

สารบัญเรื่อง

บทที่	เรื่อง	เลขหน้า
บทที่ 1	บทนำ	14
	1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	14
	1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	21
บทที่ 2	วิธีการทดลอง	22
	2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	22
	2.2 การสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์	23
	- การสังเคราะห์ <i>bis-sulfonium salt</i> โมโนเมอร์	23
	- การสังเคราะห์พอลิเมอร์ฟรีเคอเซอร์	24
	- การสังเคราะห์แมคโครอินิเฟอเตอร์	25
	- การสังเคราะห์ PPX-g-PSCMS กราฟโคพอลิเมอร์	25
	- การเตรียม PPX-g-PSFu	26
	2.3 การสังเคราะห์ฟลูออรีนกราฟ พอลิไสตรีน (PSFu)	27
	2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างพอลิเมอร์	29
	- โครงสร้างเคมี	29
	- น้ำหนักโมเลกุล	29
	- สมบัติทางความร้อน	29
	2.5 การตรวจสอบโครงสร้างสัณฐานวิทยา	30
	2.6 เทคนิคโวลแทมเมทรี	30
	2.7 การขึ้นรูปและทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์	31
	2.8 การวัดค่ากระแสและความต่างศักย์	33
บทที่ 3	ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล	34
	3.1 การสังเคราะห์โมโนเมอร์และฟรีเคอเซอร์	34
	3.2 การดัดแปรพอลิเมอร์ฟรีเคอเซอร์เพื่อเตรียมเป็นสารแมคโครอินิเฟอเตอร์	35
	3.3 การสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์	37
	3.4 การสังเคราะห์ PPX-g-PSFu	42
	3.5 การศึกษาผลของปัจจัยในการขึ้นรูปฟิล์มวัสดุกึ่งตัวนำ	45
	3.6 ผลของปัจจัยในการเตรียมฟิล์มต่อความหนา	48
	3.7 ผลของชนิดและปริมาณสาร PPX-g-PSFu	53
	ต่อค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์	

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

บทที่	เรื่อง	เลขหน้า
	- ผลการวิเคราะห์ด้านไฟฟ้าเคมีและค่าระดับพลังงาน	59
3.8	ผลของชนิดอิเล็กโทรด	63
3.9	การสังเคราะห์ PSFu เพื่อศึกษาการใช้งานเป็น ตัวรับอิเล็กตรอน	69
	- การสังเคราะห์ P(S-CMS)	69
3.10	การเตรียมฟลูออรีนกราฟฟอลิสไดรีน	72
	- ค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO ของ PSFu	73
3.11	ผลของชนิดและปริมาณสารรับอิเล็กตรอนต่อค่าประสิทธิภาพ ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์	79
3.12	ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์แบบบัลค์เฮเทอ โรจังก์ชันระบบที่ใช้ rr-P3HT เป็นตัวให้อิเล็กตรอน	85
บทที่ 4	สรุปผลการทดลอง	92
เอกสารอ้างอิง		94
Output		95
ภาคผนวก	<ul style="list-style-type: none"> ● Reprint of the first published paper ● Proof of the submitted second manuscript 	96

