

บทที่ 2 วิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

รายการสารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย พร้อมทั้งข้อมูลประกอบ แสดงได้ดังตารางที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 รายการสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

สารเคมี	เกรด	ผู้ผลิต/ผู้จำหน่าย
α,α -Dichloro-p-xylene	90%, GC grade	Fluka
Tetrahydrothiophene	97%, GC grade	Fluka
Tetraethyl tiuram disulfide	98%, Assay	Fluka
Copper (Cu)		Fluka
Copper bromide (CuBr)		Fluka
Bipyridine		Fluka
Sodium hydroxide (NaOH)	97%	Carlo Erba
Cyclohexane	assay	Carlo Erba
Fullerene (C60)	98%	Sigma-Aldrich
Methanol	Analytical grade	Fisher Chemicals
Toluene	Analytical grade	Fisher Chemicals
Dichlorobenzene		Merck
Acetone		Merck
Nitrogen gas	99.99%	Praxair (Thailand)
Styrene	99%, GC grade	Fluka
Chloromethylstyrene (CMS)	90%, GC grade	Fluka
Poly(hexyl thiophene) [P3HT]	regio-random และ regio-regular	Sigma-Aldrich Co. Ltd
Fullerene (C ₆₀)	purum grade	Fluka Co. Ltd
indium tin oxide (ITO) coated glass electrode		PCO Co. Ltd. (Germany),
platinum rod (Pt)		Auto Lab
Ag/AgNO ₃		Auto Lab
glassy carbon electrode	BSTR10A	Auto Lab
Ammonium tetrafluoroborate [Bu ₄ NBF ₄]		Aldrich Co. Ltd.
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene : polystyrenesulfonic acid) [PEDOT:PSS]		Baytron

ตารางที่ 2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

เทคนิควิเคราะห์	เครื่องมือ	รุ่น
FTIR	Bruker	Equinox 55
NMR	Bruker	Advance DPX400
GPC	Waters	600
TGA	NETZSCH	STA 409 C/CD
DSC	Netsch	DSC 240F1
AFM	Digital microscope	
Potentiostat	Auto Lab	302N

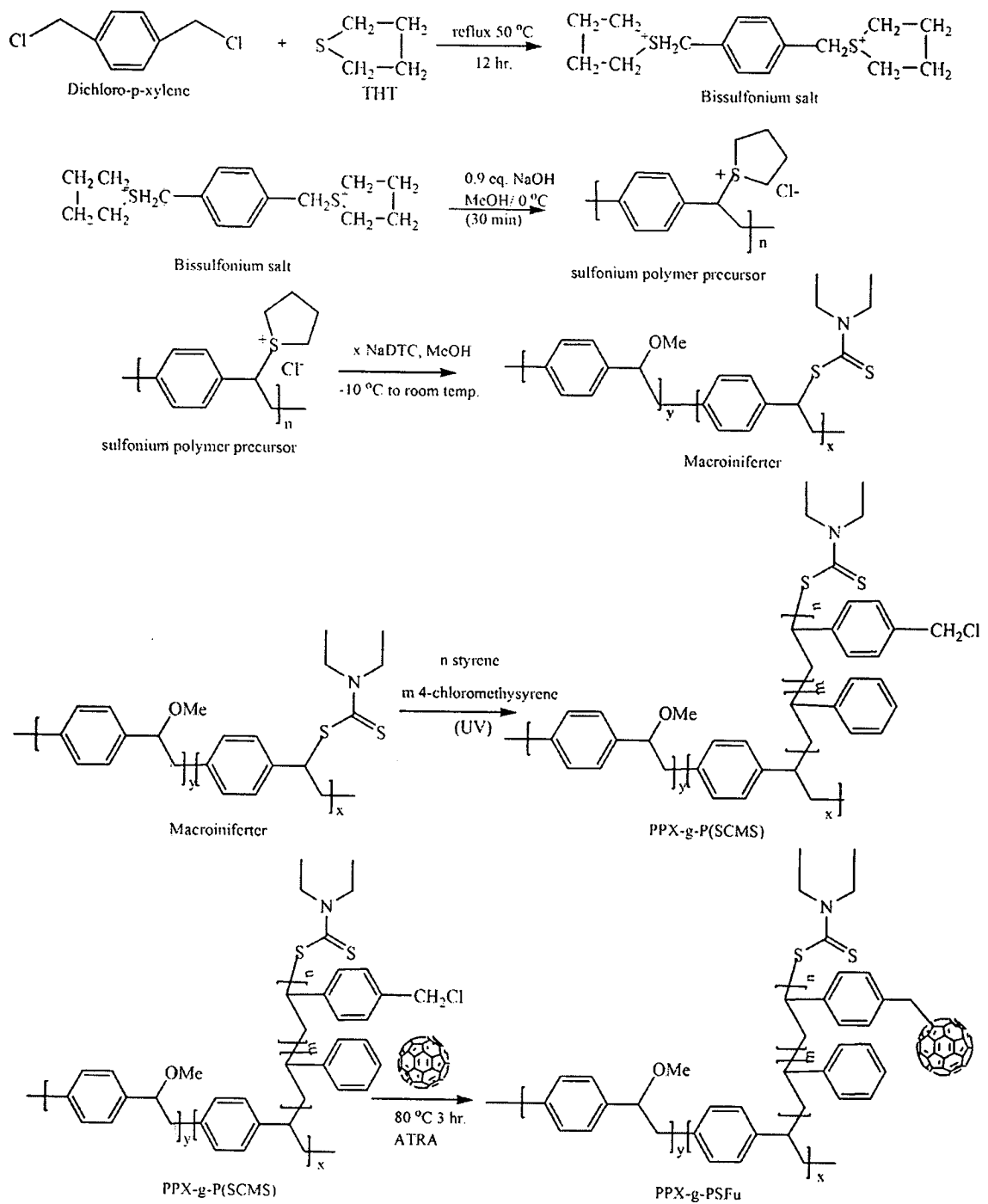
2.2 การสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์

