

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

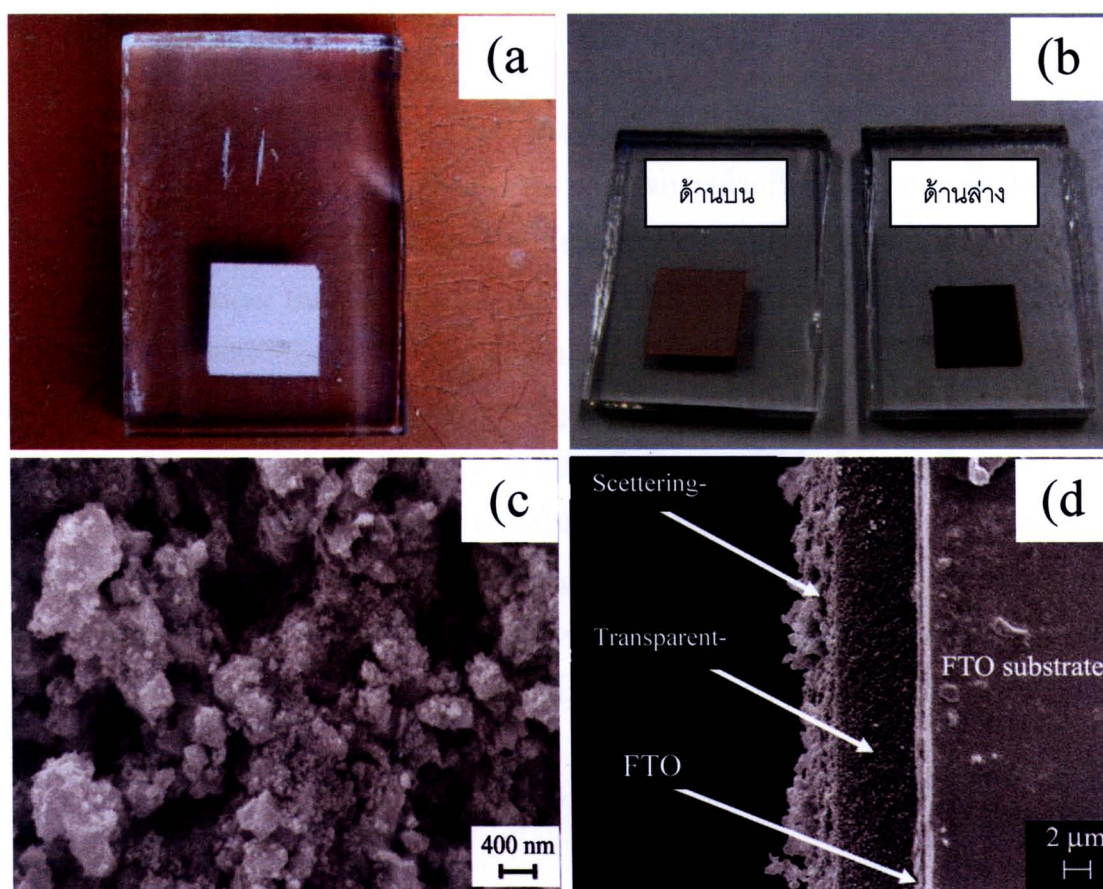
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง จากการประดิษฐ์ ขั้วแคโทดซึ่งเตรียมด้วยวิธี Doctor Blading ขั้วเวิร์กกิ้งเตรียมฟิล์มด้วยวิธี Doctor Blading และวิธี Screen Printing แบบบนกระจกนำไฟฟ้าและบนพลาสติกนำไฟฟ้า ขั้วแคโทดที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนผสมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าและไม่นำไฟฟ้า ผลของการปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรด ผลของระยะเวลาในการอบฟิล์ม และผลของปริมาณท่อนาโนคาร์บอนที่ผสมกับโพลิเมอร์นำไฟฟ้า โดยขั้วเวิร์กกิ้งถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ UV-Visible เพื่อให้รู้ถึงความหนา ลักษณะรูปร่างของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  และปริมาณสีที่ย้อมที่ติดอยู่กับ  $\text{TiO}_2$  ส่วนขั้วแคโทดถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ CV เพื่อให้รู้ถึงความหนา ลักษณะรูปร่างของฟิล์มและคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของฟิล์มตามลำดับ เมื่อประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ เซลล์จะถูกวัดหาค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า และวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนเพื่อรู้ค่าความต้านทานที่ส่วนต่างๆ ของระบบเซลล์แสงอาทิตย์ รายละเอียดผลการศึกษาและการอภิปรายมีดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (บนกระจกนำไฟฟ้า)

##### 4.1.1 ผลการศึกษาลักษณะฟิล์ม $\text{TiO}_2$

##### 4.1.1.1 ฟิล์ม $\text{TiO}_2$ เคลือบด้วยวิธี Doctor Blading บนกระจกนำไฟฟ้า

ภาพที่ 4.1 (a) แสดงให้เห็นลักษณะของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้ามีสีขาวนวล หลังจากย้อมด้วยสีย้อมชนิด N719 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าด้านบนของฟิล์มมีสีชมพู แต่เมื่อมองด้านล่างผ่านกระจกจะเป็นสีชมพูอมแดงดังแสดงในภาพที่ 4.1(b) ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  แต่ละชั้นมีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ชั้น Transparent เป็นชั้นที่ติดกับชั้น Blocking มีขนาดอนุภาค  $\text{TiO}_2 \sim 18 \text{ nm}$  ชั้นนี้เมื่อย้อมจะเกาะติดได้มากที่สุดจึงเห็นมีลักษณะสีชมพูอมแดงตามสีของสีย้อมชนิด N719 ส่วนชั้น Scattering ชั้นบนสุดอนุภาค  $\text{TiO}_2 \sim 400 \text{ nm}$  เมื่อย้อมเกาะติดได้น้อยทำให้ชั้นนี้เป็นสีชมพู ชั้นนี้ทำหน้าที่ช่วยกระเจิงแสงกลับไปยังชั้น Transparent จากภาพถ่าย SEM ทำให้เห็นลักษณะฟิล์มมีรูพรุนและอนุภาค  $\text{TiO}_2$  เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (ภาพที่ 4.(c)) ภาพถ่ายด้านข้างภาพที่ 4.1(d) แสดงเห็นถึงชั้นนำไฟฟ้า (FTO) ของกระจกนำไฟฟ้า ชั้น Transparent และชั้น Scattering แต่เห็นชั้น Blocking ไม่ชัดเจนเนื่องจากชั้นนี้บางและกลมกลืนเป็นเนื้อเดียวกันกับชั้น Transparent ความหนาของฟิล์มโดยรวม  $\sim 8 \mu\text{m}$



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบด้วยวิธี Doctor Blading บนกระจกนำไฟฟ้า FTO

- (a) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้า FTO
- (b) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้าหลังจากการย้อมสี 24 ชั่วโมง
- (c) ภาพถ่าย SEM ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้าด้านบน
- (d) ภาพถ่าย SEM ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้าด้านข้าง

#### 4.1.1.2 ฟิล์ม $\text{TiO}_2$ เคลือบด้วยวิธี Screen Printing บนกระจกนำไฟฟ้า

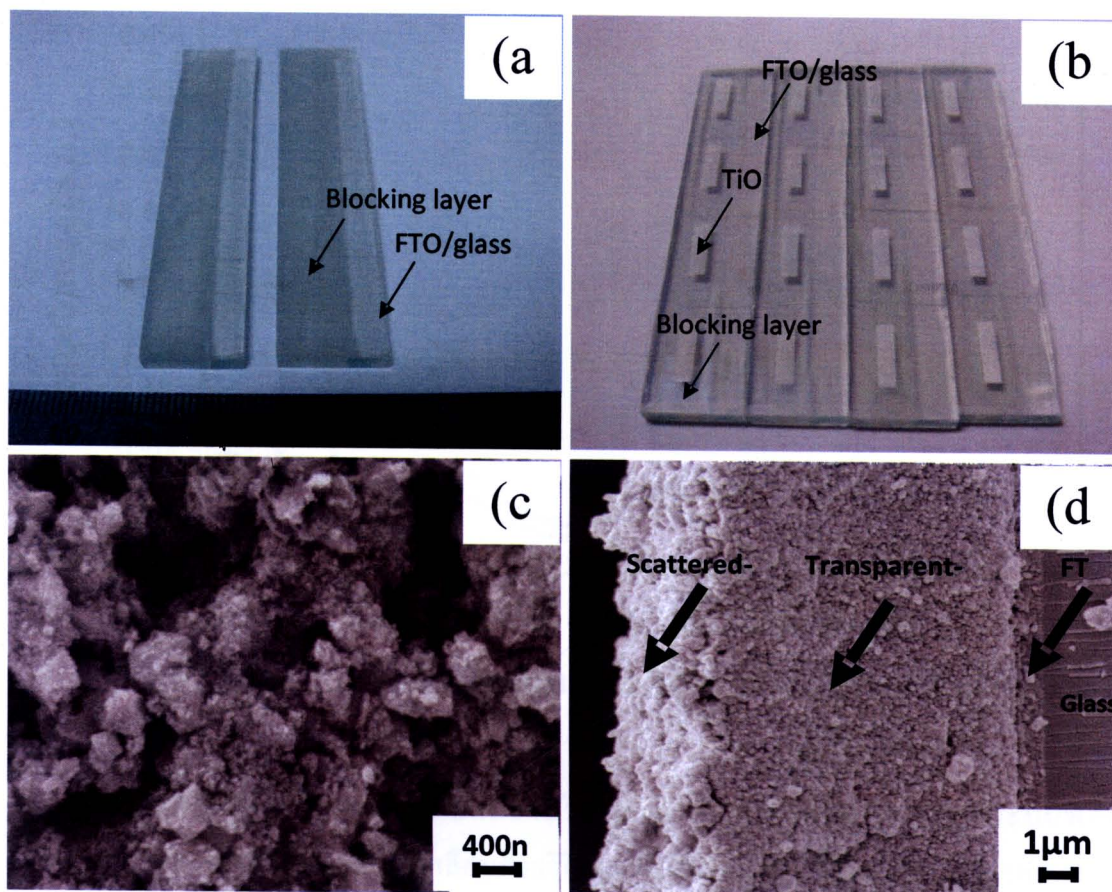
ภาพที่ 4.2 (a) แสดงให้เห็นลักษณะของฟิล์ม Blocking หรือชั้น Dense  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้ามีสีขาวขุ่น หลังจากทำการเคลือบฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ชั้น Transparent และชั้น Scattering บนชั้น Blocking ด้วยวิธีสกรีนแล้วจะมีลักษณะดังภาพที่ 4.2 (b) ภาพถ่าย SEM ลักษณะฟิล์มมีรูพรุนและอนุภาค  $\text{TiO}_2$  เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ภาพถ่ายด้านข้างในภาพที่ 4.2(d) แสดงเห็นถึงชั้นนำ

ไฟฟ้า (FTO) ของกระจกนำไฟฟ้า ชั้น Transparent และชั้น Scattering โดยความหนาของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ประมาณ  $10\ \mu\text{m}$  แต่เห็นชั้น Blocking ไม่ชัดเจนเนื่องจากชั้นนี้บางมากและกลมกลืนเป็นเนื้อเดียวกันกับชั้น Transparent หลังจากทำการย้อมด้วยสีย้อมชนิด N719 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าด้านบนของฟิล์มมีสีชมพู แต่เมื่อมองด้านล่างผ่านกระจกจะเห็นเป็นสีชมพูอมแดงซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับการเตรียมด้วยวิธี Doctor Blading เมื่อเปรียบเทียบความหนาของฟิล์มโดยรวมกับฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี Doctor Blading พบว่าฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี Screen Printing หนากว่า ความหนาที่แตกต่างกันนี้จะมีผลต่อปริมาณของสีย้อมที่เข้าไปเกาะฟิล์ม ซึ่งฟิล์มที่หนากว่าจะมีปริมาณสีย้อมที่เข้าไปติดมากกว่าส่งผลให้ปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาจากขั้วเวิร์กิ้งมากกว่าตามไปด้วย เพื่อพิสูจน์ถึงความแตกต่างของปริมาณสีย้อมจึงวิเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy ผลการวัดการดูดกลืนแสง แสดงในภาพที่ 4.3 พบว่าเส้นกราฟการดูดกลืนแสงของสีย้อมของเงื่อนไขที่เคลือบด้วยวิธี Screen Printing สูงกว่าวิธี Doctor Blading ซึ่งแสดงว่าปริมาณสีย้อมที่เกาะบน  $\text{TiO}_2$  มีมากกว่าและพบว่าสีย้อมชนิด N719 ดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 300, 380 และ 520 nm ปริมาณสีย้อมที่เกาะบนฟิล์มของ  $\text{TiO}_2$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (4.1) และ (4.2)

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l \quad (4.1)$$

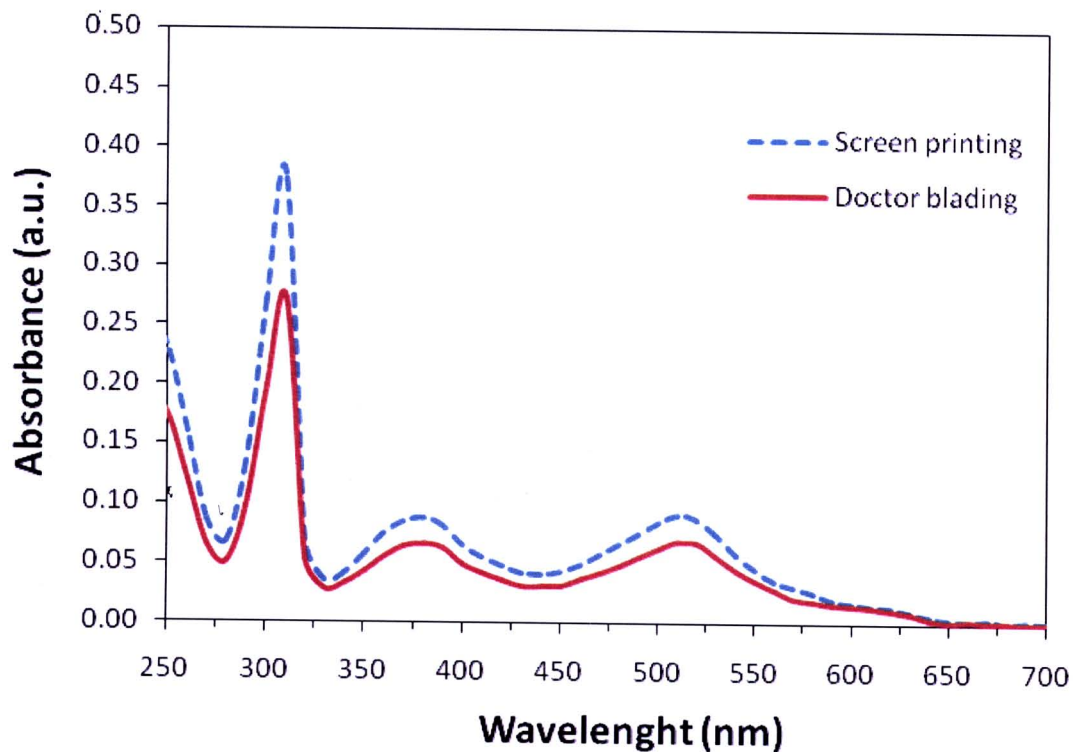
$$\text{และ} \quad M = cV \quad (4.2)$$

โดยที่  $A_\lambda$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance Value)  $\varepsilon_\lambda$  คือ Specific Absorbance ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น  $c$  คือ ความเข้มข้นของสีย้อม (Absorbed Dye Concentration :M)  $l$  คือ ความหนาของ Standard Cuvette Glass (1 cm)  $V$  คือ ปริมาตรของสารละลายสีย้อม (5 ml) และ  $M$  คือ จำนวนโมเลกุลของสีย้อมที่เกาะบนฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  (mol) เมื่อใช้ Specific Absorbance ที่  $\lambda = 300\ \text{nm}$ ,  $\varepsilon_{300} = 5.7 \times 10^4\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  สามารถคำนวณจำนวนโมเลกุลของสีย้อมที่เกาะติดบนฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ขนาดพื้นที่  $0.25\ \text{cm}^2$  ที่เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้า ( $\text{TiO}_2/\text{FTO-glass}$ ) ปริมาณโมเลกุลของสีย้อม N719 ที่เคลือบอยู่บนฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบด้วยวิธี Screen Printing  $\sim 4.77 \times 10^{-8}\ \text{mol}$  และที่เตรียมด้วยวิธี Doctor Blading  $\sim 3.51 \times 10^{-8}\ \text{mol}$



ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบด้วยวิธี Screen Printing บนกระจกนำไฟฟ้า FTO

- (a) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์ม Blocking บนกระจกนำไฟฟ้า
- (b) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้าเคลือบด้วยวิธีสกรีน
- (c) ภาพถ่าย SEM ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  เคลือบด้วยวิธีสกรีนบนกระจกนำไฟฟ้าด้านบน
- (d) ภาพถ่าย SEM ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  เคลือบด้วยวิธีสกรีนบนกระจกนำไฟฟ้าด้านข้าง



ภาพที่ 4.3 การเปรียบเทียบการดูดกลืนแสงปริมาณของสีย้อม ชนิด N719 ที่เกาะบนฟิล์ม โพลีเอทิลีนไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธี Doctor Blading และ Screen Printing บนกระจก นำไฟฟ้า ในช่วงความยาวคลื่น 250-700 nm

#### 4.1.2 ผลของระยะเวลาในการอบฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF ต่อประสิทธิภาพของ เซลล์แสงอาทิตย์

หัวข้อนี้จะกล่าวถึงผลของการอบฟิล์ม MWCNTs ผสม Poly(vinylidene fluoride) เคลือบด้วยเทคนิค Doctor blading โดยอบที่อุณหภูมิ 80 °C และเปลี่ยนแปลงเวลาในการอบเป็น 2, 4, 6, 8 และ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์กับขั้วเว็กรั้วที่เตรียมด้วยวิธี Doctor blading แล้วนำไปวัดประสิทธิภาพผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สรุปค่า  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) ที่ใช้ฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผสม PVDF บนกระจกนำไฟฟ้า อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นระยะเวลา 2, 4, 6, 8 และ 12 ชั่วโมง เป็นขั้วเคาน์เตอร์

| CE     | Heating time(h) | Active area (cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | Fill Factor (FF) | $\eta$ (%) |
|--------|-----------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|------------------|------------|
| FTO    | -               | 0.49                           | 0.45         | 1.72                           | 0.07             | 0.05       |
| PVDF   | 6               | 0.49                           | 0.55         | 2.22                           | 0.05             | 0.07       |
| MWCNTs | 2               | 0.49                           | 0.58         | 7.29                           | 0.41             | 1.73       |
|        | 4               | 0.49                           | 0.68         | 7.06                           | 0.49             | 2.38       |
|        | 6               | 0.49                           | 0.72         | 7.92                           | 0.48             | 2.73       |
|        | 8               | 0.49                           | 0.70         | 7.65                           | 0.44             | 2.36       |
|        | 12              | 0.49                           | 0.70         | 7.43                           | 0.45             | 2.31       |
| Pt     | -               | 0.49                           | 0.67         | 9.82                           | 0.59             | 3.90       |

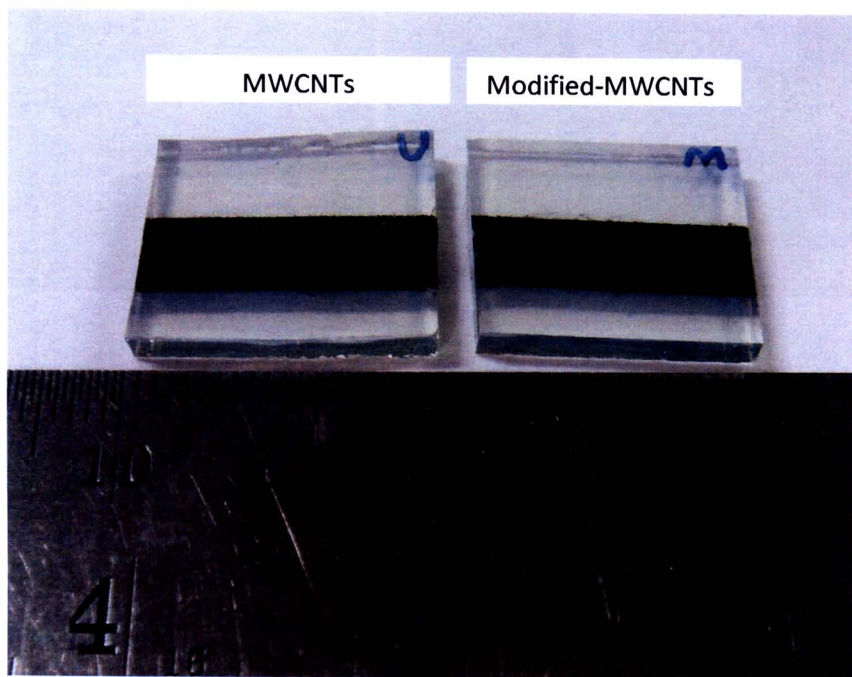
ผลการทดลองในตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการอบการอบฟิล์ม MWCNTs ผสม Poly(vinylidene fluoride) ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ )  $J_{sc}$  และ  $V_{oc}$  เพิ่มขึ้นตามไปด้วยและสูงสุดที่เวลา 6 ชั่วโมง โดยได้ประสิทธิภาพเป็น 2.73 %  $J_{sc}$  เท่ากับ 7.92 mA/cm<sup>2</sup> และ  $V_{oc}$  เท่ากับ 0.72 V แต่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 8 และ 12 ชั่วโมง เหตุผลที่ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มในช่วงระยะเวลาแรกน่าจะเป็นเนื่องจากเมื่ออบฟิล์มสารละลาย NMP ที่อยู่ในฟิล์มคาร์บอนจะระเหยจนเกือบหมดไปทำให้ไม่ NMP ส่วนเกินไปปะปนในอิเล็กโตรไลต์ แต่ในช่วงเวลาหลัง 6 ชั่วโมง ประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากการละลายตัวของตัวประสาน PVDF ไปปิดผิวท่อนาโนคาร์บอนทำให้ผิวสัมผัสระหว่างคาร์บอนกับอิเล็กโตรไลต์มีน้อยลงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงลดลงตามไปด้วย

#### 4.1.3 ผลการปรับแต่งผิว MWCNTs ผสม PVDF เป็นขั้วเคาน์เตอร์บนกระจกนำไฟฟ้า

##### 4.1.3.1 ลักษณะฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF บนกระจกนำไฟฟ้า

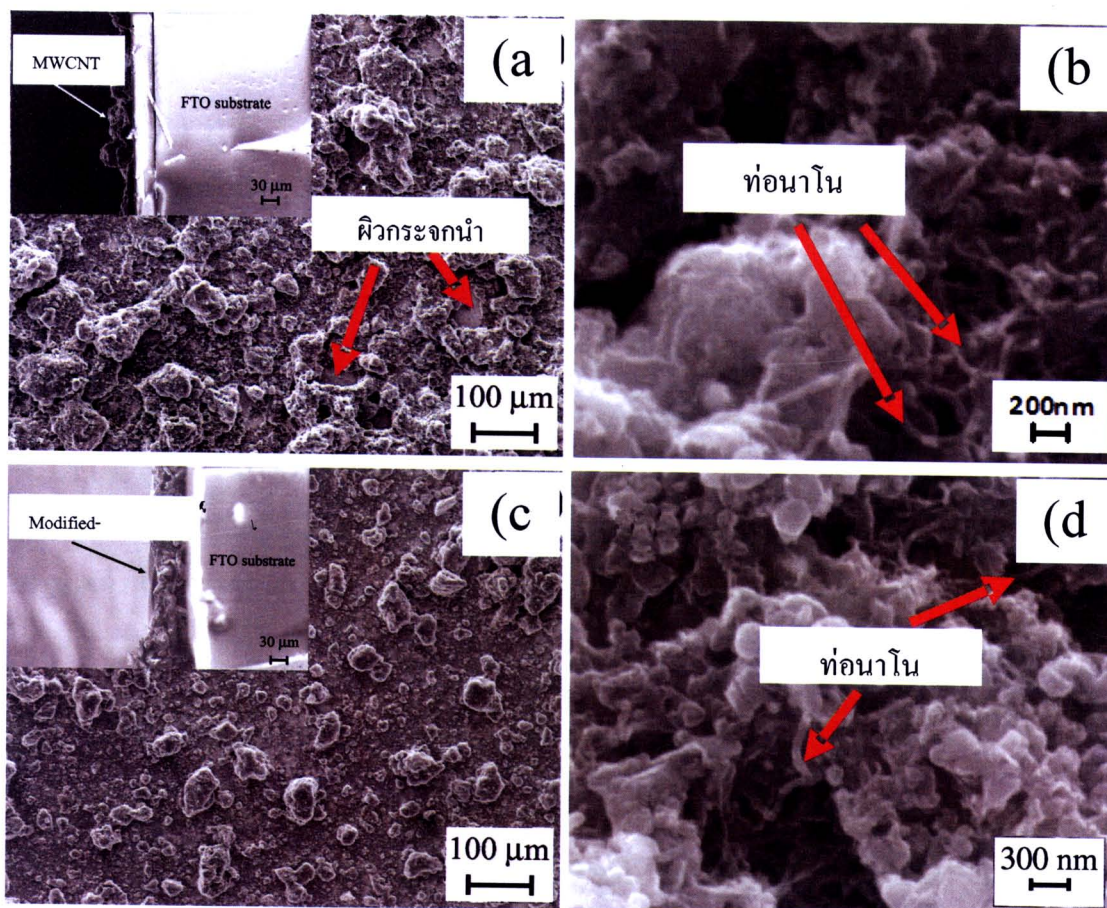
ลักษณะฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน (MWCNTs) และฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนที่ปรับแต่งผิวด้วยกรด (Modified-MWCNTs) แสดงในภาพที่ 4.4 เห็นได้ว่าฟิล์มทั้งสองมีลักษณะฟิล์มสีดำนวลคล้ายกัน แต่ภาพถ่าย SEM กำลังขยายต่ำพบว่าฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนผิวขรุขระมีการจับ

ตัวกันเป็นก้อนบางบริเวณสังเกตเห็นผิวกระจกนำไฟฟ้าได้ชัดเจน ความหนาของฟิล์มประมาณ 15-40  $\mu\text{m}$  (ภาพที่ 4.5 (a)) ภาพถ่าย SEM กำลังขยายสูงพบท่อนาโนคาร์บอนและกลุ่มก้อนของ PVDF (ภาพที่ 4.5 (b)) ส่วนฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน ที่ปรับแต่งผิวด้วยกรดมีลักษณะที่เรียบกว่าและกระจายตัวบนกระจกนำไฟฟ้าได้ดีกว่าฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนแต่ก็มีการจับตัวกันเป็นก้อนขนาดต่างๆ กัน ความหนาของฟิล์มประมาณ 20-40  $\mu\text{m}$  (ภาพที่ 4.5 (c)) ภาพถ่าย SEM กำลังขยายสูงพบท่อนาโนคาร์บอนและกลุ่มก้อนของ PVDF ลักษณะของฟิล์มทั้งสองที่แตกต่างเนื่องจากเมื่อปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนจะมีหมู่คาร์บอกซิลเกาะอยู่ที่ผิวของท่อดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลช่วยในการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนในโพลิเมอร์อาจเพราะแกน OH สามารถต่อกับสายของโพลิเมอร์ได้ (Yang et al., 2008)



ภาพที่ 4.4 ฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนและฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนที่ปรับแต่งผิวด้วยกรดบนกระจกนำไฟฟ้า





ภาพที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกน้ำไฟฟ้า

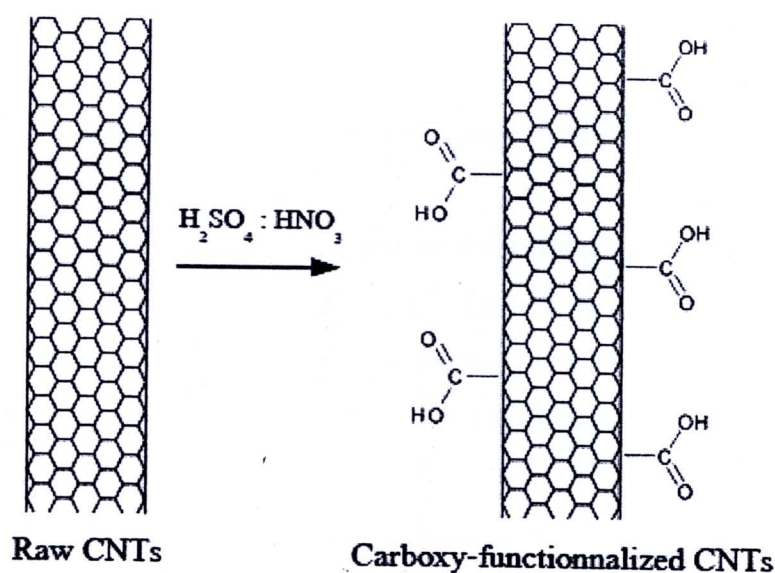
(a) ฟิล์ม MWCNT ที่กำลังขยายต่ำ (b) ฟิล์ม MWCNT ที่กำลังขยายสูง (c) ฟิล์ม Modified-MWCNTs ที่กำลังขยายต่ำ (d) ฟิล์ม Modified-MWCNTs ที่กำลังขยายสูง

#### 4.1.3.2 ผลการศึกษาฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF บนกระจกน้ำไฟฟ้าโดยเทคนิค

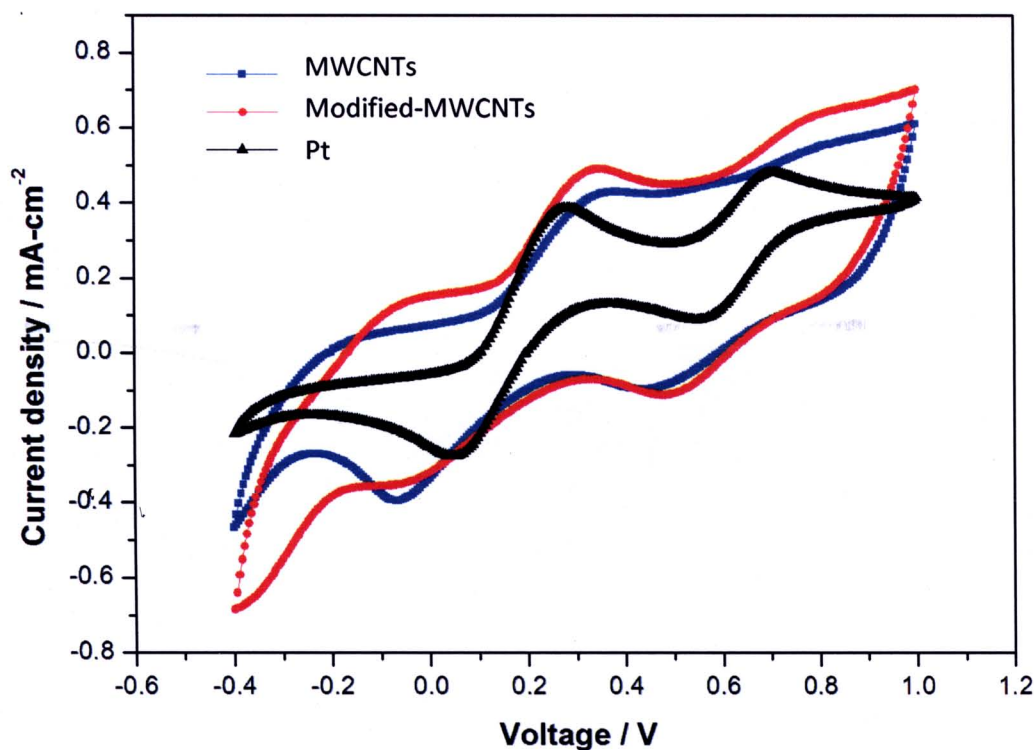
##### Cyclic Voltammetry

หลังการปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรด หมู่คาร์บอกซิลจะเกาะบนผิวท่อนาโนคาร์บอนซึ่งมีผลช่วยในการเพิ่มปฏิกิริยา (Lu et al., 2008) ภาพที่ 4.6 แสดงหมู่คาร์บอกซิลหลังการทรีตด้วยกรดบนผิวท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งหมู่ฟังก์ชันนี้สามารถอธิบายการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์ม MWCNTs และฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนที่ปรับแต่งผิวด้วยกรด ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) โดยวัดในช่วง -0.4 V ถึง 1.0 V ในสารละลาย 10 mM LiI, 1 mM I<sub>2</sub> and 0.1 M LiClO<sub>4</sub> ใน Acetonitrile ที่ scan rate 20 mV/s ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.7 Voltammogram ของฟิล์ม Pt แสดงออกซิเดชัน

