

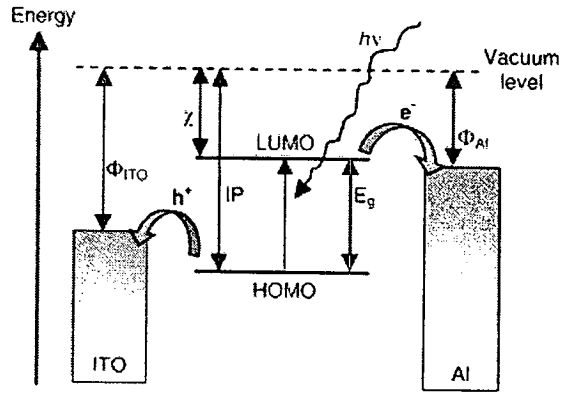
บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง [1] กล่าวถึงสภาพทางด้านพลังงานของโลกไว้ว่าความต้องการพลังงานของโลกจะเพิ่มขึ้น 70 % ในระหว่างปี 2000- 2030 ประกอบกับเชื้อเพลิงจากฟอสซิล ซึ่งคิดเป็นสัดส่วน 80% ของพลังงานทั้งหมดที่ประชากรโลกใช้บริโภคในปัจจุบันกำลังจะหมดไปอย่างรวดเร็ว โดยในปี 2002 ได้มีการคาดการณ์กันว่าแหล่งพลังงานสำรองของโลกประเภทน้ำมันจะหมดลงไปภายในระยะเวลา 40 ปี ในขณะที่แหล่งพลังงานสำรองประเภทกาซธรรมชาติและถ่านหินจะหมดลงไปภายในระยะเวลา 60 และ 200 ปีข้างหน้า ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ทั่วโลกและรวมทั้งประเทศไทยจะต้องเร่งดำเนินการพัฒนาองค์ความรู้และเทคโนโลยีเพื่อรับมือกับวิกฤติด้านพลังงานที่กำลังทวีความรุนแรงขึ้นอย่างต่อเนื่อง เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ที่ทำจากวัสดุกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอน จัดเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่สำคัญประเภทหนึ่งที่มีข้อดีในด้านการเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้ (renewable energy) และมีประสิทธิภาพสูงพอสำหรับการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ แต่อย่างไรก็ตามเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากซิลิคอนยังคงมีข้อเสียในด้านของราคาแพงเนื่องจากต้นทุนในส่วนของการผลิตทำให้ไม่สามารถนำเซลล์แสงอาทิตย์ดังกล่าวไปใช้ให้เป็นที่แพร่หลายในเชิงพาณิชย์ได้ นอกจากนั้นกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ดังกล่าวยังมีการใช้สารเคมีที่เป็นพิษ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นนักวิจัยจากที่ต่างๆ ทั่วโลกจึงได้เริ่มสนใจที่จะพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ ที่มีกระบวนการผลิตที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้นและมีราคาถูก (เช่น spin casting) และมีสมบัติพิเศษด้านอื่นๆ เช่น ความอ่อนตัว (flexibility) ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ประเภทหนึ่ง ที่มีสมบัติเข้าข่ายดังกล่าวข้างต้น คือเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากสารอินทรีย์ เช่น พอลิเมอร์

เซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์

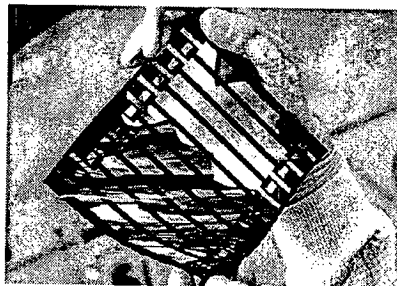
เซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์จะทำจากพอลิเมอร์กึ่งตัวนำไฟฟ้า (semi-conducting polymers) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเช่นเดียวกับซิลิคอน เมื่อสารกึ่งตัวนำพอลิเมอร์ได้รับพลังงานจากแสง อิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงาน HOMO (หรือ valence band ในกรณีของสารอินทรีย์กึ่งตัวนำ) จะเคลื่อนที่ขึ้นไปยังระดับพลังงาน LUMO (หรือ conduction band ในกรณีของสารอินทรีย์กึ่งตัวนำ) ทำให้มี excitons หรือคู่อิเล็กตรอนกับประจุบวกหรือโฮล (hole) เกิดขึ้น [รูปที่ 1.1]



รูปที่ 1.1 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ [2]

ปัญหาของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์

ในปัจจุบัน เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำพอลิเมอร์ยังคงมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแสงให้เป็นพลังงาน (power conversion efficiency) ในระดับต่ำ (< 5%) เมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากซิลิคอนหรือสารอินทรีย์กึ่งตัวนำอื่นๆ (~ 20%) แต่อย่างไรก็ตามความอ่อนตัว (flexibility) (รูปที่ 1.2) และกระบวนการผลิตที่ง่ายและราคาถูกก็ถือเป็นจุดเด่นที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ได้รับความสนใจและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องทั้งในด้านของประสิทธิภาพและความเสถียร



รูปที่ 1.2 ตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ [3]

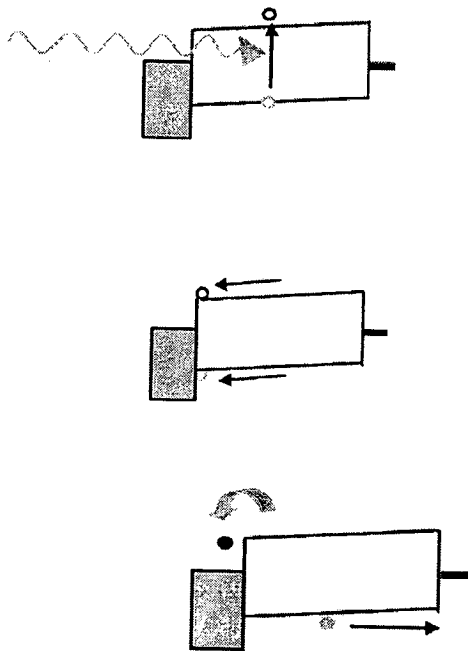
อย่างไรก็ตาม เซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ยังคงที่จะต้องปรับปรุง เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งประเด็นที่เป็นปัญหาที่จะต้องปรับปรุง มี 3 ประการคือ การสูญเสีย excitons, การสูญเสียโฟตอน (Photon loss) และการสูญเสียตัวพา (Carriers loss)

การสูญเสีย excitons (Excitons loss)

อิเล็กตรอน-โฮล ที่เกิดขึ้นจากพอลิเมอร์จะมีลักษณะแตกต่างจากอิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากสารซิลิคอนหรือวัสดุกึ่งตัวนำประเภทสารอินทรีย์ (inorganic semiconductor) กล่าวคืออิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากสารอินทรีย์จะยึดเหนี่ยวอยู่ด้วยกันโดยมี binding energy ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับค่าพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ($kT \sim 25 \text{ meV}$) ดังนั้นเมื่อนำสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ไปต่อเข้ากับขั้ว

อิเล็กโทรดที่มีค่า work function ต่างกัน สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นก็จะขับเคลื่อนให้อิเล็กตรอน-โฮลแยกออกจากกันได้ง่าย โดยโฮลจะเคลื่อนที่ไปยังขั้ว Indium tin oxide (ITO) ซึ่งมีค่า work function สูงกว่า ในขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วที่มีค่า work function ต่ำ (ในที่นี้คือ Al) และเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นในที่สุด

ในขณะที่อิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากพอลิเมอร์กึ่งตัวนำจะมีค่า binding energy สูงกว่าค่าพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องหลายเท่าตัว (ระดับ 100 meV) ดังนั้นอิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากพอลิเมอร์จึงจะยังคงอยู่ในรูปของคู่ประจุ (หรือเรียกว่า exciton) แทนที่จะอยู่ในรูปของอิเล็กตรอนอิสระและโฮลอิสระ เหมือนดังเช่นในกรณีของสารซิลิคอนหรือ สารอินทรีย์กึ่งตัวนำอื่นๆ และเมื่อนำสารกึ่งตัวนำพอลิเมอร์มาประกอบอยู่ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่ทำจากตัวนำประเภท indium tin oxide (ITO) และโลหะที่มีค่า work function ต่ำ (เช่น Al, Ca หรือ Mg) ความแตกต่างของค่า work function และสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะช่วยขับเคลื่อนให้อิเล็กตรอน-โฮลในรูปของ exciton เกิดการแพร่ไปยังขั้วอิเล็กโทรดด้านใดด้านหนึ่งก็ตาม และทำให้เกิดการแยกของอิเล็กตรอน-โฮลเป็นอิสระออกจากกันในที่สุด (รูปที่ 1.3)



รูปที่ 1.3 กลไกการแยกตัวระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลใน exciton ที่เกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อ [4]

