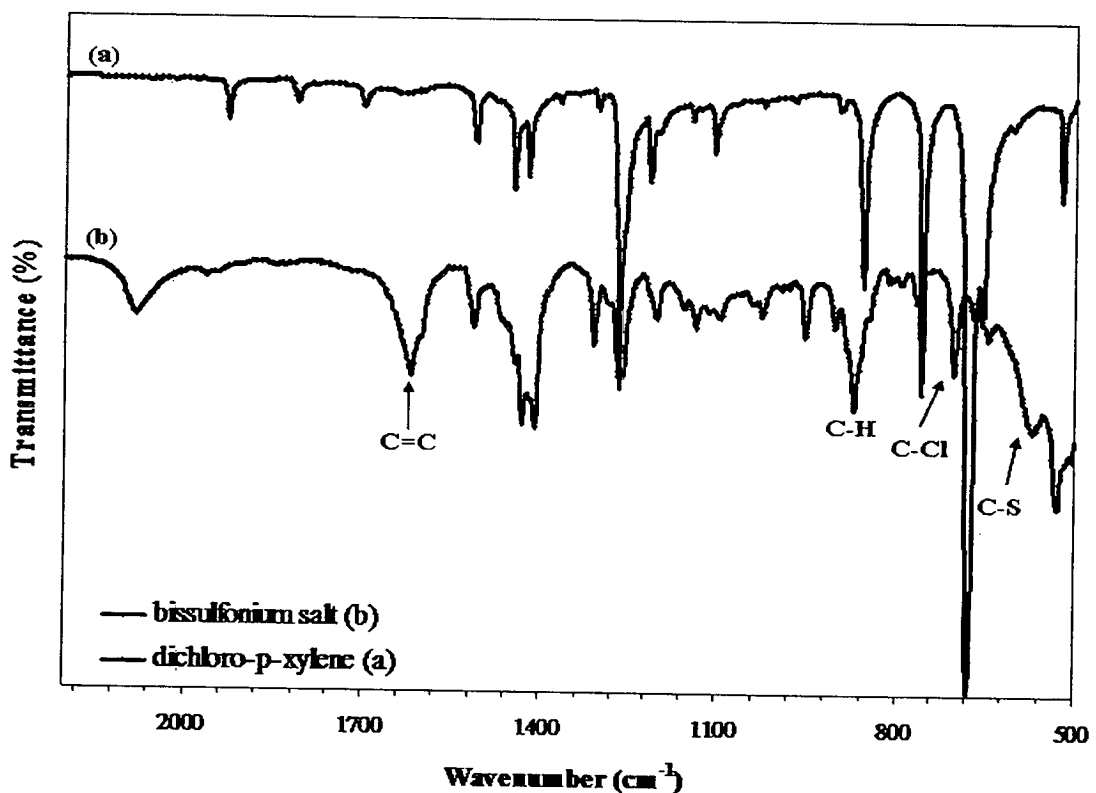


บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล

3.1 การสังเคราะห์โมโนเมอร์และพรีเคอร์เซอร์

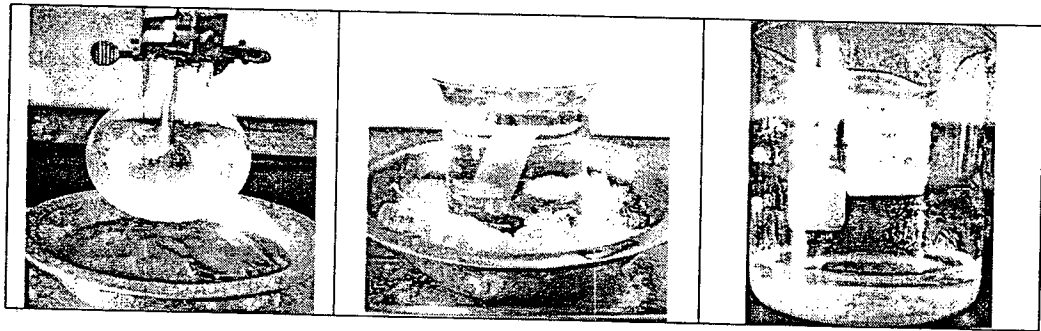
รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม FTIR ของไดคลอโรพาราไซลีน (สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์โมโนเมอร์) และสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารดังกล่าวกับเตตระไฮโดรโรโอฟิน จากสเปกตรัม จะเห็นได้ว่ามีพีคใหม่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 645 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ C-S (V) นอกจากนี้ ยังพบว่าพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 756 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ C-Cl หายไป ในขณะที่พีคอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องเช่น C=C ในวงแหวนอะโรมาติก (V) ที่ตำแหน่ง 1619 cm^{-1} และการสั่นแบบงอ (out of plane bending) ของพันธะ C-H ในวงแหวน 870 cm^{-1} ยังคงปรากฏให้เห็นด้วยเช่นกัน ซึ่งลักษณะของสเปกตรัม FTIR ที่ได้รับ มีลักษณะคล้ายกับผลิตภัณฑ์โมโนเมอร์ประเภทเดียวกัน ที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ Damlin และคณะ [8] และงานวิจัยของ Bradley และคณะ [9]



รูปที่ 3.1 สเปกตรัม FTIR ของไดคลอโรพาราไซลีนและเกลือของบิสซัลโฟเนียมโมโนเมอร์

หลังจากนำโมโนเมอร์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์พรีเคอร์เซอร์ พบว่าสารละลายที่เกิดขึ้นในภาชนะทำปฏิกิริยามีลักษณะเป็น

ของเหลวหนืด ซึ่งสารดังกล่าวจะต้องทำให้บริสุทธิ์ในขั้นตอนต่อไปด้วยการแช่ในถุงไดอะไลซิส (รูปที่ 3.2) เพื่อแยกสารน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสารปนเปื้อนอื่นๆ ออก

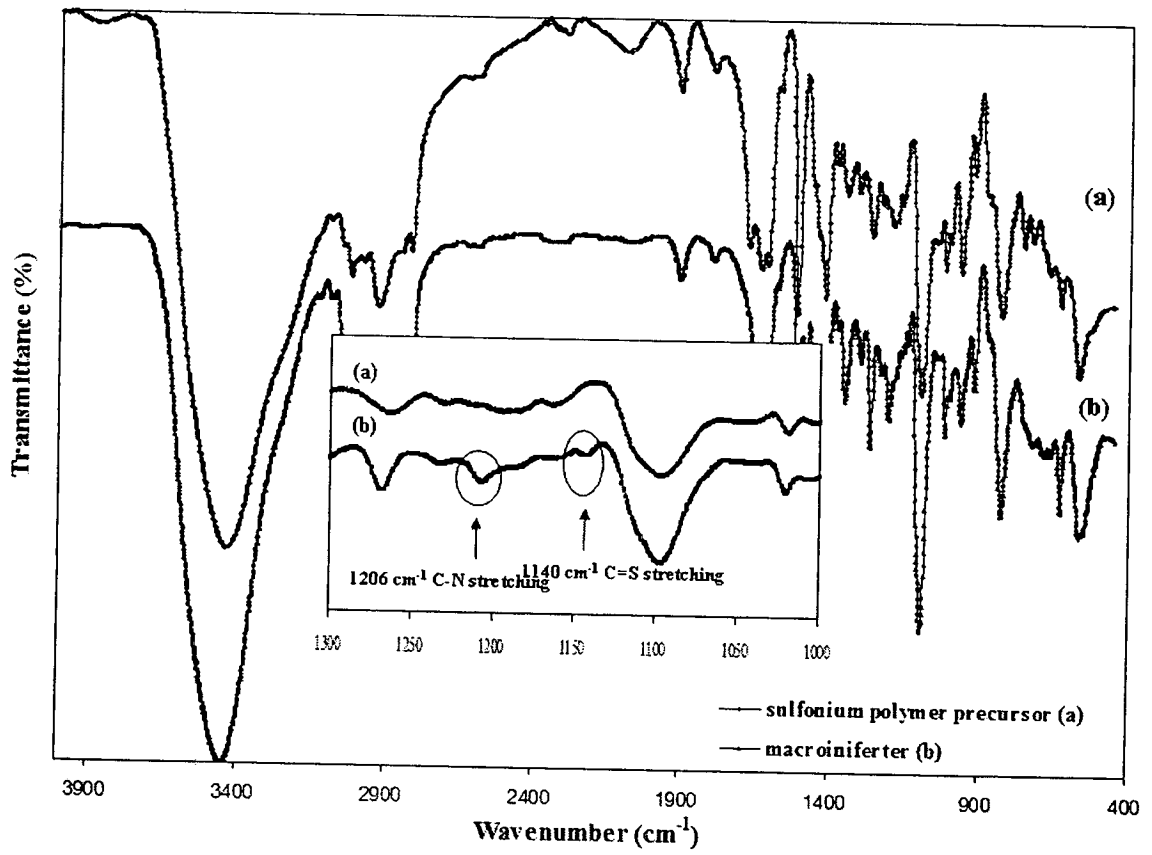


รูปที่ 3.2 พอลิเมอร์พีเคเอเซอร์ (PPX) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา (ซ้าย) ในขณะที่แช่ในถุงไดอะไลซิส (กลาง) และหลังจากทำให้บริสุทธิ์ (ขวา)

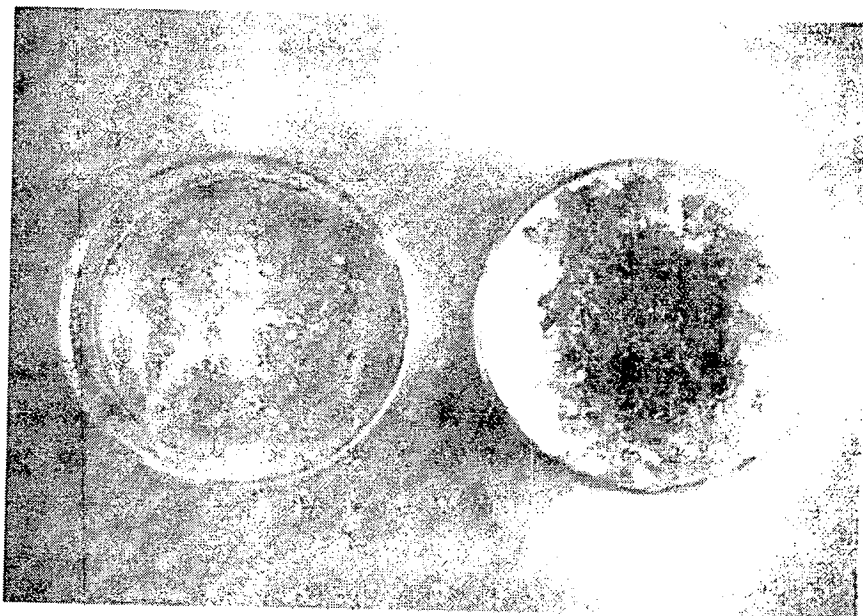
3.2 การตัดแปรพอลิเมอร์พีเคเอเซอร์เพื่อเตรียมเป็นสารแมคโครอินิเฟอเตอร์

รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัม FTIR ของพอลิเมอร์พีเคเอเซอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับ NaDTC (0.2 กรัม) เพื่อตัดแปรเป็นแมคโครอินิเฟอเตอร์ จากสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่ามีพีคใหม่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1206 cm^{-1} และ 1140 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของพันธะ C-N (V) และพันธะ C=S (V) ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังสังเกตพบว่ามีพีคที่ตำแหน่ง 1635 cm^{-1} และ 1676 cm^{-1} ปรากฏขึ้นมาด้วยเช่นกัน ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการสั่นของพันธะ C=C ในโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นผลลัพธ์จากการมีปฏิกิริยาข้างเคียงในแบบการขจัด (elimination) ของหมู่ซัลโฟเนียมเกิดขึ้นด้วยเช่นกัน ในระหว่างปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ซึ่งสมมุติฐานดังกล่าวจะสอดคล้องกับข้อสังเกตลักษณะภายนอกของสารผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นสีเขียว (รูปที่ 3.4) ซึ่งเกิดจากการมีพันธะคอนจูเกตที่มีความยาวสั้น [10] และถ้าหากทำการให้ความร้อนแก่ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้สีของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนจากเขียวไปเป็นสีเหลือง ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดโครงสร้าง polyphenylene vinylene (PPV) [11]

อย่างไรก็ตาม จากการทดลอง ผู้วิจัย พบข้อสังเกตว่าปฏิกิริยาข้างเคียงดังกล่าวสามารถควบคุมและลดลงได้ด้วยการค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปอย่างช้าๆ และรักษาระดับอุณหภูมิในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้คงที่

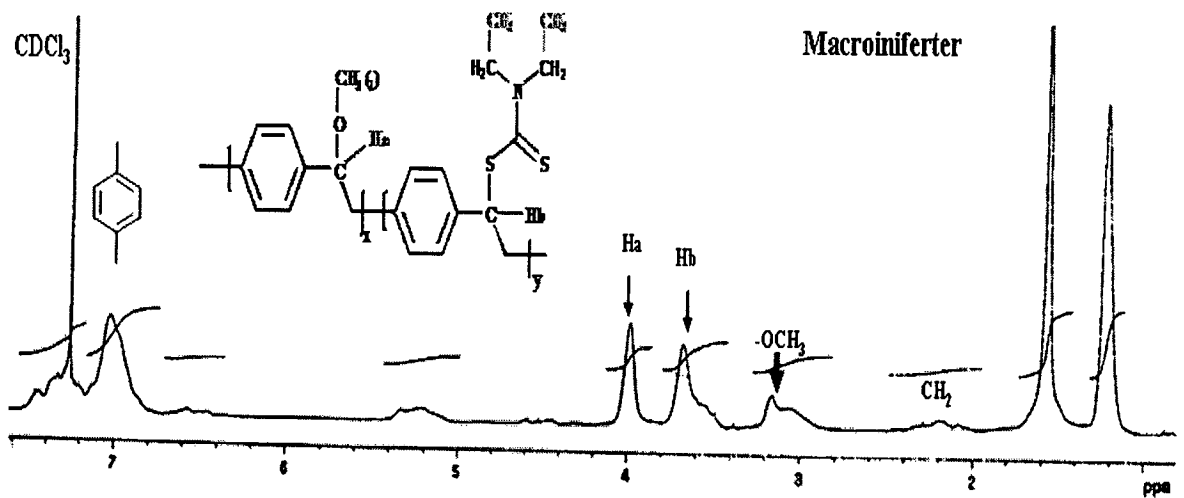


รูปที่ 3.3 สเปกตรัม FTIR ของสารพอลิเมอร์ฟรีเคอเซอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับ NaDTC.



รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายผลิตภัณฑ์ PPX ก่อน (ภาพซ้าย) และหลังทำ heat treatment (ภาพขวา)

รูปที่ 3.5 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ที่ได้จากการดัดแปลงสารพรีเคอร์เซอร์ด้วย NaDTC จะเห็นได้ว่ามีพีคปรากฏที่ตำแหน่ง 7.0 ppm ซึ่งแสดงถึงโปรตอนในวงแหวนอะโรมาติกของสายโซ่ โมเลกุล PPX ในขณะที่พีคที่ตำแหน่ง 4.15 ppm จะเกิดจากโปรตอนในหมู่มีเทน (methane) ที่ เกาะติดอยู่กับหมู่เมธอกซี ($-\text{HC}-\text{OCH}_3$) และพีคที่ตำแหน่ง 3.19 ppm เกิดจากโปรตอนในหมู่เมธอกซี ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 3.7 ppm เป็นผลมาจากโปรตอนที่ติดอยู่กับหมู่ไดโซไธโอคาบาเมต [$-\text{CH}-\text{S}(\text{C}=\text{S})$] และพีคที่ตำแหน่ง 5.35 ppm น่าจะเกิดจากโปรตอนในหมู่โอเลฟินส์ ($-\text{CH}=\text{C}$) ซึ่งเกิดจาก ปฏิกิริยาข้างเคียงดังกล่าวข้างต้น ซึ่งผลการทดลองทั้งหมดที่ได้รับจากสเปกตรัม FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ แสดงให้เห็นว่ามีสารแมโครอินิเฟอเตอร์เกิดขึ้นจริงหลังจากการดัดแปลงสารพรีเคอร์เซอร์ด้วย NaDTC



รูปที่ 3.5 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดัดแปลงพรีเคอร์เซอร์ด้วย NaDTC

3.3 การสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์ในการกราฟ (grafting yield) และประสิทธิภาพในการกราฟ (grafting efficiency) หลังการทำปฏิกิริยาระหว่างแมคโครอินิเฟอเดอรักับสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน จะเห็นได้ว่าทั้งปริมาณผลิตภัณฑ์ในการกราฟและประสิทธิภาพในการกราฟ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณโมโนเมอร์ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ เมื่อทำการปรับเพิ่มสัดส่วนน้ำหนักระหว่างสาร DTC ต่อ bisulfonium salt ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมแมคโครอินิเฟอเดอรัพบว่าทั้งค่า grafting yield และ grafting efficiency ของกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากว่าปริมาณหมู่ DTC capping agent บนโมเลกุลแมคโครอินิเฟอเดอรัมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนน้ำหนักดังกล่าวด้วยเช่นกัน จึงเป็นผลทำให้โมโนเมอร์มีโอกาสในการทำปฏิกิริยามากขึ้น

อนึ่ง สำหรับในงานวิจัย นี้ พบว่าสัดส่วนน้ำหนัก ระหว่างสาร NaDTC ต่อ bisulfonium salt ที่เหมาะสมที่สุด ที่ให้ค่า grafting yield และ grafting efficiency สูงสุดคือ 1/0.7 และใช้ปริมาณสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีนโมโนเมอร์เท่ากับ 10.4 และ 3.2 มิลลิลิตร ตามลำดับ

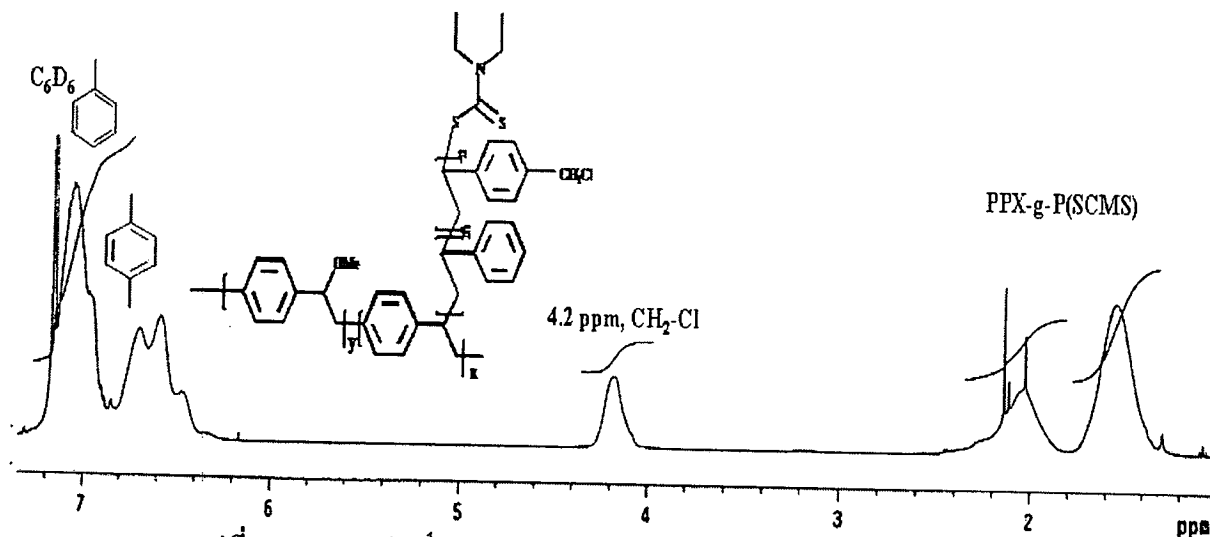
ตารางที่ 3.1 ปริมาณผลิตภัณฑ์และประสิทธิภาพในการกราฟโมโนเมอร์ลงบนโมเลกุลแมคโครอินิเฟอเดอรัชนิดต่างๆ

สัดส่วนน้ำหนัก bisulfonium salt/DTC	ปริมาณโมโนเมอร์ (ml)		ปริมาณผลิตภัณฑ์ (%)	ประสิทธิภาพ (%)
	สไตรีน	CMS		
1/0.1	2.61	0.83	4.90	44.18
1/0.2	10.4	3.20	5.61	63.45
1/0.3	10.4	3.20	20.65	85.09
1/0.5	10.4	3.20	21.11	94.45
1/0.7	2.61	0.83	10.16	73.55
1/0.7	10.4	3.20	38.58	94.77

ปริมาณแมคโครอินิเฟอเดอรั = 0.027 กรัม

รูปที่ 3.6 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน (สัดส่วน 75/25 % โดยโมล) ลงบนโมเลกุลสารแมคโครอินิเฟอเดอรั จะเห็นได้ว่าสัญญาณโปรตอนที่เป็นของหมู่ไฮดรอกซิลหายไป เนื่องจากหมู่ดังกล่าวเป็น capping agent ซึ่งจะหลุดออกและถูกแทนที่ด้วยสายโซ่โมเลกุลที่เกิดจากปฏิกิริยากราฟพอลิเมอร์ไรเซชัน นอกจากนี้ในสเปกตรัมดังกล่าวยังแสดงพีคที่ตำแหน่ง 4.2 ppm ซึ่งเกิดจากสัญญาณของโปรตอนในหมู่มีเทน (methane) ที่เกาะติดอยู่กับหมู่เมทอกซี ($-\text{HC}-\text{OCH}_3$) ซึ่งคาดว่าจะเกิดการซ้อนทับหรือคาบเกี่ยวอยู่กับสัญญาณของโปรตอนแบบเมทิลีนในหมู่เบนซิลคลอไรด์ ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)

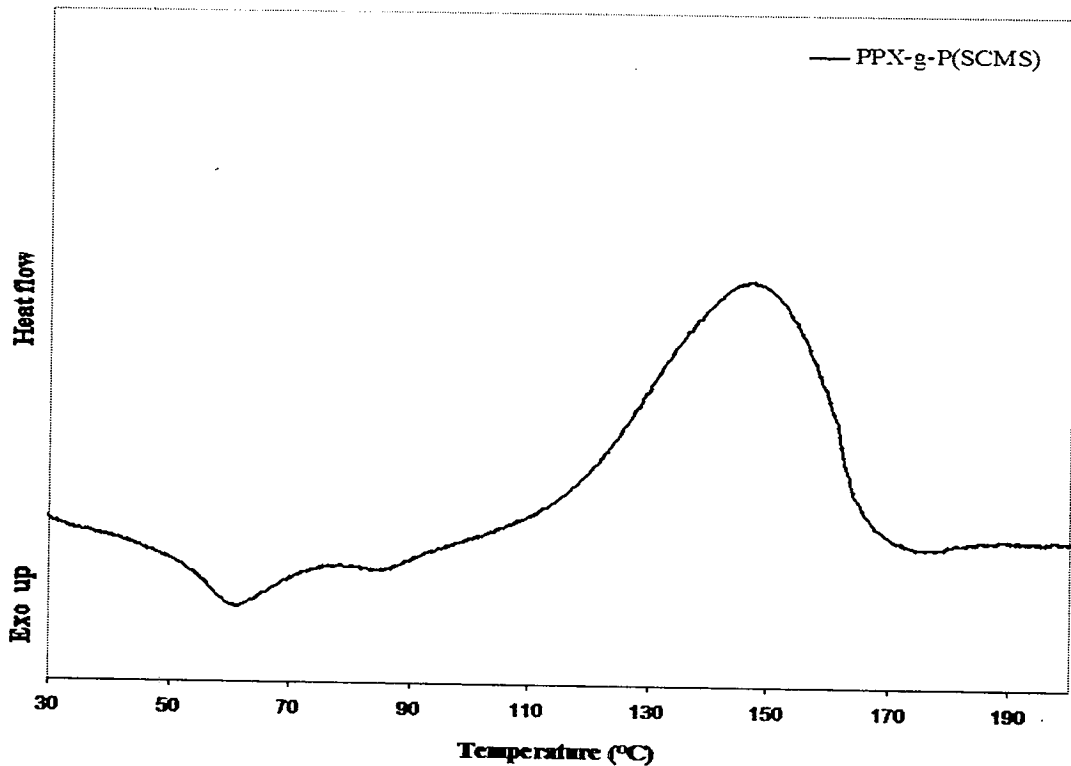
นอกจากนั้น ยังพบว่า มีพีคที่ตำแหน่ง 7.2 ppm และ 6.6 ppm ปรากฏ ซึ่งแสดงถึงโปรตอนในวงแหวนเบนซีนในหน่วยซ้ำสไตรีน (ซึ่งอาจจะซ้อนทับกับโปรตอนในวงแหวนบนสายโซ่ PPX) และในหน่วยซ้ำคลอโรเมทิลสไตรีน ตามลำดับ



รูปที่ 3.6 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกราฟสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีนลงบนโมเลกุลสารแมคโครอินินิเฟอเดอร์

นอกจากนั้น เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากกราฟโคพอลิเมอร์โรเซชัน จะพบว่ามี การเปลี่ยนแปลง baseline ในแบบของการดูดกลืนความร้อนเกิดขึ้น 2 ตำแหน่ง ที่อุณหภูมิ 52 และ 81 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.7) ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของแกนสายโซ่หลัก PPX และสายโซ่โคพอลิเมอร์ที่เข้ามารวมกับ P(S-CMS) ตามลำดับ ซึ่งการที่ DSC เทอร์โมแกรมแสดงการเปลี่ยนแปลงในลักษณะดังกล่าว จะเป็นการช่วยยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ใช่โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) ระหว่าง PPX กับ P(S-CMS) แน่แน่นอน นอกจากนี้ในแง่ของโอกาสที่สารผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนนี้จะเป็นเพียงสารผสมระหว่าง PPX กับ P(S-CMS) นั้น ไม่น่าจะเป็นไปได้เนื่องจากสารตัวอย่างและผลิตภัณฑ์ที่ได้รับได้ผ่านขั้นตอนการล้างทำความสะอาดและสกัดด้วยตัวทำละลายเลือก (selective solvents) มาแล้ว