พีก (Oxidation peak) 2 พีก ที่ 0.28 V และ 0.70 V และรีดักชันพีก (Reduction peak) 2 พีก ที่ 0.04 V และ 0.54 V ทำนองเดียวกันฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนมีออกซิเดชันพีก 2 พีก ที่ 0.34 V และ 0.79 V และรีดักชันพีก 2 พีก ที่ -0.06 V และ 0.47 V แต่สังเกตว่า Voltammogram ของฟิล์ม Pt มีความหนาแน่นกระแสต่ำกว่าฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งขัดแย้งกับผลของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ โดย Pt ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด จากผลงานวิจัยของ Huang et al. พบว่า CV ของ MWCNTs และ Modified- MWCNTs ที่มีเส้นกราฟกว้างแต่ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต่ำ เนื่องมาจากการเก็บประจุระหว่างฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนกับอิเล็กโทรไลต์ (Huang et al., 2007) การเก็บประจุเป็นแบบที่มีการเรียงตัวของประจุแบบสองชั้นหรือที่เรียกว่า Electrical double layer เมื่อแผ่นฟิล์มคาร์บอนมีสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นรอบผิวของคาร์บอน จะเกิดการดึงประจุตรงข้ามเข้ามาหาและผลักประจุเหมือนกันออกไป และเกิดเป็นชั้นประจุที่ฟิล์มคาร์บอน (Sharma, Zhai, 2009) การที่ขั้วแคโทดเก็บประจุมากเกินไปมันจะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ Modified-MWCNTs DSSCs และ MWCNTs DSSCs มีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า Pt DSSCs เนื่องด้วยเหตุผลข้างต้น และผล Voltammogram curve ของ Modified-MWCNTs มีความหนาแน่นกระแสที่มากกว่า MWCNTs นี้สอดคล้องกับผลของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้นการปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนเป็นการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.6 หมู่คาร์บอกซิลบนผิวของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อผ่านการกัดด้วยกรด

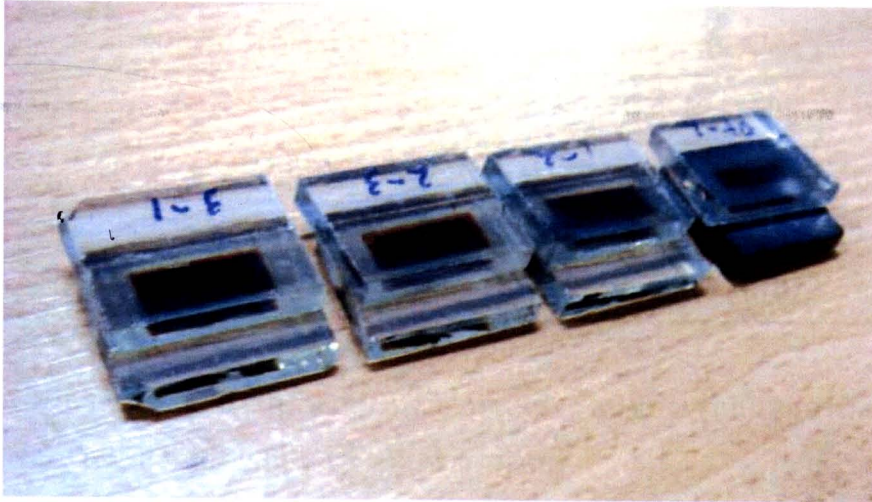


ภาพที่ 4.7 Cyclic Voltammograms ของฟิล์ม MWCNT, Modified-MWCNTs และ Pt ในสารละลาย Acetonitrile 10 mM LiI, 1 mM I<sub>2</sub> and 0.1 M LiClO<sub>4</sub> โดยใช้ Scan rate ที่ 20 mV/s

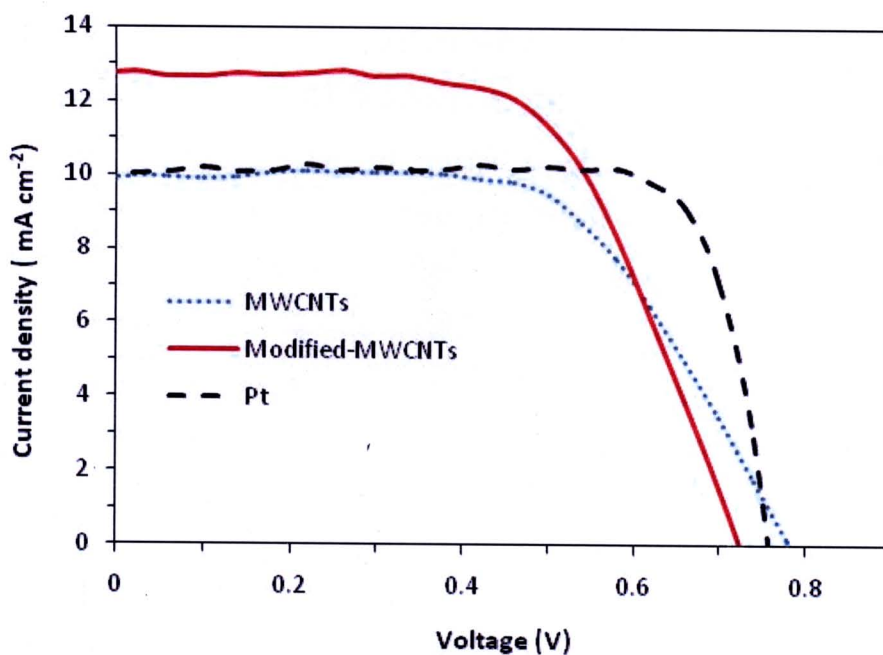
#### 4.1.3.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF เป็นขั้วแคโทดรับกระแสจกนาไฟฟ้า

หลังจากประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (บนกระจกนำไฟฟ้า) จะได้ลักษณะดังแสดงในภาพที่ 4.8 นำเซลล์ไปวัดประสิทธิภาพได้ผลดังภาพที่ 4.9 และตารางที่ 4.2 เห็นได้ว่า ความหนาแน่นกระแสแสงจรีปัด ( $J_{sc}$ ) ของ Modified-MWCNTs DSSC ( $12.70 \text{ mA/cm}^2$ ) มากกว่า MWCNTs DSSC ( $9.91 \text{ mA/cm}^2$ ) ซึ่งพบว่าการปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนมีผลเพิ่มความหนาแน่นกระแสของ DSSC แต่มีผลในทางลบคือค่าความต่างศักย์วงเปิด ( $V_{oc}$ ) จะลดลงโดยก่อนปรับแต่งมี  $V_{oc}$  เท่ากับ 0.78 V หลังปรับแต่งเท่ากับ 0.73 V ค่า Fill factor ของทั้งสองเงื่อนไขมีค่าเท่ากันคือ 0.61 ค่าประสิทธิภาพแสงอาทิตย์ของ Modified-MWCNTs DSSCs คือ 5.66% ซึ่งมากกว่า MWCNTs DSSCs (4.73%) แต่จะพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองนั้นมีประสิทธิภาพและ Fill Factor ที่น้อยกว่า Pt DSSCs (6.08%, 0.80) เนื่องจาก Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าท่อนาโน

การบ่อนซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ CV และเพื่อยืนยันผลจึงวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนของระบบเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป



ภาพที่ 4.8 ภาพถ่ายของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (บนกระจกนำไฟฟ้า)



ภาพที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ MWCNTs DSSC, Modified-MWCNTs DSSC และ Pt DSSC บนกระจกนำไฟฟ้า

ตารางที่ 4.2 สรุปค่า  $R_s$ ,  $R_{CE}$ ,  $C_{CE}$ ,  $R_{ct}$ ,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF และ  $\eta$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์ม MWCNTs, Modified-MWCNTs และ Pt เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้าเป็นขั้วแคโทด

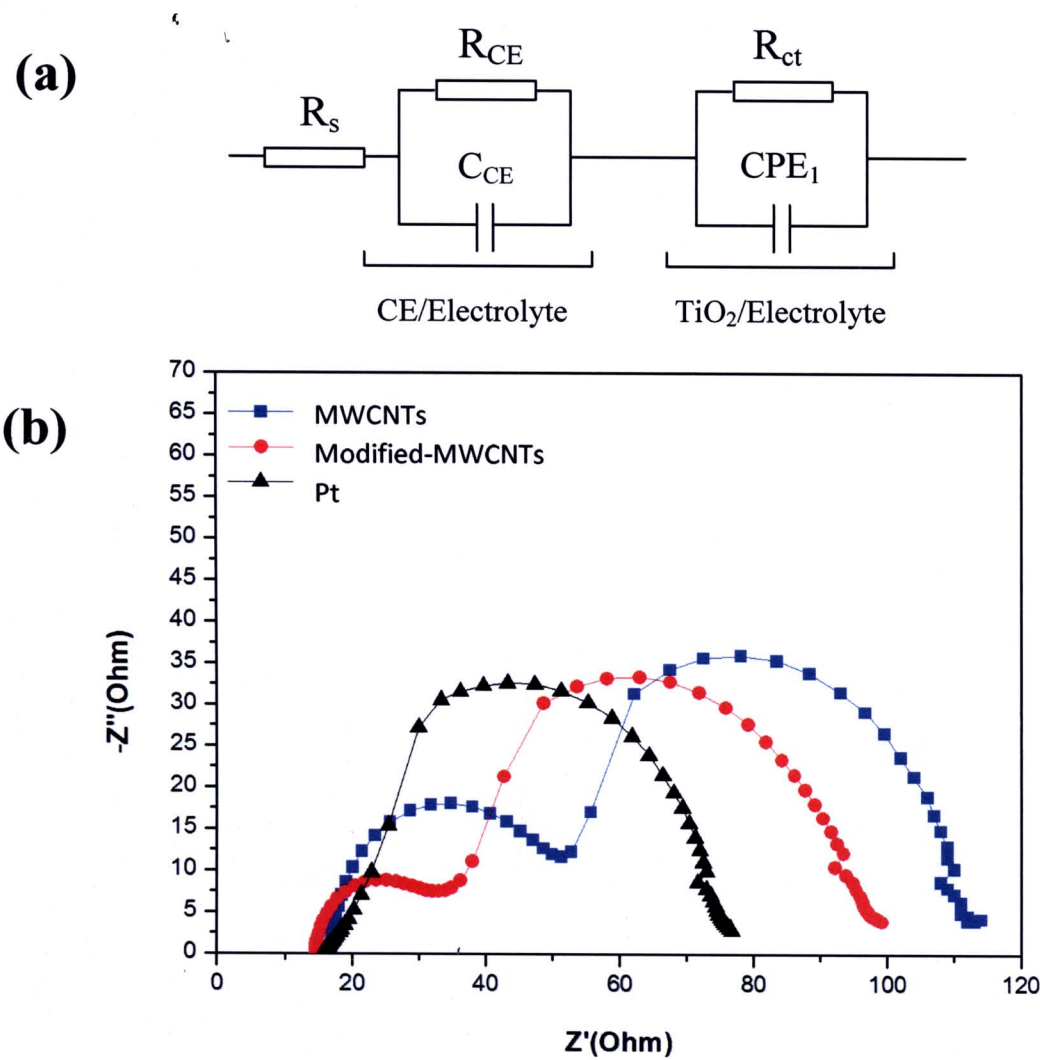
| Counter electrode | $R_s$<br>(Ohm) | $R_{CE}$<br>(Ohm) | $C_{CE}$<br>( $\mu F$ ) | $R_{ct}$<br>(Ohm) | $V_{oc}$<br>(V) | $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | $\eta$<br>(%) |
|-------------------|----------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|------|---------------|
| MWCNTs            | 18             | 34                | 2.2                     | 60                | 0.78            | 9.91                              | 0.61 | 4.73          |
| Modified-MWCNTs   | 14             | 19                | 2.3                     | 61                | 0.73            | 12.70                             | 0.61 | 5.66          |
| Pt sputtered (Pt) | 16             | 2                 | 0.1                     | 60                | 0.76            | 10.02                             | 0.80 | 6.08          |

4.1.2.2 ผลการศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF บนกระจกนำไฟฟ้าเป็นขั้วแคโทด

ความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ท่อนาโนคาร์บอน (MWCNTs DSSC) และเซลล์แสงอาทิตย์ท่อนาโนคาร์บอนที่ปรับแต่งผิว (Modified-MWCNTs DSSC) ถูกวิเคราะห์ด้วย EIS พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์คาร์บอนแสดงครึ่งวงกลม 3 วง การเกิดความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจริงกับความต้านทานจินตภาพในลักษณะนี้สามารถอธิบายได้โดยวงจรสมมูล (Equivalent Circuit) แสดงในภาพที่ 4.10 (a) เมื่อ  $R_s$  คือ Series Resistance,  $R_{CE}$  คือ Electron-Transfer Resistances ที่ผิวหน้าระหว่าง CE/Electrolyte,  $R_{ct}$  คือ Electron-Transfer Resistances ที่ผิวหน้าระหว่าง  $TiO_2$ /Dye/Electrolyte,  $C_{CE}$  คือ ค่าการเก็บประจุระหว่างผิวหน้าของ CE/Electrolyte และ  $CPE_1$  คือ Constant Phase Element ที่ผิวหน้าระหว่าง  $TiO_2$ /Dye/Electrolyte ตามลำดับ สามารถอธิบายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในระบบเซลล์แสงอาทิตย์ได้ด้วยสมการ 3.3 ถึงสมการ 3.11 โปรแกรม Echem Analyst ถูกใช้เพื่อหาค่าของ  $R_s$ ,  $R_{CE}$  และ  $R_{ct}$  ผลแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่า  $R_{CE}$  ของ Modified-MWCNTs DSSC มีค่าเท่ากับ 19 Ohm ซึ่งมีค่าน้อยกว่า MWCNTs DSSCs ที่มีค่าเท่ากับ 34 Ohm โดยค่า Electron-Transfer Resistances ที่น้อยมีผลดีต่อเซลล์แสงอาทิตย์และค่าที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ Modified-MWCNTs DSSC มีค่ามากกว่า MWCNTs DSSC แต่เซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองนี้มีค่า  $R_{CE}$  มากกว่าของ Pt DSSC ซึ่งสอดคล้องกับผลประสิทธิภาพที่ Pt DSSC มีประสิทธิภาพสูงสุด ส่วนค่า  $R_{ct}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 3 มีค่าใกล้เคียงกัน เหตุผลที่  $R_{CE}$  ของ Modified-MWCNTs DSSC น้อยกว่าเนื่องจากหลังการปรับแต่งผิวแล้วท่อนาโนคาร์บอนสามารถกระจายตัวเป็นฟิล์มได้ดีกว่า MWCNTs