รูปที่ 2.1 แสดงเส้นทางในการสังเคราะห์ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ (ซึ่งสามารถดัดแปลงต่อไปเป็น PPV-g-PSFu ได้โดยการให้ความร้อน) โดยกระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าวจะเริ่มจากการสังเคราะห์โมโนเมอร์ bis-sulfonium salt จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไดคลอโรพาราไซลีนกับเตตระไฮโดรไพรีน จากนั้นจึงนำโมโนเมอร์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์ (โดยผ่านกลไกแบบ Wessling route) เพื่อให้ได้เป็นพอลิเมอร์ฟรีเคอเซอร์ จากนั้นจึงนำฟรีเคอเซอร์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบไดไฮโอคาร์บาเมต (DTC) ได้เป็นสารแมคโครอินิเฟอโรเตอร์

ขั้นต่อไปเป็นการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีนลงบนโมเลกุลสารแมคโครอินิเฟอโรเตอร์ โดยผ่านกลไกแบบ iniferter polymerization และขั้นสุดท้ายคือการใส่หมู่ฟลูออรีนเข้าไปบนโมเลกุลกราฟโคพอลิเมอร์ที่ตำแหน่งอะตอมคลอรีนของหน่วยซ้ำคลอโรเมทิลสไตรีน โดยผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ atom transfer radical addition (ATRA) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า PPX-g-PSFu โดยมีรายละเอียดวิธีการทดลองในแต่ละขั้นตอนดังนี้

การสังเคราะห์ bis-sulfonium salt โมโนเมอร์

เตรียมสารละลายไดคลอโรพาราไซลีน (เข้มข้น 6% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในตัวทำละลายเมทานอล) จากนั้นเติมสารละลายดังกล่าวที่มีปริมาณเทียบเท่าไดคลอโรพาราไซลีน 10 กรัม ลงไปผสมกับเตตระไฮโดรไพรีน (15 มิลลิลิตร) กวนสารผสมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา จากนั้นนำสารละลายในภาชนะทำปฏิกิริยาไปตกตะกอนในอะซิโตน ทำการกรองและอบแห้งสารที่ได้ จากนั้นเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR



รูปที่ 2.1 เส้นทางการสังเคราะห์ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์พีรีเคอเซอร์

นำโมโนเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในขั้นแรก (3 กรัม) ไปทำปฏิกิริยาต่อกับสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล (เข้มข้น 0.98 โมลต่อลิตร) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในอ่างน้ำแข็งที่มีอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริก (เข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร) ลงไปเพื่อปรับสภาพให้เป็นกลาง นำสารละลายที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยแซ่ในถุงไดอะไลซิส (Spectra/Por[®] cellulose tubing (molecular weight cut off: 12,000-14,000 daltons) เป็นเวลา 3 วัน ซึ่งในขั้นตอนนี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่าซัลโฟเนียมพอลิเมอร์พีรีเคอเซอร์

การสังเคราะห์แมคโครอินิเฟอริเตอร์

เติมสารไซเตียมไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต (NaDTC) (ปริมาณ 0.1 และหรือ 0.3 กรัม) ลงไปยังภาชนะทำปฏิกิริยาที่มีพอลิเมอร์พีรีเคอเซอร์ดังกล่าวข้างต้นบรรจุอยู่ ทำการกวนสารผสมที่อุณหภูมิ (-10) องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส และกวนสารละลายเพื่อทำปฏิกิริยาต่ออีก 1 ชั่วโมง

จากนั้นจึงค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิสารละลายในภาชนะทำปฏิกิริยาขึ้นไปอุณหภูมิห้อง (หนึ่งมีข้อสังเกตว่าลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้รับในขั้นตอนนี้ จะเกิดการแยกเฟสกับชั้นของสารละลายเมทานอลที่อยู่ด้านบน ซึ่งต่างจากระบบปฏิกิริยาควบคุมที่ดำเนินโดยปราศจากการเติมสาร NaDTC ซึ่งผลิตภัณฑ์จะค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวและใช้เวลานานกว่าจะแยกชั้น)

ขั้นตอนต่อไป คือการล้างสารละลายด้วยการกวนในเมทานอลและทำการละลายซ้ำในไดคลอโรมีเทน ก่อนตกตะกอนในเมทานอลอีกครั้ง ทำการทดลองล้างสารในแบบข้างต้นซ้ำอีกเป็นจำนวนทั้งสิ้น 4 ครั้ง เพื่อขจัดสารปนเปื้อนและสารน้ำหนักโมเลกุลต่ำออกไป จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบในเตาอบลดความดัน ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยการอบต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

การสังเคราะห์ PPX-g-PSCMS กราฟโคพอลิเมอร์

เติมสารแมคโครอินิเฟอริเตอร์ (0.027 กรัม) ลงไปผสมกับสารละลายที่ประกอบด้วยสไตรีน (0.045 โมล) และคลอโรเมทิลสไตรีน (0.0113 โมล) ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน (7 มิลลิลิตร) ในภาชนะทำปฏิกิริยาขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที) แล้วทำการดูดอากาศออกโดยเทคนิค freeze-pumping ก่อนทำการปิดผนึกภาชนะทำปฏิกิริยา

จากนั้นนำสารละลายที่อยู่ในภาชนะทำปฏิกิริยาไปผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทำการตกตะกอนสารในภาชนะทำปฏิกิริยาลงในเมทานอล ก่อนทำการอบแห้งในเตาอบลดความดันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักสารที่ได้รับคงที่

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการสกัดให้บริสุทธิ์ โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายเลือก (selective solvents) ซึ่งได้แก่เมทานอล (ซึ่งละลาย PPX แต่ไม่ละลาย PS-PCMS) และตัวทำละลายผสมระหว่างไซลีนกับไอโซโพรพานอล (สัดส่วน 1/1 โดยปริมาตร) ซึ่งละลาย PS-PCMS แต่ไม่ละลาย

PPX จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการอบแห้งในเตาอบลดความดันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักสารที่ได้รับคงที่

ทำการคำนวณหาปริมาณผลิตภัณฑ์ในการกราฟ (grafting yield) และประสิทธิภาพในการกราฟ (grafting efficiency) โดยใช้สมการที่ 2.1 และ 2.2 ในการคำนวณตามลำดับ

$$\text{Grafting yield (\%)} = [(W_1 - W_2) / W_3] \times 100\% \quad \text{สมการที่ (2.1)}$$

$$\text{Grafting efficiency (\%)} = [W_1 / (W_1 + W_4)] \times 100\% \quad \text{สมการที่ (2.2)}$$