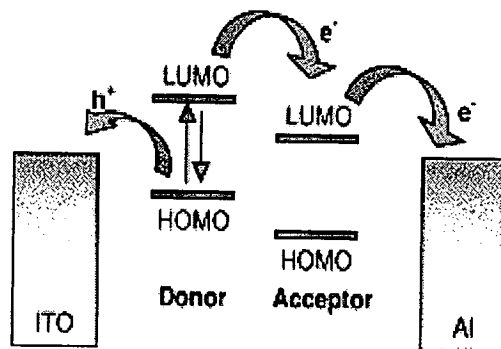
อย่างไรก็ตาม ในความเป็นจริงพบว่าจะไม่มีการเกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากเซลล์ดังกล่าว เนื่องจากอิเล็กตรอน-โฮล ที่เกิดขึ้นมักจะเกิดการรวมตัวเองอีกครั้ง (recombination) ก่อนที่จะเกิดการแพร่ไปถึงที่บริเวณรอยต่อระหว่างสารกึ่งตัวนำกับอิเล็กโทรด ทั้งนี้เนื่องจากเนื่องจาก exciton มีระยะทางใน

การแพร่ประมาณ 10–70 นาโนเมตร ซึ่งถือว่าสั้นเมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างฟิล์มบางพอลิเมอร์กับขั้วอิเล็กโทรด ยกเว้นจะมีการลดความบางของฟิล์มพอลิเมอร์กึ่งตัวนำให้ลดลง แต่การลดความหนาดังกล่าวก็จะมีข้อเสียในด้านของการดูดกลืนแสงที่ลดลงตามไปด้วยเช่นกัน

Donor-Acceptor Heterojunction

วิธีการที่ดีกว่าในการที่จะชักนำให้เกิดการแยกของอิเล็กตรอน-โฮลใน exciton ได้อย่างมีประสิทธิภาพคือการทำให้เกิดรอยต่อระหว่างวัสดุประเภทที่สามารถให้อิเล็กตรอนกับวัสดุประเภทที่ขอรับอิเล็กตรอน (หรือ donor-acceptor hetero-junction interface) ซึ่งเกิดขึ้นจากรอยต่อระหว่างผิวของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในกรณีนี้เมื่อมี exciton ถูกกระตุ้นให้เกิดขึ้นที่บริเวณในเฟสของ donor คู่ประจุ exciton จะเกิดการเคลื่อนที่หรือแพร่ไปที่บริเวณรอยต่อระหว่าง donor กับ acceptor จากนั้นอิเล็กตรอนและโฮลจะแยกออกจากกัน โดยอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายเทไปยังวัสดุที่เป็นตัวรับ acceptor ในขณะที่โฮลจะยังคงอยู่ในเฟสของวัสดุที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (donor) (รูปที่ 1.4)

ในทำนองเดียวกัน หากวัสดุที่ขอรับอิเล็กตรอน (acceptor) เป็นเฟสที่ถูกแสงกระตุ้นให้เกิด exciton ในกรณีนี้โฮลที่แยกจากอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อจะถูกอัดฉีด (inject) เข้าไปยังเฟสของตัวให้อิเล็กตรอน (donor) ส่วนอิเล็กตรอนจะยังคงอยู่ในเฟสของ acceptor ต่อไป



รูปที่ 1.4 หลักการทำงานของ donor-acceptor hetero junction [2]

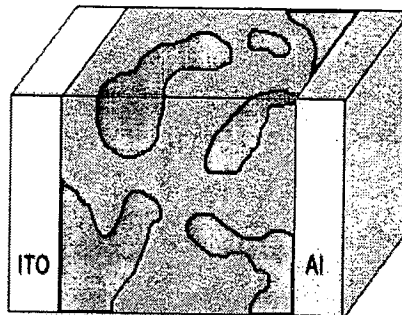
การที่ exciton (ซึ่งอาจจะถูกกระตุ้นให้เกิดขึ้นที่เฟสของวัสดุ acceptor หรือวัสดุ donor ก็ตาม) จะสามารถแตกตัวออกเป็นอิเล็กตรอนกับโฮลอิสระได้ ก็ต่อเมื่อ exciton นั้นสามารถเคลื่อนที่หรือแพร่เข้าไปยังรอยต่อระหว่างเฟสได้ภายในระยะเวลาที่ไม่เกินอายุ (lifetime) ของ exciton ซึ่งหมายความว่า exciton ที่เกิดขึ้นจะต้องอยู่ห่างจากรอยต่อระหว่างผิว (interface) ในระยะที่ไม่เกิน 10 นาโนเมตร ในกรณีของของวัสดุกึ่งตัวนำประเภทสารอินทรีย์