ดังภาพที่ 4:5 และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอิเล็กโตรไลต์ได้ดีทำให้ความต้านทาน  $R_{CE}$  น้อยกว่า และจากผลการฟิตยังพบว่าค่าการเก็บประจุของเซลล์คาร์บอนมีค่ามากกว่าเซลล์ Pt ซึ่งสอดคล้องกับผลของ CV

การปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรดซัลฟริกและกรดไนตริกทำให้มีหมู่คาร์บอกซิลมาเกาะบนผิวท่อ โดยหมู่คาร์บอกซิลนี้ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับสารละลายอิเล็กโตรไลต์ อีกทั้งยังช่วยในการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนให้เป็นฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอดีขึ้น ทั้งนี้สอดคล้องกับผล CV และการลดลงของ Electron-Transfer Resistances ที่ขั้วแคโทดมีผลปรับปรุงให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ดีขึ้น

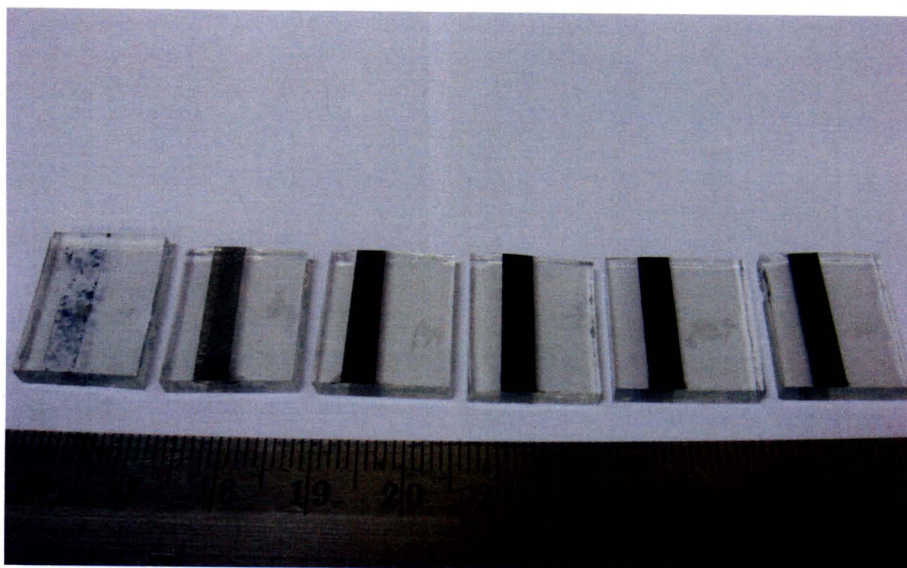


ภาพที่ 4.10 (a) วงจรสมมูลของ DSSCs (b) Nyquist plots ของ MWCNTs DSS, Modified-MWCNTs DSSC และ Pt DSSC ที่ AC amplitude 10 mV ความถี่จาก 0.1Hz ถึง 100,000 Hz

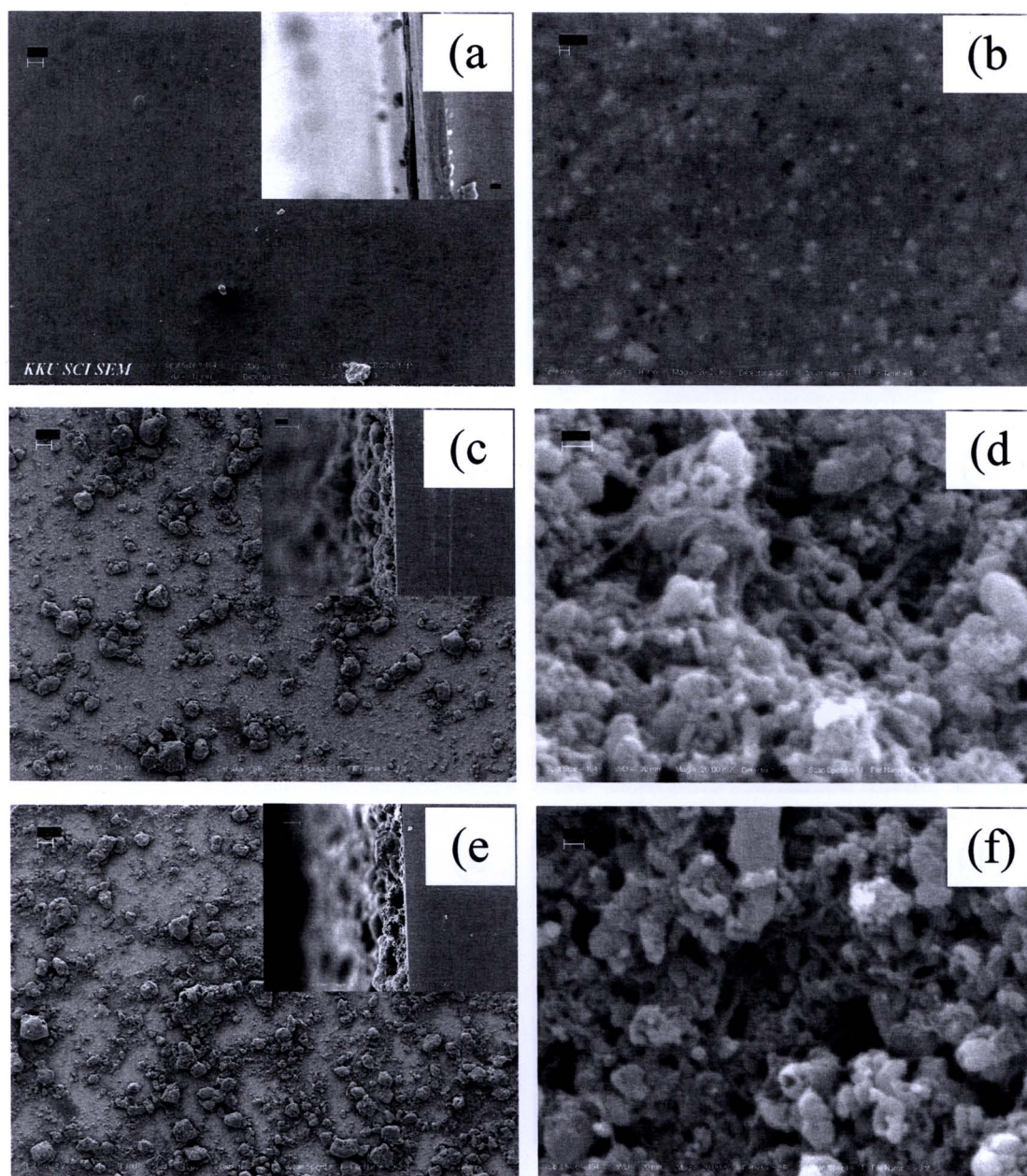
#### 4.1.4 พิล์ม MWCNTs ผสม PEDOT-PSS เป็นขั้วแคโทดอร์บนกระจกนำไฟฟ้า

##### 4.1.4.1 ลักษณะฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้า

ลักษณะของฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้าแสดงดังภาพที่ 4.11 พบว่าความเข้มของฟิล์มมีสีดำมากขึ้นเมื่อปริมาณ Modified-MWCNTs เพิ่มมากขึ้น โดยในเงื่อนไขที่ไม่มี Modified-MWCNTs นั้นฟิล์มมีสีน้ำเงินใส เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM พบว่าฟิล์มเงื่อนไขที่ไม่มี Modified-MWCNTs เลยนั้นฟิล์มจะเรียบ เมื่อเติม Modified-MWCNTs ผสมใน PEDOT-PSS จะพบท่อนาโนคาร์บอน และมีโพลิเมอร์ปิดอยู่ที่ผิวท่อนาโนคาร์บอน เมื่อเติม Modified-MWCNTs เพิ่มขึ้นจะสังเกตได้ว่าโพลิเมอร์ที่ปิดผิวท่อนาโนคาร์บอนน้อยลง และจากเหตุนี้จะทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของฟิล์มในเงื่อนไขที่เติม Modified-MWCNTs มีมากกว่าไม่เติม แต่เมื่อเติมคาร์บอนเป็น 0.5 g พบว่าฟิล์มเกิดการหลุดลอกน่าจะเป็นเพราะมีอัตราส่วนของโพลิเมอร์ที่ใช้ยึดเกาะคาร์บอนกับกระจกนำไฟฟ้าน้อยเกินไป ทำให้เกิดการหลุดลอกของฟิล์มได้ซึ่งเป็นผลเสียต่อเซลล์แสงอาทิตย์ ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยายต่ำพบว่าการกระจายตัวเป็นกลุ่มก้อน Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS ด้วยขนาดต่างๆ กัน และมีการกระจายตัวดีขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Modified-MWCNTs ความหนาของฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มตามปริมาณ Modified-MWCNTs โดยที่ 0.1 g หนา ~ 15  $\mu\text{m}$  และหนาที่สุดที่ 0.4 g และ 0.5 g หนา ~ 30  $\mu\text{m}$

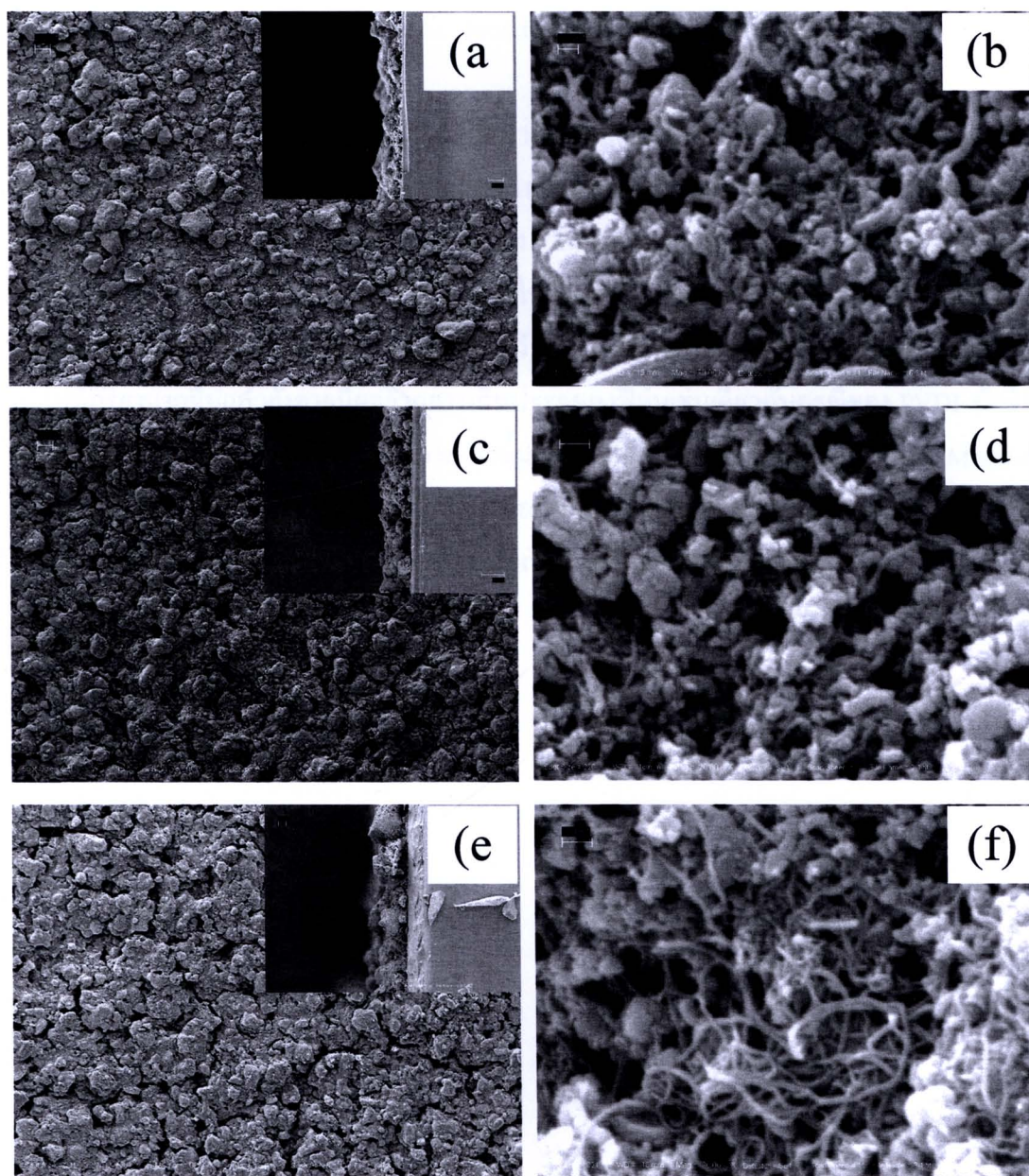


ภาพที่ 4.11 พิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้า



**ภาพที่ 4.12** ภาพถ่าย SEM ฟิล์ม Modified-MWCNTs ปริมาณต่างๆ ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้า

- (a) 0.0 g คำนัลงขยาย 100 เท่า (b) 0.0 g คำนัลงขยาย 20000 เท่า (c) 0.1 g คำนัลงขยาย 100 เท่า  
(d) 0.1 g คำนัลงขยาย 20000 เท่า (e) 0.2 g คำนัลงขยาย 100 เท่า (f) 0.2 g คำนัลงขยาย 20000 เท่า

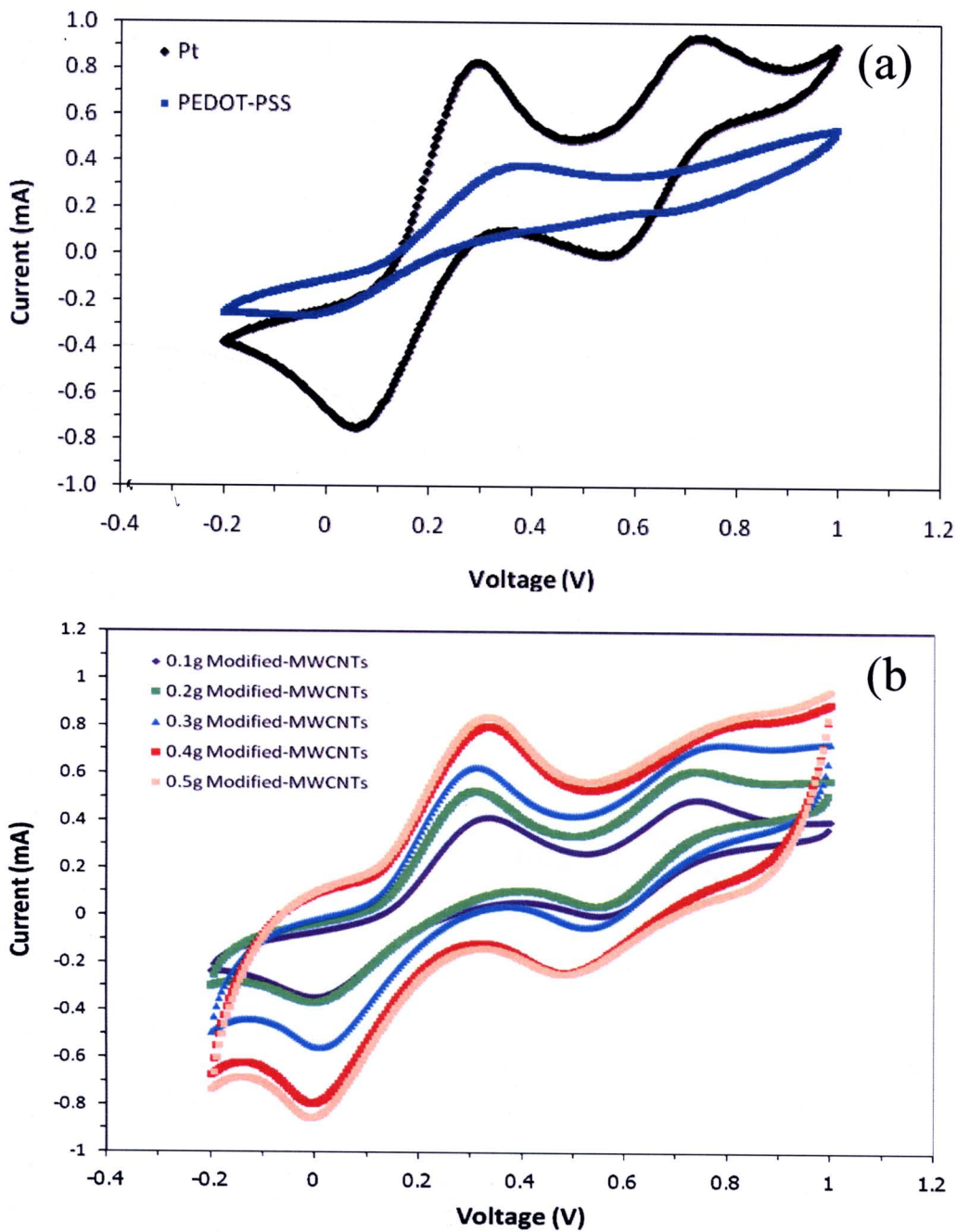


**ภาพที่ 4.13** ภาพถ่าย SEM फिल्म Modified-MWCNTs ปริมาณต่างๆ ผสม PEDOT-PSS บนกระจก นำไฟฟ้า

- (a) 0.3 g กำลังขยาย 100 เท่า (b) 0.3 g กำลังขยาย 20000 เท่า (c) 0.4 g กำลังขยาย 100 เท่า  
 (d) 0.4 g กำลังขยาย 20000 เท่า (e) 0.5 g กำลังขยาย 100 เท่า (f) 0.5 g กำลังขยาย 20000 เท่า