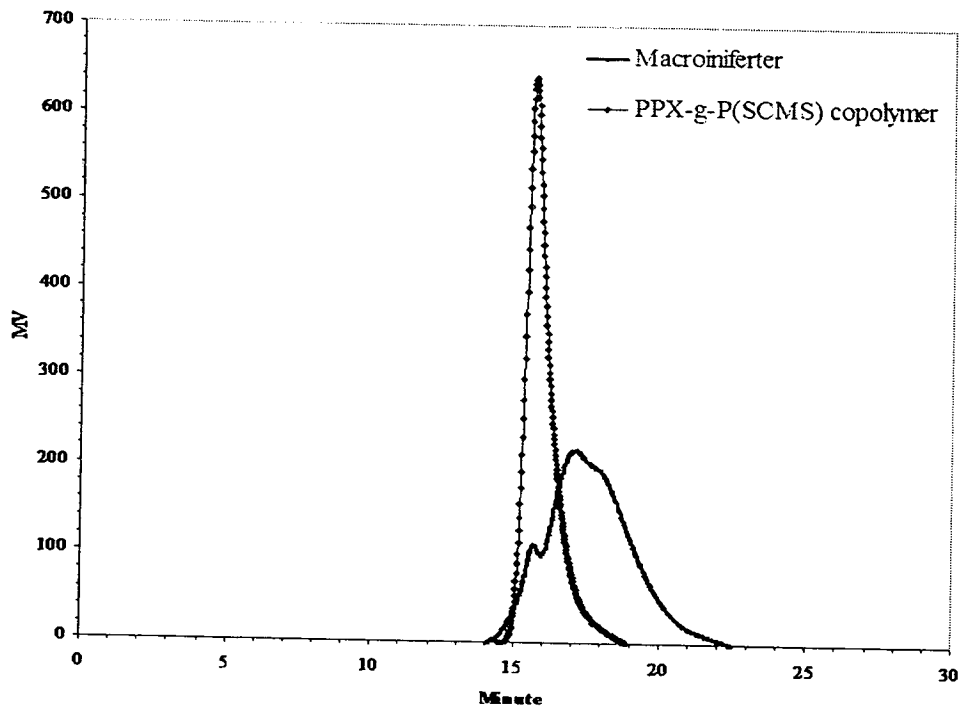
อนึ่ง มีข้อสังเกตว่าค่า T_g ของแกนสายโซ่หลัก (PPX backbone) ในโมเลกุลกราฟโคพอลิเมอร์ดังกล่าว มีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับค่า T_g ของ PPX โฮโมพอลิเมอร์ (ซึ่งวัดได้เท่ากับ 85 องศาเซลเซียส) ซึ่งอาจจะเกิดจากโครงสร้างแบบกราฟโคพอลิเมอร์ ส่งผลให้เฟส PPX และ P(S-CMS) เข้ากันได้ดีขึ้น ค่า T_g จึงขยับเข้าหากัน



รูปที่ 3.7 DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

รูปที่ 3.8 แสดง GPC โครมาโตแกรมของสารแมคโครอินิเฟอเดอ์และของผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น จากการเปรียบเทียบตำแหน่งของพีคจะเห็นได้ว่าตำแหน่ง retention time ของโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์กลับมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับ retention time ของสารแมคโครอินิเฟอเดอ์ ซึ่งคล้ายกับแสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ลดลงหลังการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน อย่างไรก็ตามในความเป็นจริงแล้วค่า retention time ของเกลียวโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ขดตัวอยู่ในสารละลาย (random coil) และพยายามจะไหลออกจากคอลัมน์นั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของ random coil ดังกล่าว ซึ่งอาจจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ความยาวโมเลกุล และสภาพขั้วของโมเลกุล

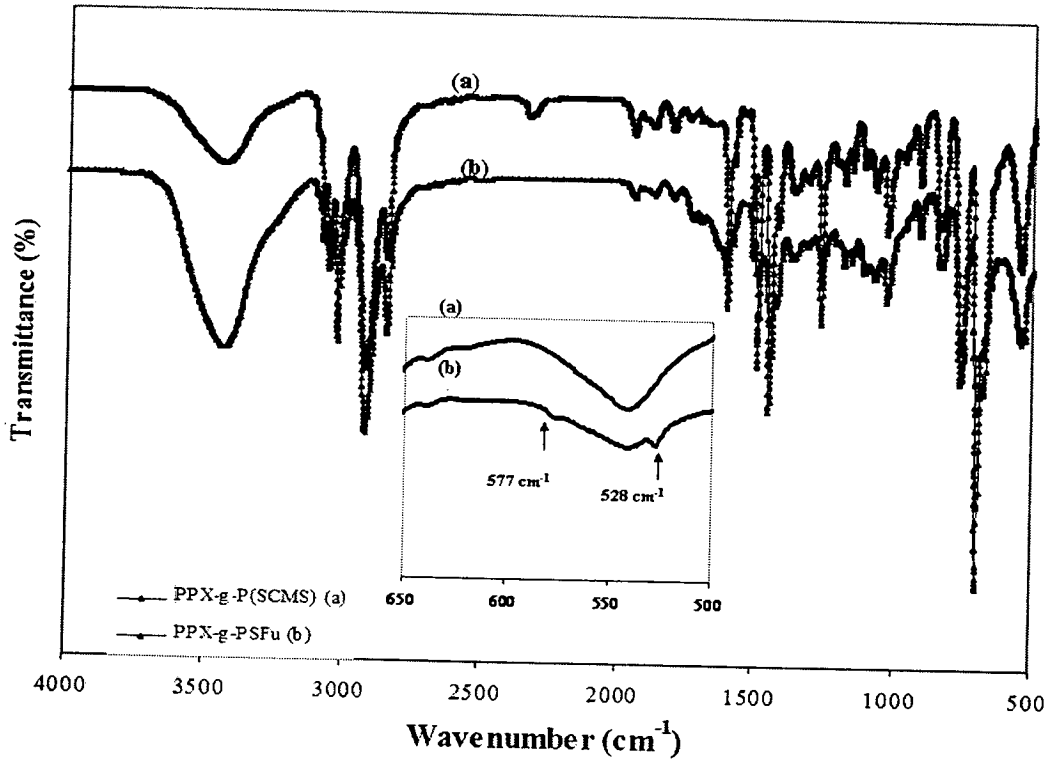
ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์หลายๆชนิด เช่น โคพอลิเมอร์ระหว่าง poly(styrene-co-maleic anhydride) กับ oligo(oxyethylene) [12] และโคพอลิเมอร์แบบ comb ที่ได้จากการกราฟ PEG ลงบน (meth)acrylic โคพอลิเมอร์ [13] และ amphiphilic PS-g-PEO กราฟโคพอลิเมอร์ [14] และ amphiphilic PMMA-g-PEO กราฟโคพอลิเมอร์ [15] พบว่ามีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงค่าน้ำหนักโมเลกุลที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค GPC ในทำนองเดียวกันกับที่พบในที่นี้ ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากการที่โครงสร้างโมเลกุลหลังการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน มีสภาพขั้วเปลี่ยนไป และส่งผลให้ขนาด หรือ hydrodynamic volume ของ random coil เปลี่ยนแปลงไปในลักษณะที่ขดตัวแน่นขึ้นและจึงมีขนาดเล็กลงและไหลออกจากคอลัมน์ GPC ได้ช้าลง



รูปที่ 3.8 GPC โครมาโตแกรมของสารแมโครอินิเฟอเตอร์และของกราฟโคพอลิเมอร์

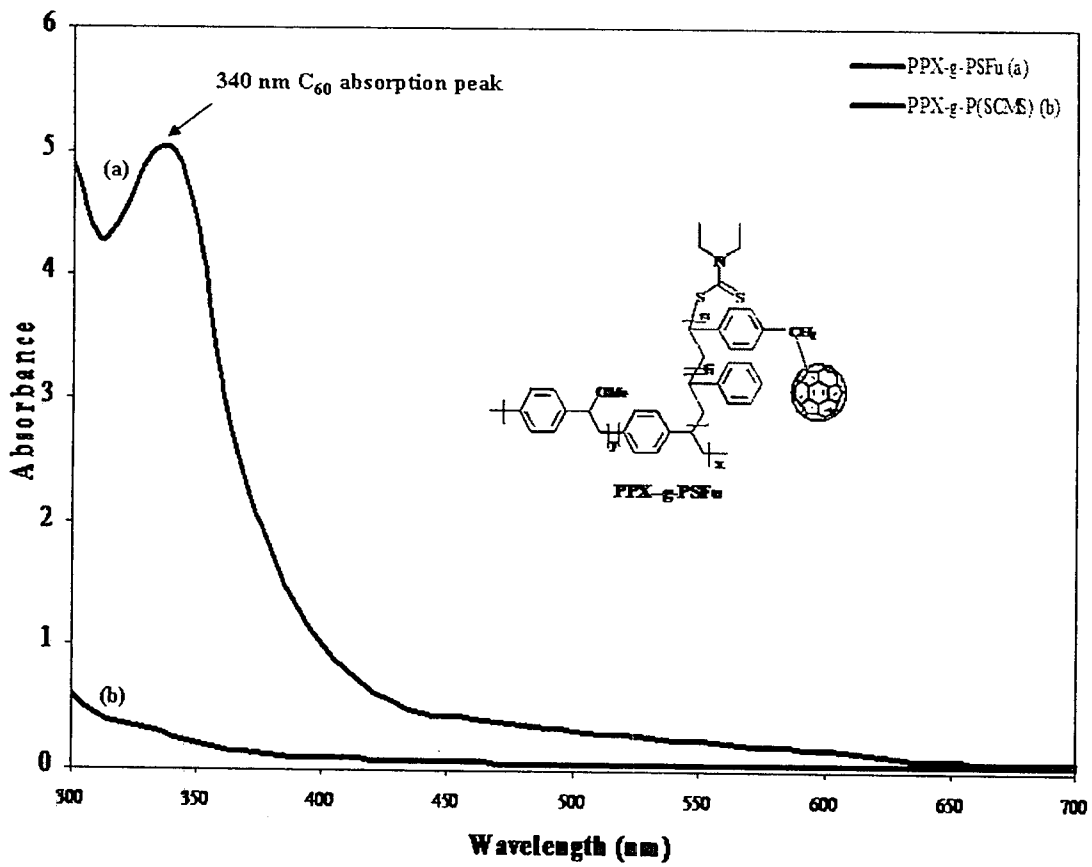
3.4 การสังเคราะห์ PPX-g-PSFu

รูปที่ 3.9 แสดงสเปกตรัม FTIR ของ PPX-g-P(S-CMS) กราฟโคพอลิเมอร์ ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยากับสารฟลูออรีนโดยผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ atom transfer radical addition [ATRA] ซึ่งจะสังเกตพบพีคใหม่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 528 cm^{-1} และ 577 cm^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะเฉพาะของหมู่ฟลูออรีนที่เกาะอยู่บนโมเลกุลพอลิเมอร์ [16]



รูปที่ 3.9 สเปกตรัม FTIR ของ PPX-g-P(S-CMS) กราฟโคพอลิเมอร์ ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา ATRA

นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาสเปกตรัม UV/Visible ของผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยา ATRA (รูปที่ 3.10) จะพบว่ามีการดูดกลืนแสงปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 340 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนแสงของหมู่ฟลูออรีนที่เกาะอยู่บนโมเลกุล PSFu กราฟโคพอลิเมอร์



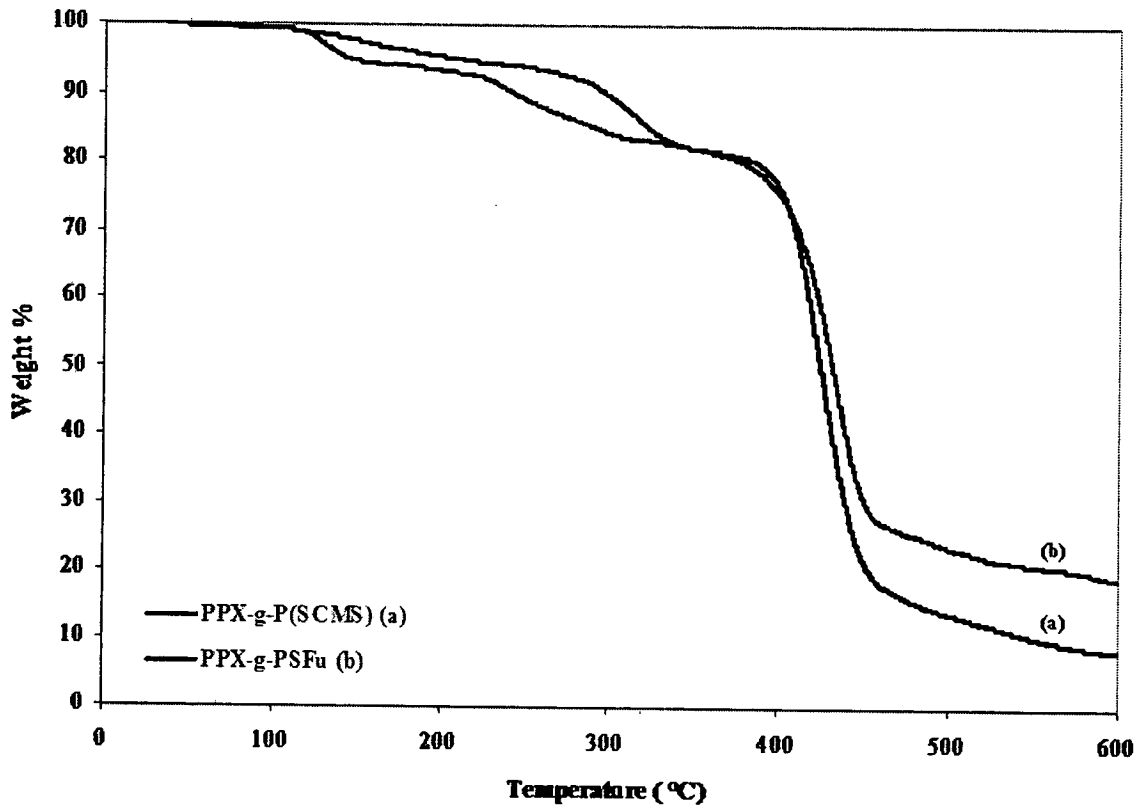
รูปที่ 3.10 สเปกตรัม UV/Visible ของผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยา ATRA

รูปที่ 3.11 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของ PPX-g-P(S-CMS) กราฟโคพอลิเมอร์ ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา ATRA โดยเมื่อพิจารณาเทอร์โมแกรมของกราฟโคพอลิเมอร์ก่อนทำปฏิกิริยา พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้น 3 ช่วง โดยช่วงแรกที่อยู่ระหว่างอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จะเกิดการสูญเสียน้ำหนัก 8% ซึ่งเชื่อว่าการสูญเสียน้ำหนักส่วนนี้เกิดจากการสูญเสียน้ำหนักของหมู่ไดไฮโดรโอคาบาเมตหรือ capping agent ที่อยู่ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลพอลิสไตรีนและพอลิคลอโรเมทิลสไตรีนที่กราฟลงบนแกนสายโซ่หลัก PPX [16] ส่วนการเปลี่ยนแปลงในช่วงที่สองจะสูญเสียน้ำหนักไป 12% และเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเสื่อมสภาพของแกนสายโซ่หลัก PPX [17] และ [16] ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงช่วงสุดท้าย จะมีการสูญเสียน้ำหนัก 70% และเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสภาพของสายโซ่ P(S-CMS) ส่วนปริมาณสารที่เหลืออยู่หลังจากช่วงนี้ คือเถ้าและสารตกค้างที่เกิดจากการให้ความร้อนสูง

อนึ่ง มีข้อสังเกตว่าปริมาณสารตกค้าง (residual solid) ที่เหลือจากการให้ความร้อนในผลิตภัณฑ์ จะมีค่ามากกว่าของสารตั้งต้นอยู่ประมาณ 10% โดยน้ำหนัก ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวเกิดจากปริมาณสารฟลูออรีนที่เกาะอยู่บนโมเลกุลกราฟโคพอลิเมอร์และยังคงเหลืออยู่หลังจากการให้ความร้อนสูงถึง

500 องศาเซลเซียส [18] หรืออาจจะกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าผลิตภัณฑ์ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ดังกล่าว มีปริมาณฟลูออรีนเกาะอยู่ 10% โดยน้ำหนัก

สำหรับ TGA เทอร์โมแกรมของกราฟโคพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ATRA ของสาร P(S-CMS) ที่สภาวะต่างๆ ก็แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 3 ช่วงเช่นเดียวกัน ยกเว้น ปริมาณฟลูออรีนที่อาจจะแตกต่างกันไปตามโครงสร้าง PPX-g-P(S-CMS) ที่ใช้ในการสังเคราะห์



รูปที่ 3.11 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของ PPX-g-P(S-CMS) ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา ATRA

3.5 การศึกษาผลของปัจจัยในการขึ้นรูปฟิล์มวัสดุกึ่งตัวนำ

ผลของชนิดตัวทำละลายต่อความสามารถในการละลายของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ

รูปที่ 3.12 แสดงตัวอย่างสารละลายของ *rr*-P3HT และ *rd*-P3HT ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน ซึ่งจะสังเกตเห็นว่าสารละลาย *rd*-P3HT มีลักษณะเป็นเนื้อเดียว ในขณะที่สารละลาย *rr*-P3HT มีลักษณะการละลายที่ไม่สมบูรณ์



รูปที่ 3.12 สารละลายของ *rr*-P3HT (ซ้าย) และ *rd*-P3HT (ขวา) ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน

เมื่อทดลองใช้ตัวทำละลายชนิดอื่น (ตารางที่ 3.2) พบว่าทั้ง *rd*-P3HT และ *rr*-P3HT สามารถละลายได้ดีในไดคลอโรเบนซีน, คลอโรฟอร์ม และโทลูอีน ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากสภาพขั้วที่ใกล้เคียงกันและแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลประเภทแรงแวนเดอร์วาลส์ ทำให้โมเลกุลของตัวทำละลายสามารถแทรกเข้าไประหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลายพอลิเมอร์ได้ ส่วนในกรณีที่ใช้เตตระไฮโดรฟูรานเป็นตัวทำละลายนั้นพบว่าสามารถละลาย *rd*-P3HT ได้ง่ายกว่า เนื่องจากพอลิเมอร์ดังกล่าวมีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ ในขณะที่ *rr*-P3HT ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่นและมีความเป็นผลึกสูงกว่าจะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายดังกล่าวได้เพียงบางส่วน

ตารางที่ 3.2 ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

ชนิดตัวทำละลาย	ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำ	
	<i>rd</i> -P3HT	<i>rr</i> -P3HT
ไดคลอโรเบนซีน	ละลาย	ละลาย
คลอโรฟอร์ม	ละลาย	ละลาย
เตตระไฮโดรฟูราน	ละลาย	ละลายได้บางส่วน
โทลูอีน	ละลาย	ละลาย

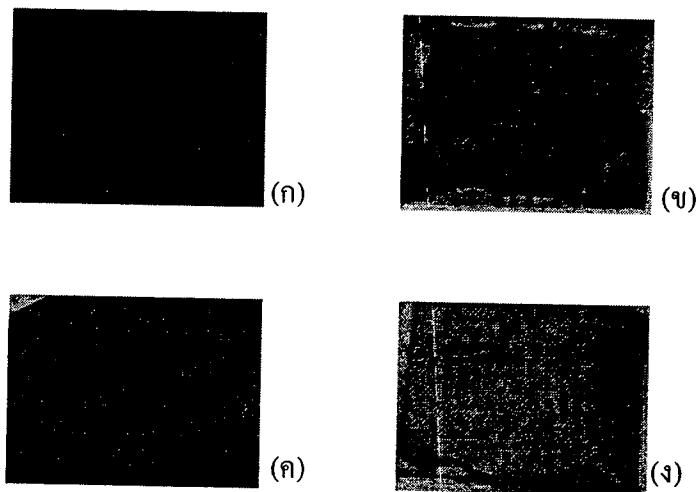
เมื่อนำสารละลายพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ มาทำการทดลองขึ้นรูปลงบนซิลิกอนเวเฟอร์โดยกระบวนการเคลือบเหวี่ยงพบว่าตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูง เช่น โทลูอีน (110 องศาเซลเซียส) และ ไดคลอโรเบนซีน (127 องศาเซลเซียส) จะทำให้สารละลายพอลิเมอร์ใช้เวลาในการเคลือบเหวี่ยงนานกว่าระบบที่ใช้สารละลายที่มีจุดเดือดต่ำเช่นคลอโรฟอร์ม (61 องศาเซลเซียส) หรือเตตระไฮโดรฟูราน (66 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงกลุ่มดังกล่าวจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความหนาน้อยกว่าสารละลายที่มีจุดเดือดต่ำ (หากใช้เวลาและความเร็วรอบที่เท่ากัน) ซึ่งเชื่อว่าน่าจะเกิดจากการที่ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงจะระเหยแห้งช้ากว่าทำให้สารละลายบางส่วนสูญเสียไปขณะทำการเคลือบเหวี่ยง

ในด้านของคุณภาพฟิล์มที่ได้จากการเคลือบ มีข้อสังเกตว่าสารละลายบางชนิดไม่สามารถทำการขึ้นรูปเป็นชั้นฟิล์มได้ ตัวอย่างเช่นกรณีของ *rd*-P3HT ในตัวทำละลายไดคลอโรเบนซีน นอกจากนี้ยังพบว่าในบางกรณีเมื่อขึ้นรูปเป็นชั้นฟิล์มแล้วได้ผิวฟิล์มที่ไม่ราบเรียบ เช่นสารละลาย *rd*-P3HT ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน เป็นต้น (รูปที่ 3.13) ดังนั้นผิวฟิล์มที่มีลักษณะดังกล่าวจึงไม่สามารถนำมาใช้ทำเป็นเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ได้ เพราะอาจจะทำให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนบนพื้นผิว

ตารางที่ 3.3 ผลการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์จากตัวทำละลายต่างๆ

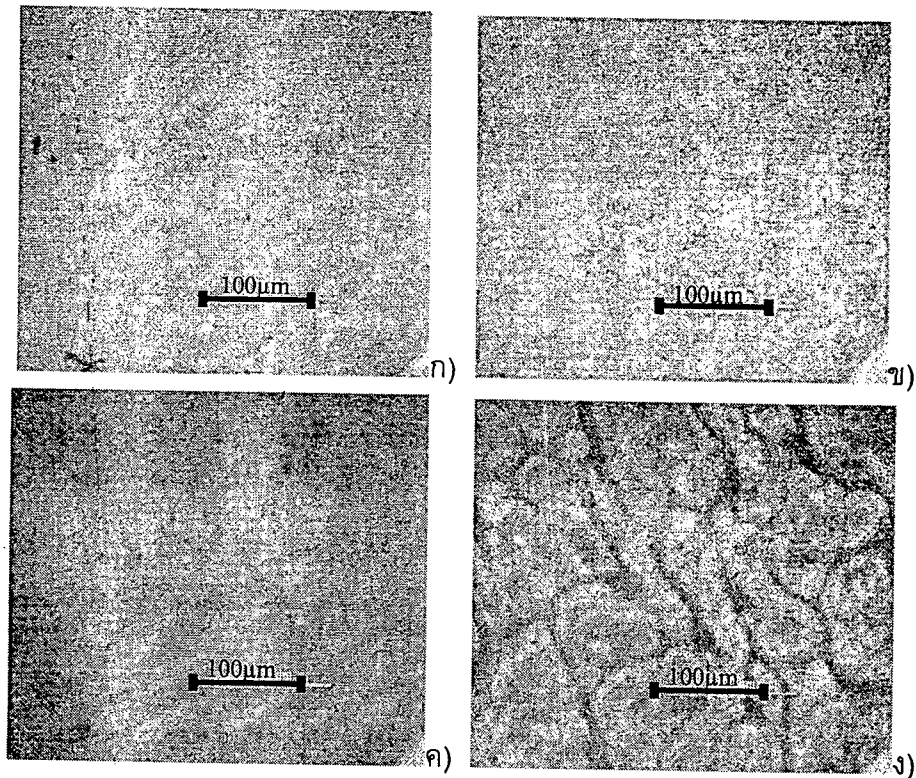
ชนิดตัวทำละลาย	ลักษณะของฟิล์มพอลิเมอร์	
	<i>rd</i> -P3HT	<i>rr</i> -P3HT
ไคคลอโรเบนซีน	เคลือบไม่ติดฟิล์ม ฟิล์มขาด	เคลือบติดฟิล์ม สม่่าเสมอ
คลอโรฟอร์ม	ไม่สม่่าเสมอ มีรอยแตก	ไม่สม่่าเสมอ มีรอยแตก
เตตระไฮโดรฟูราน	ไม่สม่่าเสมอ	*
โทลูอีน	เรียบแต่เกิดอนุภาคบนฟิล์ม	เคลือบติดฟิล์ม
เตตระไฮโดรฟูรานผสม	เคลือบไม่ติดฟิล์ม	*
ไคคลอโรเบนซีน		
เตตระไฮโดรฟูราน	สม่่าเสมอ	*
ผสมโทลูอีน		
(6:4 โดยปริมาตร)		

* การละลายไม่สมบูรณ์จึงไม่ได้นำมาขึ้นรูปฟิล์ม



รูปที่ 3.13 ผิวเคลือบ *rd*-P3HT บนซิลิกอนเวเฟอร์เคลือบโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่างๆ ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูราน (ก), ไคคลอโรเบนซีน (ข), โทลูอีน (ค), และคลอโรฟอร์ม (ง)

อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเตรียมสารละลายผสมเตตระไฮโดรฟูรานผสมโทลูอีน (อัตราส่วน 6:4 โดยปริมาตร) และนำไปเคลือบเหวียงเป็นฟิล์มพบว่าฟิล์มที่ได้มีความเรียบและสม่่าเสมอ (รูปที่ 3.14 (ข)) เนื่องจากแม้ว่าเตตระไฮโดรฟูรานจะระเหยอย่างรวดเร็วแต่เมื่อผสมรวมกับโทลูอีน จะทำให้สารละลายผสมดังกล่าวระเหยได้ช้าลงและเนื้อฟิล์มที่ได้จากการเคลือบเหวียงจะสม่่าเสมอยิ่งขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนอื่นๆคือเตตระไฮโดรฟูรานผสมโทลูอีน (อัตราส่วน 8:2, 4:6 และ 2:8 โดยปริมาตร) จะเกิดความไม่สม่่าเสมอบนเนื้อฟิล์มและทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนามากขึ้นและมีเนื้อฟิล์มกองที่มุมขอบดังแสดงในรูปที่ 3.14 (ก), (ค) และ (ง)



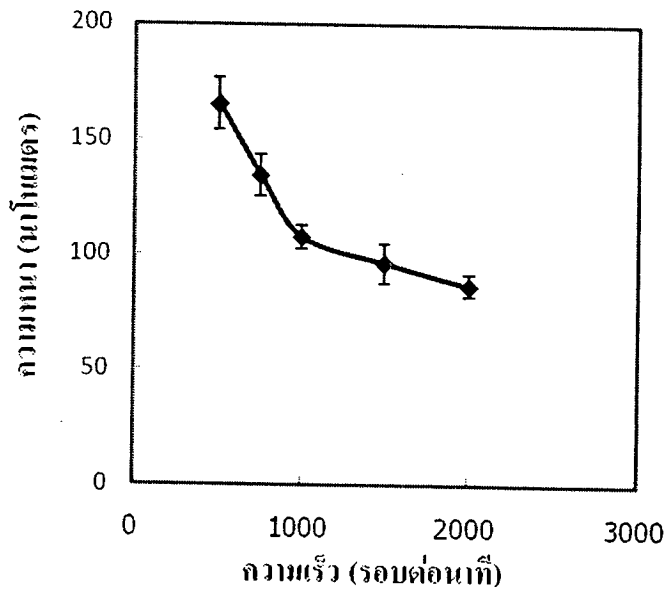
รูปที่ 3.14 ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสงของ *rd*-P3HT ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูรานผสมโทลูอีน ที่อัตราส่วน 4:6 (ก), 6:4 (ข), 2:8 (ค) และ 8:2 (ง) โดยปริมาตร