เมื่อ

W_1 , W_2 , W_3 และ W_4 คือน้ำหนักของกราฟโคพอลิเมอร์ น้ำหนักของแมโครโครอินิเฟอริเตอร์ น้ำหนักของโมโนเมอร์ และน้ำหนักของโฮโมพอลิเมอร์ ตามลำดับ

การเตรียม PPX-g-PSFu

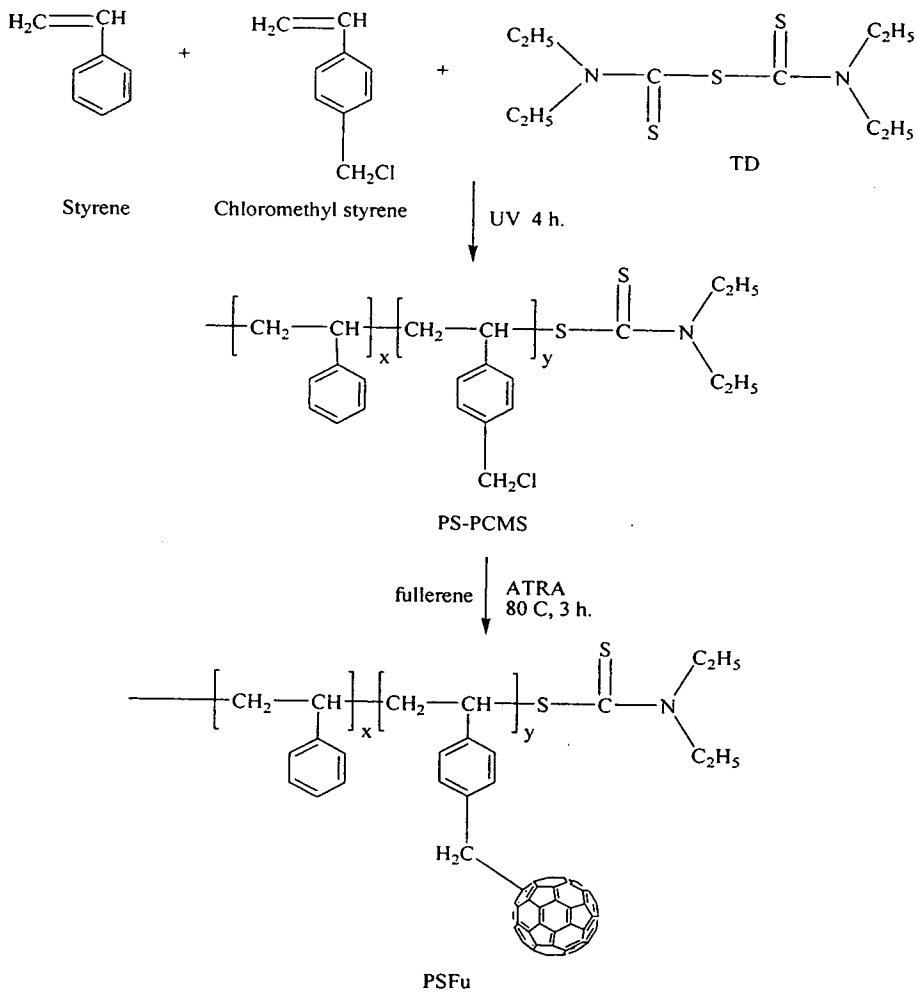
นำกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้จากขั้นตอนที่ผ่านมา (0.1) กรัมไปผสมกับฟลูออรีน (0.013 กรัม) ไบพรีดีน (0.03 กรัม) และตัวทำละลายโทลูอีน (15 มิลลิลิตร) ในภาชนะ ทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไปเป็นเวลา 10 นาที ก่อนทำการปิดผนึก