#### 4.1.4.2 ผลการศึกษาฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้าโดยเทคนิค CV

เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณ Modified-MWCNTs ที่ผสมกับ PEDOT-PSS ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารอิเล็กโตรไลต์ ถ้าเพิ่มปริมาณ Modified-MWCNTs ขึ้นการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดมากขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.14 จากภาพพบว่าความสูงของพีคเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Modified-MWCNTs โดยที่ปริมาณ 0.5 g นั้นให้พีคที่สูงที่สุดและสังเกตได้ว่าพีคมีการเลื่อนไปเล็กน้อย การสูงขึ้นของพีคที่เกิดจากความกว้างของเส้นกราฟนอกจากจะเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นแล้วยังอาจมีผลจากการเก็บประจุของฟิล์มเช่นเดียวกับกรณีของ PVDF ถ้าฟิล์มมีการเก็บประจุมากกราฟจะกว้างออกมาก ดังนั้นจากภาพที่ 4.14 จึงสรุปได้ว่าที่ปริมาณ Modified-MWCNTs 0.4 g และ 0.5 g นั้นเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากที่สุด ผลของ CV อย่างเดียวยังไม่หนักแน่นพอจึงจำเป็นต้องมีการทดสอบด้วย EIS เพื่อเป็นการยืนยันผลให้ชัดเจน

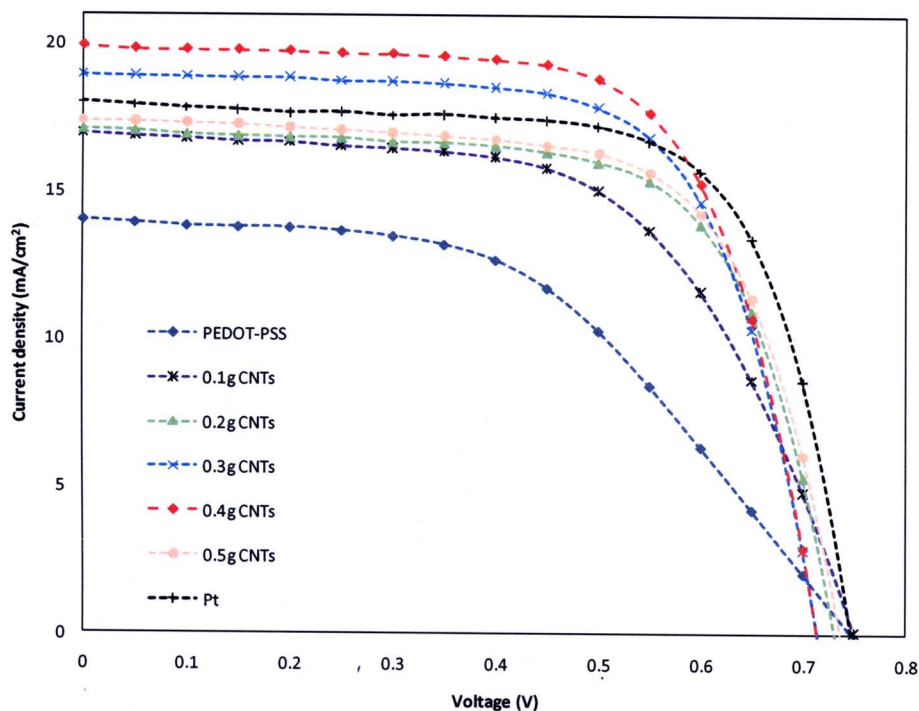


**ภาพที่ 4.14** (a) Cyclic Voltammograms ของฟิล์ม Pt และ PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้า ในสารละลาย Acetonitrile 10 mM LiI, 1 mM  $I_2$  and 0.1 M  $LiClO_4$  โดยใช้ Scan rate ที่ 20 mV/s

(b) Cyclic Voltammograms ของฟิล์ม Modified-MWCNTs ปริมาณต่างๆ ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้า ในสารละลาย Acetonitrile 10 mM LiI, 1 mM  $I_2$  and 0.1 M  $LiClO_4$  โดยใช้ Scan rate ที่ 20 mV/s

#### 4.1.3.4 ผลการศึกษาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS เป็นขั้วแคโทดรับกระแสไฟฟ้า

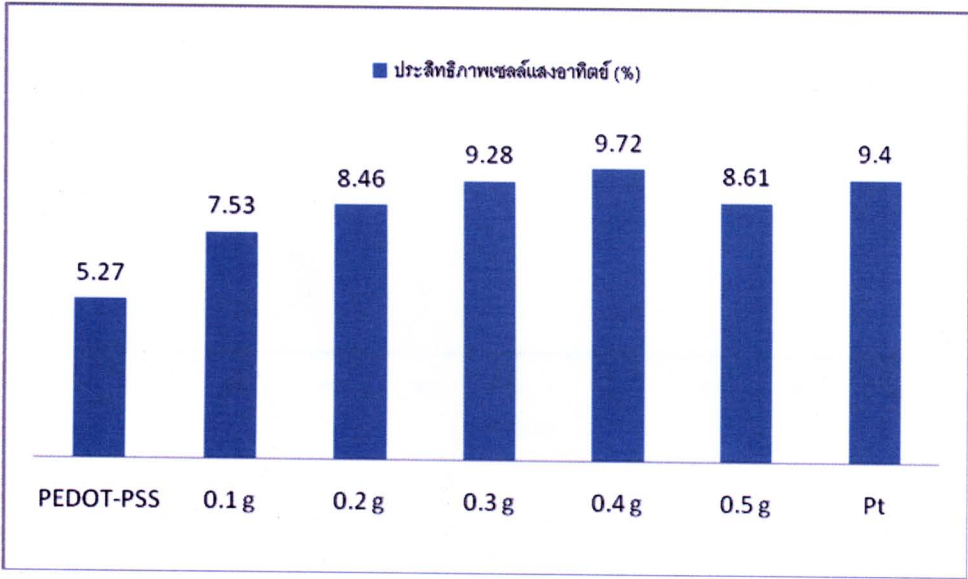
การเพิ่มปริมาณ Modified-MWCNTs ที่ผสมกับ PEDOT-PSS ส่งผลต่อกระแสโดยตรงจากภาพที่ 4.15 เห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ Modified-MWCNTs เพิ่มขึ้นความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นตาม แต่ที่ 0.5 g ความหนาแน่นกระแสลดลง โดยค่า  $J_{sc}$  เพิ่มขึ้นจาก  $14.02 \text{ mA/cm}^2$  ที่ 0.0 g เป็น  $19.91 \text{ mA/cm}^2$  ที่ 0.4 g และลดลงเป็น  $17.39 \text{ mA/cm}^2$  ที่ 0.5 g Fill Factor มีแนวโน้มตามกระแส เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มปริมาณ Modified-MWCNTs การกระจายตัวของฟิล์มดีขึ้น และความหนาเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสกับอิเล็กโตรไลต์มากตามไปด้วย จึงมีโอกาที่จะเกิดปฏิกิริยากัน  $I_3^-$  ได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของ CV และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นไปตามแนวโน้มของกระแส คือประสิทธิภาพสูงสุด  $\sim 9.72\%$  ที่เงื่อนไข 0.4 g ส่วนในเงื่อนไข 0.5 g ( $\sim 8.61\%$ ) ซึ่งประสิทธิภาพที่ลดลงนั้นอาจเกิดการหลุดลอกของฟิล์มแคโทดบางส่วนหลังจากการประกอบเซลล์เนื่องจากมีโพลิเมอร์ผสมในฟิล์มน้อยเกินไป



ภาพที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ ของ Modified-MWCNTs/PEDOT-PSS DSSC โดยปริมาณ Modified-MWCNTs เป็น 0.0 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g ตามลำดับซึ่งมีการเปรียบเทียบกับ Pt DSSC

ตารางที่ 4.3 สรุปค่า  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) ของ Modified-MWCNTs/PEDOT-PSS DSSC โดยปริมาณ Modified-MWCNTs เป็น 0.0 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g, และ Pt บนกระจกนำไฟฟ้า

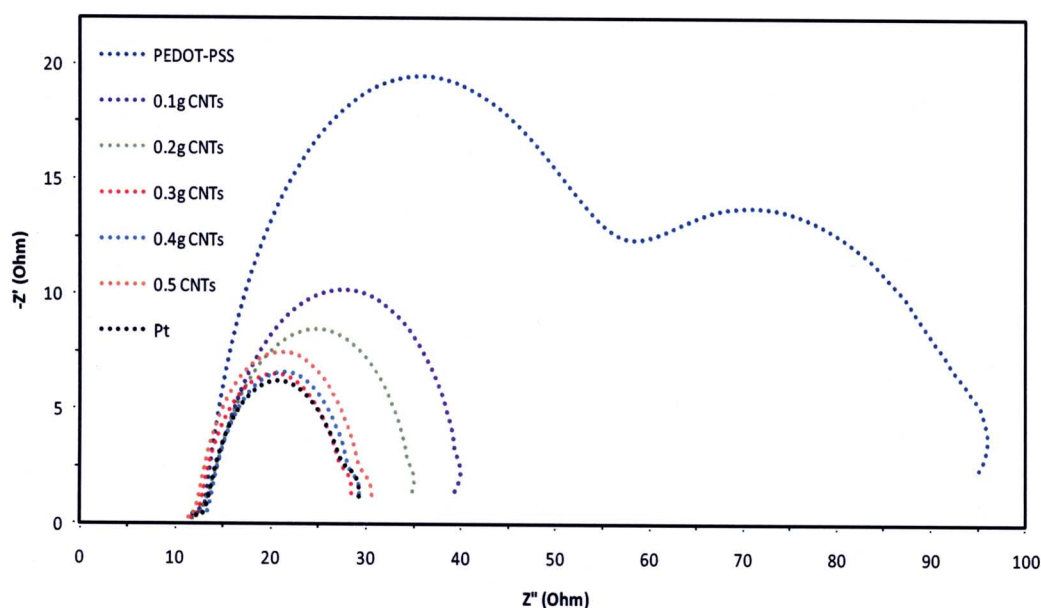
| Counter electrode     | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | $\eta$ (%) |
|-----------------------|--------------|--------------------------------|------|------------|
| PEDOT-PSS             | 0.75         | 14.02                          | 0.50 | 5.27       |
| 0.1 g Modified-MWCNTs | 0.75         | 16.96                          | 0.59 | 7.53       |
| 0.2 g Modified-MWCNTs | 0.73         | 17.10                          | 0.67 | 8.46       |
| 0.3 g Modified-MWCNTs | 0.71         | 18.95                          | 0.69 | 9.28       |
| 0.4 g Modified-MWCNTs | 0.71         | 19.91                          | 0.69 | 9.72       |
| 0.5 g Modified-MWCNTs | 0.74         | 17.39                          | 0.67 | 8.61       |
| Pt                    | 0.75         | 18.01                          | 0.70 | 9.40       |



ภาพที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Modified-MWCNTs กับประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

#### 4.1.3.5 ผลการศึกษาความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้า

ผลการวัด EIS ของเซลล์แสงอาทิตย์ Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนกระจกนำไฟฟ้าแสดงในภาพที่ 4.17 พบว่า PEDOT-PSS DSSC นั้นมีความต้านทานรวมมากที่สุด ~83 Ohm เมื่อเติม Modified-MWCNTs เข้าไป 0.1 g ความต้านทานลดลงเป็น ~38 Ohm และความต้านทานลดลงเรื่อยๆเมื่อ Modified-MWCNTs เพิ่มขึ้น ที่ 0.4 g มีความต้านทานรวมน้อยที่สุดคือ ~16 Ohm ส่วนที่ 0.5 g ความต้านทานเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ผลของ EIS นี้สอดคล้องกับค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ จากผลการทดลอง EIS สรุปได้ว่าการลดลงของความต้านทานเป็นเหตุให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงขึ้น จากข้อมูลนี้สรุปได้ว่าการเพิ่มปริมาณคาร์บอนนอกจากจะช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเคมียังช่วยลดความต้านทานของระบบเซลล์แสงอาทิตย์ได้