สำหรับในกรณีของการละลายและขึ้นรูปพอลิเมอร์ *rr*-P3HT นั้นพบว่าตัวทำละลายที่เหมาะสมคือ ไดคลอโรเบนซีน เนื่องจากชั้นฟิล์มที่ได้จะมีความสม่ำเสมอ และสามารถเคลือบติดบนกระจกสไลด์ ดังนั้นในการทดลองจึงเลือกใช้ตัวทำละลายดังกล่าว สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ *rr*-P3HT

3.6 ผลของปัจจัยในการเตรียมฟิล์มต่อความหนา

ความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ พอลิเมอร์ กล่าวคือหากความหนาที่เตรียมได้มีค่ามากเกินไป 100 นาโนเมตร จะทำให้ exciton เกิดการรวมตัวกันก่อนที่จะเดินทางไปถึงขั้วอิเล็กโทรด แต่ในทางตรงกันข้ามหากความหนาฟิล์มมีค่าน้อยกว่า 100 นาโนเมตรจะทำให้การดูดกลืนคลื่นแสงเกิดได้น้อยลง โดยทั่วไปแล้วความหนาที่เหมาะสมในงานด้านเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์จะอยู่ที่ประมาณ 100 นาโนเมตร

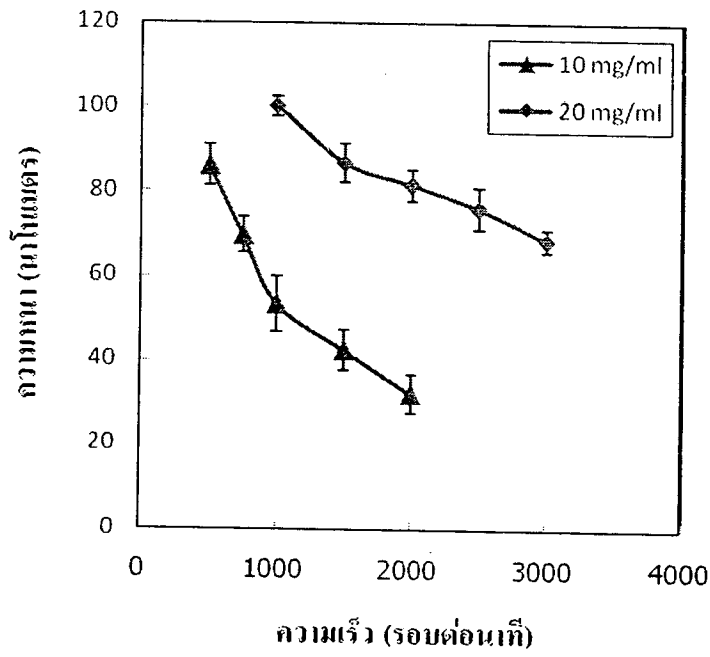
รูปที่ 3.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบในการเคลือบเหวี่ยงกับความหนาของชั้นฟิล์ม *rd*-P3HT ที่ได้จากการใช้สารละลายเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งจะเห็นได้ว่าความเร็วรอบในการเคลือบเหวี่ยงที่เพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มที่ได้มีความหนาลดลงด้วย เนื่องมาจากการที่เพิ่มความเร็วรอบทำให้สารละลายถูกเหวี่ยงออกจากผิวฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยในที่นี้พบว่า การเคลือบเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 1000 รอบต่อนาทีจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 100 นาโนเมตร



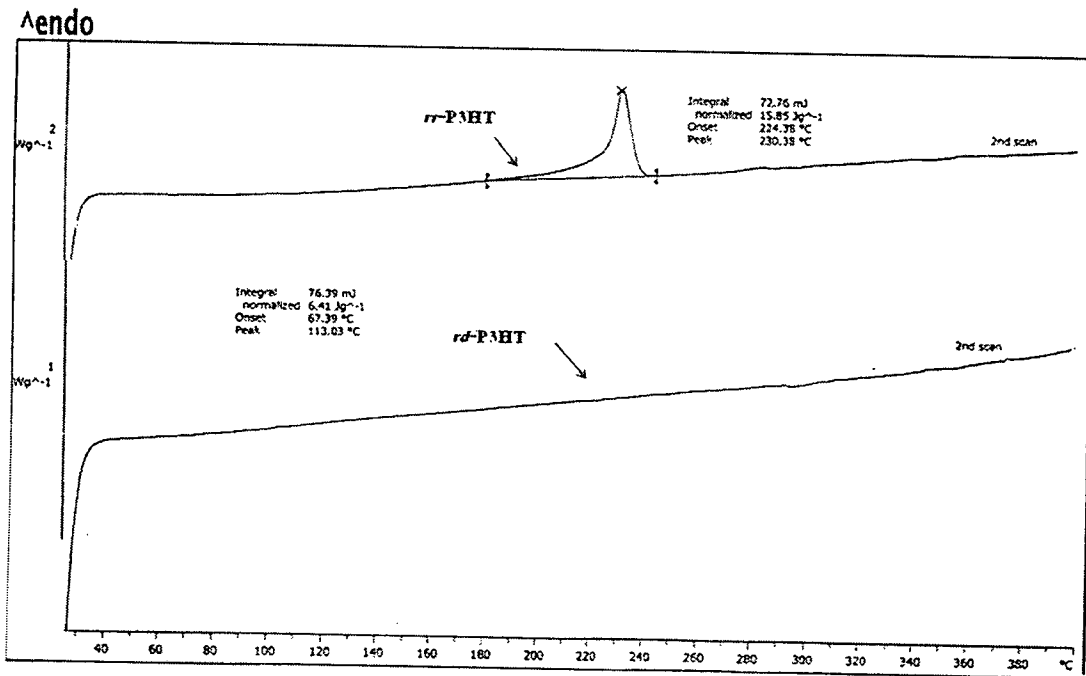
รูปที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบกับความหนาของชั้นฟิล์ม *rd*-P3HT

รูปที่ 3.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบกับความหนาของชั้นฟิล์ม *rr*-P3HT ที่ได้จากการใช้สารละลายความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จะเห็นได้ว่าฟิล์มดังกล่าวมีความหนาน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ *rd*-P3HT ที่ผ่านการขึ้นรูปที่ความเร็วเดียวกัน ซึ่งในเบื้องต้นคาดว่าอาจจะเป็นผลเนื่องมาจาก *rr*-P3HT มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบและมีความหนาแน่นมากกว่า ทั้งนี้การเปลี่ยนตัวทำละลายอาจมีผลทำให้ความหนืดที่ได้เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งนั่นอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับความหนาที่แตกต่างกันของฟิล์มทั้งสองชนิดด้วย โดยความหนืดที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ฟิล์มที่ได้หนาขึ้นในทางกลับกันความหนืดที่ลดลงจะทำให้ฟิล์มบางลงด้วย

เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรม ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด (รูปที่ 3.17) จะพบว่ากราฟของ *rr*-P3HT จะแสดงพีคของการหลอมผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 230 องศาเซลเซียส ในขณะที่กราฟของ *rd*-P3HT จะปราศจากพีคดังกล่าว ผลการทดลองข้างต้นชี้ให้เห็นว่าฟิล์ม *rr*-P3HT มีความเป็นผลึกสูงกว่าและน่าจะเป็นปัจจัยหนึ่งส่งผลให้ฟิล์มดังกล่าวมีการจัดเรียงตัวหรือมีความหนาแน่นมากกว่าและมีความหนาน้อยกว่า



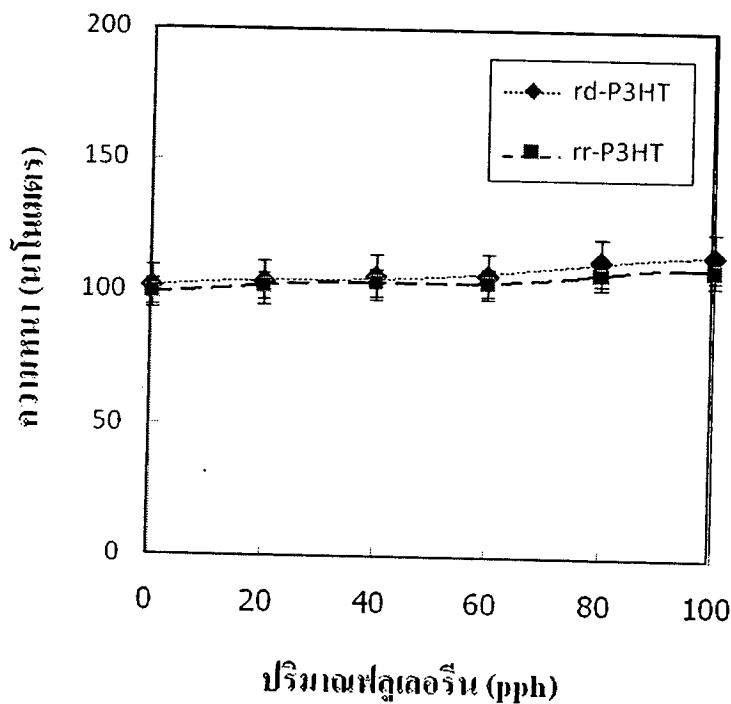
รูปที่ 3.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วในการเคลือบเหวี่ยงกับความหนาของชั้นฟิล์ม *r*-P3HT



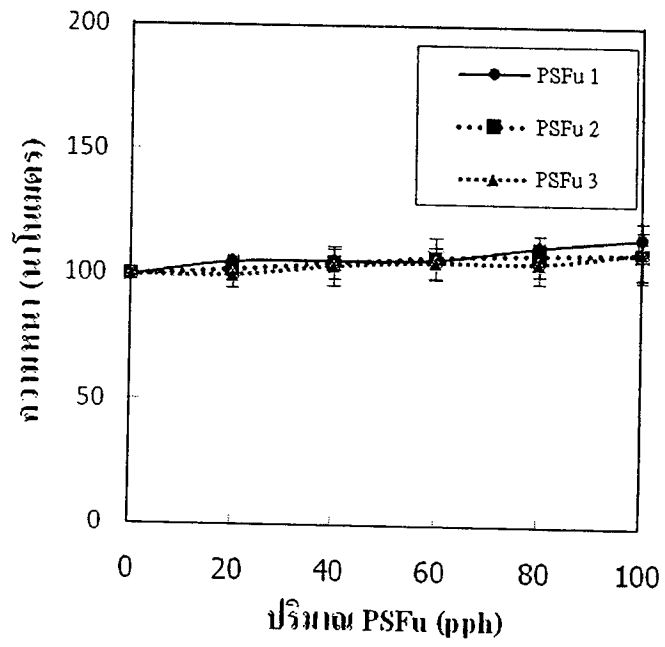
รูปที่ 3.17 DSC เทอร์โมแกรมของ *rd*-P3HT และ *r*-P3HT

เมื่อทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย *rr*-P3HT ดังกล่าวเป็น 20 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร พบว่าจะทำให้ฟิล์มดังกล่าวที่ได้มีความหนาเพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.16) นอกจากนี้ยังพบว่าความหนามีแนวโน้มลดลงตามความเร็วรอบที่เพิ่มขึ้นซึ่งสามารถอธิบายแนวโน้มดังกล่าวได้ในทำนองเดียวกันกับกรณีที่ใช้ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และยังพบว่าที่สภาวะความเร็วรอบ 1000 รอบต่อนาทีเป็นความเร็วรอบที่เหมาะสมจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาเท่ากับ 100 นาโนเมตร

เมื่อนำพอลิเมอร์กึ่งตัวนำทั้ง 2 ชนิดไปผสมกับฟลูออรีนและทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางพบว่าการเพิ่มปริมาณตัวรับอิเล็กตรอนดังกล่าวมีผลทำให้ความหนาของฟิล์ม BHJ ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น ร้อยละ 10 (รูปที่ 3.18) ในทำนองเดียวกันการเพิ่มปริมาณตัวรับอิเล็กตรอนชนิด PSFu (รูปที่ 3.19) มีผลทำให้ความหนาเปลี่ยนแปลงไปโดยมีค่าเพิ่มขึ้นจากค่า 100 นาโนเมตร ไปเป็น 110 นาโนเมตร เมื่อเติม PSFu ลงไปในปริมาณ 80 pph ผลการทดลองข้างต้น ชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณตัวรับอิเล็กตรอนไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาของชั้นฟิล์มมากนัก ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปจึงใช้สภาวะเดียวกันคือที่ความเร็วรอบ 1000 รอบต่อนาที



รูปที่ 3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์ม BHJ กับปริมาณฟลูออรีน



รูปที่ 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์ม BHJ กับปริมาณ PSFu

3.7 ผลของชนิดและปริมาณสาร PPX-g-PSFu ต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ โพลีเมอร์

ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณสารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมพีรีเคอเซอร์และขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์ ซึ่งด้วยความหลากหลายของปริมาณสารไดเอซิลไดไฮโอคาบาเมต (DTC) คาดว่าจะทำให้ได้สารแมคโครอินิเฟอเดอร์ที่มีหมู่ไดไฮโอคาร์บาเมต หรือ capping agent บนโมเลกุลแมคโครอินิเฟอเดอร์ที่แตกต่างกัน หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่ากราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแมคโครอินิเฟอเดอร์กับโมโนเมอร์ในขั้นตอนถัดไป จะมีปริมาณสายโซ่กราฟ (grafting chain) ที่ยื่นออกมาจากแกนสายโซ่หลัก (backbone) ที่มีความถี่ที่ต่างกัน

อย่างไรก็ตาม จากการพิจารณาสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของแมคโครอินิเฟอเดอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สัดส่วน bisulfonium salt /DTC เท่ากับ 1/0.1 (รูปที่ 3.20) และ 1/0.3 (รูปที่ 3.21) พบว่าปริมาณหน่วยซ้ำไดไฮโอคาบาเมต (ได้จากการหา integrated area ของโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่ดังกล่าวที่ตำแหน่ง 3.71 ppm เทียบกับโปรตอนจากหน่วยซ้ำอื่นๆ ที่เหลือทั้งหมด ได้แก่ olefinic proton ที่ตำแหน่ง 5.22 ppm โปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่เมทอกซี ที่ตำแหน่ง 4.0 ppm) พบว่าค่าที่ได้ใกล้เคียงกันคือ 46.5 % และ 46.3 % ตามลำดับ ซึ่งการที่ค่าปริมาณหมู่ capping agent ในโมเลกุลสารแมคโครอินิเฟอเดอร์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลจากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ในที่นี้มีค่าไม่แตกต่างกัน อาจเกิดจากการที่ DTC เข้าทำปฏิกิริยากับ PPX พีรีเคอเซอร์ได้ไม่สม่ำเสมอและไม่เกิดการแทนที่ทุกโมเลกุลดังนั้นสัญญาณ NMR ที่ได้รับจึงอาจเกิดการคลาดเคลื่อน นอกจากนั้น อาจจะเป็นไปได้ว่าโครงสร้างโมเลกุลสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PPX กับ DTC ใน 2 สภาวะดังกล่าวนี้มีโครงสร้างที่ต่างกันในบางจุด ดังจะสังเกตได้จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ในรูปที่ 3.20 ซึ่งปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 1.65 ppm ชัดเจนและมีความเข้มสูง ในขณะที่สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ในรูปที่ 3.21 (ซึ่งใช้สัดส่วน 1/0.3) จะไม่ปรากฏพีคดังกล่าวชัดเจน

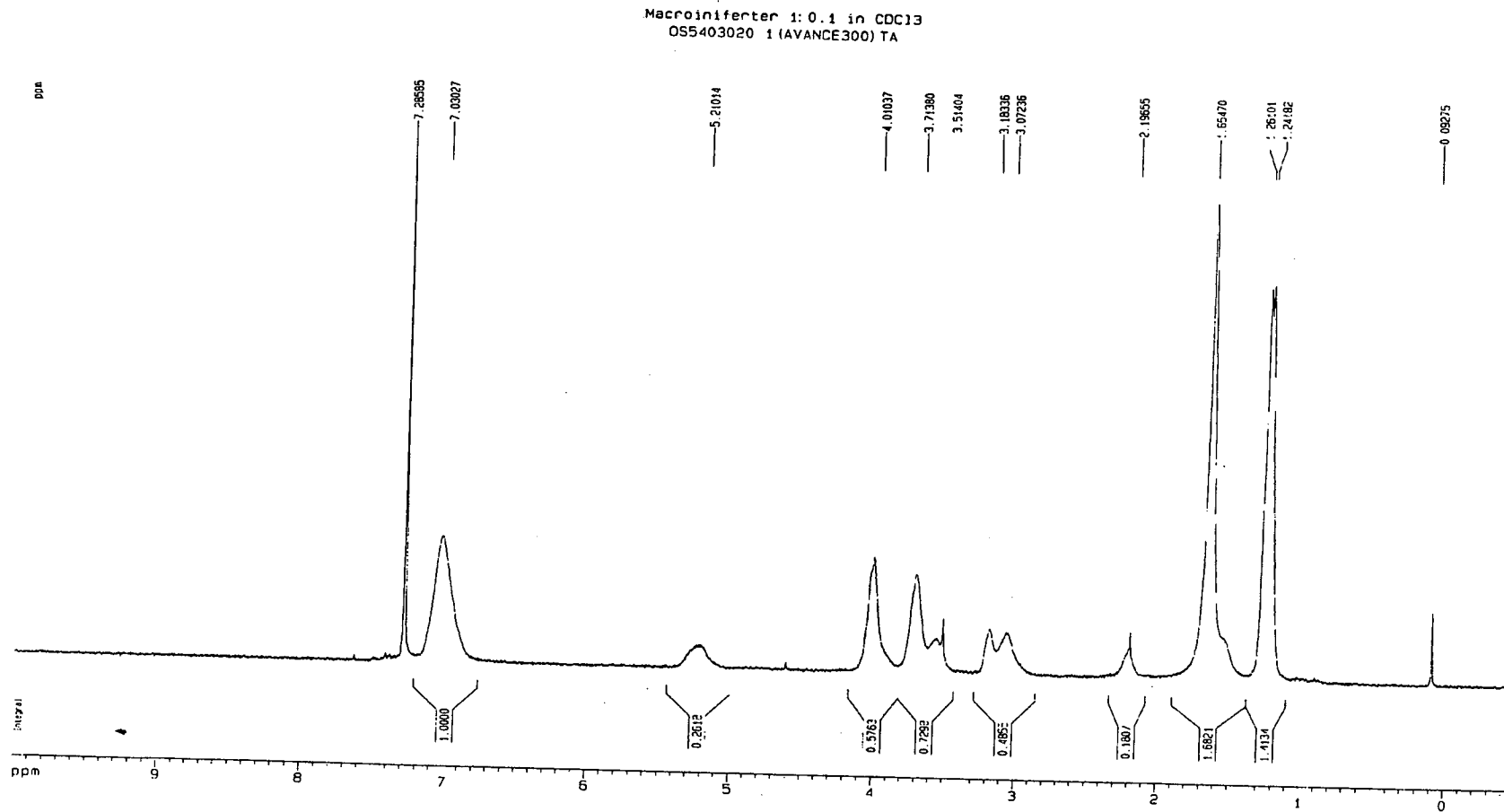
นอกจากนั้น ด้วยการใช้ปริมาณโมโนเมอร์และหรือสัดส่วนโมลระหว่างโมโนเมอร์ต่อสารแมคโครอินิเฟอเดอร์ที่แตกต่างกัน จึงคาดว่าน่าจะทำให้ความยาวของสายโซ่ที่เกิดจากการกราฟสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน (สัดส่วนโมล 40:60) ลงบนโคพอลิเมอร์หมายเลข 2 และ 4 มีค่ามากกว่าความยาวของสายโซ่ที่กราฟลงบนโคพอลิเมอร์หมายเลข 1 และ 3 ตามลำดับ

ด้วยเหตุผลและวิธีคิดดังกล่าวข้างต้นจึงคาดว่า PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ทั้ง 4 ชนิดที่เกิดขึ้นในที่นี้จะมีโครงสร้างการเรียงตัวดังแสดงในรูปที่ 3.22-3.23

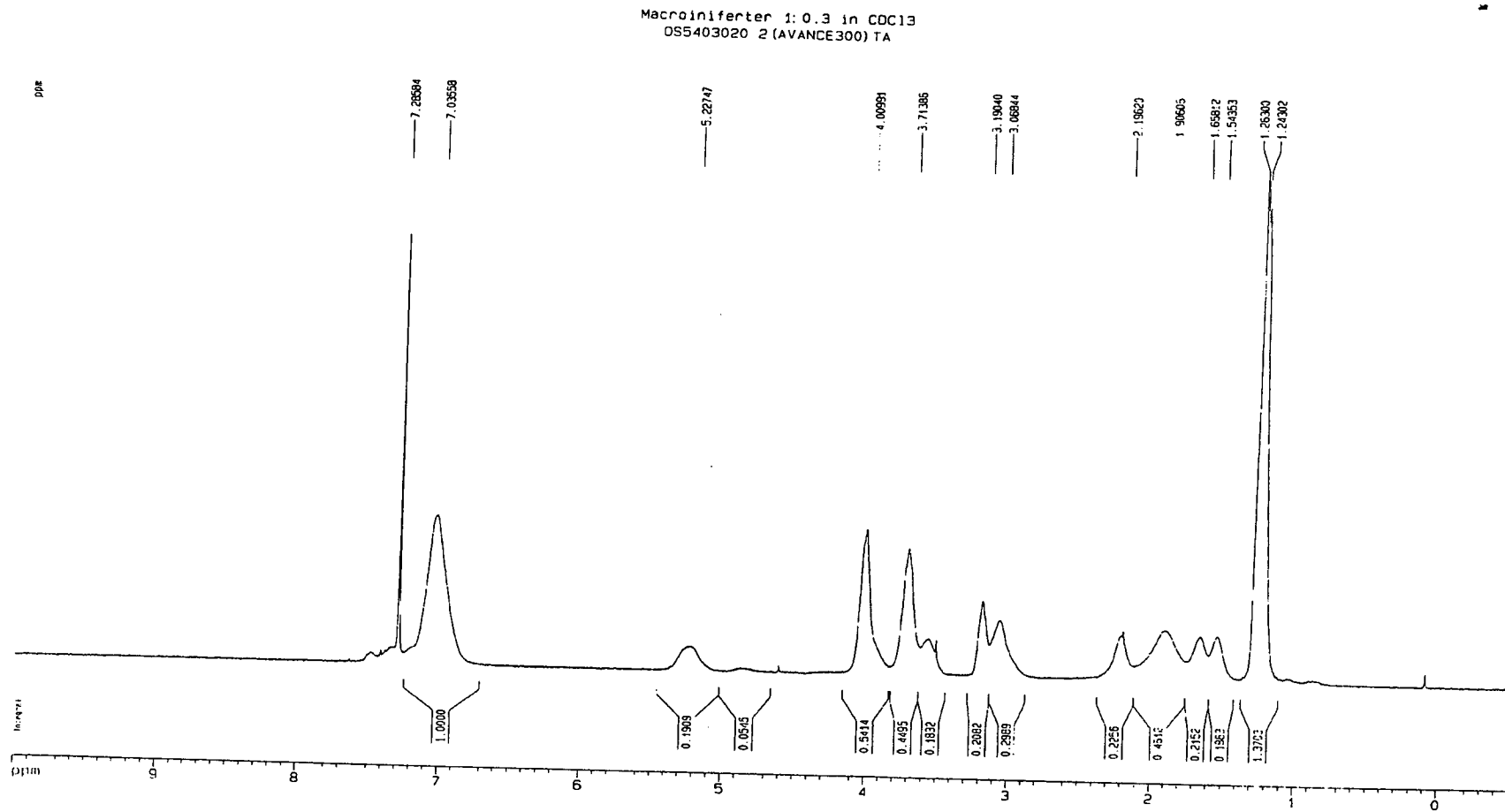
ตารางที่ 3.4 สัดส่วน bissulfonium salt ต่อ DTC ที่ใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์แมโครอินิเฟอเตอร์ และสัดส่วนโมลแมโครอินิเฟอเตอร์ต่อโมโนเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์

ตัวอย่าง	bissulfonium salt /DTC *		Monomers/macroiiferter (by mole)
	สัดส่วนโมล	สัดส่วนน้ำหนัก	
PPX-g-PSFu (1)	$8.1 \times 10^4 / 1$	1/0.1	120/1
PPX-g-PSFu (2)	$8.1 \times 10^4 / 1$	1/0.1	360/1
PPX-g-PSFu (3)	$2.7 \times 10^4 / 1$	1/0.3	120/1
PPX-g-PSFu (4)	$2.7 \times 10^4 / 1$	1/0.3	360/1

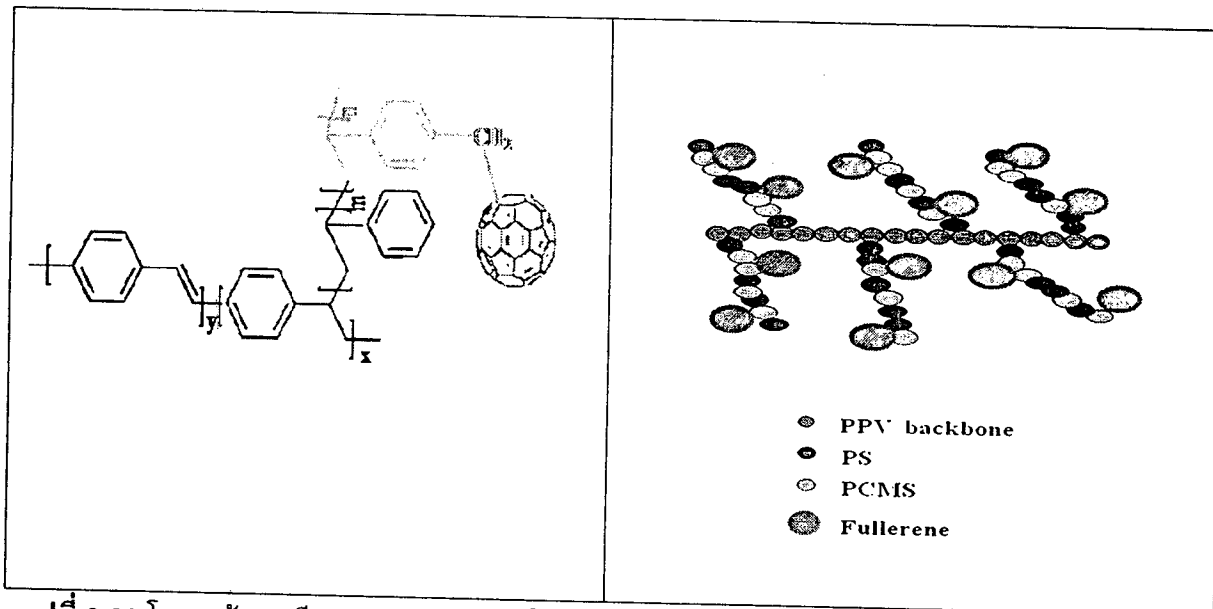
* สัดส่วนที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมแมโครอินิเฟอเตอร์



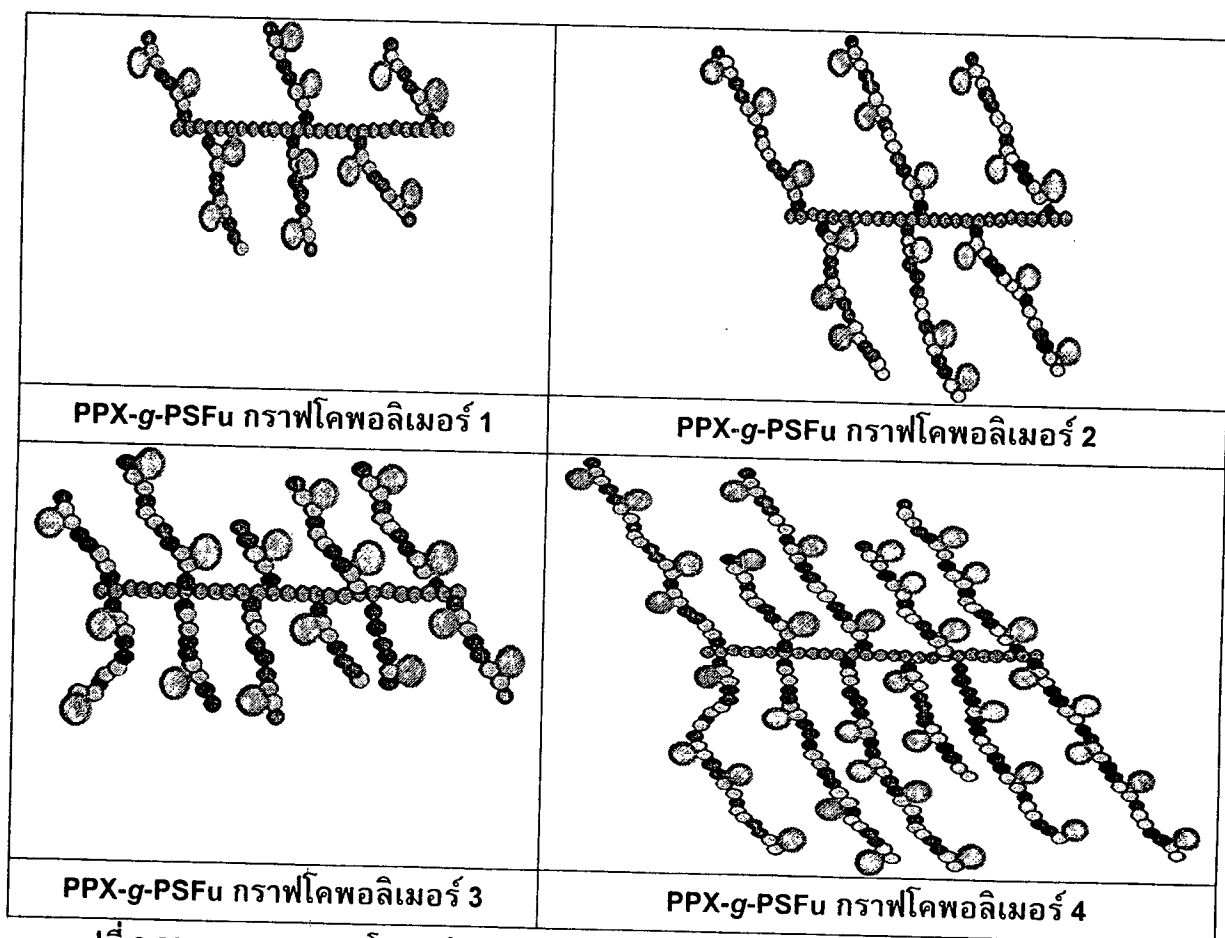
รูปที่ 3.20 สเปกตรัม ¹H-NMR ของสารแมคโครอินิเฟอเตอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนน้ำหนัก bissulfonium salt ต่อไดเอซิลไดไซโอคาบาเมต เท่ากับ 1/0.1



รูปที่ 3.21 สเปกตรัม ¹H-NMR ของสารแมโครอินิเฟเตอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนน้ำหนัก bissulfonium salt ต่อไดเอซิลไดไฮโอคาบาเมต เท่ากับ 1/0.3



รูปที่ 3.22 โครงสร้างเคมีและแผนภาพแสดงโครงสร้างอย่างง่ายของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์



รูปที่ 3.23 แผนภาพแสดงโครงสร้างอย่างง่ายของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

ตารางที่ 3.5 แสดงค่าปริมาณผลิตภัณฑ์และประสิทธิภาพจากการทำปฏิกิริยากภาพ โคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน (สัดส่วนโมล 40:60) ลงบนโมเลกุลของ PPX แมคโครอินิเฟอโรเตอร์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าโคพอลิเมอร์หมายเลข 1 และ 2 จะมีปริมาณผลิตภัณฑ์จากการกราฟที่ใกล้เคียงกันและต่ำกว่าปริมาณการกราฟของโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 และ 4 ซึ่งในที่นี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างโมเลกุลของสารแมคโครอินิเฟอโรเตอร์ที่ใช้เตรียมโคพอลิเมอร์ 1 และ 2 ที่เตรียมโดยใช้สัดส่วน bissulfonium salt ต่อ DTC ต่ำกว่า (1/0.1) ดังนั้นจำนวนหมู่ไฮโอคาร์บาเมต (หมู่ที่จะทำหน้าที่เป็น capping agent หรือจุดที่จะเกิดการกราฟ) บนแกนสายโซ่จึงมีจำนวนน้อยกว่า ทำให้ได้โครงสร้างที่มีความถี่ของสายโซ่ที่เข้ามาราฟน้อยกว่า (รูปที่ 3.23) ในขณะที่ประสิทธิภาพในการกราฟของโคพอลิเมอร์หมายเลข 1, 2, 3 และ 4 จะเพิ่มขึ้นเป็นลำดับ ซึ่งอธิบายได้ในเชิงของผลของปริมาณหมู่ capping agent และปริมาณโมโนเมอร์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา ที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ และสูงที่สุดในกรณีของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์หมายเลข 4

ตารางที่ 3.5 ร้อยละของปริมาณผลิตภัณฑ์จากการกราฟ และร้อยละประสิทธิภาพในการกราฟ รวมทั้งปริมาณฟลูออรีนใน PPX-g-PSFu ชนิดต่างๆ

ตัวอย่าง	Grafting yield (%)	Grafting efficiency (%)	ปริมาณฟลูออรีน * (wt %)
กราฟโคพอลิเมอร์ 1	34.7	37.3	3.4
กราฟโคพอลิเมอร์ 2	34.8	46.6	n/a
กราฟโคพอลิเมอร์ 3	40.3	53.9	8.8
กราฟโคพอลิเมอร์ 4	45.2	60.2	12.8

* ปริมาณฟลูออรีนวิเคราะห์ได้จากเทคนิค TGA

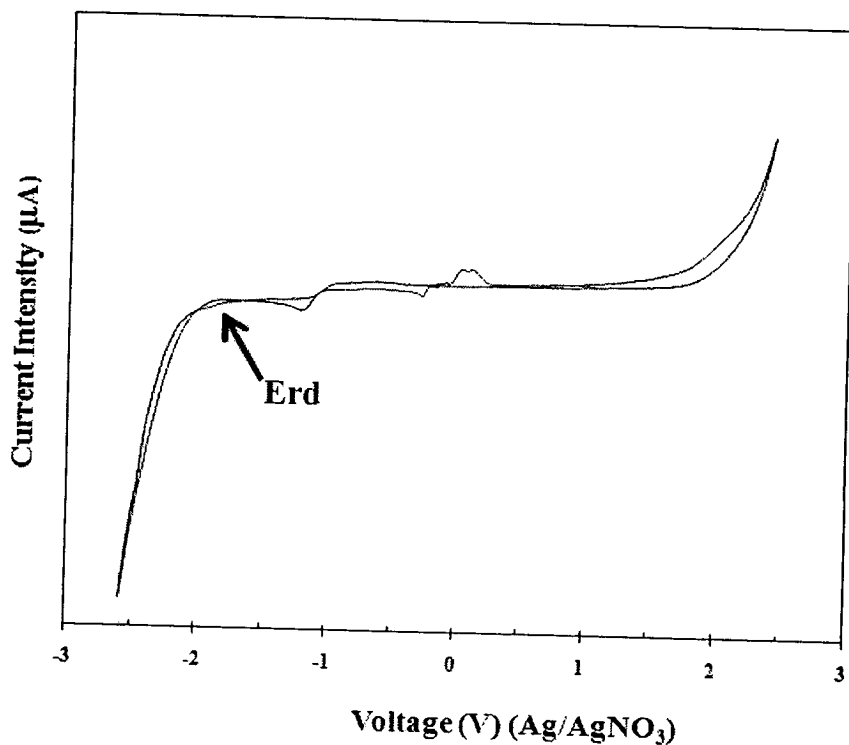
นอกจากนั้น ข้อมูลในตารางที่ 3.5 ยังแสดงให้เห็นถึงปริมาณหมู่ฟลูออรีนที่เกิดขึ้นจริงจากการนำ PPX-g-P(S-CMS) กราฟโคพอลิเมอร์แต่ละชนิดไปทำปฏิกิริยากับฟลูออรีนโดยผ่านกลไกปฏิกิริยา ATRA ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณฟลูออรีนใน PPX-g-PSFu โคพอลิเมอร์หมายเลข 1, 2, 3 และ 4 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากว่าประสิทธิภาพในการกราฟและปริมาณผลิตภัณฑ์ในการกราฟเพิ่มขึ้นตามจำนวนหมู่ไฮโอคาร์บาเมตและปริมาณโมโนเมอร์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาดังที่ได้อธิบายไว้แล้วข้างต้น ดังนั้นจำนวนหน่วยซ้ำคลอโรเมทิลสไตรีนในสายโซ่ที่เข้ามาราฟจึงมากขึ้นและตำแหน่งอะตอมคลอรีนซึ่งเป็นจุดที่ฟลูออรีนจะเข้าแทนที่จึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

ผลการวิเคราะห์ด้านไฟฟ้าเคมีและค่าระดับพลังงาน

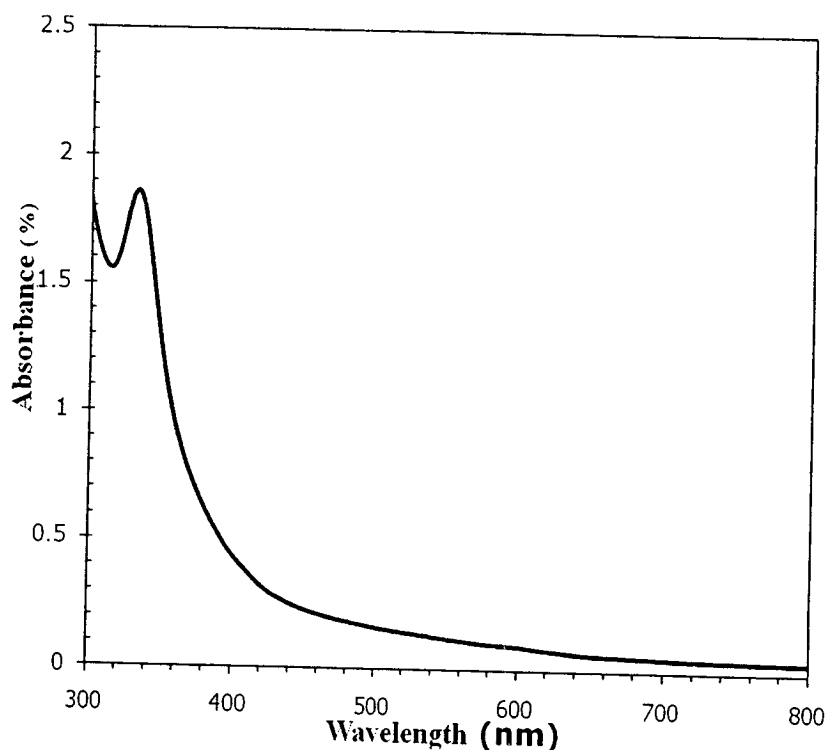
รูปที่ 3.24 แสดงตัวอย่างกราฟ cyclic voltammogram ของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ซึ่งจากกราฟดังกล่าวจะเห็นว่ากราฟ CV มีลักษณะครบรูป (loop) หรือมีความสมบูรณ์ แสดงให้เห็นถึงความเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ดี และจากการหาค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (onset of oxidation) และรีดักชัน (onset of reduction) จะสามารถนำไปใช้คำนวณหาค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO และค่าพลังงานแถบ (band gap energy) ดังสรุปไว้ในตารางที่ 3.6

นอกจากนั้น เมื่อทำการวิเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์ต่างๆ ดังกล่าวด้วยเทคนิค UV/Visible สเปกโตรสโคปี และนำสเปกตรัมที่ได้ (ตัวอย่างดังรูปที่ 3.25) ไปทำการวิเคราะห์และคำนวณหาค่าความยาวคลื่นเริ่มต้นของการดูดกลืนแสง (cut-off wavelength) λ และนำค่า ความยาวคลื่นดังกล่าวที่ได้ไปคำนวณหาค่าพลังงานแถบโดยใช้สมการที่ 2.3 (บทที่ 2) ซึ่งจากการคำนวณจะได้ค่าพลังงาน ดังสรุปไว้ในตารางที่ 3.6

ซึ่งจากค่าพลังงานแถบที่คำนวณได้จากเทคนิคทั้ง 2 พบว่ามีค่าแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากการกำหนดจุดที่จะอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นในเทคนิค CV หรือค่าความยาวคลื่นเริ่มต้นในเทคนิค UV/Visible อาจจะมีการคลาดเคลื่อนในระดับที่แตกต่างกัน โดยในความเห็นส่วนตัวของผู้วิจัย เชื่อว่าข้อมูลจากเทคนิค CV มีความแม่นยำและน่าเชื่อถือมากกว่า



รูปที่ 3.24 ตัวอย่างกราฟ cyclic voltammogram ของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์

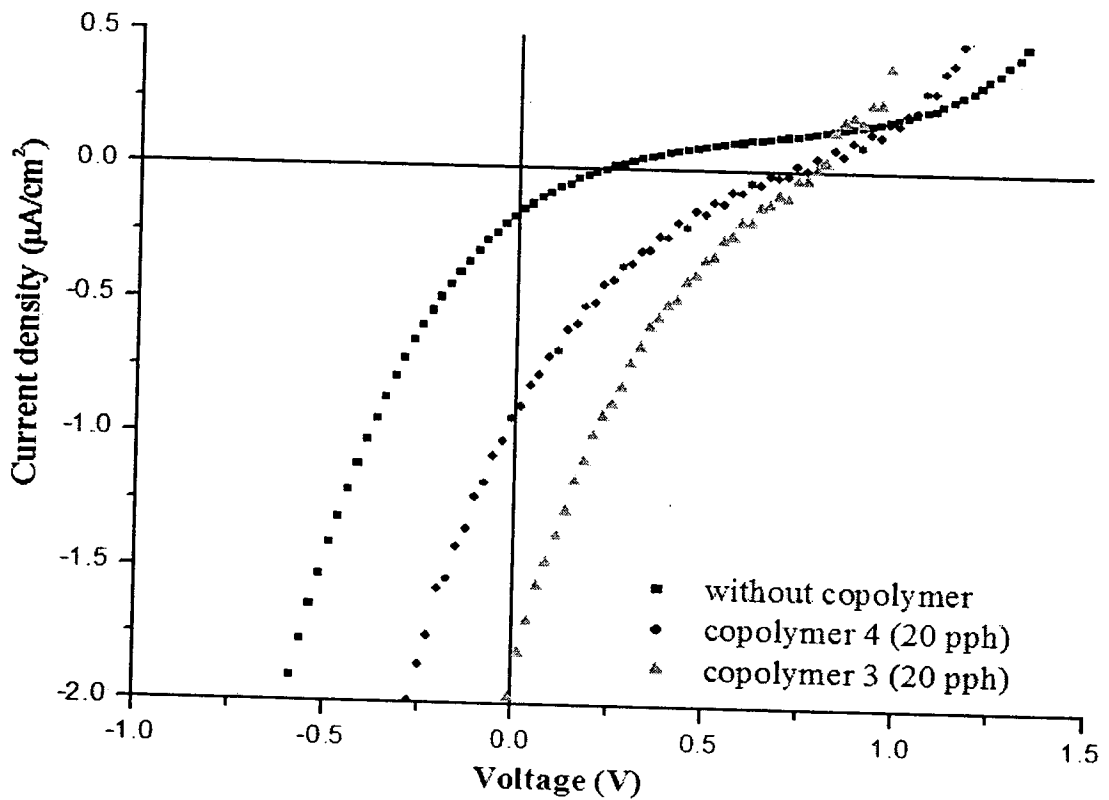


รูปที่ 3.25 ตัวอย่างสเปกตรัม UV/Visible ของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์

ตารางที่ 3.6 ศักย์ไฟฟ้า ค่าระดับชั้นพลังงานและค่าพลังงานแถบของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ ชนิดต่างๆ

ตัวอย่าง	E_{ox} (eV)	E_{rd} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	λ (nm)	Band gap (eV)	
						CV	UV-Vis
PPX-g-PSFu (1)	0.561	-1.866	-4.95	-2.52	500	2.43	2.48
PPX-g-PSFu (2)	0.579	-1.921	-4.97	-2.47	490	2.50	2.53
PPX-g-PSFu (3)	0.574	-1.829	-4.96	-2.56	485	2.40	2.56
PPX-g-PSFu (4)	0.478	-1.774	-4.87	-2.62	530	2.25	2.34

รูปที่ 3.26 แสดงกราฟหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ P3HT/C60 ทั้งในแบบปกติ (ปราศจากการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu) และระบบที่มีการเติม กราฟโคพอลิเมอร์ PPX-g-PSFu ชนิดที่ 3 และ 4 ลงไป ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่ากราฟของเซลล์ ระบบ ที่เติมสารช่วยผสมกราฟโคพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดลงไปจะมีพื้นที่ภายในซึ่งสัมพันธ์กับค่า fill factor ที่ มากขึ้นเมื่อเทียบกับระบบปกติ โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าความหนาแน่นของกระแสจลปิดจะมีแนวโน้ม เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งจากค่าความหนาแน่นกระแสจลปิด ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจลเปิดและค่า fill factor สามารถนำไปคำนวณหาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (power conversion efficiency) ได้ค่าสรุปดังตารางที่ 3.7



รูปที่ 3.26 กราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ P3HT/C₆₀ ระบบปกติและระบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 3 และ 4 ลงไปเป็นสารช่วยผสม

จากตารางที่ 3.7 จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ P3HT/C₆₀ มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (สูงขึ้นประมาณ 20 เท่า) และอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเติมกราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 และ 4 ลงไป ในขณะที่การเติมกราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 1 และ 2 ลงไป ไม่พบว่าส่งผลทำให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์สูงขึ้นแต่อย่างใด ตรงกันข้ามกลับพบว่าประสิทธิภาพเซลล์มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ซึ่งคาดว่าจะอาจจะเป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างโมเลกุล PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 และ 4 ที่แตกต่างจากโครงสร้างของกราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 1 และ 2 ดังแสดงเป็นแผนภาพไว้ในรูปที่ 3.23

ตารางที่ 3.7 ผลของการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu (20 pph) ชนิดต่างๆ ต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ P3HT/C₆₀ ในระบบที่ใช้ ITO-PEDOT: PSS และ Al เป็นขั้วอิเล็กโทรด

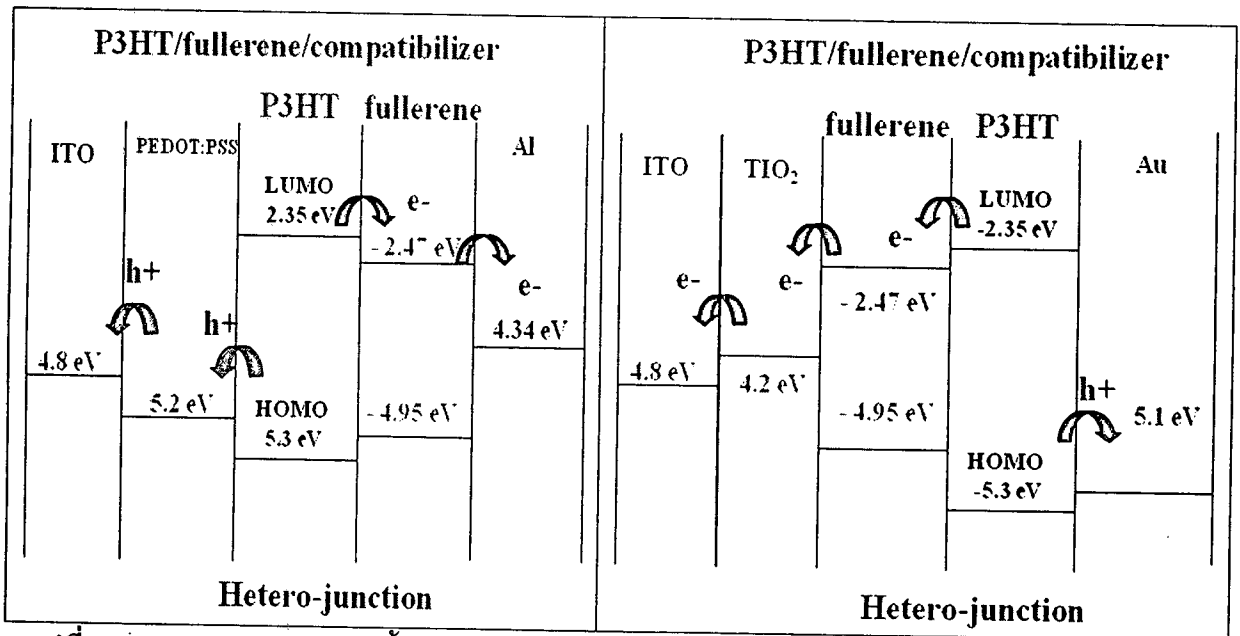
ชนิดของสารช่วยผสม	ประสิทธิภาพเซลล์ (10 ⁻⁴ %)
ระบบควบคุม *	0.07 (± 0.01)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 1	0.006 (±0.002)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 2	0.028 (±0.003)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 3	1.51 (± 0.07)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 4	1.45 (± 0.05)

(*) เซลล์ P3HT/C₆₀ ที่ปราศจากการเติมกราฟโคพอลิเมอร์

3.8 ผลของชนิดอิเล็กโทรด

งานวิจัยในส่วนนี้ มีความสนใจที่จะศึกษาผลการเปลี่ยนชนิดอิเล็กโทรดที่มีต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (P3HT/C₆₀) ทั้งในระบบปกติและระบบที่เติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ทั้ง 4 ชนิด

โดยจะทำการเปลี่ยนชนิดของอิเล็กโทรดจากระบบเดิมที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่ทำจากสารออกไซด์ที่มีความโปร่งแสง เช่น อินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เคลือบอยู่บนกระจกและปิดทับด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิด PEDOT (ซึ่งขั้วไฟฟ้างี้จะทำหน้าที่เป็นตัวรับโฮล [hole collection] ที่แพร่มาจากการแตกตัวของ exciton) และขั้วโลหะที่ทำจากฟิล์มบาง Al เปลี่ยนมาเป็นขั้ว ITO เคลือบทับด้วย TiO₂ ทำหน้าที่เป็นขั้วสำหรับรับอิเล็กตรอน ในขณะที่ขั้วที่ทำหน้าที่รับโฮลจะเป็นโลหะ Au (รูปที่ 3.27)

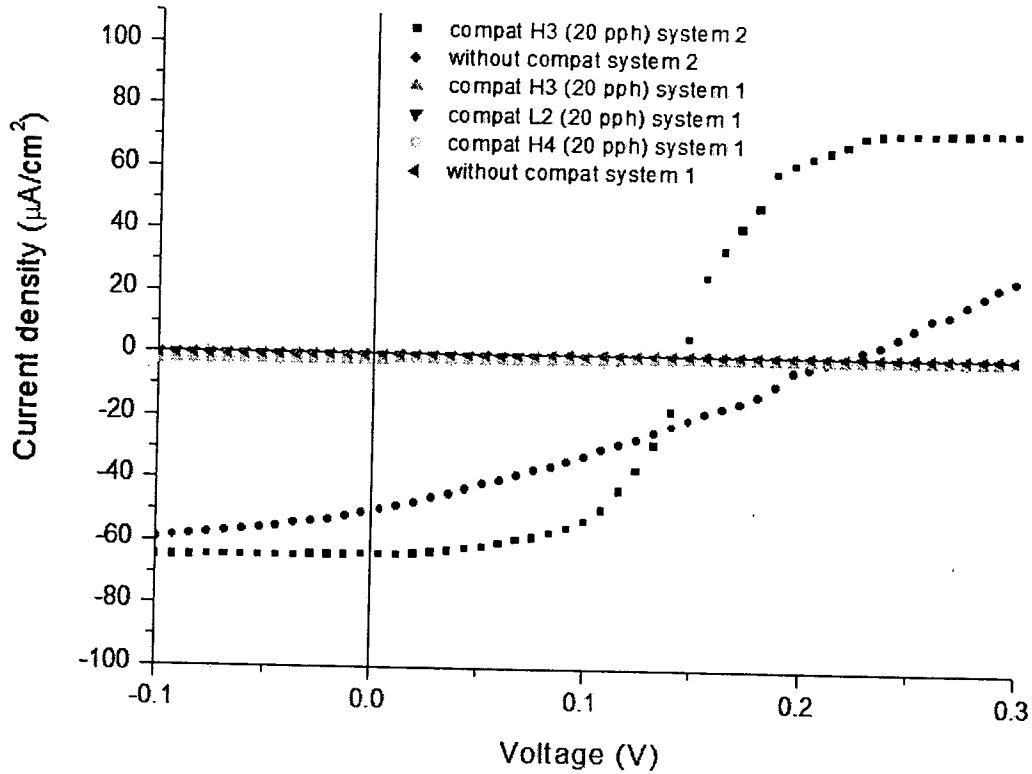


รูปที่ 3.27 แผนภูมิแสดงระดับชั้นพลังงานของ P3HT, ฟูลเลอร์รีน PPX-g-PSFu และขั้วอิเล็กโทรดใช้ในการขึ้นรูปเซลล์ระบบเดิม ITO-PEDOT:PSS/Al (ภาพซ้าย) และระบบใหม่ ITO/TiO₂/Au (ภาพขวา)