แต่อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาในด้านของการดูดกลืนแสงพบว่าความหนาของชั้นฟิล์มของวัสดุกึ่งตัวนำประเภทสารอินทรีย์เหล่านี้ควรมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 100 – 300 นาโนเมตร เพื่อให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงตามมองเห็น (viscible light) ได้อย่างเต็มที่ ทั้งนี้เนื่องจากว่าค่าการดูดกลืน

แสง (absorption coefficient) ของวัสดุเหล่านี้มีค่าประมาณ 10^7 (m^{-1}) ดังนั้นการลดความหนาแม้ว่าจะมีผลดีในแง่ของการเกิด exciton และ charge carrier แต่ก็จะมีผลเสียในด้านของการดูดกลืนแสง

Bulk (dispersed) Hetero-Junction (BHJ)

เพื่อที่จะแก้ปัญหาข้างต้น จำเป็นที่จะต้องทำให้วัสดุ donor และ acceptor ผสมอยู่ด้วยกันในระดับนาโน (nano-scale blend) และโครงสร้างทั้ง 2 เฟสเป็นแบบต่อเนื่อง (co-continuous blend or interpenetrating polymer network) (รูปที่ 1.5) ซึ่งจะทำให้ exciton ที่เกิดขึ้นแพร่เข้าไปยังบริเวณรอยต่อและเกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนอิสระและโฮลอิสระได้มากที่สุด



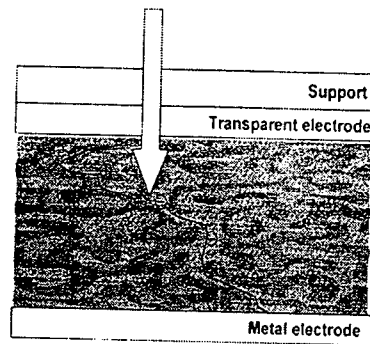
รูปที่ 1.5 หลักการทำงานของ Bulk Hetero-junction solar cell [2]

หลักการของ BHJ ได้ถูกสาธิตครั้งแรกในปี 1995 โดย Alan Heeger โดยใช้พอลิฟีนิลีนไวน์ลีน (Poly[phenylene vinylene], PPV) เป็นวัสดุให้อิเล็กตรอน และสารอนุพันธ์ของฟูลเลอร์รีน (fullerene derivative C_{60} -PCBM) เป็นวัสดุรับอิเล็กตรอน ซึ่งจากการทดสอบพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้จากสารกึ่งตัวนำระบบนี้มีประสิทธิภาพประมาณ 1% ซึ่งถือเป็นผลงานที่สร้างความหวังและกระตุ้นให้ภาคอุตสาหกรรมและภาคการเงินหันมาสนใจและให้การสนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาในเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ เป็นอย่างมาก

จนกระทั่งในปี 2001 มีการศึกษาการใช้ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วย MDMO-PPV และขั้วอิเล็กโทรดที่ทำจากสารออกไซด์ที่มีความโปร่งแสง เช่น อินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เคลือบอยู่บนกระจกและปิดทับด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิด PEDOT (ซึ่งขั้วไฟฟ้างกล่าวจะทำหน้าที่เป็นตัวรับโฮล [hole collection] ที่แพร่มาจากการแตกตัวของ exciton) และขั้วโลหะที่ทำจากฟิล์มบาง LiF เคลือบอยู่บน Al (ซึ่งขั้วดังกล่าวจะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน [electron collection]) พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ดังกล่าวให้ประสิทธิภาพสูงถึง 2.5 % ภายใต้สภาวะการทดสอบด้วยแสง simulated AM 1.5

แนวคิดของการปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ในโครงการวิจัยนี้ คือการลด exciton loss และ carrier loss โดยการทำ bulk heterojunction solar cell ที่มีโครงสร้างสัณฐานวิทยาในระดับนาโน และ มีสัณฐานวิทยาในลักษณะเป็นเฟสต่อเนื่อง (co-continuous morphology) (รูปที่ 1.6) โดยอาศัยวิธีการสังเคราะห์ donor-acceptor กราฟโคพอลิเมอร์ และควบคุม

โครงสร้างพื้นฐานวิทยาของโคพอลิเมอร์ดังกล่าว โดยการปรับขนาดโครงสร้างความยาวโมเลกุลและปริมาณกราฟ



รูปที่ 1.6 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ bulk heterojunction ซึ่งประกอบด้วยเฟสของ donor และ acceptor ผสมกัน