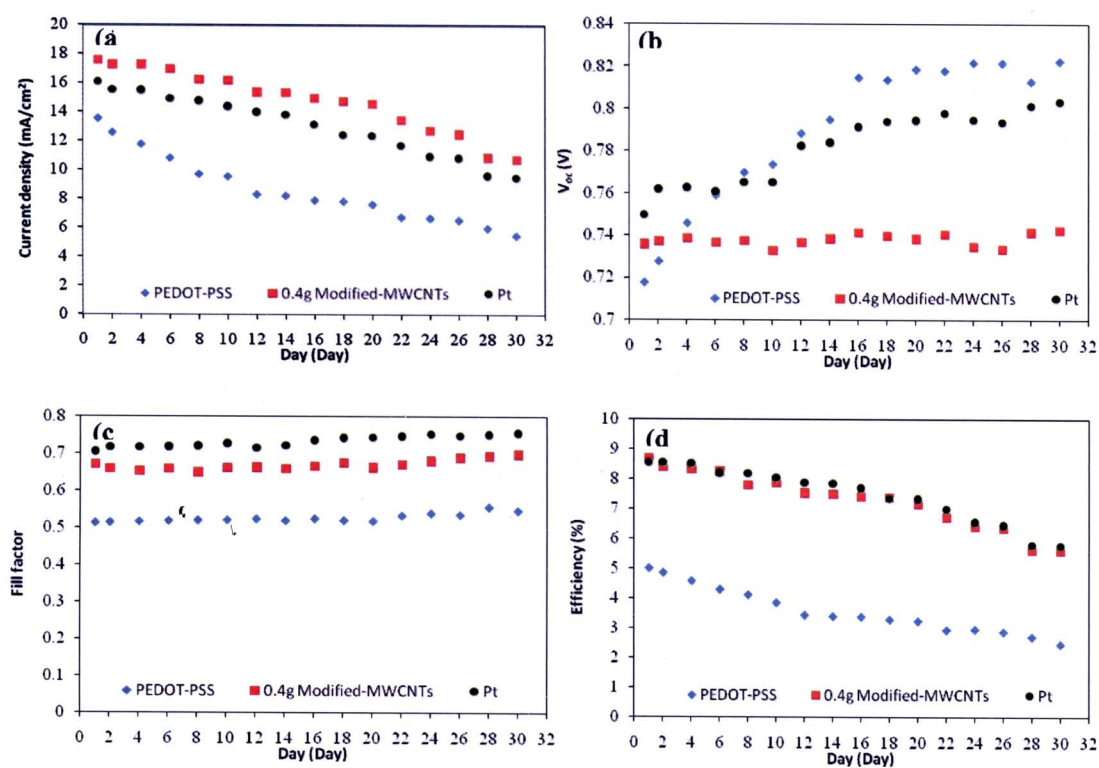


ภาพที่ 4.17 Nyquist plots ของ Modified-MWCNTs /PEDOT-PSS DSSC และ Pt DSSC

#### 4.1.3.6 ความเสถียรของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง(Stabilities)

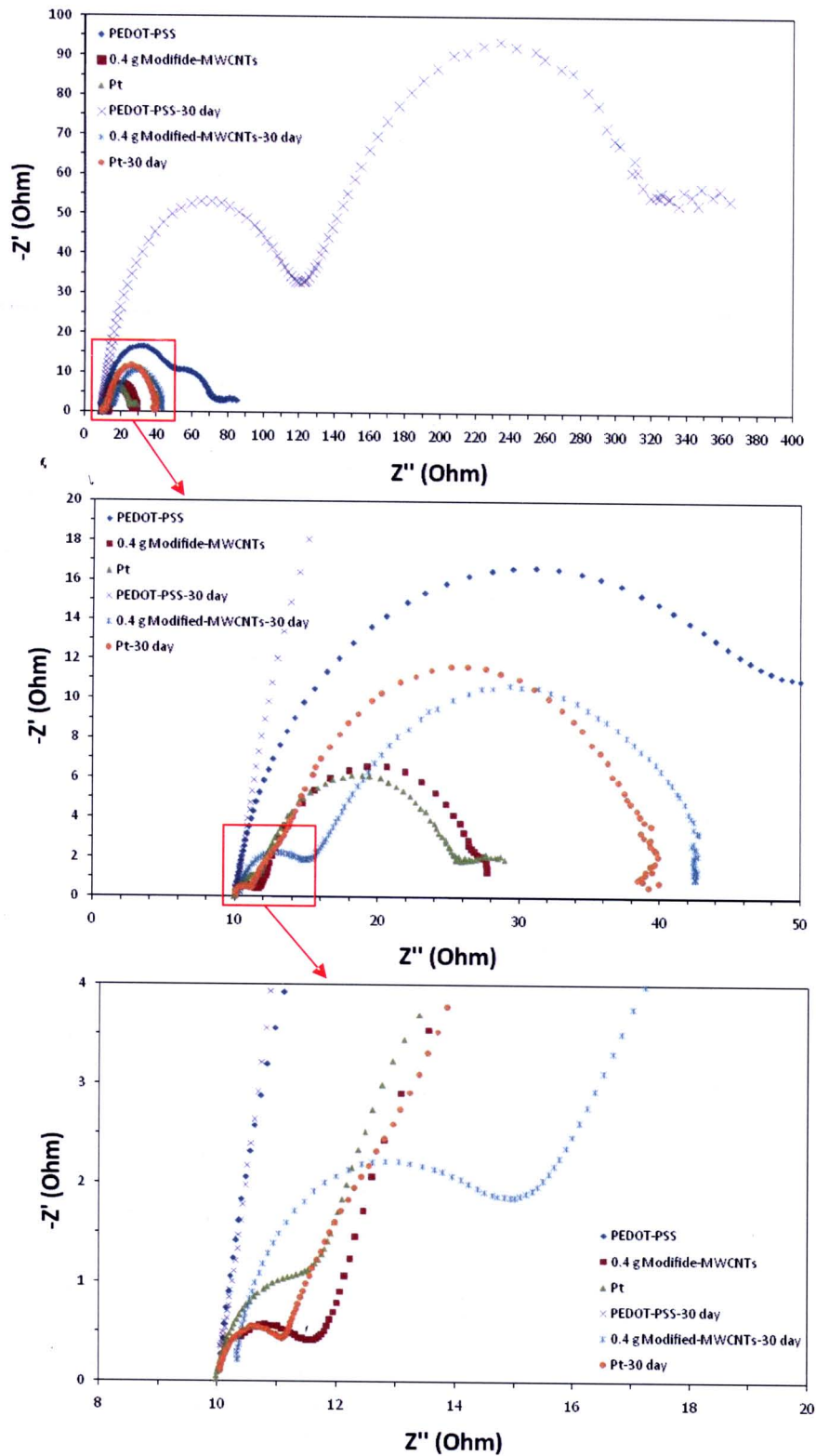
เมื่อทำการวัดประสิทธิภาพจากวันที่ 1 ถึงวันที่ 30 พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลงอย่างต่อเนื่องโดยวันแรกประสิทธิภาพของ 0.4 g Modified-MWCNTs-PEDOT-PSS DSSC เท่ากับ 8.70 % และเมื่อถึงวันที่ 30 พบว่าประสิทธิภาพลดลงเหลือ 5.61 % และประสิทธิภาพของ Pt DSSC ในวันแรกเท่ากับ 8.55 % และถึงวันที่ 30 ลดเหลือ 5.78 % ดังแสดงใน

ภาพที่ 4.18 เห็นได้ว่ากระแสลดลงเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น แต่ความต่างศักย์ของ PEDOT-PSS DSSC และ Pt DSSC มีแนวโน้มเพิ่มตามระยะเวลาที่เพิ่ม ส่วนค่า Fill Factor ทั้งสามเงื่อนไขมีค่าใกล้เคียงกับค่าวันแรกๆ เหตุผลที่เป็นเช่นนี้เพราะในเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ในอิเล็กโตรไลต์เป็นของเหลวนั้นต้องมีการซึมซับที่สมบูรณ์แบบมากๆ เพื่อหลีกเลี่ยงการรั่วไหลของสารละลายในอิเล็กโตรไลต์คือ Acetonenitire ซึ่งถ้าเกิดการรั่วไหลจะส่งผลต่อกระแสและประสิทธิภาพ ดังนั้นความทนทานของตัวเซลล์แสงอาทิตย์จึงลดลง (Grätzel, 2004) และเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบขึ้นในงานวิจัยก็ประสบปัญหาจากการซึมซับที่ไม่สมบูรณ์เช่นกันทำให้ในอิเล็กโตรไลต์รั่ว แต่ทั้งนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพในวันที่ 30 ของ 0.4g Modified-MWCNTs-PEDOT-PSS DSSC นั้นน้อยกว่า Pt DSSC เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของ PEDOT-PSS ซึ่งเป็นตัวประสานช่วยในการยึดเกาะของ Modified-MWCNTs บนกระจกนำไฟฟ้า ดังนั้นเมื่อเวลาผ่านไปจึงค่อยๆเกิดการหลุดของฟิล์ม Modified-MWCNTs ทำให้การรับส่งอิเล็กตรอนที่ขั้วเคาน์เตอร์ลดลงปฏิกิริยารีดักชันจึงลดน้อยลงส่งผลต่อประสิทธิภาพให้ลดลง ในภาพที่ 4.19 ผลของ EIS เปรียบเทียบระหว่างวันแรกและวันที่ 30 พบว่าในวันที่ 30 นั้น ทุกเงื่อนไขมีค่าความต้านทานรวมของเซลล์เพิ่มขึ้นจากวันแรก ในกรณีของ Pt DSSC นั้นความต้านทานของขั้วเคาน์เตอร์มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่ในกรณีของ 0.4g Modified-MWCNTs-PEDOT-PSS DSSC และ PEDOT-PSS DSSC ความต้านทานของขั้วเคาน์เตอร์ในวันที่ 30 เพิ่มขึ้นจากวันแรกที่ทำการวัด ซึ่งผลนี้บ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงภายในขั้วของเคาน์เตอร์อย่างชัดเจน



ภาพที่ 4.18 กราฟของ (a) ความหนาแน่นกระแสจลป (J<sub>sc</sub>) (b) ความต่างศักย์วงจลป (V<sub>oc</sub>) (c) Fill Factor (FF) และ (d) ประสิทธิภาพ ( $\eta$ ) กับ ระยะเวลา





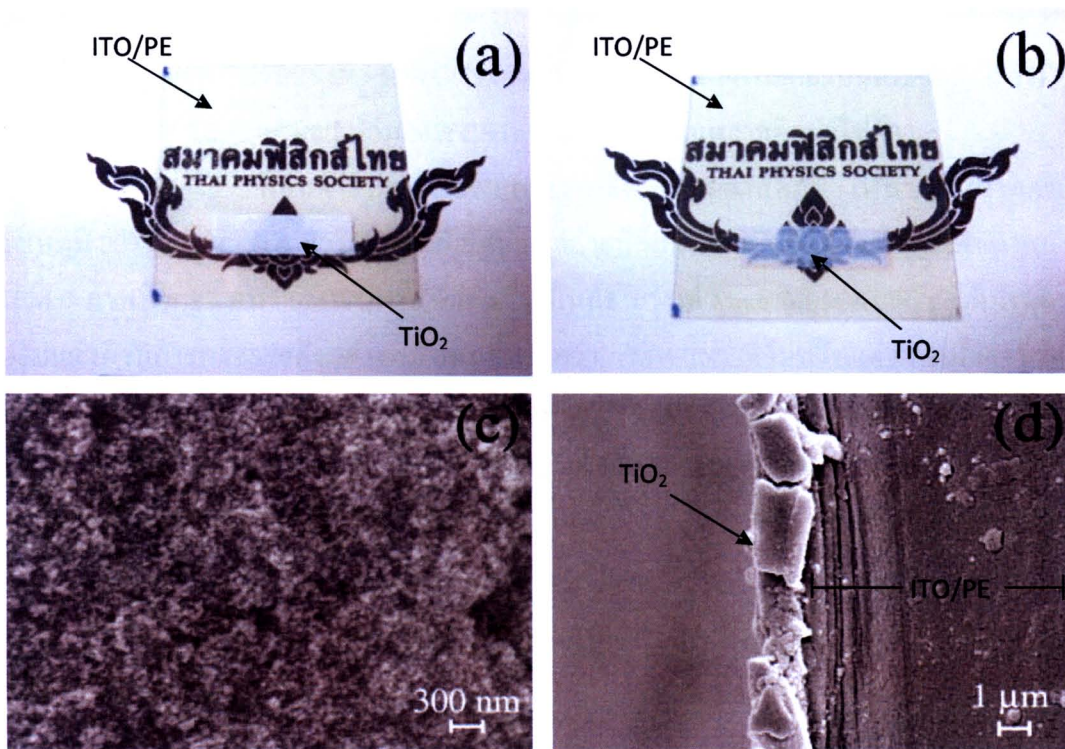
ภาพที่ 4.19 Nyquist plots ของเซลล์แสงอาทิตย์วัดในวันแรกและวัดในวันที่ 30

## 4.2 ผลการศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบพลาสติก (Flexible dye-sensitized solar cell)

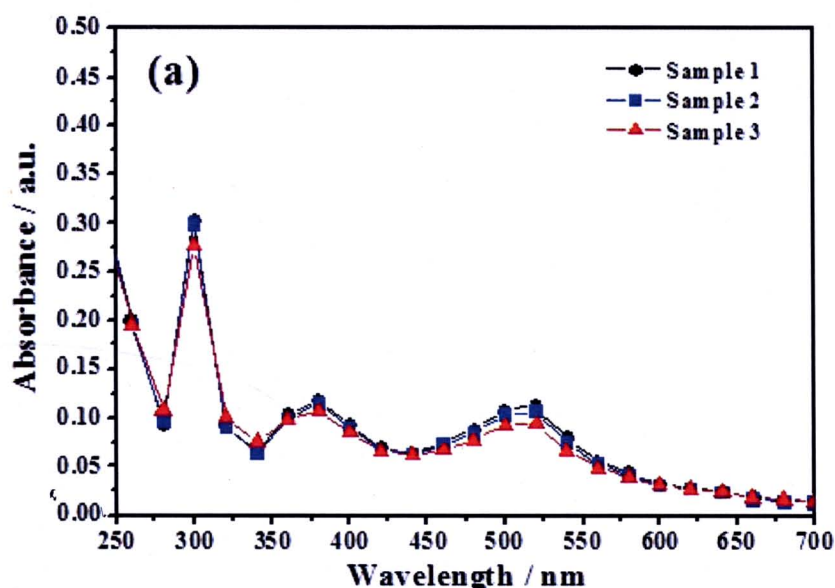
### 4.2.1 फिल्म $\text{TiO}_2$ บนพลาสติกนำไฟฟ้า

ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  มีสีขาวนวลดังแสดงในภาพที่ 4.20 (a) เมื่อนำฟิล์มไปอัดด้วยแรง 3 ตัน จะได้ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ใสขึ้นจนมองเห็นด้านหลัง (ดังแสดงในภาพที่ 4.20 (b)) เนื่องจากเม็ดของ  $\text{TiO}_2$  ชิดกันมากขึ้น ภาพที่ 4.20 (c) และ 4.20(d) แสดงภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนพลาสติกนำไฟฟ้า โดยฟิล์มมีความหนาประมาณ 2-3  $\mu\text{m}$  เมื่อย้อมฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ด้วย Dye ชนิด N719 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  จะเปลี่ยนเป็นสีชมพูอมม่วงเนื่องจากเม็ดสีของ Dye มาเกาะบนฟิล์ม  $\text{TiO}_2$

ปริมาณสีย้อมที่เกาะบนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ทั้ง 3 ตัวอย่าง เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy พบว่ามีปริมาณที่ใกล้เคียงกันดังเห็นจากภาพที่ 4.21 ดังนั้นการเตรียมฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีอัดจะให้ความหนาที่ใกล้เคียงกัน และลักษณะฟิสิกการดูดกลืนแสงที่ได้เหมือนกับฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนกระจกนำไฟฟ้า โดยอาศัยสมการที่ 4.1 และ 4.2 สามารถคำนวณโมเลกุลของสีย้อมที่เกาะบนฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบบนพลาสติกนำไฟฟ้า ( $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{PEN}$ ) ได้ค่าเฉลี่ยคือ  $\sim 2.79 \times 10^{-8}$  mol.