รูปที่ 3.28 แสดงเปรียบเทียบให้เห็นถึงกราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ระบบที่ใช้อิเล็กโทรด ITO-PEDOT:PSS/Al กับระบบที่ใช้อิเล็กโทรดแบบใหม่ ITO-TiO₂/Au (ทั้งในแบบปกติและแบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu ชนิดต่างๆ ลงไปเป็นสารช่วยผสมในปริมาณ 20 pph)

จะเห็นได้ว่าค่า V_{oc} , I_{sc} และพื้นที่ใต้กราฟของเซลล์แสงอาทิตย์แบบปกติ (ปราศจากการเติมสารช่วยผสม) จะมีค่ามากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อมีการเปลี่ยนชนิดของอิเล็กโทรด ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้ให้ถึงค่าประสิทธิภาพของเซลล์ในระบบอิเล็กโทรดแบบใหม่ที่เพิ่มขึ้น โดยในระบบปกติจะเพิ่มขึ้นจาก $0.07 \times 10^{-4}\%$ ไปเป็น 0.0033% (หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 500 เท่า)

ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ P3HT/C₆₀ ระบบที่เติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu กราฟโพลีเมอร์ชนิดเดียวกัน (หมายเลข 3) พบว่าการเปลี่ยนชนิดของอิเล็กโทรดมีผลทำให้ค่า V_{oc} , I_{sc} และพื้นที่ใต้กราฟของเซลล์เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์ชนิดดังกล่าวเพิ่มสูงขึ้นจาก $1.51 \times 10^{-4} \%$ ไปเป็น 0.026% (หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 170 เท่า)



รูปที่ 3.28 กราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์โพลีเมอร์ (ทั้งระบบ ITO-PEDOT:PSS/AI และระบบ ITO-TiO₂/Au) ที่มีการเติม PPX-g-PSFu ชนิดต่างๆ ลงไป

ตารางที่ 3.8 แสดงค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบที่ใช้ ITO/TiO₂ และ Au เป็นขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2 มีผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขณะที่เซลล์ที่มีการใช้ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 และ 4 จะมีค่าประสิทธิภาพสูงกว่า ซึ่งผลของชนิดสารช่วยผสมในที่นี้จะสอดคล้องกับผลและแนวโน้มที่พบในเซลล์ P3HT/C₆₀ ระบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดแบบเดิม และสามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นได้ในทำนองเดียวกัน กล่าวคือกราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 และ 4 น่าจะมีจำนวนสายโซ่กราฟมากกว่า อันเป็นผลเนื่องมาจากการที่สารแมคโครอินิเฟอเดอ์ที่ใช้เตรียมมีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล (หรือหมู่ที่ทำหน้าที่เป็น capping agent) ในปริมาณมากกว่านั่นเอง

นอกจากนั้น เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพเซลล์ชนิดที่ใช้ PPX-g-PSFu โคพอลิเมอร์หมายเลข 3 กับหมายเลข 4 (และหรือเปรียบเทียบระหว่างเซลล์ที่ใช้โคพอลิเมอร์หมายเลข 1 กับหมายเลข 2) จะเห็นได้ว่าค่าประสิทธิภาพจะไม่ค่อยแตกต่างกัน และผลดังกล่าวเกิดขึ้นตรงกันทั้งในระบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดแบบเก่ากับระบบที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดแบบใหม่

ซึ่งผลดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่าความแตกต่างในเชิงโครงสร้างระหว่างโคพอลิเมอร์ 3 กับ 4 (และหรือโคพอลิเมอร์ 1 กับ 2) ซึ่งในที่นี้คือความยาวของสายโซ่ P(SCMS) ที่เข้ามากราฟ (รูปที่ 3.22) จะไม่มีผลต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ในที่นี้

ตารางที่ 3.8 ผลของการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu (20 pph) ชนิดต่างๆ ต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ P3HT/C₆₀ ในระบบที่ใช้ ITO/TiO₂ และ Au เป็นขั้วอิเล็กโทรด

ชนิดของสารช่วยผสม	ประสิทธิภาพเซลล์ (%)
ระบบควบคุม *	0.0033
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 1	0.0058 (± 0.0008)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 2	0.0078 (± 0.0005)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 3	0.023 (± 0.003)
PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 4	0.022 (± 0.001)

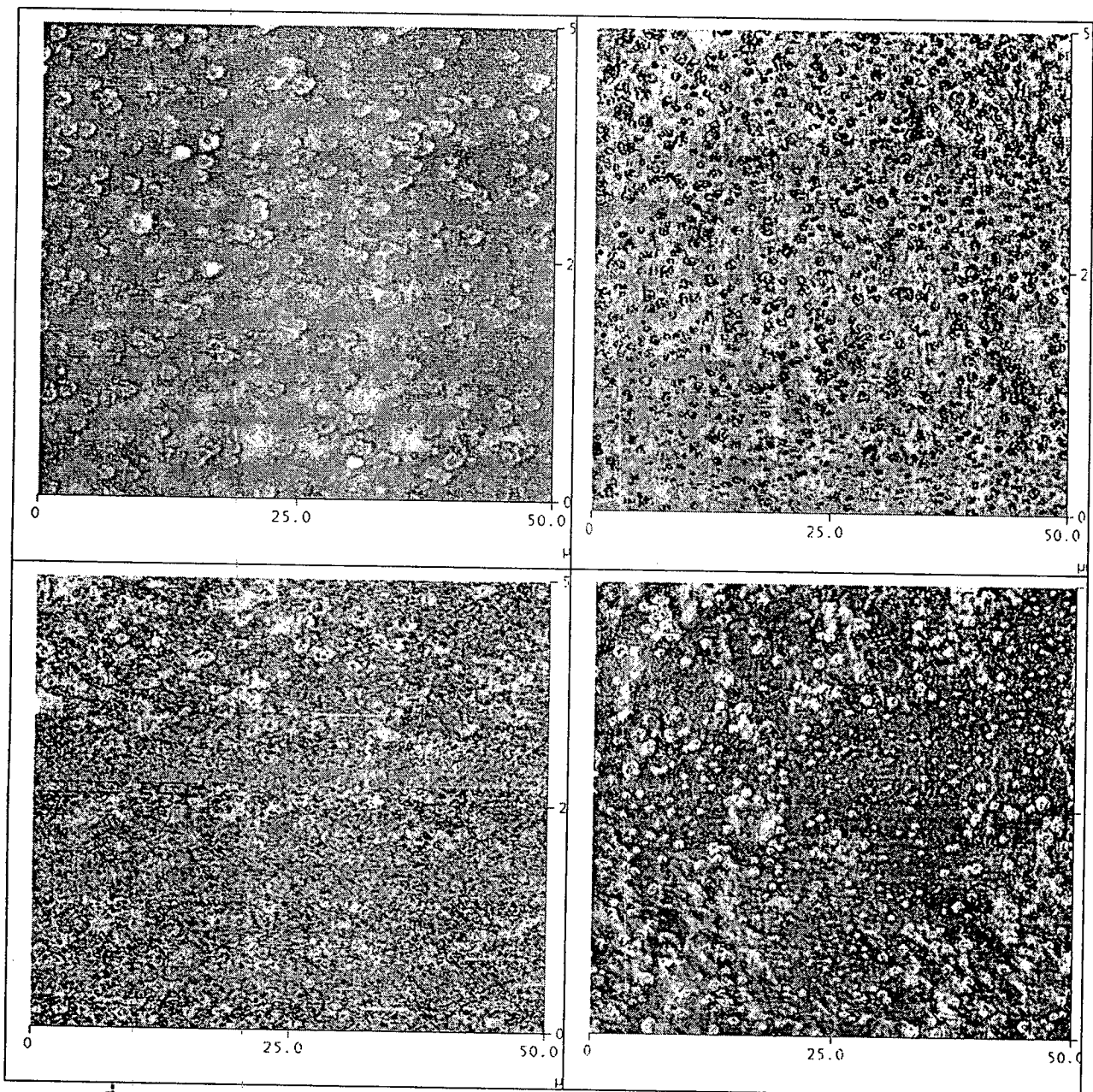
(*) ปราศจากกราฟโคพอลิเมอร์

ผลของโครงสร้างโมเลกุล PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์อาจจะสามารถอธิบายได้ในเชิงของโครงสร้างพื้นฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงแตกต่างกันออกไปเมื่อเติมกราฟโคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ลงไปเป็นสารช่วยผสม ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพถ่าย AFM (ในแบบ phase image) ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่าง P3HT กับ C₆₀ (รูปที่ 3.29) จะเห็นได้ว่าการแยกเฟสเกิดขึ้นเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ บริเวณพื้นที่สีดำ (darker area) จะสะท้อนถึงเฟสที่มีความอ่อนหรือมอดุลัสต่ำกว่า (ซึ่งในที่นี้หมายถึงเฟสของ P3HT) บริเวณพื้นที่สีขาว (brighter area) ซึ่งเกิดจากเฟสที่มีความแข็งหรือมอดุลัสสูงกว่า (ในที่นี้คือเฟสของฟลูเลอรีน)

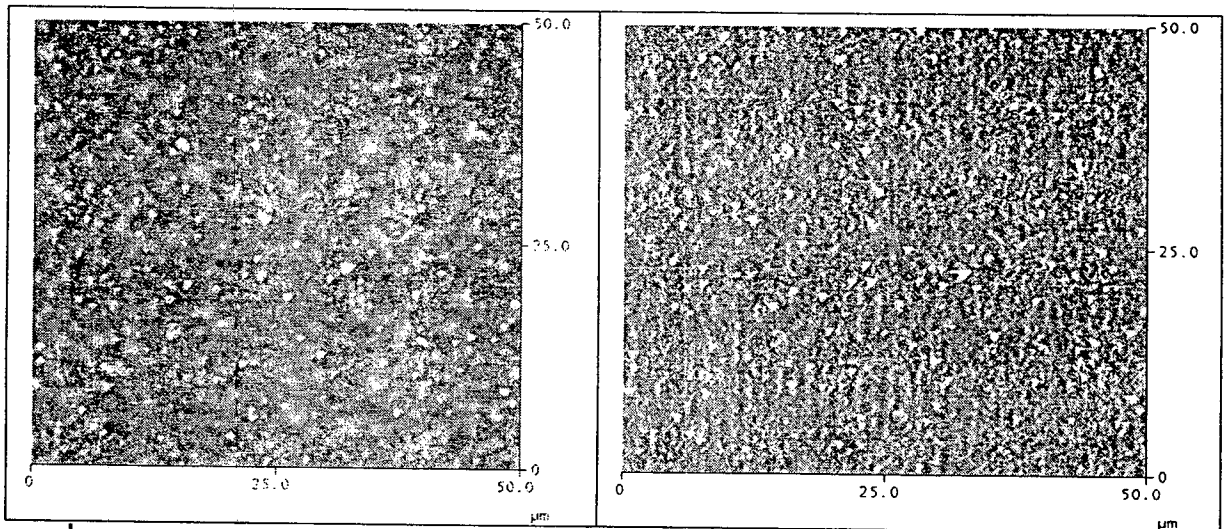
ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าฟิล์มวัสดุผสม P3HT/C₆₀ แบบปกติ (ปราศจากการเติมกราฟโคพอลิเมอร์) จะมีเฟสสีขาว (หรือฟลูเลอรีน) ลักษณะเป็นเม็ดหรืออนุภาคค่อนข้างหยาบและมีขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ในเฟส P3HT ทั้งนี้เนื่องจากความจริงที่ว่าปริมาณสารฟลูเลอรีนที่เติมลงไปผสมกับ P3HT มีเพียง 20 pph หรือคิดเป็นสัดส่วนน้ำหนัก P3HT/ C₆₀ เท่ากับ 5/1 ดังนั้น P3HT ซึ่งมีสัดส่วนมากกว่าจึงเป็นเฟสหลักหรือเฟสต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 1 ลงไป พบว่าเฟสสีขาว (ฟลูเลอรีน) มีพื้นที่มากขึ้นและกลายเป็นเฟสหลักหรือเฟสต่อเนื่องในขณะที่ P3HT หรือเฟสสีดำจะกลับกลายเป็นเฟสรองหรืออนุภาคหรือโดเมนกระจายตัวอยู่ภายใน

ในขณะที่การเติม PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 ลงไป จะส่งผลทำให้อนุภาคหรือโดเมนที่เป็นเฟส P3HT มีขนาดเล็กลงและมีความละเอียดของเฟสมากขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลทำให้มีรอยต่อระหว่างเฟสมากขึ้น ซึ่งในสถานการณ์นี้จะสอดคล้องกับสมมุติฐานที่คาดไว้ในด้านของการมีขนาดของเฟสที่ละเอียดและมีรอยต่อระหว่างเฟสมากขึ้น ช่วยให้ exciton มีการแยกออกเป็นประจุลบและบวกอิสระได้ดีขึ้น

สำหรับสถานการณ์วิทยาของฟิล์มวัสดุผสมที่เกิดการเติมกราฟโคพอลิเมอร์หมายเลข 4 ลงไป พบว่ามีลักษณะและรายละเอียดที่ก้ำกึ่งกันระหว่างของระบบปกติที่ปราศจากการเติมกราฟโคพอลิเมอร์กับระบบที่เติมโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 ลงไป ซึ่งสันนิษฐานว่าโครงสร้างพื้นฐานวิทยากำลังเริ่มเปลี่ยนแปลงไปในทำนองเดียวกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสถานการณ์วิทยาของฟิล์มวัสดุผสมชนิดดังกล่าวที่เติมโคพอลิเมอร์หมายเลข 4 ลงไปในปริมาณที่สูงขึ้น (40 pph) (รูปที่ 3.30) พบว่า จะมีลักษณะเฟสที่ละเอียดขึ้นและมีอนุภาคฟลูเลอรีนขนาดใหญ่ลดน้อยลง



รูปที่ 3.29 ภาพถ่าย AFM ของฟิล์มวัสดุผสม P3HT/ C₆₀ (สัดส่วน 5/1 โดยน้ำหนัก) ระบบปกติ
 ปรกติจากกราฟโคพอลิเมอร์ (ซ้ายบน) และระบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu หมายเลข 1 (ขวาบน)
 PPX-g-PSFu หมายเลข 3 (ซ้ายล่าง) และ PPX-g-PSFu หมายเลข 4 (ขวาล่าง)

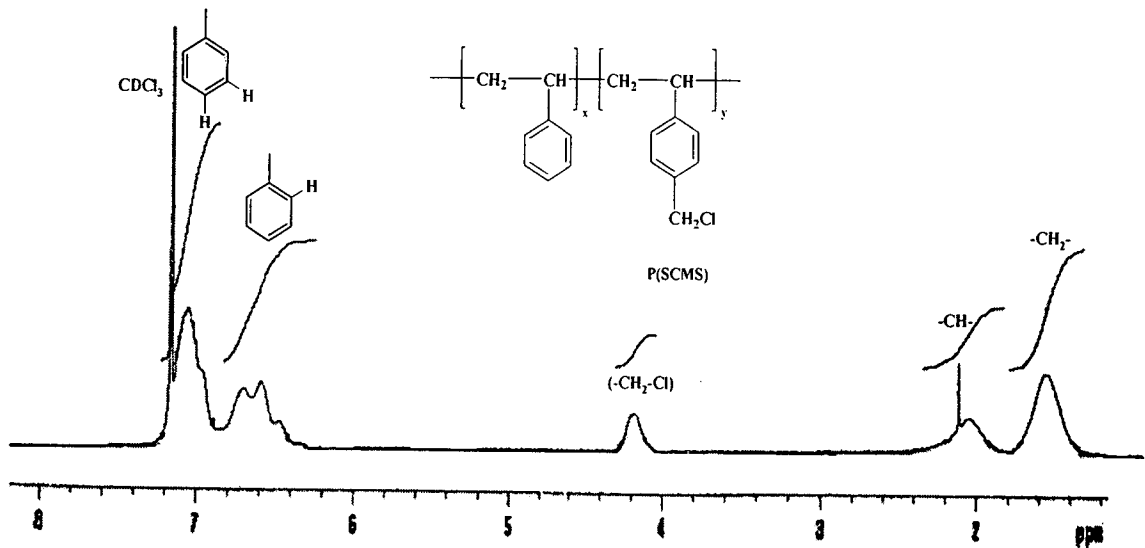


รูปที่ 3.30 ภาพถ่าย AFM ในแบบ height image (ซ้าย) และแบบ phase image (ขวา) ของฟิล์มวัสดุผสม P3HT/ C₆₀ (สัดส่วน 5/1 โดยน้ำหนัก) ระบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu หมายเลข 4 ในปริมาณ 40 pph

3.9 การสังเคราะห์ PSFu เพื่อศึกษาการใช้งานเป็นตัวรับอิเล็กตรอน

การสังเคราะห์ P(S-CMS)

รูปที่ 3.31 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีนร่วมกันโดยใช้สารเตตระเอทิลไซยูแรมไดซัลไฟด์ (TD) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งจากสเปกตรัมดังกล่าวจะสังเกตเห็นพีคที่ตำแหน่ง 7.2 ppm และ 6.6 ppm ซึ่งเกิดจากสัญญาณโปรตอนในวงแหวนอะโรมาติกของหน่วยซัสไตรีนและของหน่วยซัสคลอโรเมทิลสไตรีน ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง 4.2 ppm ซึ่งเป็นของโปรตอนในหมู่คลอโรเมทิล ($-\text{CH}_2\text{-Cl}$) ในหน่วยซัสคลอโรเมทิลสไตรีน (PCMS)



รูปที่ 3.31 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน

นอกจากนั้น เมื่อทำการคำนวณสัดส่วนองค์ประกอบใน P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ โดยอาศัยพื้นที่ที่ได้จากการ integrate พีคที่ตำแหน่ง 7.2 และ 6.6 ppm สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC, ¹H-NMR, และ XRF

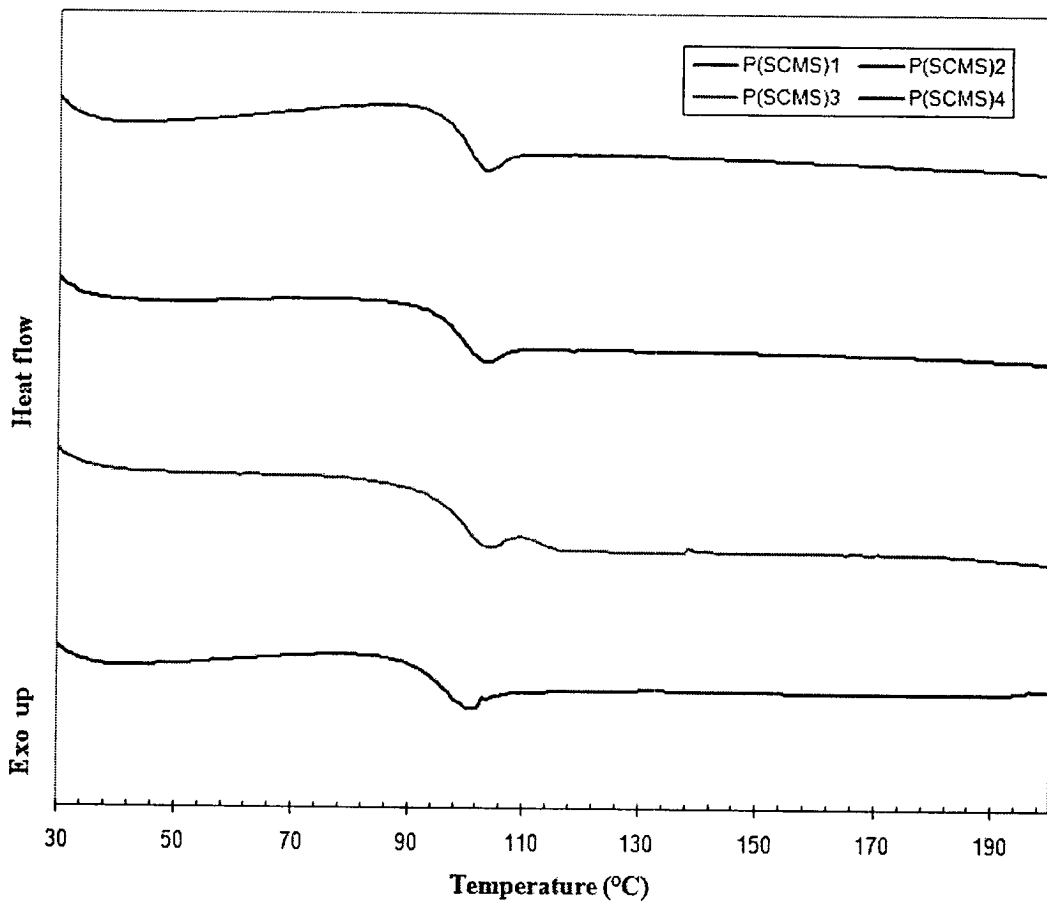
ตัวอย่าง	สัดส่วนโมล สไตรีน/CMS	องค์ประกอบ (PS/PCMS)	M _w (g/mol)	คลอรีน (wt%)	ซัลเฟอร์ (wt%)
โคพอลิเมอร์ 1	80/20	73/27	39,080	28.2	0.438
โคพอลิเมอร์ 2	60/40	46/54	33,794	43.1	0.314
โคพอลิเมอร์ 3	40/60	32/68	31,422	52.4	0.416
โคพอลิเมอร์ 4	20/80	16/84	20,622	44.3	0.199

จากตารางที่ 3.9 จะเห็นได้ว่าสัดส่วนองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ที่ได้รับ มีค่าแตกต่างกันไปจากสัดส่วนโมลของโมโนเมอร์ที่เติมลงไปตอนเริ่มทำปฏิกิริยา ยกตัวอย่างเช่น โคพอลิเมอร์หมายเลข 1 และหมายเลข 2 ซึ่งมีการเติมสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีนลงไปในส่วนโมล 80/20 และ 60/40 ตามลำดับ พบว่าจะมีสัดส่วนองค์ประกอบ PS/PCMS ที่หาได้จากเทคนิค ¹H-NMR เท่ากับ 73/27 และ 46/54 ตามลำดับ ซึ่งผลดังกล่าวข้างต้นสอดคล้องกับข้อสังเกตที่ได้รับจากงานวิจัยของ Chen และคณะ [7] ในการศึกษาการสังเคราะห์ P3HT-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ ซึ่งในงานวิจัยดังกล่าวได้อธิบายผลที่เกิดขึ้นไว้ในแง่ของค่า monomer reactivity ratios ที่แตกต่างกัน นอกจากนั้น ผลในตารางที่ 3.9 ยังแสดงให้เห็นว่าระดับของความแตกต่างระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบในโคพอลิเมอร์กับสัดส่วนโมลของโมโนเมอร์ที่เติมลงไป จะขึ้นอยู่กับสัดส่วนโมโนเมอร์ด้วยเช่นกัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มสัดส่วนคลอโรเมทิลสไตรีน (โคพอลิเมอร์ หมายเลข 4) พบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ PCMS กลับยิ่งลดลงมากขึ้น ซึ่งเมื่อทำการคำนวณหาค่า reactivity ratios ของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีนโดยใช้สมการของ Fineman & Ross's [19] พบว่าได้ค่าเท่ากับ 0.51 และ 0.11 ตามลำดับ ซึ่งตัวเลขดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าคลอโรเมทิลสไตรีนชอบที่จะเกิดการเข้าทำปฏิกิริยาในขั้นตอนแผ่ขยาย ในแบบข้ามชนิด (cross propagation) มากกว่าสไตรีน อย่างไรก็ตามแล้วแต่ ค่า reactivity ratio ที่ได้รับในที่นี้จะ มีประโยชน์ในด้านของการช่วยยืนยันว่าโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับคลอโรเมทิลสไตรีน ในที่นี้น่าจะเป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) มากกว่าที่จะเป็นโคพอลิเมอร์แบบสลับหรือแบบบล็อก

นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคลอรีนจะพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบ PCMS ที่หาได้จากเทคนิค ¹H-NMR ยกเว้นกรณีของ PSFu หมายเลข 4 ซึ่งไม่ได้มีปริมาณคลอรีนสูงที่สุดอย่างที่ควรจะเป็น ซึ่งในที่นี้สันนิษฐานว่าอาจจะเป็นเพราะการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เป็นการวิเคราะห์ที่บริเวณผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งอาจจะไม่ใช่ตัวแทนที่ดีทั้งหมดของสารตัวอย่าง นอกจากนั้น จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ยังพบปริมาณธาตุซัลเฟอร์ ซึ่งเกิดจากหมู่ไซโอคาบาเมตที่เป็น capping agent อยู่ที่ปลายโมเลกุล

รูปที่ 3.32 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเทอร์โมแกรมแต่ละชนิดจะแสดงการเปลี่ยนแปลงเส้นฐาน (baseline) ในแบบดугกลืนความร้อน จุดเดียวที่ค่าอุณหภูมิในช่วงระหว่าง 85 ถึง 105 องศาเซลเซียส (ซึ่งตรงกับค่า T_g ของพอลิคลอโรเมทิลสไตรีน [20] และพอลิสไตรีน [21] ตามลำดับ

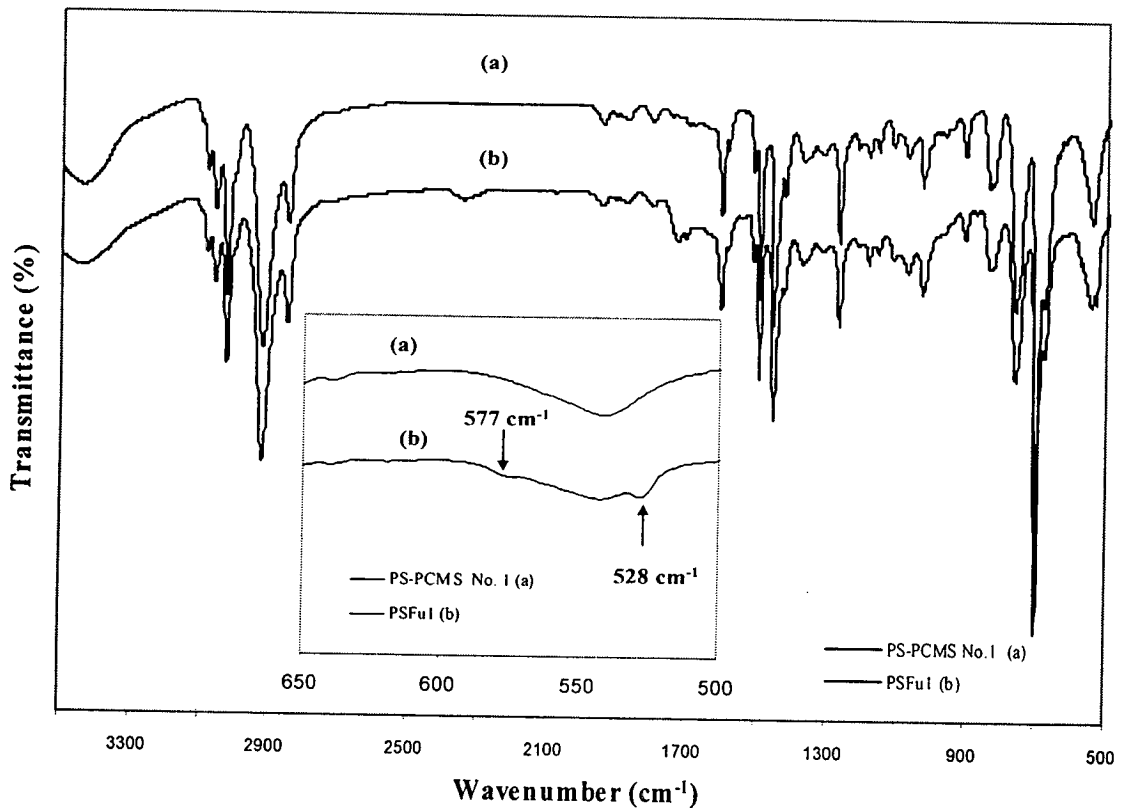
ซึ่งผลการทดลองข้างต้น ยืนยันว่าผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์ที่ได้เป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม นอกจากนี้ จะสังเกตเห็นได้ว่าค่า T_g ของโคพอลิเมอร์จะเปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบ กล่าวคือยังมีสัดส่วนพอลิคลอโรเมทิลสไตรีนสูงขึ้น ค่า T_g ก็จะมีสูงขึ้น