จากนั้นเติมสารคอปเปอร์ (0.013 กรัม) และสารคอปเปอร์โบรไมด์ (0.0086 กรัม) ลงไปในขวด 3 คอ (ขนาด 250 มิลลิลิตร) ปิดฝาด้วยจุกยาง และทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนสลับกับดูดอากาศออกเป็นจำนวน 5 รอบ จากนั้นฉีดสารละลายกราฟพอลิเมอร์ที่เตรียมไว้ ลงไปในภาชนะทำปฏิกิริยา (ขวด 3 คอ) ทำการ reflux สารละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากนั้น ทำการลดอุณหภูมิลง และตกตะกอนในเมทานอล และละลายตะกอนในเตตระไฮโดรฟูรานก่อนทำการตกตะกอนซ้ำ จากนั้นทำการล้างสารที่ได้ด้วยเฮกเซน เพื่อกำจัดฟลูออรีนอิสระที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ (ตรวจสอบปริมาณฟลูออรีนจากสัญญาณ UV/Visible spectrum ของสารละลายที่ได้จากการล้าง) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการอบแห้งในเตาอบลดความดันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง

2.3 การสังเคราะห์ฟลูออรีนกราฟ พอลิไสตรีน (PSFu)

การสังเคราะห์ PSFu (หรือพอลิไสตรีนที่มีหมู่ฟลูออรีนเกาะอยู่บนสายโซ่) สามารถทำได้โดยการเตรียมผ่านปฏิกิริยา Atom transfer radical addition ของ PS-r-PCMS ซึ่งจะอาศัยตำแหน่งของอะตอมคลอรีนในหน่วยซ้ำคลอโรเมทิลไสตรีน เพื่อให้ฟลูออรีนเข้าแทนที่ตามกลไก ATRA ดังกล่าว (รูปที่ 2.2) โดยที่โมเลกุล PS-r-PCMS จะได้มาจากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมกันระหว่างไสตรีนและคลอโรเมทิลไสตรีน โดยใช้สารเตตระเอธิลไซยูแรมไดซัลไฟด์เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟลูออรีนกราฟพอลิไสตรีน

โดยเริ่มจากการเติมสาร TD (0.75 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลายที่ประกอบด้วยสไตรีน (0.045 โมล) และคลอโรเมทิลสไตรีน (0.0113 โมล) ในโทลูอีน จากนั้นทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไปในสารละลายดังกล่าวเพื่อไล่ออกซิเจนก่อนทำการปิดผนึกภาชนะ จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวไปผ่านแสงอัลตราไวโอเลตในตู้ UV ที่มีแหล่งกำเนิดแสง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่บรรจุอยู่ในภาชนะทำปฏิกิริยาไปตกตะกอนในเมทานอล และทำการกรองและอบแห้งในเตาอบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักสารลดลงและเริ่มคงที่

จากนั้น นำ PS-r-PCMS ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับฟลูออรีน โดยผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ Atom transfer radical addition [ATRA] โดยเริ่มจากการผสมพอลิเมอร์ดังกล่าว (0.1 กรัม) เข้ากับฟลูออรีน (0.013 กรัม) เข้ากับไบไพรีดีน (0.03 กรัม) และโทลูอีน (15 มิลลิลิตร) จากนั้นทำการไล่อากาศและออกซิเจนโดยการผ่านแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที และทำการปิดผนึกด้วยฟิล์มพาราฟินส์

เตรียมภาชนะทำปฏิกิริยา ขนาด 3 คอ (พร้อมทั้งมีการต่อระบบเข้ากับ reflux condenser) ที่ภายในมีคอปเปอร์ (0.013 กรัม) และคอปเปอร์โบรไมด์ (0.0086 กรัม) บรรจุอยู่ จากนั้นปิดจุกที่คอภาชนะด้วย rubber septum ก่อนทำการปิดผนึกรอยต่อ และทำการไล่อากาศและออกซิเจนด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนสลับกับการใช้ปั๊มดูดอากาศเป็นจำนวน 5 รอบ จากนั้นทำการเติมสารละลายโมโนเมอร์ที่เตรียมไว้ข้างต้น ด้วยการฉีดผ่าน rubber septum โดยใช้เข็มฉีดยา และทำการกวนพร้อมทั้งให้ความร้อนกับสารละลายในภาชนะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้อ่างน้ำมัน เป็นตัวกลางในการให้ความร้อน

เมื่อดำเนินปฏิกิริยาจนครบกำหนด ทำการลดอุณหภูมิสารละลายในภาชนะทำปฏิกิริยาลง จากนั้นทำการหยุดสารละลายดังกล่าวลงไปในเมทานอลในปริมาณมากเพื่อให้เกิดการตกตะกอน จากนั้นนำตะกอนที่แยกได้ไปละลายซ้ำในเตตระไฮโดรฟูราน และทำการตกตะกอนซ้ำในเมทานอล

จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปทำการแยกฟลูออรีนอิสระที่อาจจะยังหลงเหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยาออกโดยการใส่เฮกเซน (ซึ่งสามารถละลายฟลูออรีนได้แต่ละลายพอลิเมอร์ PSFu ไม่ได้) ในการสกัดและทำการวิเคราะห์การปนเปื้อนของฟลูออรีนในสารที่ได้จากการล้าง ด้วยเทคนิค UV/Visible จนกระทั่งสารละลายปราศจากสัญญาณของฟลูออรีน นำสารที่ได้จากการสกัดไปอบให้แห้งในเตาอบลดความดัน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักคงที่

2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างพอลิเมอร์

โครงสร้างเคมี

ทำการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนต่างๆ โดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) โดยเตรียมตัวอย่างให้อยู่ในรูปของแผ่น KBr จากนั้นทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น 600 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1}

วิเคราะห์โครงสร้างเคมีของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy โดยละลายสารตัวอย่างใน deuterated benzene (C_6D_6) แล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR (Bruker, Advance DPX400) โดยใช้ TMS เป็นตัวอ้างอิง

วิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงตามองเห็น โดยใช้เทคนิค UV-Visible สเปกโตรสโกปี โดยใช้เครื่อง Shimadzu UV-3100 spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 190 ถึง 700 นาโนเมตร นอกจากนั้น จากสเปกตรัม UV/Visible ที่ได้ ยังสามารถหาค่า cut-off wavelength และนำค่าความยาวคลื่นดังกล่าว ไปคำนวณหาค่าพลังงานแถบ (band gap energy, E) โดยใช้สมการที่ 2.3

$$E\text{ (eV)} = hc/\lambda$$

(สมการที่ 2.3)

เมื่อ

h = Planck Constant, (มีค่าเท่ากับ 6.626×10^{-34} (J.Sec))

C = ความเร็วแสง (มีค่าเท่ากับ 3×10^8 m/s)

λ = cut-off wavelength

และ 1 eV มีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-19} J

น้ำหนักโมเลกุล

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิค gel permeation chromatography (GPC) โดยใช้เครื่อง Waters 600 และใช้ Water Styragel คอลัมน์ 3 ตัวต่อกัน ซึ่งภายในคอลัมน์จะบรรจุอนุภาค cross-linked styrene-divinyl benzene โคพอลิเมอร์ ที่มีลักษณะเป็นรูพรุน และมีความสามารถในการแยกน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight resolving range) ในช่วงระหว่าง 100 ถึง 500,000 โดยในการวิเคราะห์จะใช้เตตระไฮโดรฟูรานเป็นตัวพา (eluent) ที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที และพอลิไสตีรีนเป็นสารมาตรฐานในการสร้าง universal calibration curve.

สมบัติทางความร้อน

ทำการตรวจสอบความเสถียร พฤติกรรมและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) โดยในการเตรียมตัวอย่าง จะใช้สาร 20 กรัม และทำการสแกนให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25 ถึง 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน (หรืออากาศปกติ) และใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

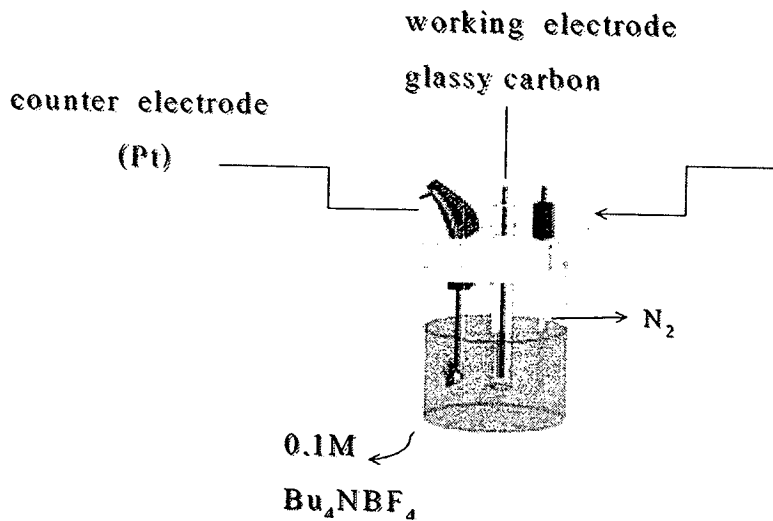
นอกจากนั้น ในการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนและอุณหภูมิจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) โดยใช้เครื่องมือ Netzsch (Bavaria, Germany) DSC 240F1 ทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25 ถึง 200 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