ภาพที่ 4.20 ภาพถ่ายของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนพลาสติกนำไฟฟ้า (a) ก่อนอัด (b) หลังอัด (c) ภาพ SEM ถ่ายด้านบน และ (d) ภาพ SEM ถ่ายตามขวาง

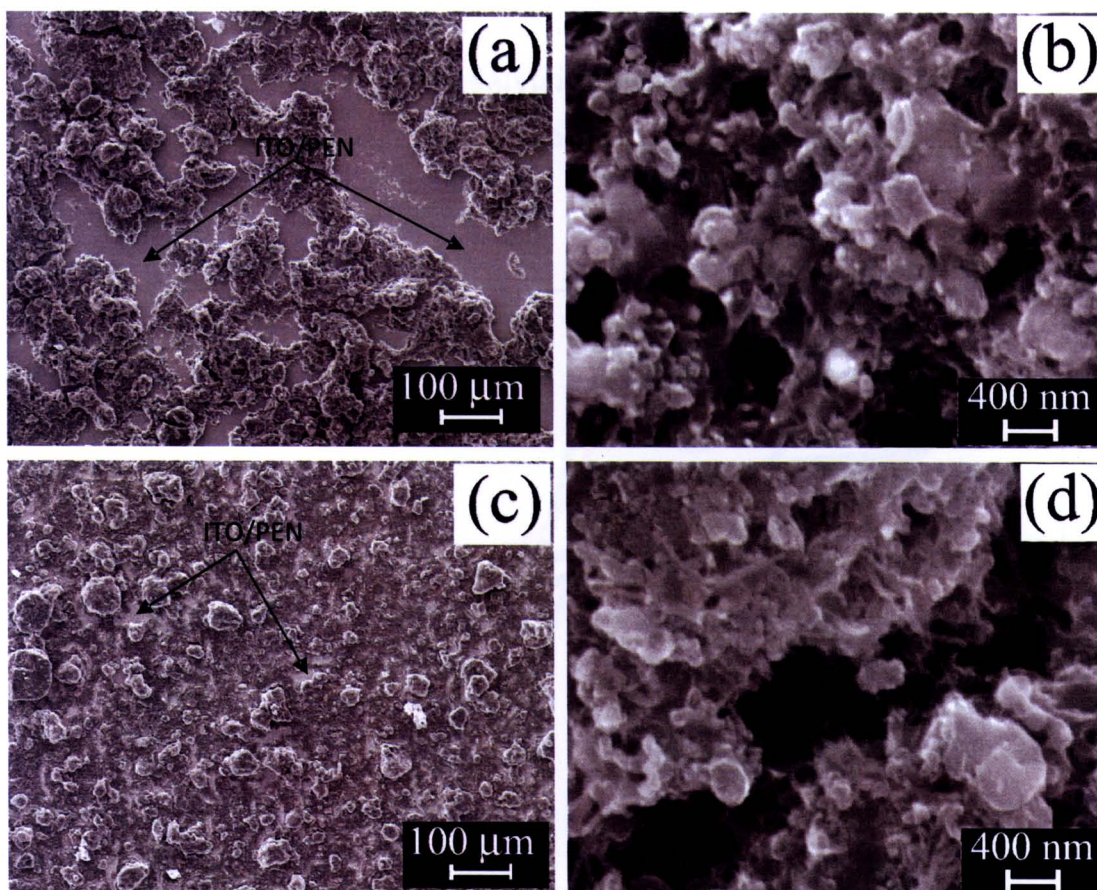


ภาพที่ 4.21 กราฟการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของ Dye ชนิด N719 ที่เกาะบนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนพลาสติกนำไฟฟ้า 3 ตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 250-700 nm

#### 4.2.2 ผลการปรับแต่งผิว MWCNTs ผสม PVDF เป็นขั้วแคโทดรีบนกระจกนำไฟฟ้า

##### 4.2.2.1 ลักษณะฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF บนพลาสติกนำไฟฟ้า

ฟิล์มคาร์บอน (MWCNTs) เคลือบบนพลาสติกนำไฟฟ้า หลังจากอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ฟิล์มมีลักษณะคล้ายฟิล์มคาร์บอนบนกระจกนำไฟฟ้า ภาพถ่าย SEM ภาพที่ 4.22 พบว่า MWCNTs จับตัวกันเป็นก้อนๆ แต่ Modified-MWCNTs ที่ผ่านการปรับแต่งผิวมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอมากกว่า MWCNT ที่ไม่ปรับแต่งผิว เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน OH ช่วยกระจายตัว MWCNTs ใน PVDF และยังพบว่าฟิล์มคาร์บอนปิดผิว ITO/PEN ได้ไม่ดีเท่าที่ควรเนื่องจากยังเห็นพื้นของฐานรองอยู่บางส่วน สังเกตพบการติดและกระจายตัวของฟิล์มคาร์บอนบน ITO/PEN ไม่ดีเมื่อเทียบกับ FTO/Glass



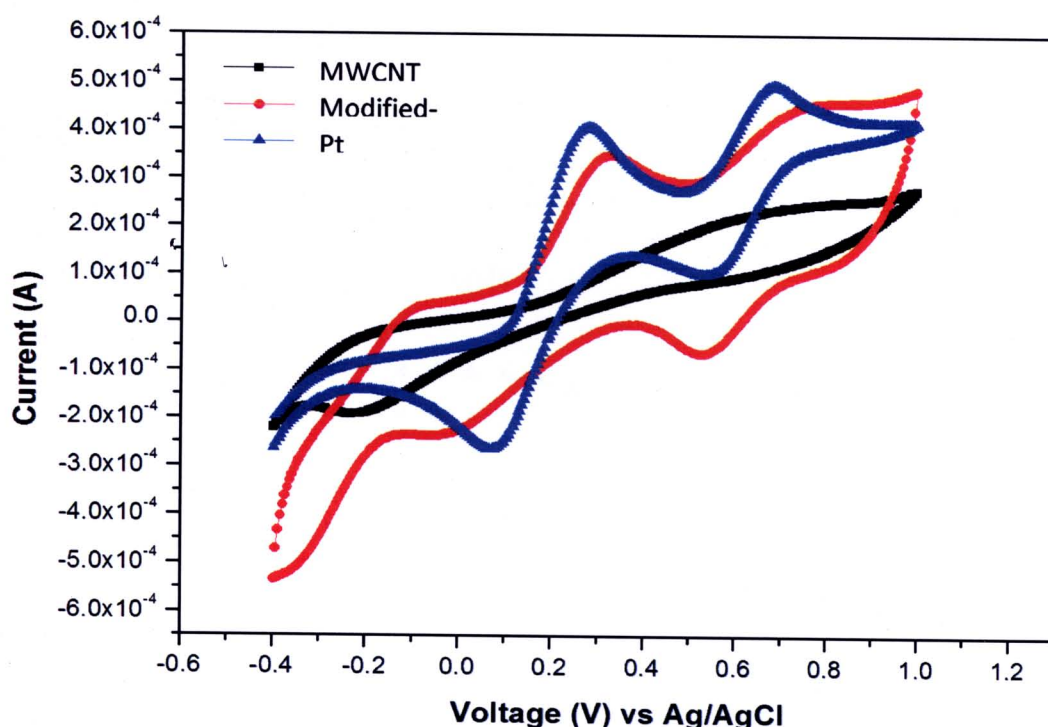
ภาพที่ 4.22 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบน ITO/PEN (a) MWCNTs กำลังขยายต่ำ (b) MWCNTs กำลังขยายสูง (c) Modified-MWCNTs กำลังขยายต่ำ (d) Modified-MWCNTs กำลังขยายสูง

#### 4.2.2.2 ผลการศึกษาฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF บนพลาสติกนำไฟฟ้าโดยเทคนิค

##### Cyclic Voltammetry

ผลการวัด CV แสดงในภาพที่ 4.23 พบว่า CV curve ของฟิล์ม Modified-MWCNTs (เส้นสีแดง) มีออกซิเดชันพีค 2 พีคที่ 0.33 V และ 0.76V รีดักชันพีค 2 พีคที่ -0.02 V และ 0.54 V ในส่วน MWCNTs (เส้นสีดำ) มีรีดักชันพีคและออกซิเดชันพีคไม่ชัดเจนและมีพีคที่ต่ำกว่า Modified-MWCNTs มาก ลักษณะของกราฟดังกล่าวแตกต่างจากฟิล์ม MWCNTs บนกระจกนำไฟฟ้าอย่างมากเนื่องจากบนกระจกนำไฟฟ้านั้นเกิดพีคที่ชัดเจน ความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้เกิดขึ้นจากการเกาะติดและการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนบนฐานรองที่แตกต่างกันระหว่างบนกระจกนำไฟฟ้าและบนพลาสติกนำไฟฟ้า ท่อนาโนคาร์บอนจะเกาะติดและกระจายตัวบนกระจกนำ

ไฟฟ้าได้ดีกว่าพลาสติกนำไฟฟ้า ทั้งฟิล์ม Modified-MWCNTs และฟิล์ม MWCNTs มี CV curve ที่ต่ำกว่าฟิล์ม Pt และสังเกตเห็นอย่างชัดเจนว่าการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของฟิล์ม Modified-MWCNTs ดีกว่าฟิล์ม MWCNTs แต่น้อยกว่าฟิล์ม Pt และผลนี้สอดคล้องกับผลประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ดังจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

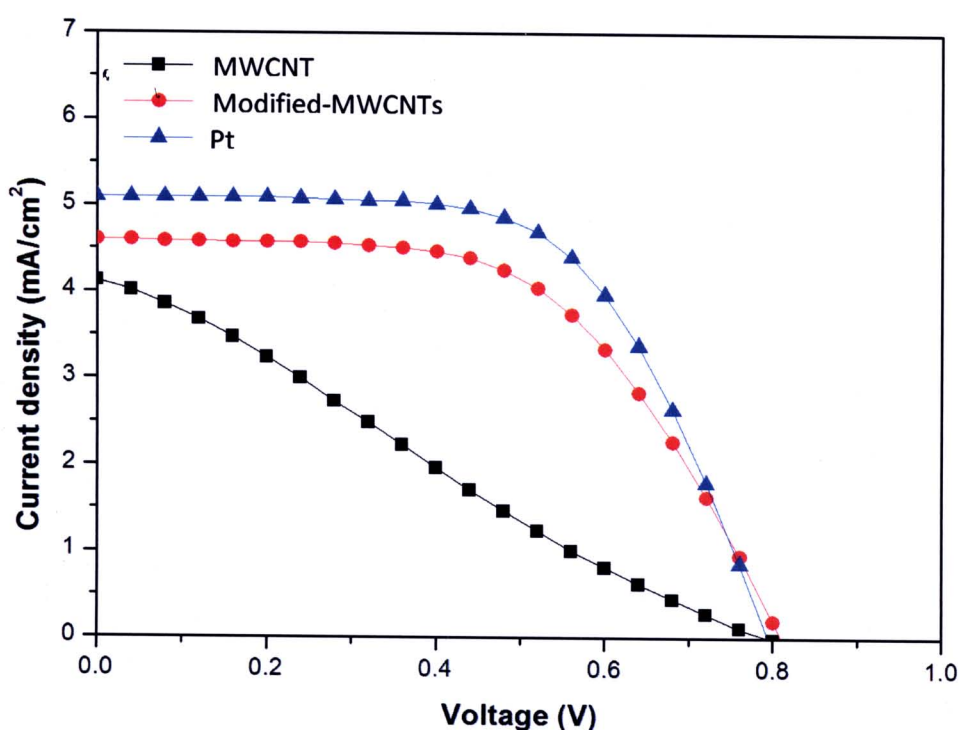


ภาพที่ 4.23 Cyclic Voltammograms ของฟิล์ม MWCNTs และ Modified-MWCNTs บน ITO/PEN ในสารละลาย acetonitrile 10 mM LiI, 1 mM  $I_2$  and 0.1 M  $LiClO_4$  โดยใช้ Scan rate ที่ 20 mV/s

4.2.2.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์ม MWCNTs ผสม PVDF เป็นขั้วแคโทดบนพลาสติกนำไฟฟ้า

หลังจากประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงบนพลาสติกนำไฟฟ้า ซึ่งประกอบแบบเซลล์เปิด นำเซลล์ไปวัดประสิทธิภาพได้ผลดังตารางที่ 4.4 และภาพที่ 4.24 พบว่าความหนาแน่นกระแสจล (J<sub>sc</sub>) ของ Modified-MWCNTs DSSC ( $4.60 \text{ mA/cm}^2$ ) มากกว่า MWCNTs DSSC ( $4.07 \text{ mA/cm}^2$ ) ซึ่งพบว่าการปรับแต่งผิวท่อนาโนคาร์บอนมีผลเพิ่มความหนาแน่นกระแสของ DSSC แต่มีผลในทางลบคือค่าความต่างศักย์วงจรเปิด (V<sub>oc</sub>) จะเพิ่มขึ้นโดย

ก่อนปรับแต่งมี  $V_{oc}$  เท่ากับ 0.79 V หลังปรับแต่งเท่ากับ 0.81 ค่า Fill factor ของ Modified-MWCNTs DSSC เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 0.25 เป็น 0.57 ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ของ Modified-MWCNTs DSSC คือ 2.11% ซึ่งมากกว่า MWCNTs DSSCs (0.80%) แต่พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองนั้นมีประสิทธิภาพและ Fill Factor ยังน้อยกว่า Pt DSSCs (2.47%, 0.61) ทั้งนี้เนื่องจาก Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ CV โดย Fill Factor เป็นค่าที่บ่งบอกถึงคุณสมบัติการเป็นขั้วแคโทดที่ดี ทั้งนี้ค่าประสิทธิภาพที่ได้มีแนวโน้มตามเซลล์แสงอาทิตย์บนกระจกนำไฟฟ้า



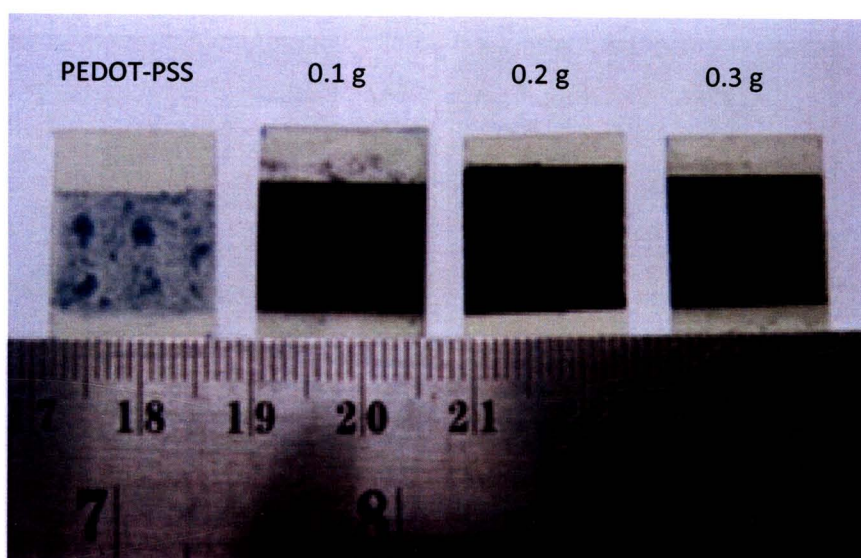
ภาพที่ 4.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ ของ MWCNTs DSSC, Modified-MWCNTs DSSC และ Pt DSSC บนพลาสติกนำไฟฟ้า

ตารางที่ 4.4 สรุปค่า  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) MWCNTs DSSC, Modified-MWCNTs DSSC และ Pt DSSC บนพลาสติกนำไฟฟ้า

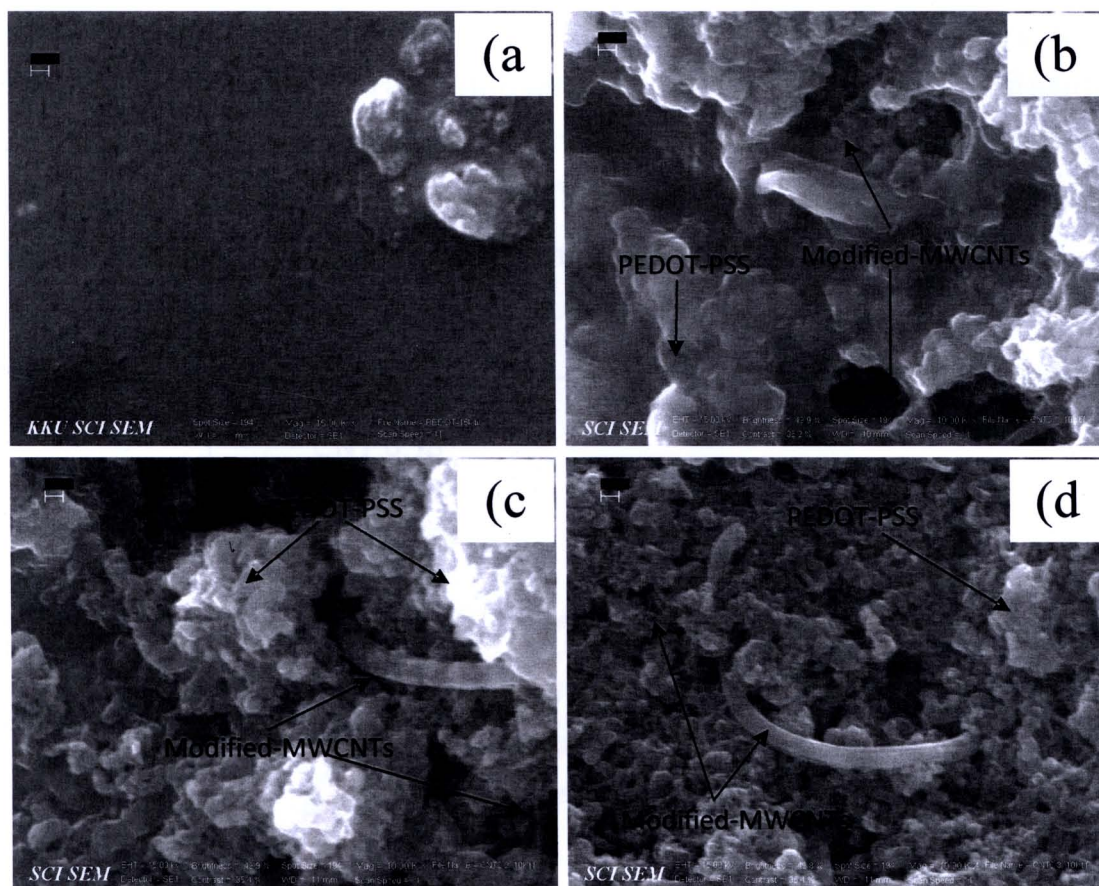
| Counter electrode | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | $\eta$ (%) |
|-------------------|--------------|--------------------------------|------|------------|
| MWCNTs            | 0.79         | 4.07                           | 0.25 | 0.80       |
| Modified-MWCNTs   | 0.81         | 4.60                           | 0.57 | 2.11       |
| Pt sputtered      | 0.79         | 5.10                           | 0.61 | 2.47       |