รูปที่ 3.32 DSC เทอร์โมแกรมของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์

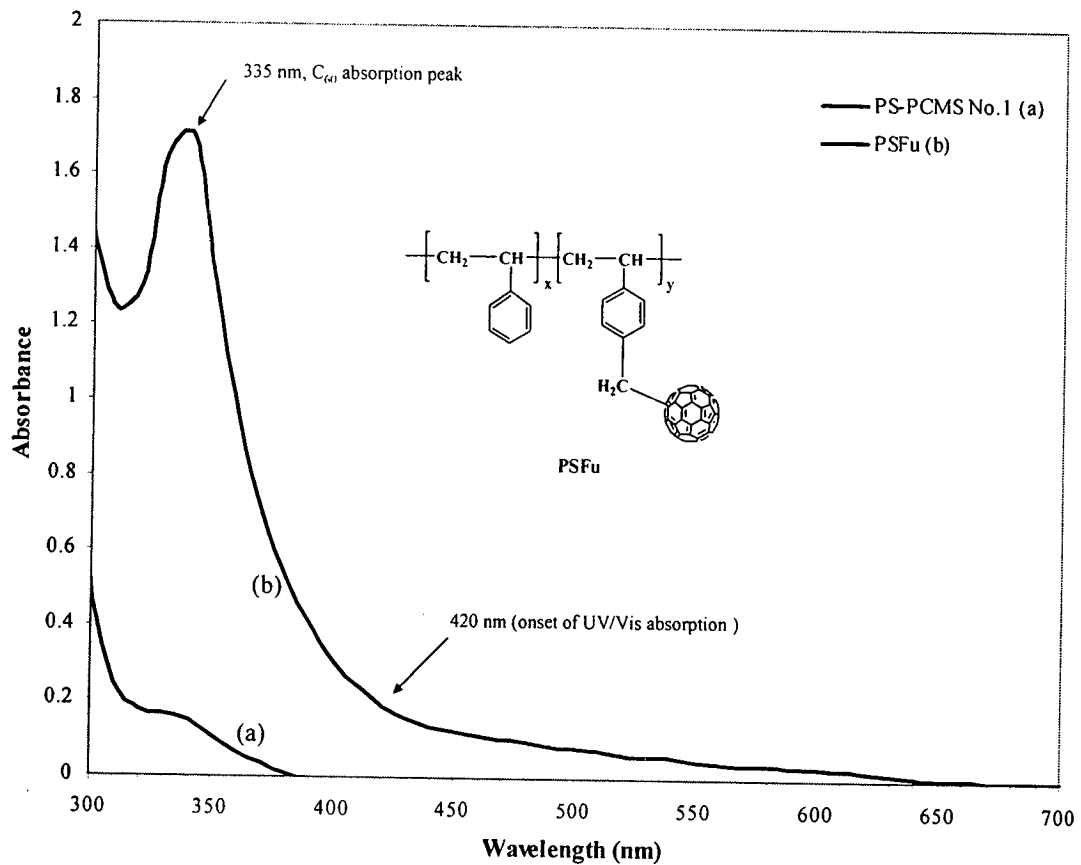
3.10 การเตรียมฟลูออรีนกราฟพอลิस्टาไร์น

รูปที่ 3.33 แสดงสเปกตรัม FTIR ของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับฟลูออรีนโดยผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ ATRA ซึ่งจากสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จะพบพีคใหม่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 528 cm^{-1} และ 577 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของฟลูออรีนที่เกาะอยู่บนโมเลกุลพอลิเมอร์



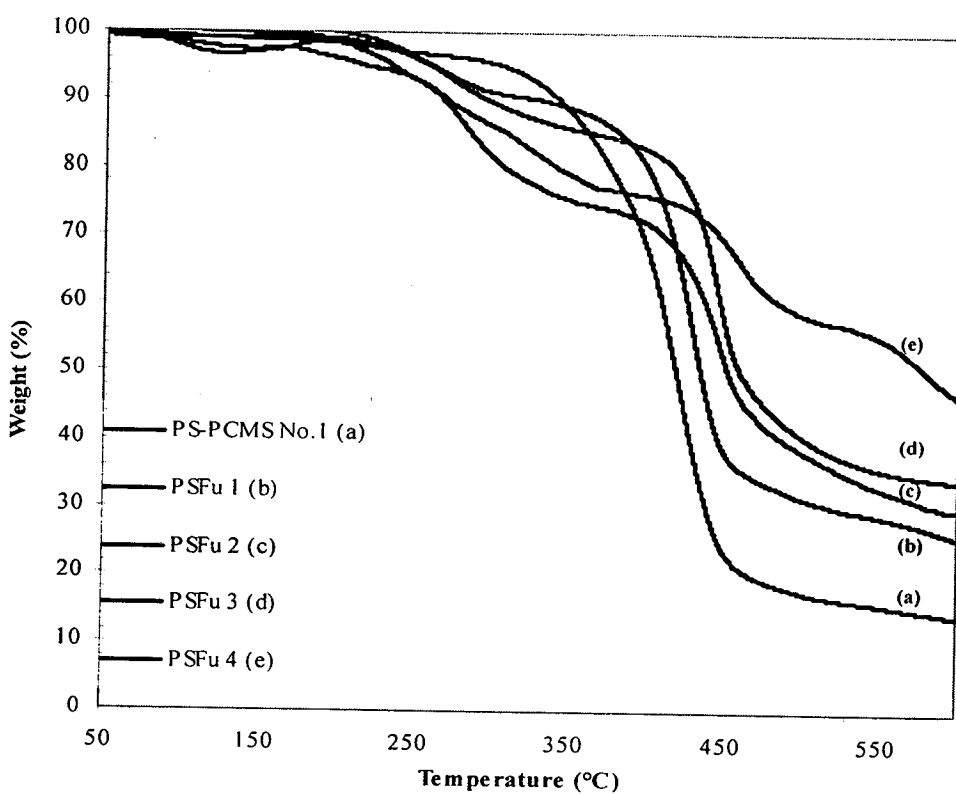
รูปที่ 3.33 สเปกตรัม FTIR ของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา ATRA

รูปที่ 3.34 สเปกตรัม UV/visible ของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ (หมายเลข 4) และสเปกตรัมของโคพอลิเมอร์ดังกล่าวหลังผ่านปฏิกิริยา ATRA ซึ่งในสเปกตรัมของโคพอลิเมอร์เริ่มต้นจะสังเกตเห็นพีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร ที่เกิดจากการดูดกลืนแสงของหมู่ไฮโดคาบาเมต ในขณะที่สเปกตรัมของ PSFu จะแสดงพีคที่ตำแหน่ง 335 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนแสงของหมู่ฟลูเลอรีนที่เกาะอยู่บนโมเลกุลพอลิเมอร์



รูปที่ 3.34 สเปกตรัม UV/visible ของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์และ PSFu

รูปที่ 3.35 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของ PSFu ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยา ATRA โดยใช้ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ซึ่งจากการพิจารณาเทอร์โมแกรมของโคพอลิเมอร์หมายเลข 3 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นประมาณร้อยละ 20 ในช่วงอุณหภูมิ 240-400 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสภาพของพอลิไสตรีน ในขณะที่การสูญเสียน้ำหนัก (ร้อยละ 40) ในช่วงถัดไปจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสภาพของพอลิคลอโรเมทิลสไตรีน และปริมาณสารที่เหลืออยู่ในช่วงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นต้นไปจะแสดงถึงปริมาณฟลูออรีนที่เกาะอยู่บนโมเลกุล PSFu ที่เหลืออยู่หลังจากได้รับความร้อน ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดและโครงสร้างของ P(S-CMS) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิเริ่มต้น (ตารางที่ 3.10) ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณหน่วยซ้ำ PCMS หรืออะตอมคลอรีนใน P(S-CMS) ที่ใช้สังเคราะห์



รูปที่ 3.35 TGA เทอร์โมแกรมของ PSFu ชนิดต่างๆ

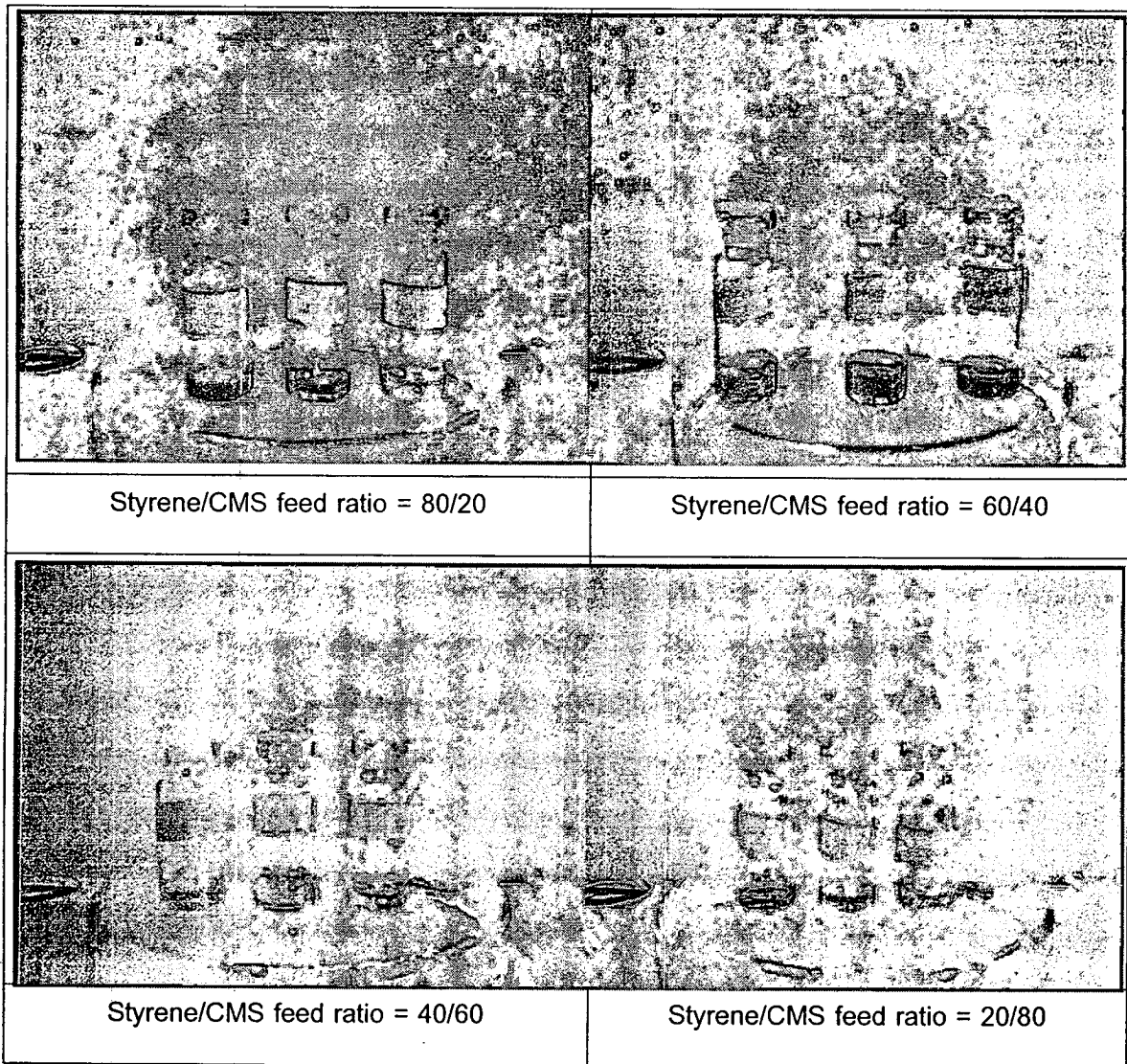
ตารางที่ 3.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออรีนใน PSFu ด้วยเทคนิค TGA

ตัวอย่าง	ปริมาณฟลูออรีน (wt%)
PSFu (1)	11.6
PSFu (2)	15.5
PSFu (3)	19.8
PSFu (4)	32.1

อนึ่ง มีข้อสังเกตว่า PSFu แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นในที่นี้ มีความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน กล่าวคือ PSFu ที่เตรียมขึ้นจาก P(S-CMS) โคลิเมอร์หมายเลข 4 จะไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไปได้โดยสมบูรณ์ (รูปที่ 3.36) ในขณะที่ PSFu ที่สังเคราะห์ขึ้นจาก P(S-CMS) โคลิเมอร์หมายเลข 1-3 จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายต่างๆ หลายชนิด (ตารางที่ 3.11) รวมทั้งตัวทำละลายผสมระหว่างเตตระไฮโดรฟูรานกับโทลูอิน (สัดส่วนผสม 60/40 % โดยปริมาตร) ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ดังกล่าวด้วยเทคนิค spin coating ด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 3.11 ความสามารถในการละลายของตัวรับอิเล็กตรอนในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

ชนิดของตัวทำละลาย	ความสามารถในการละลายของตัวรับอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ			
	ฟลูออรีน	PSFu 1	PSFu 2	PSFu 3
ไดคลอโรเบนซีน	ละลาย	ละลาย	ละลาย	ละลาย
คลอโรฟอร์ม	ละลาย	ละลาย	ละลาย	ละลาย
เตตระไฮโดรฟูราน	ละลาย	ละลาย	ละลาย	ละลาย
โทลูอิน	ละลาย	ละลาย	ละลาย	ละลาย



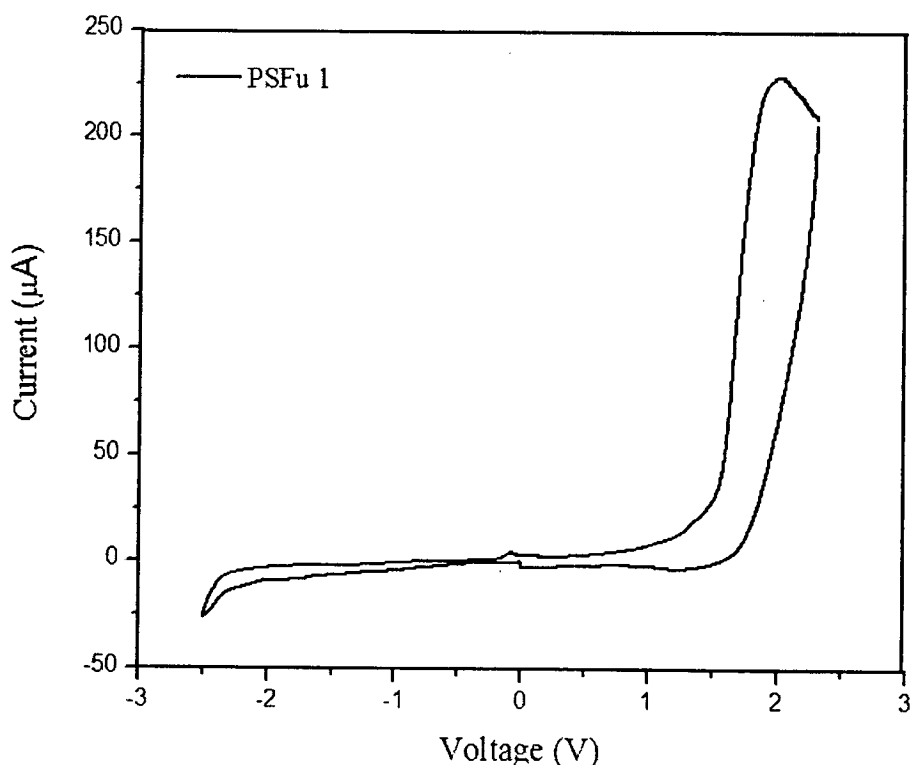
รูปที่ 3.36 สารละลาย PSFu ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ P(S-CMS) ชนิดต่างๆ เป็นสารตั้งต้น

ผลที่เกิดขึ้นข้างต้นเกิดจากการที่ P(S-CMS) โคลิเมอร์แต่ละชนิดที่ใช้ในการสังเคราะห์ PSFu จะมีปริมาณหน่วยซ้ำคลอโรเมทิลสไตรีนต่างกัน ดังนั้นปริมาณหมู่ฟลูออรีนที่เข้าแทนที่อะตอมคลอรีนก็จะแตกต่างกันด้วย และอาจจะเป็นไปได้ว่าฟลูออรีนเกิดการรวมตัวกัน (aggregation) ได้มากโดยเฉพาะอย่างยิ่งในโคลิเมอร์ที่มีปริมาณฟลูออรีนสูง ส่งผลให้เกิดโครงสร้างคล้ายกับการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และทำให้ความสามารถในการละลายของ PSFu เสียไป ซึ่งผลที่เกิดขึ้นในที่นี้จะมีลักษณะคล้ายกับที่ Chen และคณะ [7] พบในการสังเคราะห์ P3HT-*g*-PSFu กราฟโคลิเมอร์

อนึ่ง มีข้อสังเกตว่า ปริมาณฟลูออรีนในโมเลกุล PSFu ชนิดต่างๆ ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค TGA ในตารางที่ 3.10 นั้น จะมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับค่าที่ทำนายหรือคำนวณได้ตามทฤษฎี แสดงให้เห็นว่าอะตอมคลอรีนใน PCMS จะถูกแทนที่ไปเพียงบางส่วนเท่านั้น อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ ไม่ได้พยายามเพิ่มปริมาณฟลูออรีนใน PSFu ขึ้นไปโดยการสังเคราะห์โมเลกุล P(S-CMS) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบ PCMS มากขึ้นอีก ทั้งนี้เนื่องจากประสบการณ์ของผู้วิจัย ที่พบว่า PCMS โพลิเมอร์ เมื่อนำไปทำปฏิกิริยา ATRA แล้ว จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย

ค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO ของ PSFu

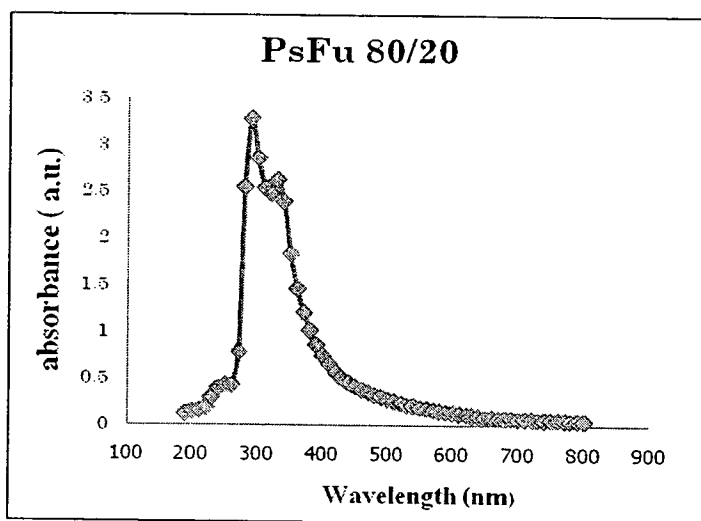
รูปที่ 3.37 แสดง cyclic voltamogram ของ PSFu โพลิเมอร์หมายเลข 1 ซึ่งจะเห็นว่ามีค่าเริ่มต้นของการเกิดออกซิเดชัน เท่ากับ 1.3 eV และเมื่อนำไปคำนวณค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO ตามสมการที่ 2.5 พบว่ามีค่าเท่ากับ 5.69 eV



รูปที่ 3.37 กราฟ cyclic voltamogram ของ PSFu หมายเลข 1

ส่วนในแง่ของค่าระดับชั้นพลังงาน LUMO นั้น ไม่สามารถคำนวณได้เนื่องจากกราฟ cyclic voltamogram ของโพลิเมอร์ดังกล่าวไม่สมบูรณ์ จึงไม่สามารถอ่านค่าเริ่มต้นของปฏิกิริยารีดักชันได้ ซึ่งสาเหตุของปัญหาดังกล่าวเกิดจากข้อจำกัดของอิเล็กโทรดที่ใช้ซึ่งไม่มีค่าศักย์ไฟฟ้ากว้างพอที่จะรองรับการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยารีดอกซ์ในระบบนี้ ดังนั้น ผู้วิจัย จึงได้ทำการวิเคราะห์ค่าระดับชั้นพลังงาน LUMO ของโพลิเมอร์ดังกล่าวโดยใช้เทคนิค UV/Visible spectroscopy (รูปที่ 3.38)

และทำการอ่านค่า cut-off wavelength ก่อนนำไปคำนวณหาค่า LUMO โดยการใช้สมการที่ 2.4 (ในบทที่ 2 วิธีการทดลอง)



รูปที่ 3.38 สเปกตรัม UV/Visible ของ PSFu หมายเลข 1

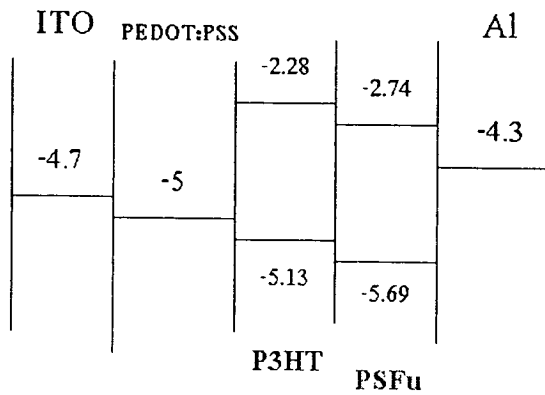
ซึ่งจากสมการดังกล่าว สามารถคำนวณค่าระดับชั้นพลังงาน LUMO ได้เท่ากับ (-2.74) eV ส่วนค่า HOMO-LUMO และค่าพลังงานแถบ (band gap energy) ของ PSFu ชนิดอื่นๆ สรุปได้ดังตารางที่ 3.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าพลังงานแถบของ PSFu ชนิดต่างๆ มีค่าต่ำกว่าของ P3HT และถือว่ามีค่าใกล้เคียงกับ HOMO-LUMO ของฟลูออเรซิน (รูปที่ 3.39) ผลการทดลองข้างต้น ชี้ให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ในการที่จะใช้ PSFu เป็นวัสดุรับอิเล็กตรอนในเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์แทนการใช้ฟลูออเรซิน

ตารางที่ 3.12 ค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO และค่าพลังงานแถบของ PSFu วัสดุกิ่งตัวนำอื่นๆ

ตัวอย่าง	λ_{onset} (nm)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	พลังงานแถบ (eV)	
				CV	UV-Vis
PSFu (1)	420	-5.69	-2.74	2.95 (0.04)	n/a
PSFu (2)	430	-5.59	-3.01	2.88 (0.02)	n/a
PSFu (3)	505	-5.78	-2.97	2.81 (0.03)	n/a
PSFu (4)*	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
rr-P3HT **	526	-5.05	-2.35	n/a	2.36
rd-P3HT	500	-5.13	-2.28	2.45 (0.02)	2.85 (0.03)
Fullerene (C60)	390	-5.7	-2.5	3.18 (0.01)	3.20 (0.21)

* PSFu โคพอลิเมอร์หมายเลข 4 ไม่ละลาย จึงไม่สามารถหาค่าพลังงานแถบได้

** ข้อมูลพลังงานแถบของ rr-P3HT จากเทคนิค CV รอการทดลองซ้ำเพื่อยืนยันอีกครั้ง

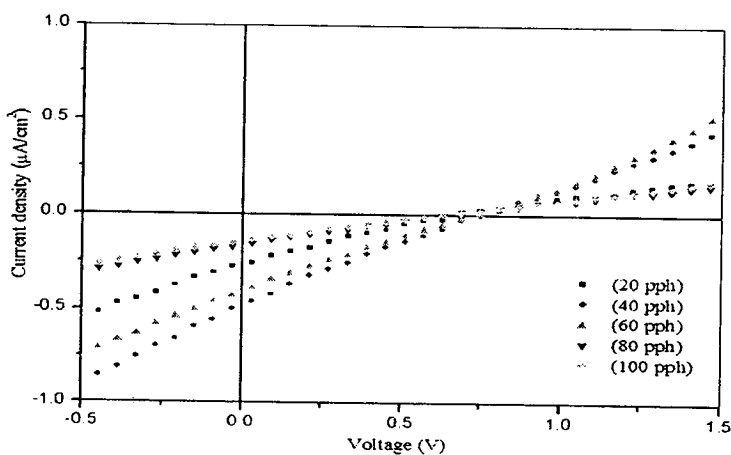


รูปที่ 3.39 แผนภูมิแสดงระดับชั้นพลังงานของ PSFu และวัสดุกึ่งตัวนำชนิดอื่นที่ใช้ในการขึ้นรูปเซลล์

นอกจากนั้น ยังพบข้อสังเกตว่าค่าพลังงานแถบของ PSFu จะมีค่าแตกต่างกัน ในช่วงระหว่าง 2.81 eV ถึง 2.95 eV ทั้งนี้ทั้งนั้น ขึ้นอยู่กับสัดส่วนองค์ประกอบในโคพอลิเมอร์และปริมาณฟลูออรีนในโมเลกุล (โดยที่ค่าพลังงานดังกล่าวมีแนวโน้มที่จะลดลงตามปริมาณฟลูออรีนที่เพิ่มขึ้น) ดังนั้น ในงานวิจัยขั้นต่อไป จึงสนใจที่จะเลือก PSFu หมายเลข 3 (ซึ่งมีค่าพลังงานแถบต่ำที่สุดในบรรดา PSFu ทั้ง 3 ชนิดที่ละลายได้) ไปทำการผสมกับ P3HT และขึ้นรูปเป็นเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์เพื่อทดสอบต่อไป

