ 4180
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2556 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนร้อยเอ็ดวิทยาลัย อำเภอเมือง จังหวัดร้อยเอ็ด พ.ศ. 2560 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม พ.ศ. 2562 ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูนัน ปณฺ ทิโต ชีเว