4.2.3 ลักษณะฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนพลาสติกนำไฟฟ้า

ลักษณะของฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนพลาสติกนำไฟฟ้า แสดงดังภาพที่ 4.25 พบว่าฟิล์ม PEDOT-PSS มีสีน้ำเงินใส เมื่อเติม Modified-MWCNTs ฟิล์มมีสีดำ พิจารณาภาพถ่าย SEM (ภาพที่ 4.26) พบว่าฟิล์มเงื่อนไขที่ไม่มี Modified-MWCNTs หรือฟิล์ม PEDOT-PSS มีลักษณะเรียบ เมื่อเติม Modified-MWCNTs เข้าไปผสมใน PEDOT-PSS จะพบท่อนาโนคาร์บอนและมีโพลิเมอร์ปิดอยู่ที่ผิวท่อนาโนคาร์บอน เมื่อเติม Modified-MWCNTs เพิ่มขึ้นจะสังเกตเห็นว่าโพลิเมอร์ที่ปิดผิวท่อนาโนคาร์บอนน้อยลง และจากเหตุนี้ทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของฟิล์มในเงื่อนไขที่เติม Modified-MWCNTs ในปริมาณมากมีการเกิดปฏิกิริยาได้มาก เนื่องจากการเกาะติดของ Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนพลาสติกนำไฟฟ้าไม่ดีเท่าบนกระจกนำไฟฟ้า ดังนั้นบนพลาสติกนำไฟฟ้าจึงเคลือบ Paste ที่มีปริมาณ Modified-MWCNTs ได้เพียง 4 เงื่อนไขคือ 0.0 g, 0.1 g, 0.2 g และ 0.3 g เท่านั้น ถ้าปริมาณคาร์บอนมากกว่านี้ฟิล์มเกิดการหลุดลอกจึงไม่นำมาศึกษาในที่นี้



รูปที่ 4.25 ภาพถ่ายฟิล์ม Modified-MWCNT ผสม PEDOT-PSS บนพลาสติกนำไฟฟ้าที่อัตราส่วน Modified-MWCNTs 0 g (PEDOT-PSS), Modified-MWCNTs 0.1 g, Modified-MWCNTs 0.2 g และ Modified-MWCNTs 0.3 g

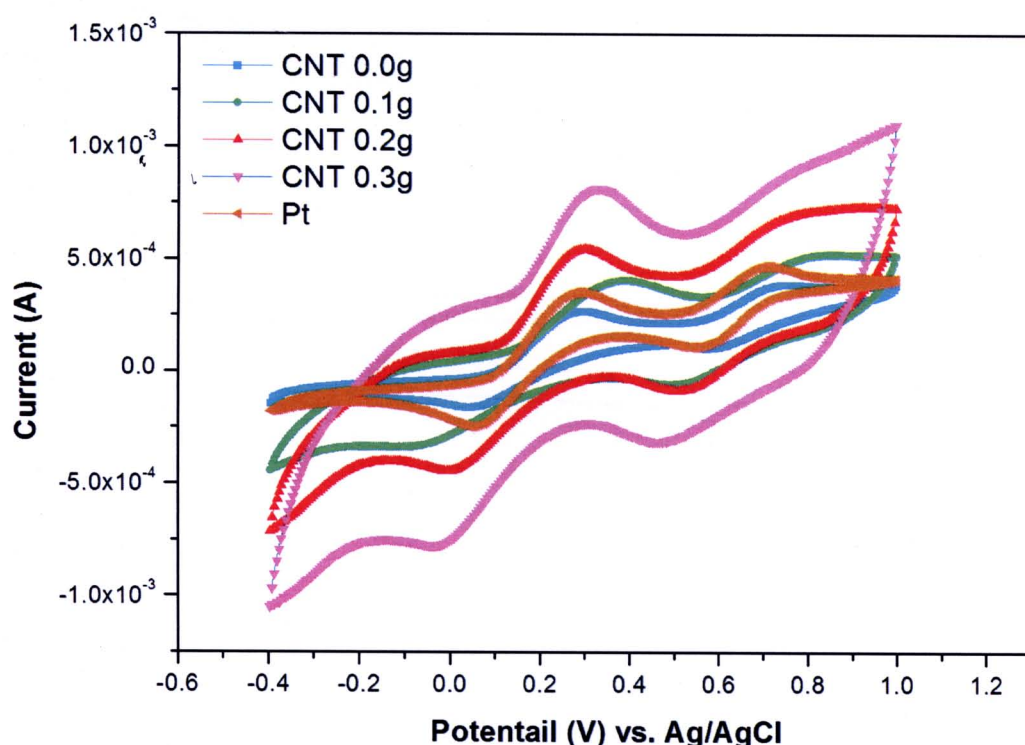


ภาพที่ 4.26 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนพลาสติกนำไฟฟ้าในอัตราส่วน (a) Modified-MWCNTs 0 g (b) Modified-MWCNTs 0.1 g (c) Modified-MWCNTs 0.2 g และ (d) Modified-MWCNTs 0.3g

#### 4.2.3.1 ผลการศึกษาฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS บนพลาสติกนำไฟฟ้าโดยเทคนิค CV

เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณ Modified-MWCNTs ที่ผสมกับ PEDOT-PSS ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารอิเล็กโตรไลต์ ถ้าเพิ่มปริมาณ Modified-MWCNTs การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดมากขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.27 จากภาพพบว่าความสูงของพิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Modified-MWCNTs โดยที่ปริมาณ 0.3 g นั้นให้พิกสูงที่สุดและสังเกตว่าพิกมีการขยับไปเล็กน้อย ทั้งนี้การสูงขึ้นของพิกที่เกิดจากความกว้างของเส้นกราฟนอกจากจะเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นแล้วยังมีผลจากการเก็บประจุของฟิล์ม ถ้าฟิล์มมีการเก็บประจุมากกราฟจะกว้างออกมา

เช่นกัน ดังนั้นในภาพที่ 4.27 จึงยังไม่สามารถชี้บ่งได้ว่าปริมาณคาร์บอน 0.2 g หรือ 0.3 g มีการเกิดปฏิกิริยาดีกว่ากันต้องมีการประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์และเปรียบเทียบค่าประสิทธิภาพ และพบว่าฟิสิก CV บนพลาสติกนำไฟฟ้าต่ำกว่าบนกระจกนำไฟฟ้าภาพที่ 4.14 เนื่องจากความต้านทานของพลาสติกนำไฟฟ้ามากกว่ากระจกนำไฟฟ้า การกระจายตัวไม่ดีและการติดของฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนบนพลาสติกนำไฟฟ้าได้น้อยกว่าบนกระจกนำไฟฟ้า

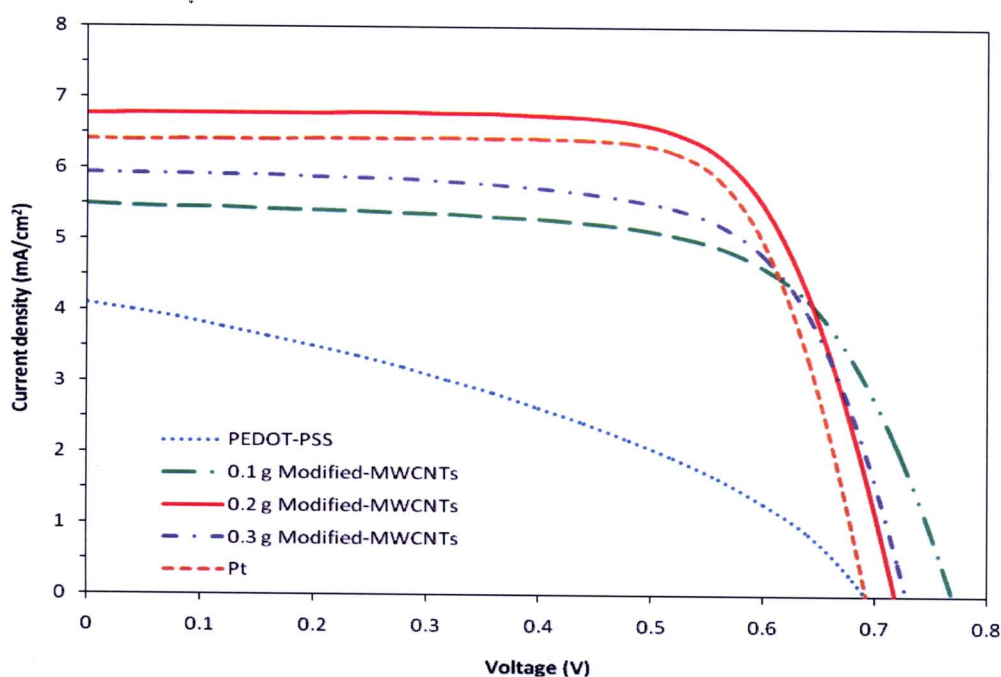


ภาพที่ 4.27 Cyclic Voltammograms ของฟิล์ม Modified-MWCNTs ที่ปริมาณ 0 g, 0.1 g, 0.2 g, และ 0.3 g ผสม PEDOT-PSS และฟิล์ม Pt บนพลาสติกนำไฟฟ้า ในสารละลาย Acetonitrile 10 mM LiI, 1 mM  $I_2$  and 0.1 M  $LiClO_4$  โดยใช้ Scan rate ที่ 20 mV/s

4.2.3.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์ม Modified-MWCNTs ผสม PEDOT-PSS เป็นขั้วแคโทดบนพลาสติกไฟฟ้า

การเพิ่มปริมาณ Modified-MWCNTs ที่ผสมกับ PEDOT-PSS ส่งผลต่อกระแสโดยตรงจากตารางที่ 4.5 เห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ Modified-MWCNTs เพิ่มความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นตาม แต่ที่ 0.3 g ความหนาแน่นกระแสลดลง โดย  $J_{sc}$  เพิ่มขึ้นจาก  $4.10 \text{ mA/cm}^2$  ที่ 0.0 g เป็น  $6.77 \text{ mA/cm}^2$  ที่ 0.2 g และลดลงเป็น  $5.94 \text{ mA/cm}^2$  ที่ 0.3 g เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณ

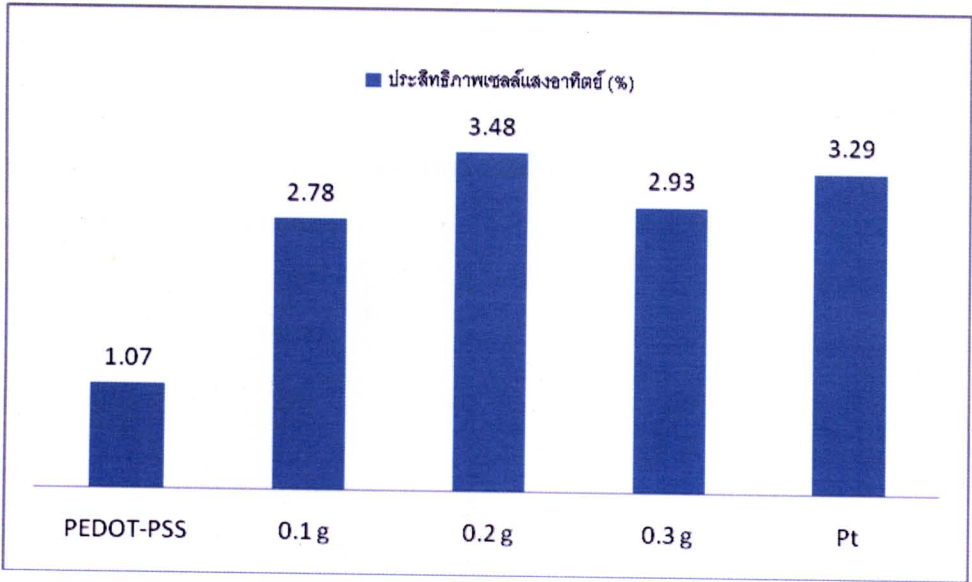
Modified-MWCNTs ทำให้การกระจายตัวของฟิล์มดีขึ้นความหนาเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์มากตามไปด้วย ดังนั้นจึงมีโอกาสดังกล่าวที่เกิดปฏิกิริยากับ  $I_3^-$  ได้มาก สอดคล้องกับผลของ CV และกระแสที่เพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มากตามแนวโน้มของกระแส ประสิทธิภาพสูงสุดอยู่ที่ ~3.48 % ที่เงื่อนไข 0.2 g ส่วนในเงื่อนไข 0.3 g (~2.93 % ) ประสิทธิภาพที่ลดลงนั้นมีสาเหตุเกิดจากการหลุดลอกของฟิล์มเคลือบเนื่องจากมีโพลิเมอร์บายเคอร์น้อยเกินไป ผลสรุปประสิทธิภาพแสดงในภาพที่ 4.28 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์บนพลาสติกเมื่อเทียบกับบนกระจกนำไฟฟ้าพบว่าน้อยกว่ามาก ซึ่งเกิดจากความต้านทานของพลาสติกนำไฟฟ้าที่มีค่ามากกว่ากระจกนำไฟฟ้านั่นเอง



**ภาพที่ 4.28** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ ของ Modified-MWCNTs/PEDOT-PSS DSSC โดยปริมาณ Modified-MWCNTs เป็น 0.0 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g และ Pt บนพลาสติกนำไฟฟ้า

ตารางที่ 4.5 สรุปค่า  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) ของ Modified-MWCNTs/PEDOT-PSS DSSC โดยปริมาณ Modified-MWCNTs เป็น 0.0 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g และ Pt บนพลาสติกนำไฟฟ้า

| Substrate   | ปริมาณ MWCNTs | Voc (V) | Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | $\eta$ (%) |
|-------------|---------------|---------|---------------------------|------|------------|
| ITO-plastic | 0             | 0.69    | 4.10                      | 0.38 | 1.07       |
|             | 0.1           | 0.76    | 5.49                      | 0.66 | 2.78       |
|             | 0.2           | 0.77    | 6.77                      | 0.72 | 3.48       |
|             | 0.3           | 0.72    | 5.94                      | 0.68 | 2.93       |
|             | Pt            | 0.69    | 6.40                      | 0.75 | 3.29       |



ภาพที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพกับปริมาณ Modified-MWCNTs บนพลาสติกนำไฟฟ้า