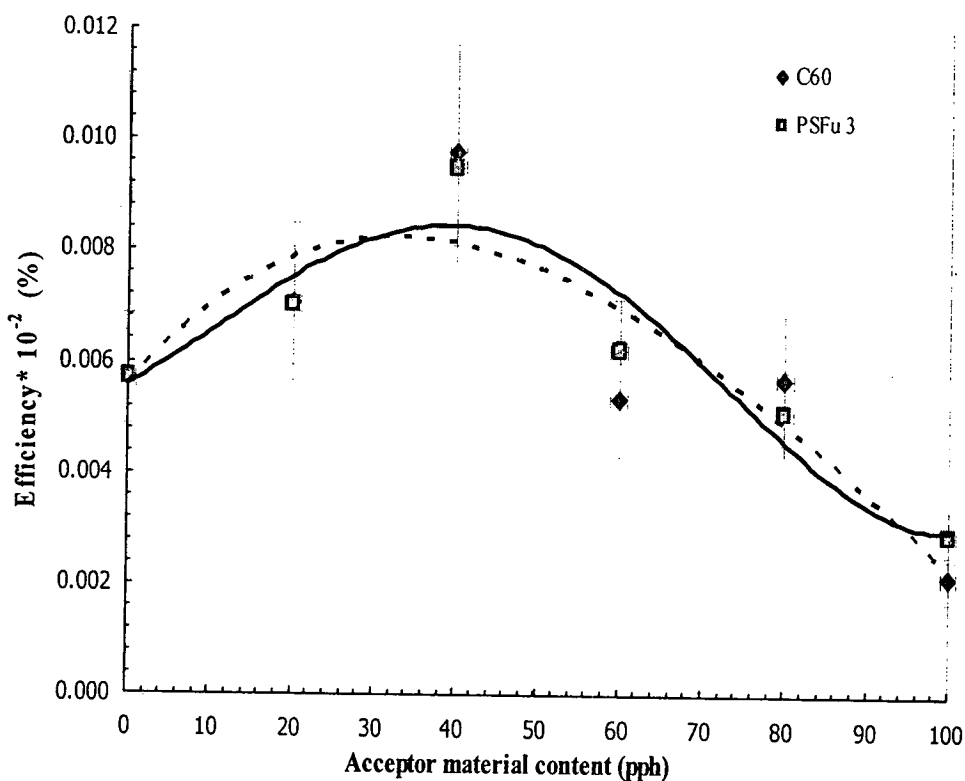
3.11 ผลของชนิดและปริมาณสารรับอิเล็กตรอนต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์

รูปที่ 3.40 แสดงตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์แบบบัลค์เฮเทอโรจังก์ชันที่มีการเติมสาร PSFu (โคพอลิเมอร์หมายเลข 3) ลงไปเป็นวัสดุรับอิเล็กตรอนในปริมาณต่างๆ ซึ่งจากกราฟดังกล่าวสามารถนำไปสู่การคำนวณหาค่าฟิลแฟคเตอร์ และค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า



รูปที่ 3.40 กราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ที่มีการเติม PSFu (โคพอลิเมอร์หมายเลข 3) เป็นวัสดุรับอิเล็กตรอนในปริมาณต่างๆ

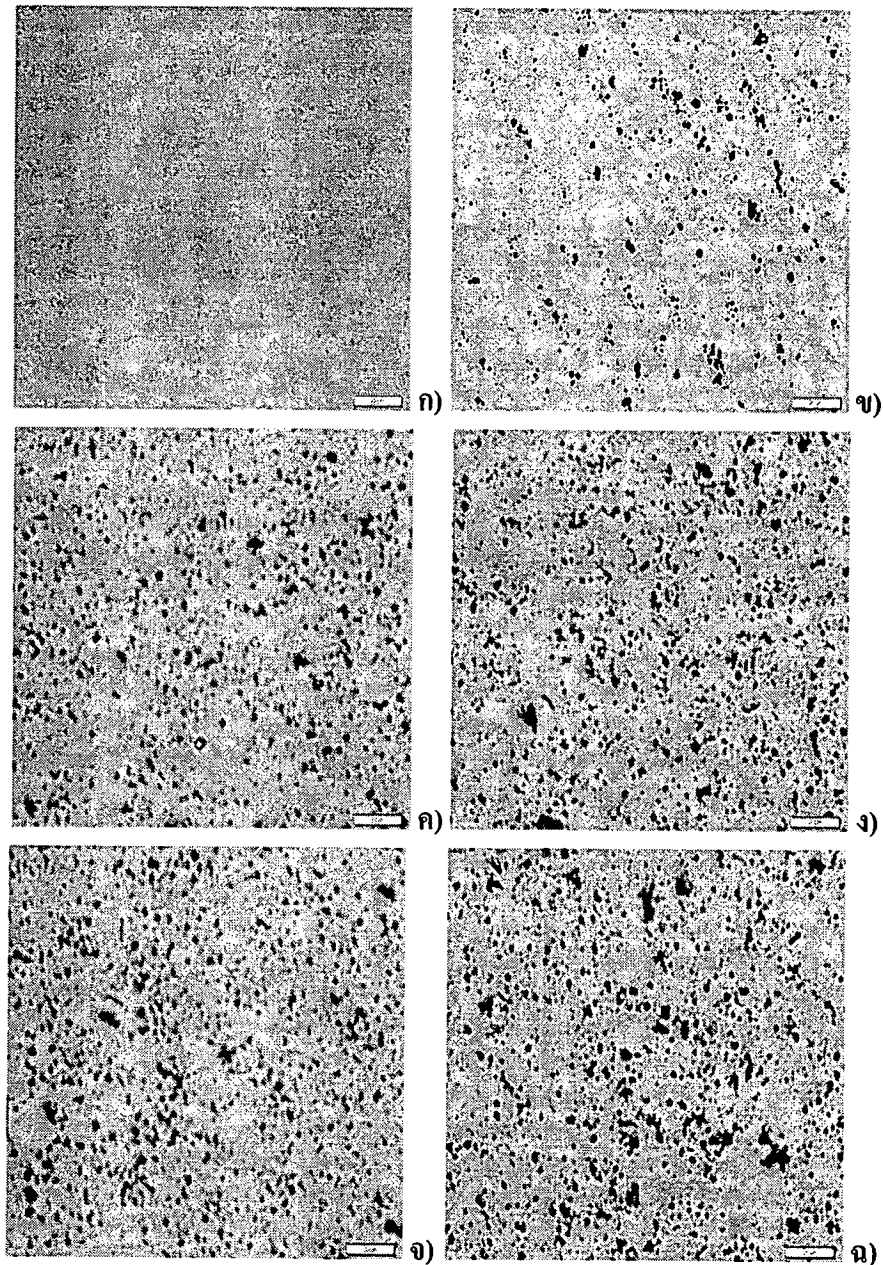
รูปที่ 3.41 แสดงค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการใช้วัสดุรับอิเล็กตรอนชนิด ฟลูออรีนและหรือ PSFu ในปริมาณต่างๆ ผสมกับวัสดุให้อิเล็กตรอนชนิด *rd*-P3HT ซึ่งจะพบว่าค่าประสิทธิภาพของเซลล์แบบบิลค์เฮเทอโรจังก์ชันต่างๆ จะอยู่ในช่วง $0.51 \times 10^{-2} \%$ ถึง $0.95 \times 10^{-2} \%$ ซึ่งบางเซลล์มีค่าประสิทธิภาพสูงกว่าค่าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วย *rd*-P3HT แต่เพียงอย่างเดียว ($0.57 \times 10^{-2} \%$) ซึ่งการที่ค่าประสิทธิภาพสูงขึ้นในที่นี้สามารถอธิบายได้ในด้านของการมีรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุให้และรับอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ส่งผลให้มีการแยกตัวของเอกไซตอนได้เพิ่มขึ้นและ (หรือเรียกว่ามีการเกิด exciton loss ลดลง) และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ PSFu ขึ้นไปถึง 40 pph พบว่าค่าประสิทธิภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม ค่าประสิทธิภาพของเซลล์จะเริ่มลดลงอีกครั้งเมื่อปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอน (PSFu) เพิ่มขึ้นเกิน 40 pph ซึ่งในกรณีนี้ สันนิษฐานว่า อาจจะมีสาเหตุมาจากปัจจัยอื่น เช่น การรวมตัว (aggregation) ของเฟสฟลูออรีนที่มากขึ้น และหรือ การเปลี่ยนแปลงสภาพผิว (surface topography) และสัณฐานวิทยา (morphology) ของวัสดุผสม



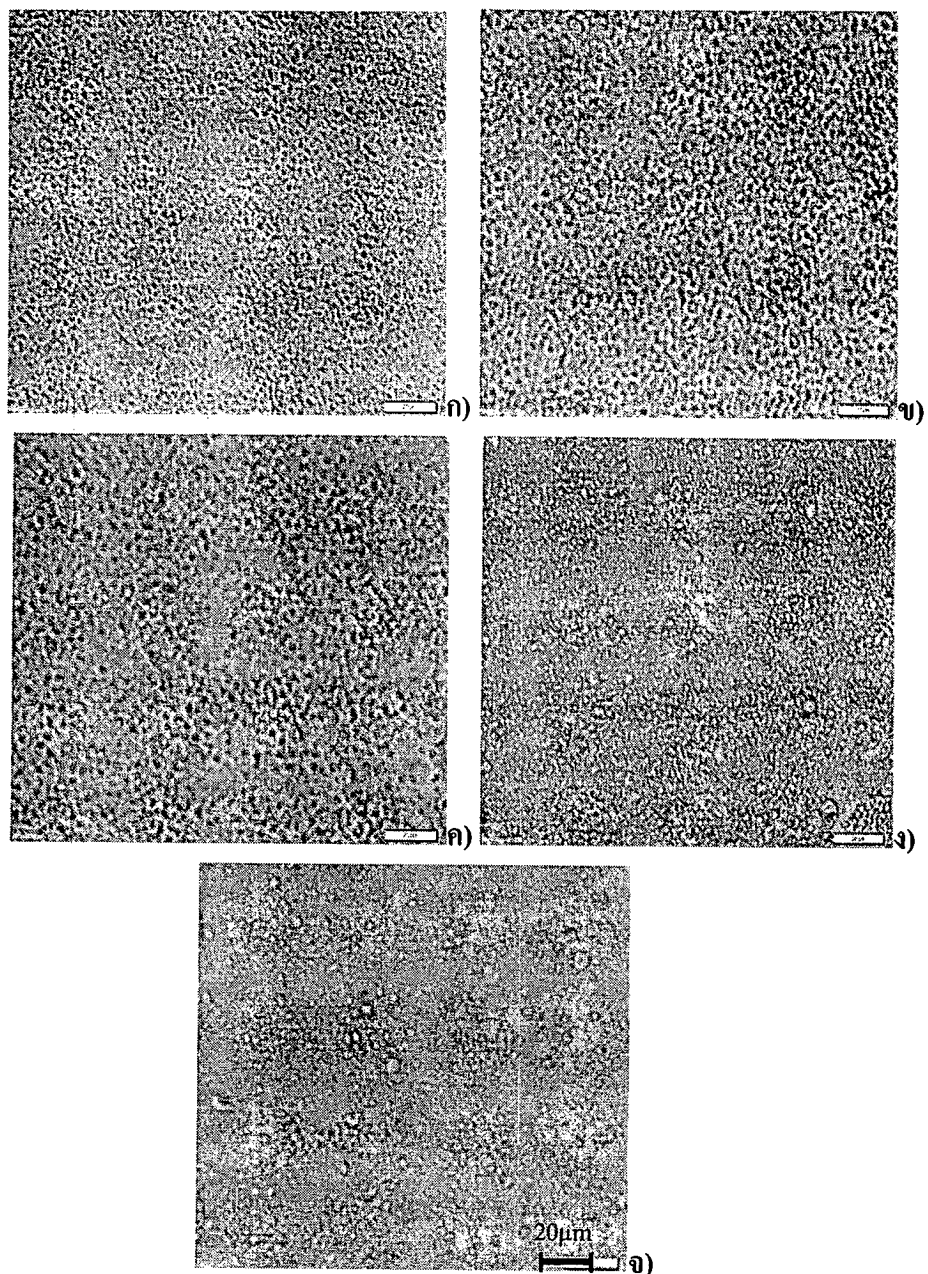
รูปที่ 3.41 ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ *rd*-P3HT/ C₆₀ และ *rd*-P3HT/PSFu

มีข้อสังเกตว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ *rd*-P3HT/PSFu จะมีค่าใกล้เคียงกับของระบบ P3HT/C₆₀ (ที่มีสัดส่วนผสมระหว่างวัสดุให้และรับอิเล็กตรอนเท่ากัน) ซึ่งเป็นที่น่าสนใจเนื่องจากปริมาณฟลูออรีนที่แท้จริงที่มีอยู่ในโมเลกุล PSFu (วิเคราะห์จากเทคนิค TGA) จะมีเพียงประมาณร้อยละ 10 ซึ่งต่ำกว่าปริมาณฟลูออรีนในเซลล์ระบบ P3HT/C₆₀ อยู่ถึง 5 เท่า แต่กลับให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งในที่นี้ ผู้วิจัยฯ สันนิษฐานว่าอาจจะเกิดจากการที่เฟสของ

ฟลูเลอรีนมีการรวมตัว (aggregation) ลดลงเมื่อกระจายตัวอยู่ในสายโซ่โมเลกุลของ PSFu ซึ่งคำกล่าวข้างต้น สอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายจุลทรรศน์ของฟิล์มวัสดุผสมทั้ง 2 ระบบที่มีปริมาณตัวรับอิเล็กตรอนต่างๆ กัน โดยในกรณีของฟิล์มวัสดุผสมที่ใช้ฟลูเลอรีนพบว่าจะมีเฟสของ C₆₀ (เฟสสีดำ) ที่มีขนาดใหญ่กว่า (รูปที่ 3.42) แสดงให้เห็นถึงการเกิดการรวมตัวของวัสดุดังกล่าว ในขณะที่ภาพถ่ายของฟิล์มระบบที่ใช้ PSFu จะมีขนาดอนุภาคของวัสดุรับอิเล็กตรอนที่เล็กกว่าและมีการกระจายตัวที่ดีกว่า (รูปที่ 3.43)



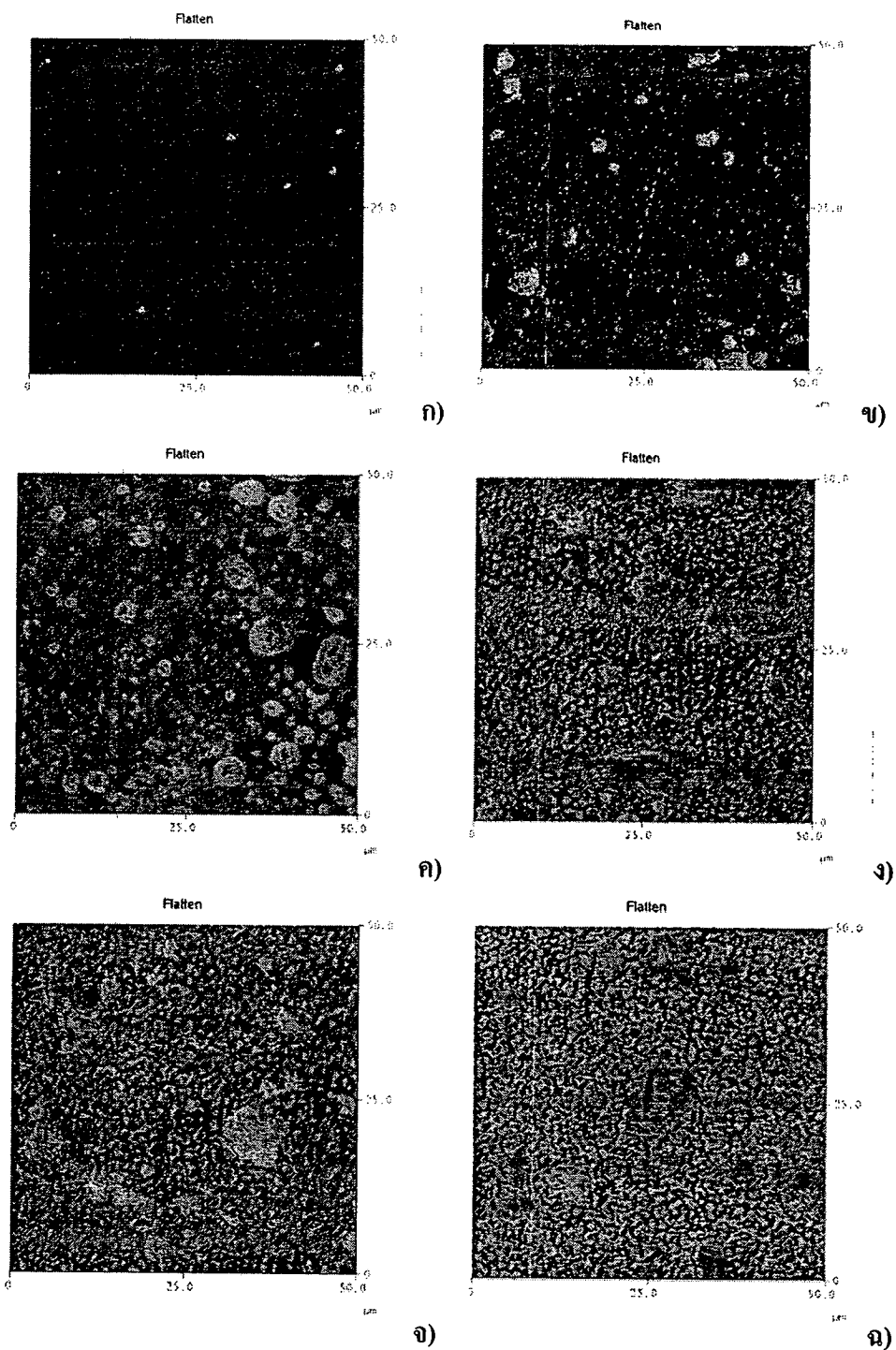
รูปที่ 3.42 ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม *rd*-P3HT ผสมกับฟลูเลอรีนในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ) (กำลังขยาย 50 เท่า)



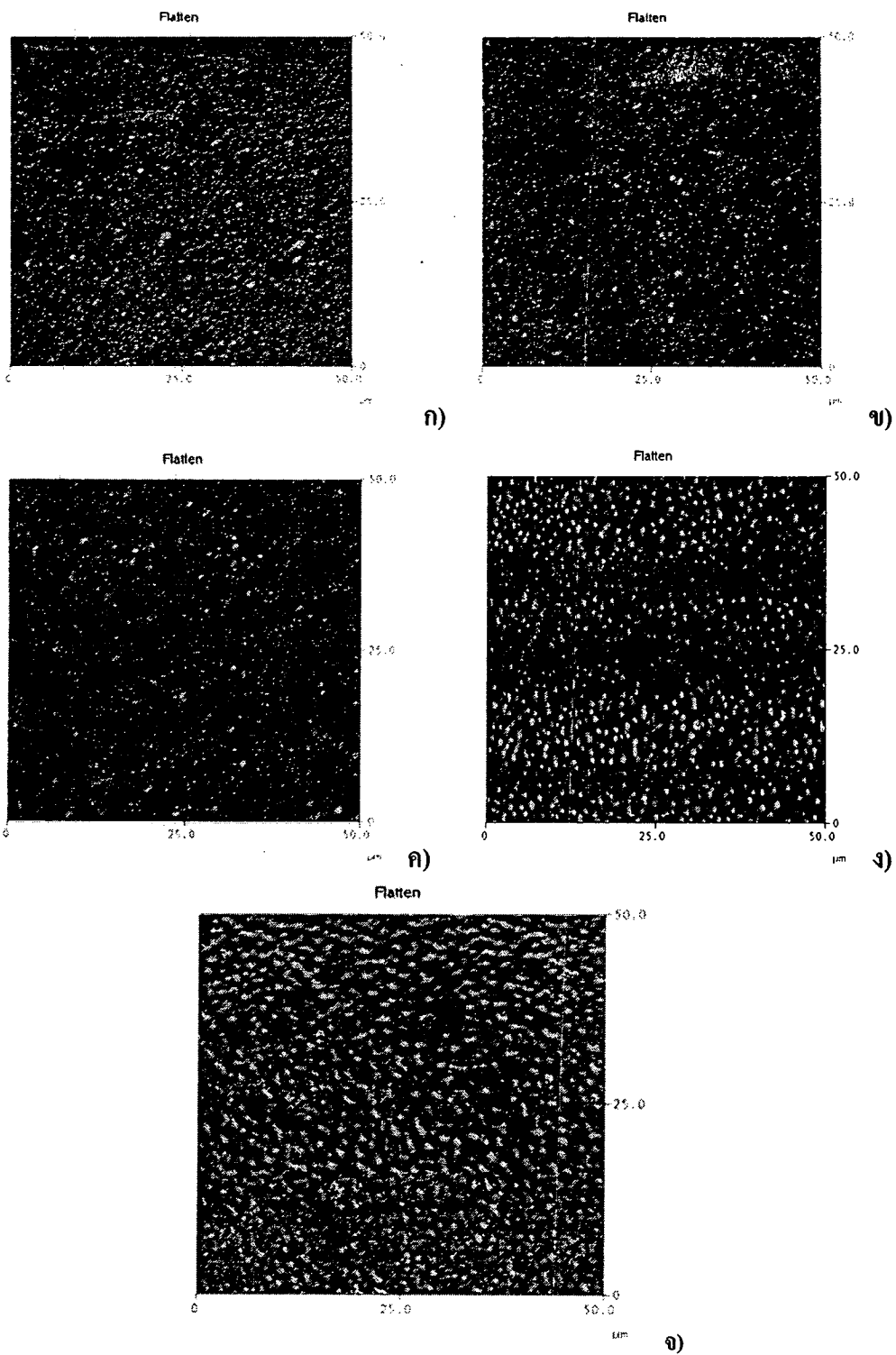
รูปที่ 3.43 ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม *rd*-P3HT ผสมกับ PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ) (ที่กำลังขยาย 50 เท่า)

และเมื่อศึกษาจากภาพถ่าย AFM (ในแบบ phase image) ของฟิล์มวัสดุผสม *rd*-P3HT กับ ฟลูออรีน พบว่าเกิดความแตกต่างของเฟสระหว่างฟลูออรีนกับพอลิเมอร์อย่างชัดเจน (รูปที่ 3.44) โดยเฟสสีดำแสดงถึงพอลิเมอร์และเฟสสีขาวแสดงถึงฟลูออรีน โดยพบว่าการเพิ่มปริมาณฟลูออรีน จะทำให้ฟลูออรีนเกิดการเกาะกลุ่มเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าจะการเกาะกลุ่มดังกล่าวส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพที่ได้ลดลง และเมื่อพิจารณาเทียบกับภาพถ่าย AFM ของฟิล์มวัสดุผสม *rd*-P3HT กับ PSFu (รูปที่ 3.45) พบว่ามีความต่างเฟสเกิดขึ้นแต่เฟสสีดำ (PSFu) (เนื่องมาจากพอลิไธรีนมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่มมากกว่าสายโซ่ของ P3HT ดังนั้นขณะที่ทำการตรวจบนพื้นผิวจึงเกิดแรงกดมากกว่าทำให้บริเวณ

ดังกล่าวเป็นสีดำ) มีลักษณะเข้ากันกับ P3HT ได้ดีกว่าและมีการกระจายตัวที่ดีกว่า หรืออาจกล่าวได้ว่าฟลูออรีนใน PSFu เกิดการเกาะกลุ่มน้อยลง ซึ่งแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสัณฐานวิทยา ดังกล่าวข้างต้น สอดคล้องกับภาพถ่าย OM และบทวิเคราะห์ผลของค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น



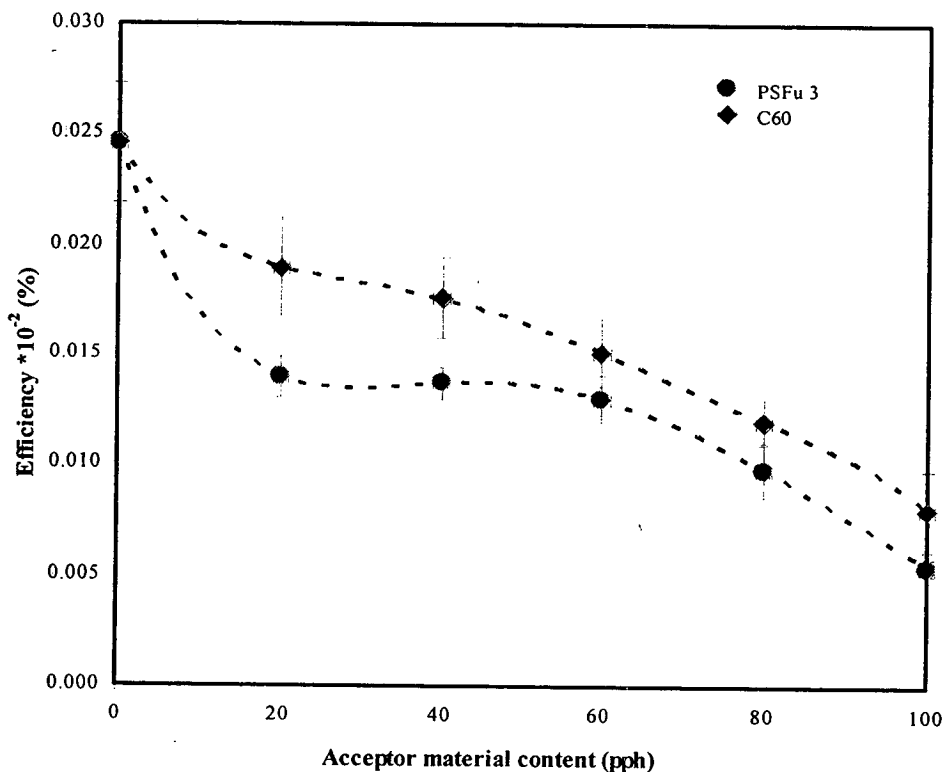
รูปที่ 3.44 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ phase image ของฟิล์ม *rd*-P3HT ผสมกับฟลูออรีน ในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ)



รูปที่ 3.45 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ phase image ของฟิล์ม *rd*-P3HT ผสมกับ PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ)

3.12 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์แบบบัลค์เฮเทอโรจังก์ชันระบบที่ใช้ *rr*-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอน

รูปที่ 3.46 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ *rr*-P3HT/ C₆₀ และ *rr*-P3HT/PSFu ที่ปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนต่างๆ กัน จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์ระบบที่ใช้ *rr*-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอนจะสูงกว่าค่าของระบบที่ใช้ *rd*-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (เมื่อเปรียบเทียบโดยมีชนิดและปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนเหมือนกัน) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ *rr*-P3HT มีโครงสร้างแบบ head-to-tail สูงกว่า ทำให้โมเลกุลมีความยาวคอนจูเกตสูงกว่าดังนั้นการนำอิเล็กตรอนจึงมีมากกว่า ส่งผลให้ค่าพลังงานแถบลดลงและประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงขึ้น