ข้อดีของการใช้เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากกราฟโคพอลิเมอร์ดังกล่าวคือการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่จะจำกัดการแยกเฟสที่เกิดขึ้นที่สถานะสมดุล (equilibrium) ส่งผลให้ได้โครงสร้างที่มีการแยกเฟสในระดับนาโน (nano-domain structures) ซึ่งขนาดของโดเมนที่เกิดจากการแยกเฟสในระดับนาโนควรจะต้องสอดคล้องกับระยะทางการแพร่ของ exciton เพื่อช่วยทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพมากขึ้น

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมา

Stalmach และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์โตนอร์-แอกเซบเตอร์ ไดบลิคโคพอลิเมอร์ ระหว่างพอลิฟีนอลีนไวนิลลีน กับ พอลิไสตรีนฟลูออรีน (PPV-b-PSFu) ที่มีโครงสร้างแบบ rod-coil โดยผ่านกลไกการทำปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระที่มีการควบคุม (controlled radical polymerization) โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ PPV แมคโครอินิเฟอเตอร์ (ผ่านปฏิกิริยาทั้งหมด 4 ขั้นตอนย่อย) โดยมีสารประกอบไนโตรกไซด์เนื้อชนิด TEMPO เป็นสาร capping agent จากนั้นจึงนำแมคโครอินิเฟอเตอร์ (PPV-TEMPO) ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน เพื่อให้ได้เป็น PPV-b-poly(styrene-r-chloromethyl styrene) block copolymer [PPV-b-PSCMS] จากนั้น จึงนำบล็อกโคพอลิเมอร์ดังกล่าว ไปทำปฏิกิริยาต่อกับฟลูออรีนโดยผ่านกลไกปฏิกิริยา ATRA ได้เป็นผลิตภัณฑ์ PPV-b-PSFu ในที่สุด

ในทำนองเดียวกัน Veen และคณะ [6] ได้ใช้กลไกข้างต้นในการสังเคราะห์โตนอร์-แอกเซบเตอร์ไดบลิคโคพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น di(ethyl)hexyloxy phenylene vinylene (DEHPPV)-b-PSFu.

Chen และคณะ [7] ได้ทำการสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเฮกซิลโอฟินกับพอลิไสตรีนฟลูออรีน P3HT-g-PSFu โดยผ่านเส้นทางการสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยปฏิกิริยาหลายขั้นตอน ได้แก่ nitroxide mediated radical polymerization [NMRP] และ atom transfer radical addition [ATRA] ซึ่งจากการศึกษาพบว่าการมีสายโซ่กราฟ (PSFu) ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของคอนจูเกตพอลิเมอร์ (P3HT) ที่อยู่ในสารละลาย แต่อย่างไรก็ตาม นอกจากนั้นยังพบว่า สันฐานวิทยาของ P3HT-g-P(SCSM) กราฟโคพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นฟรีเคอเซอร์ของ P3HT-g-PSFu มีการเปลี่ยนแปลงจากแบบต่อเนื่อง 2 เฟส (bi-continuous morphology) ไปเป็นแบบอนุภาคกระจายตัวในเมทริกซ์เฟสต่อเนื่อง (dispersed particle morphology) เมื่อมีการทำปฏิกิริยาระหว่างฟรีเคอเซอร์กับฟลูออรีน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อพัฒนาทักษะและขีดความสามารถในการสังเคราะห์และควบคุมโครงสร้างโมเลกุล semiconducting polymer ชนิดต่างๆ ได้แก่ PPV (และหรือ MEHPPV) โพลิเมอร์, PSFu โพลิเมอร์, PPV-g-PSFu (และหรือ MEHPPV-g-PSFu) กราฟโคพอลิเมอร์ โดยผ่านกลไกแบบ controlled radical polymerizations โดยใช้สาร Iniferter และปฏิกิริยา atom transfer radical polymerization [ATRP]
- 1.2.2 เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานวิทยาและสมบัติด้านแสงและระดับพลังงาน HOMO-LUMO ของกราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
- 1.2.3 เพื่อศึกษาเทคนิคการขึ้นรูปเซลล์แสงอาทิตย์และทดสอบสมบัติด้านต่างๆ
- 1.2.4 เพื่อเปรียบเทียบสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากกราฟโคพอลิเมอร์ กับสมบัติของเซลล์ที่ทำจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง donor materials (เช่น MEHPPV และหรือ P3HT) กับ acceptor materials (เช่น fullerene, PSFu)