2.5 การตรวจสอบโครงสร้างสัณฐานวิทยา

ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของฟิล์มวัสดุผสมโดยใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแสง (OM) และเทคนิคจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (AFM) โดยเตรียมสารละลายวัสดุผสมระหว่าง P3HT กับตัวรับเลคตรอน (C60 และหรือ PSFu) เข้มข้น 10-20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และทำการเคลือบลงบนกระจกสไลด์ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อระเหยแห้งตัวทำละลาย ตามด้วยการตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อทำการอบอ่อน (annealing) สำหรับในกรณีที่ทำกรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM จะเตรียมฟิล์มโดยการเคลือบลงบนกระจก ITO และทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Digital microscope โดยเก็บสัญญาณในรูปแบบ tapping mode และแบบ phase image

2.6 เทคนิคโวลแทมเมตรี

ทำการวิเคราะห์สมบัติด้านไฟฟ้าเคมี และหาค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO ของวัสดุกึ่งตัวนำด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) โดยใช้เครื่อง Potentiostat (Auto Lab 302N) โดยเตรียมเซลล์ไฟฟ้าเคมี (รูปที่ 2.3) ที่ประกอบด้วยพลาตินัม (ขั้วcounter electrode) glassy carbon (ขั้วทำงาน) Ag/AgNO₃ (ขั้วอ้างอิง) และสารละลาย เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรโบรอน (Bu₄NBF₄) เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยในการทดสอบจะทำการเคลือบฟิล์มพอลิเมอร์หรือวัสดุกึ่งตัวนำลงบนขั้วทำงาน จากนั้นจะทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไปเพื่อเป่าไล่อากาศออกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับทดสอบด้วยเทคนิค CV

จากกราฟ CV โวลแทมโมแกรมที่ได้ ทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (E_{ox}) และรีดักชัน (E_{red}) จากนั้นทำการคำนวณหาค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO และค่าพลังงานแถบ (band gap energy) โดยใช้สมการที่ 2.4-2.6

$$E_{HOMO} (eV) = -e(+ 4.39) \quad (\text{สมการที่ 2.4})$$

$$E_{LUMO} (eV) = -(E_{red} + 4.39) \quad (\text{สมการที่ 2.5})$$

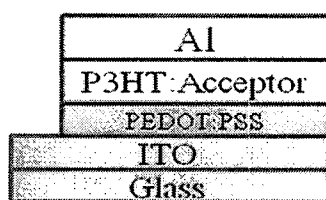
$$\text{Band Gap Energy (eV)} = -(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (\text{สมการที่ 2.6})$$

2.7 การขึ้นรูปและทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์

ทำการเตรียมกระจกเคลือบอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) โดยเริ่มจากการเคลือบพอลิเอธิลีนไดออกซีไพโรฟีน ผสมพอลิสไตรีนซัลโฟนิคแอซิด [PEDOT:PSS] ลงบนกระจกสะอาด โดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin coating) ใน glovebox ที่ความเร็วรอบในการหมุน 3,000 รอบต่อนาทีและเวลา 30 นาที จากนั้นนำกระจกดังกล่าวไปทำการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา

30 นาที จากนั้นทำการเคลือบชั้นฟิล์มสารผสม *rd*-P3HT/PSFu ที่สัดส่วนต่างๆ โดยกำหนดใช้ความเข้มข้นสารละลายเท่ากับ 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในตัวทำละลายผสมโทลูอีนและเตตระไฮโดรฟูราน (ร้อยละ 60/40 โดยปริมาตร) โดยใช้ความเร็วรอบในการเคลือบเหวี่ยงเท่ากับ 1,000 รอบต่อนาที และใช้ระยะเวลาในการเคลือบประมาณ 60 วินาที (ซึ่งด้วยเงื่อนไขสภาวะดังกล่าวจะทำให้ได้ผิวเคลือบที่มีความหนาฟิล์มเท่ากับ 100 นาโนเมตร) สำหรับในกรณีที่ใช้ *rr*-P3HT เป็นวัสดุให้อิเล็กตรอนจะดำเนินการทดลองในทำนองคล้ายกัน ยกเว้นตัวทำละลายที่ใช้ในที่นี้จะเป็นไดคลอโรเบนซีน และใช้สารละลายเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรในการเคลือบ

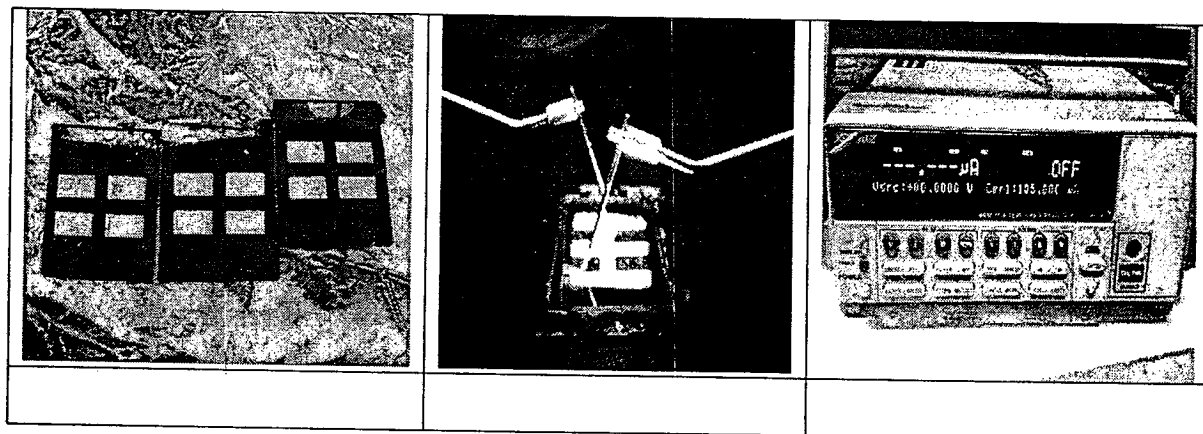
จากนั้นนำกระจกเคลือบฟิล์มวัสดุผสมดังกล่าวไปทำการเคลือบทับด้วยชั้นอะลูมิเนียม (Al) อีกครั้ง โดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบระเหยด้วยความร้อน (thermal evaporation) ที่อัตราการระเหยสาร 1 นาโนเมตรต่อวินาที และกำหนดใช้พื้นที่ในการเคลือบ (active area) เท่ากับ 0.12 ตารางเซนติเมตร จากนั้นทำการวัดความหนาของผิวเคลือบ โดยใช้เครื่อง Dektak Profilometer สำหรับโครงสร้างของวัสดุฐานรองและชั้นผิวเคลือบต่างๆ ที่ประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์แบบบิลด์เฮทเทอโรจังก์ชัน สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของวัสดุฐานรองและชั้นผิวเคลือบที่ประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์

2.8 การวัดค่ากระแสและความต่างศักย์

ทำการวัดค่าความหนาแน่นของกระแสและค่าความต่างศักย์ โดยใช้หลอดซีนอน (Xenon, Ostram) ที่มีความเข้มแสง 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งจะก่อให้เกิดสภาวะแสงแบบ AM 1.5 G จากนั้นทำการวัดกระแสและความต่างศักย์ โดยใช้เครื่องมือคอมพิวเตอร์ควบคุม (Keithley 4630 source unit) ดังรูปที่ 2.5 จากนั้นนำข้อมูลไปคำนวณหาความหนาแน่นกระแสวงจรถัด (J_{sc}) ค่าความต่างศักย์วงจรถัด (V_{oc}) ค่าฟิลล์แฟคเตอร์และประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นไฟฟ้า (η)



รูปที่ 2.5 ฟิล์มทดสอบและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบกระแสและความต่างศักย์