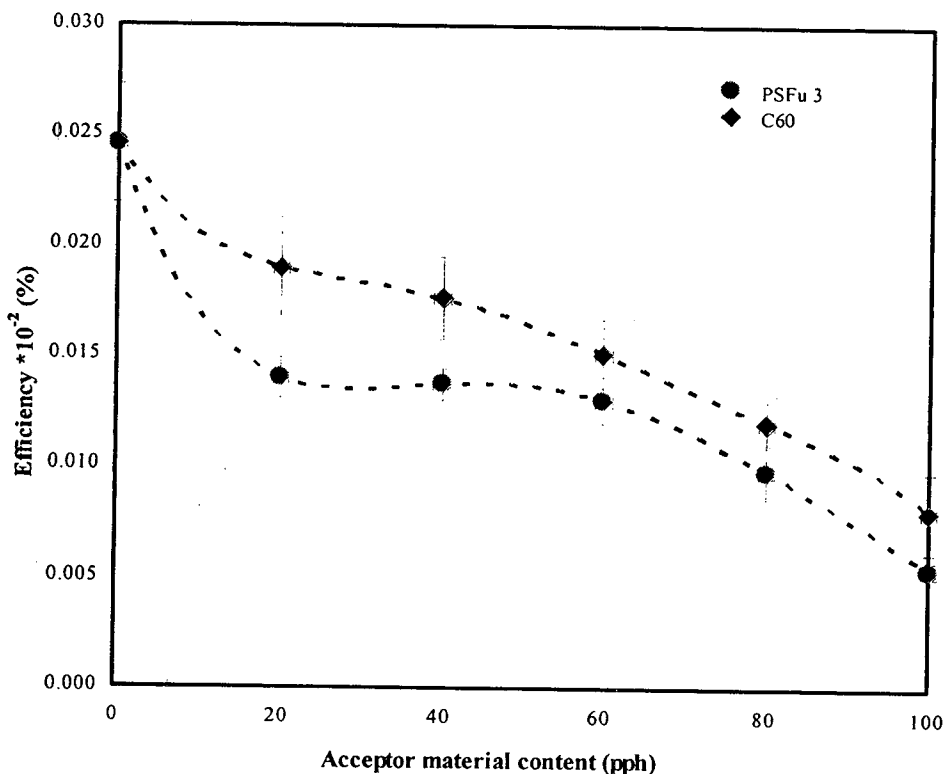


รูปที่ 3.46 ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ *rr*-P3HT/ C₆₀ และ *rr*-P3HT/PSFu ที่ปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนต่างๆ

มีข้อสังเกตว่า เมื่อเติมวัสดุรับอิเล็กตรอนลงไป 20 pph ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะลดลง (1.90×10^{-2} %) เมื่อเทียบกับค่าของเซลล์ระบบ P3HT ที่ปราศจากการเติมวัสดุรับอิเล็กตรอนใดๆ (2.46×10^{-2} %) ซึ่งชี้ให้เห็นว่า exciton loss ไม่ได้ลดลงอย่างที่คาดไว้ เมื่อเติมวัสดุดังกล่าวลงไป

3.12 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์แบบบัลค์เฮเทอโรจังก์ชันระบบที่ใช้ *rr*-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอน

รูปที่ 3.46 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ *rr*-P3HT/ C₆₀ และ *rr*-P3HT/PSFu ที่ปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนต่างๆ กัน จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์ระบบที่ใช้ *rr*-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอนจะสูงกว่าค่าของระบบที่ใช้ *rd*-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (เมื่อเปรียบเทียบโดยมีชนิดและปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนเหมือนกัน) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ *rr*-P3HT มีโครงสร้างแบบ head-to-tail สูงกว่า ทำให้โมเลกุลมีความยาวคอนจูเกตสูงกว่าดังนั้นการนำอิเล็กตรอนจึงมีมากกว่า ส่งผลให้ค่าพลังงานแถบลดลงและประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงขึ้น

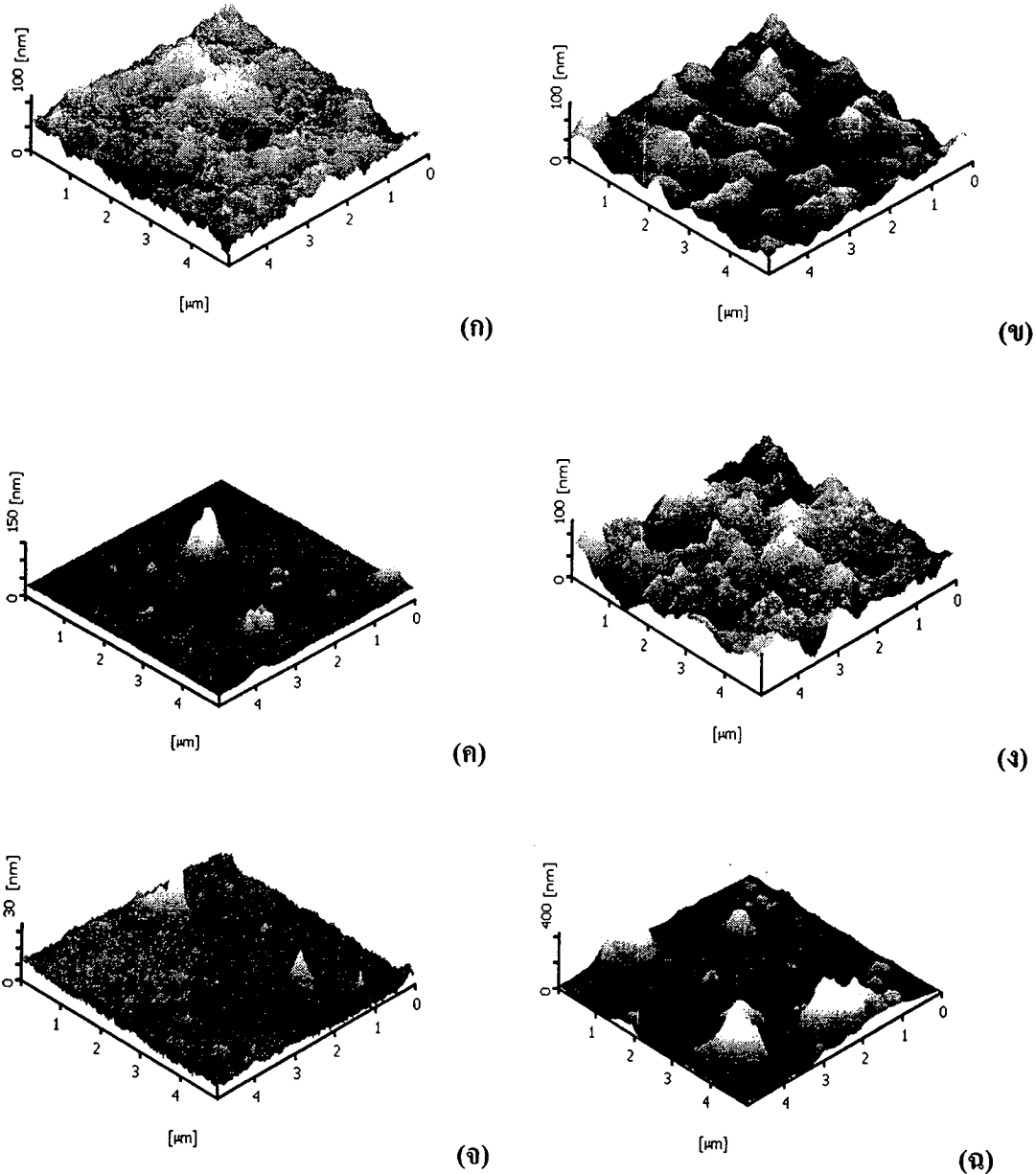


รูปที่ 3.46 ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ *rr*-P3HT/ C₆₀ และ *rr*-P3HT/PSFu ที่ปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนต่างๆ

มีข้อสังเกตว่า เมื่อเติมวัสดุรับอิเล็กตรอนลงไป 20 pph ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะลดลง (1.90×10^{-2} %) เมื่อเทียบกับค่าของเซลล์ระบบ P3HT ที่ปราศจากการเติมวัสดุรับอิเล็กตรอนใดๆ (2.46×10^{-2} %) ซึ่งชี้ให้เห็นว่า exciton loss ไม่ได้ลดลงอย่างที่คาดไว้ เมื่อเติมวัสดุดังกล่าวลงไป

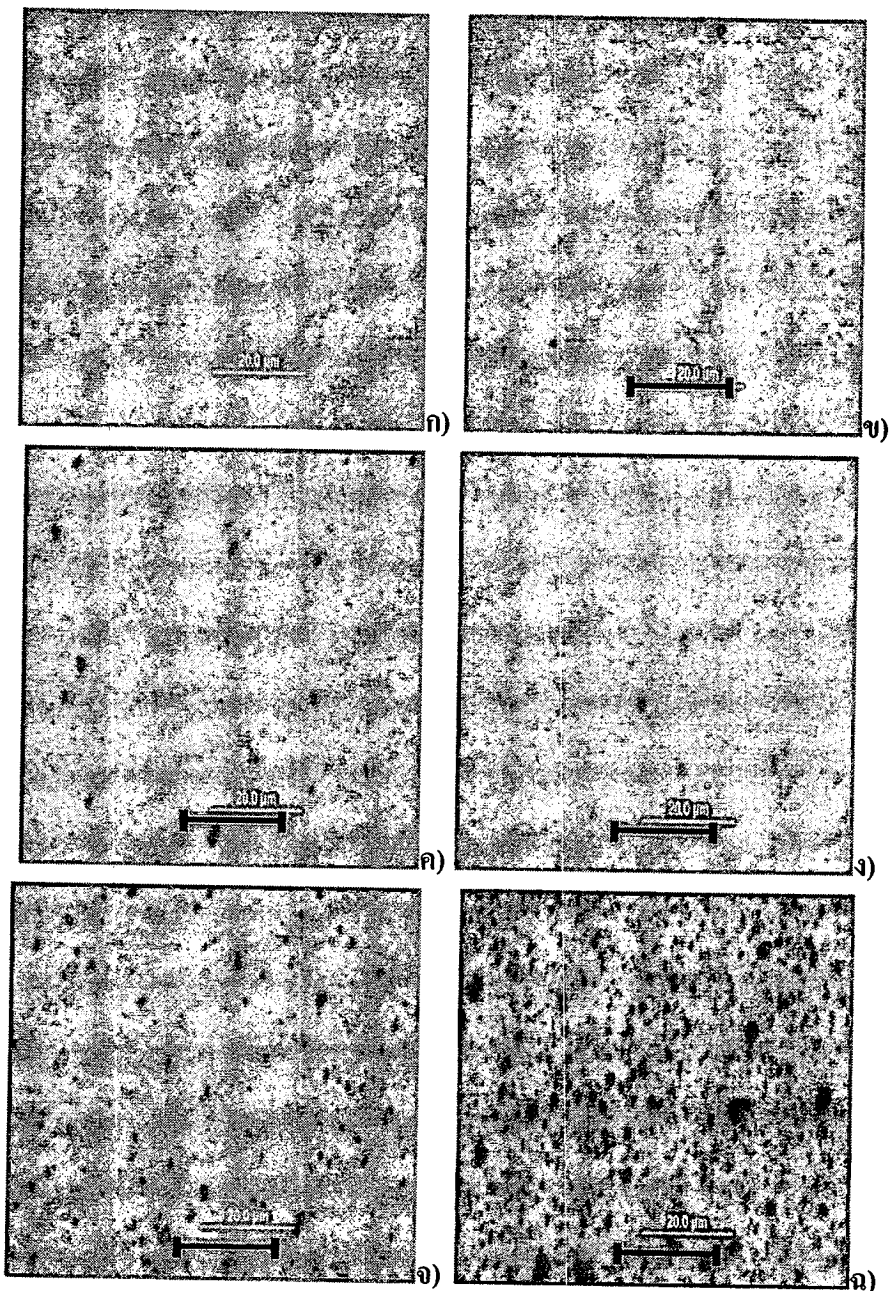
เพื่อชักนำให้เกิดรอยต่อระหว่างเฟส ในการนี้ ปัจจัยอื่น เช่น ความหยาบผิวอาจจะเข้ามาเกี่ยวข้องและมีผลรบกวนผลของการลดลงของ exciton loss ดังกล่าว

ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (atomic force microscope, AFM) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมชนิดต่างๆ จะพบว่าความหยาบผิว (roughness) จะมีมากขึ้นเมื่อเติมฟลูออรีนลงไป (รูปที่ 3.47) ยิ่งไปกว่านั้น ยังสังเกตพบว่าผิวฟิล์มมีลักษณะนูนคล้ายเนินเขาเมื่อมีการเติมฟลูออรีนลงไปในปริมาณที่สูงขึ้น ซึ่งการที่ผิวฟิล์มวัสดุผสมมีความหยาบมากขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการส่งผ่านประจุไปยังขั้วอิเล็กโทรดลดลง และส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลง



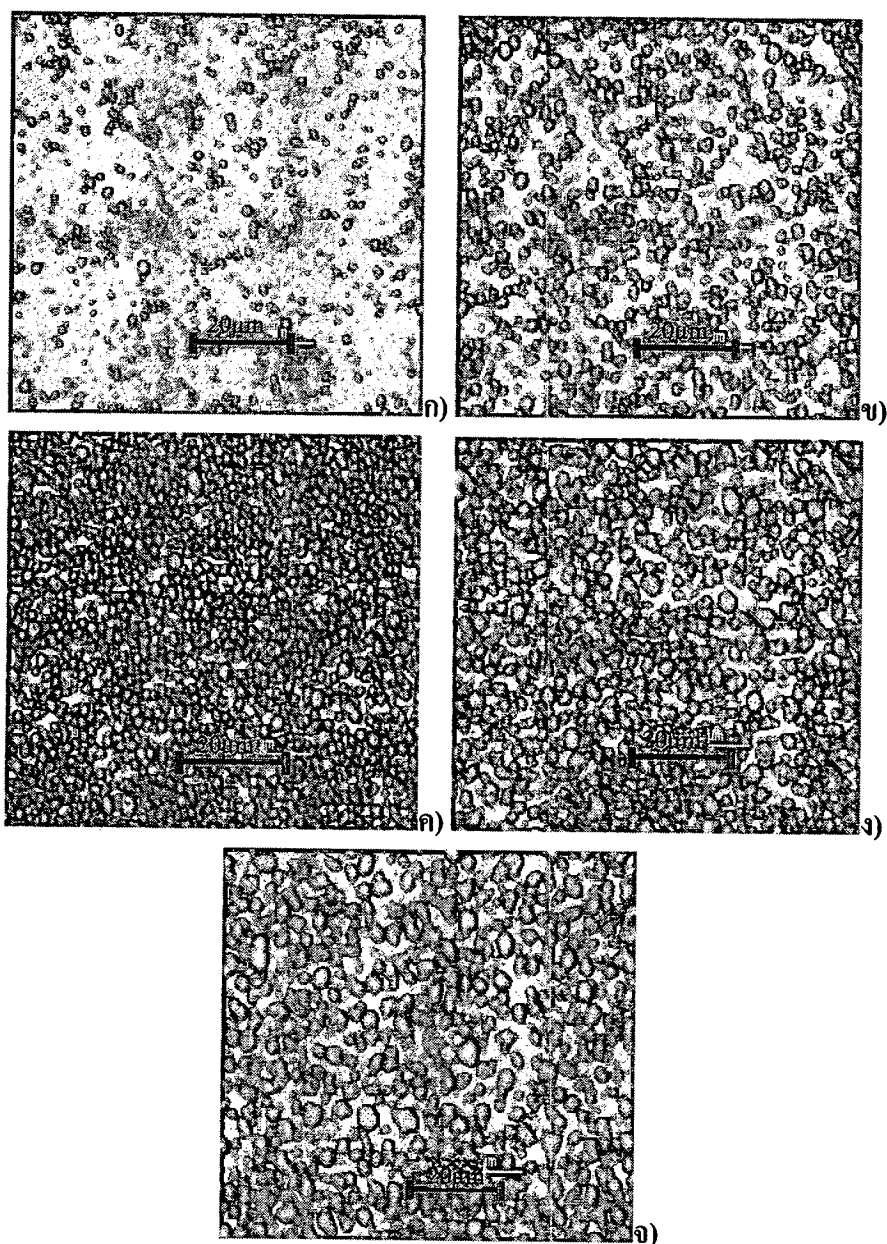
รูปที่ 3.47 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ topograph ของฟิล์ม rr-P3HT ผสมฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (ฉ), และ 100 pph (จ)

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสงของฟิล์มวัสดุผสมระหว่าง *rr*-P3HT/C₆₀ (รูปที่ 3.48) จะพบว่ามี การแยกเฟสเกิดขึ้น โดยบริเวณจุดสีดำแสดงถึงเฟสของฟลูเลอรินซึ่งกระจายตัวอยู่ในเฟสพอลิเมอร์ *rr*-P3HT (สีขาว) ซึ่งเป็นเฟสหลักและเป็นเฟสต่อเนื่อง โดยเมื่อวัสดุผสมมีปริมาณฟลูเลอรินเพิ่มขึ้นขนาดและจำนวนอนุภาคที่เป็นเฟสสีดำก็จะเพิ่มขึ้นตาม แสดงให้เห็นถึงการเกิดการรวมตัวกันของฟลูเลอริน และเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ในระบบดังกล่าวลดลง



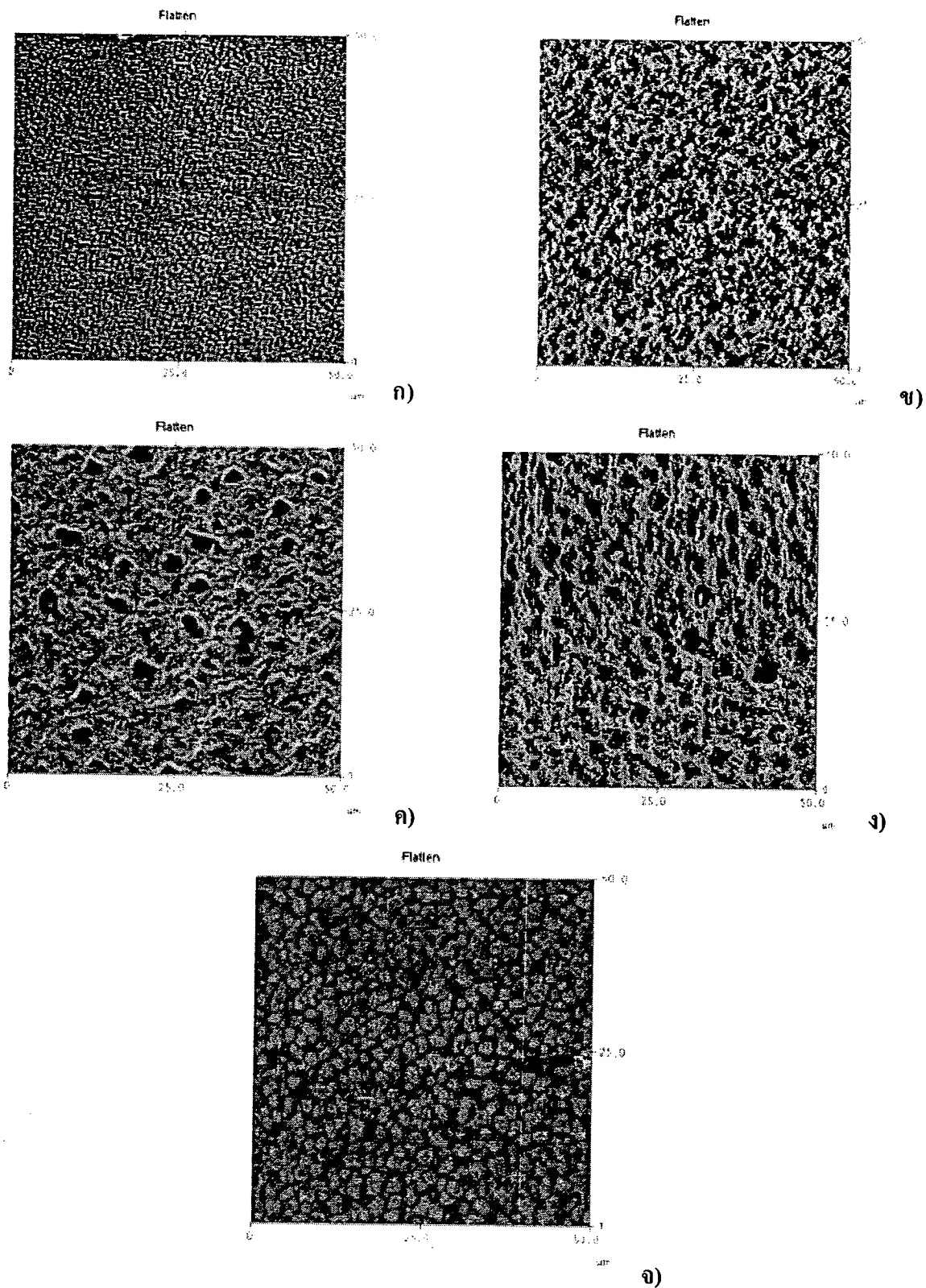
รูปที่ 3.48 ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม *rr*-P3HT ผสมกับฟลูเลอรินในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ) (กำลังขยาย 50 เท่า)

ในทำนองเดียวกัน ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ *rr*-P3HT/PSFu ที่ลดลงตามปริมาณวัสดุรีบิลิเกตรอนดังกล่าว ก็สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกันโดยอาศัยข้อมูลหลักฐานจากภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) (รูปที่ 3.49) ของฟิล์มวัสดุผสม *rr*-P3HT กับ PSFu แสดงให้เห็นถึงการเกิดความต่างเฟสของระหว่าง *rr*-P3HT (สีม่วง) กับเฟส (สีขาว) ที่เกิดจาก PSFu อย่างเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณ PSFu ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ขนาดของเฟสสีขาวใหญ่ขึ้น และอาจจะเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ดังกล่าวลดลง



รูปที่ 3.49 ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม *rr*-P3HT ผสมกับ PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ) (กำลังขยาย 50 เท่า)

นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม *rr*-P3HT/PSFu ตามปริมาณสาร PSFu ที่เติมลงไป โดยใช้เทคนิค AFM ในแบบ phase image (รูปที่ 3.50) พบว่าฟิล์มวัสดุผสมที่มี PSFu ในปริมาณ 20-60 pph จะมีโครงสร้างแบบ dispersed particle morphology โดยมี P3HT เป็นเฟสต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์มวัสดุผสมระบบที่มี PSFu ในปริมาณ 20 pph จะมีโครงสร้างการแยกเฟสที่มีขนาดของอนุภาคในระดับนาโน ซึ่งด้วยโครงสร้างสัณฐานวิทยาในลักษณะดังกล่าวจึงส่งผลให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้รับมีค่าสูงสุดในที่นี้ ในขณะที่ เมื่อเพิ่มปริมาณ PSFu สูงขึ้น ขนาดของเฟสโดเมนสีดำ ซึ่งแสดงถึง PSFu ก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามไป จนกระทั่งเมื่อปริมาณ PSFu สูงถึง 80 pph พบว่าสัณฐานวิทยาจะมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะจากโครงสร้างแบบ dispersed particle morphology ไปเป็นแบบ co-continuous ซึ่งช่วงการเปลี่ยนแปลงนี้เองจะสอดคล้องกับการลดลงอีกครั้งของค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ในระบบที่เกี่ยวข้อง และท้ายที่สุดพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ PSFu สูงถึง 100 pph จะเกิดการกลับเฟส โดยในกรณีนี้ PSFu ซึ่งเป็นเฟสสีดำจะกลายเป็นเฟสต่อเนื่อง ในขณะที่ P3HT ซึ่งเป็นเฟสสีสว่าง จะกลายเป็นอนุภาคหรือโดเมน และด้วยโครงสร้างสัณฐานวิทยาแบบนี้เองที่ตรงกันพอดีกับเซลล์ที่มีค่าประสิทธิภาพต่ำที่สุด



รูปที่ 3.50 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ phase image ของฟิล์ม *rr*-P3HT ผสม PSFu ใน ปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ)

ประเด็นสุดท้ายที่ควรกล่าวถึง คือผลการทดลองทั้งหมดที่ผ่านมาข้างต้น ซึ่งให้เห็นว่าผลกระทบของการใช้ PSFu แทนฟลูออรีนที่มีต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบบิลค์เฮทเทอโรจังก์ชันระบบที่ใช้ *rr*-P3HT กับระบบที่ใช้ *rd*-P3HT เป็นวัสดุตัวให้อิเล็กตรอน จะแตกต่างกัน โดยที่การใช้ PSFu แทนที่ฟลูออรีนในระบบ *rr*-P3HT ไม่ได้ผลเป็นไปตามที่คาดไว้ ในขณะที่การใช้ PSFu แทนที่ฟลูออรีนในระบบ *rd*-P3HT จะได้ผลในเชิงบวก (กล่าวคือได้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน ทั้งๆ ที่ปริมาณฟลูออรีนที่แท้จริงใน PSFu จะต่ำกว่า)

ซึ่งในความเห็นของผู้วิจัย เชื่อว่าความแตกต่างที่เกิดขึ้นน่าจะเกี่ยวข้องกับผลกระทบของตัวทำละลายที่ใช้ในแต่ละระบบที่ต่างชนิดกันและส่งผลต่อไปยังโครงสร้างฐานวิทยาที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ในระบบที่ใช้ *rd*-P3HT เป็นวัสดุให้อิเล็กตรอน พบว่าตัวทำละลายที่เหมาะสมคือตัวทำละลายผสมระหว่าง เตตระไฮโดรฟูรานกับโทลูอีน (ดังนั้นตัวทำละลายผสมดังกล่าวจึงถูกเลือกนำไปใช้ละลายสารผสม *rd*-P3HT กับวัสดุรับอิเล็กตรอน ในการขึ้นรูปฟิล์มและเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเช่นกัน) ในขณะที่ระบบที่ใช้ *rr*-P3HT เป็นวัสดุให้อิเล็กตรอนนั้น จะสามารถละลายได้ดีในไดคลอโรเบนซีน ดังนั้นผลที่ตามมาคือความสามารถในการละลายของฟลูออรีนและหรือ PSFu ในตัวทำละลายในแต่ละระบบก็จะแตกต่างกันไปด้วย โดยจากภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสงจะเห็นได้ว่า PSFu สามารถละลายในตัวทำละลายผสม เตตระไฮโดรฟูรานและโทลูอีนได้ดีเช่นเดียวกัน ดังนั้นโครงสร้างฐานวิทยาที่ได้รับจึงมีขนาดอนุภาค PSFu ที่เล็กและกระจายตัวดีกว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้ฟลูออรีน

ในทางตรงกันข้าม เมื่อใช้ไดคลอโรเบนซีนในระบบ *rr*-P3HT ผสม PSFu พบว่าขนาดอนุภาค PSFu จะใหญ่กว่า แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการละลายที่แย่กว่า ในขณะที่การใช้ฟลูออรีนจะมีโครงสร้างฐานวิทยาที่ละเอียดกว่า ซึ่งคาดว่าสาเหตุเนื่องมาจากการที่ฟลูออรีนสามารถละลายในไดคลอโรเบนซีนได้ดีกว่า PSFu นั่นเอง