สารบัญรูป

รูปที่	ชื่อรูป	เลขหน้า
รูปที่ 1.1	กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์	15
รูปที่ 1.2	ตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์	15
รูปที่ 1.3	กลไกการแยกตัวระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลใน exciton ที่เกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อ	16
รูปที่ 1.4	หลักการทำงานของ donor-acceptor hetero junction	17
รูปที่ 1.5	หลักการทำงานของ bulk Hetero-junction solar cell	18
รูปที่ 1.6	โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ bulk heterojunction ซึ่งประกอบด้วยเฟสของ donor และ acceptor ผสมกัน	19
รูปที่ 2.1	เส้นทางการสังเคราะห์ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์	24
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟลูออรีนกราฟพอลิเอสไตรีน	27
รูปที่ 2.3	เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับทดสอบด้วยเทคนิค CV	31
รูปที่ 2.4	โครงสร้างของวัสดุฐานรองและชั้นผิวเคลือบที่ประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์	32
รูปที่ 2.5	ฟิล์มทดสอบและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบกระแสและความต่างศักย์	33
รูปที่ 3.1	สเปกตรัม FTIR ของไดคลอโรพาราไซลีนและเกลือของบิสซัลโฟเนียมโมโนเมอร์	34
รูปที่ 3.2	พอลิเมอร์ฟรีเคอเซอร์ (PPX) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา (ซ้าย) ในขณะที่แช่ในถุงไดอะไลซิส (กลาง) และหลังจากทำให้บริสุทธิ์ (ขวา)	35
รูปที่ 3.3	สเปกตรัม FTIR ของสารพอลิเมอร์ฟรีเคอเซอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับ NaDTC	36
รูปที่ 3.4	ภาพถ่ายผลิตภัณฑ์ PPX ก่อน (ภาพซ้าย) และหลังทำ heat treatment (ภาพขวา)	36
รูปที่ 3.5	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดัดแปลงฟรีเคอเซอร์ด้วย NaDTC	37
รูปที่ 3.6	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกราฟสไตรีนและ คลอโรเมธิลสไตรีนลงบนโมเลกุลสารแมคโครอินิเฟอเดอร์	39
รูปที่ 3.7	DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน	40
รูปที่ 3.8	GPC โครมาโตแกรมของสารแมคโครอินิเฟอเดอร์และของกราฟโคพอลิเมอร์	41
รูปที่ 3.9	สเปกตรัม FTIR ของ PPX-g-P(S-CMS) กราฟโคพอลิเมอร์ ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา ATRA	42

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	ชื่อรูป	เลขหน้า
รูปที่ 3.10	สเปกตรัม UV/Visible ของผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยา ATRA	43
รูปที่ 3.11	แสดง TGA เทอร์โมแกรมของ PPX-g-P(S-CMS) ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา ATRA	44
รูปที่ 3.12	สารละลายของ <i>rr</i> -P3HT (ซ้าย) และ <i>rd</i> -P3HT (ขวา) ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน	45
รูปที่ 3.13	ผิวเคลือบ <i>rd</i> -P3HT บนซิลิกอนเวเฟอร์เคลือบโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่างๆ ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูราน (ก), ไตคลอโรเบนซีน (ข), โทลูอีน (ค), และ คลอโรฟอร์ม (ง)	47
รูปที่ 3.14	ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสงของ <i>rd</i> -P3HT ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน ผสมโทลูอีนที่อัตราส่วน 4:6 (ก), 6:4 (ข), 2:8 (ค) และ 8:2 (ง) โดยปริมาตร	48
รูปที่ 3.15	ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบกับความหนาของชั้นฟิล์ม <i>rd</i> -P3HT	49
รูปที่ 3.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วในการเคลือบเหวี่ยงกับความหนาของชั้นฟิล์ม <i>rr</i> -P3HT	50
รูปที่ 3.17	DSC เทอร์โมแกรมของ <i>rd</i> -P3HT และ <i>rr</i> -P3HT	50
รูปที่ 3.18	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์ม BHJ กับปริมาณฟลูออรีน	51
รูปที่ 3.19	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์ม BHJ กับปริมาณ PSFu	52
รูปที่ 3.20	สเปกตรัม ¹ H-NMR ของสารแมคโครอินินิเฟอเดอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ สัดส่วนน้ำหนักร bissulfonium salt ต่อไดเอทิลไดไซโอคาบาเมต เท่ากับ 1/0.1	55
รูปที่ 3.21	สเปกตรัม ¹ H-NMR ของสารแมคโครอินินิเฟอเดอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ สัดส่วนน้ำหนักร bissulfonium salt ต่อไดเอทิลไดไซโอคาบาเมต เท่ากับ 1/0.3	56
รูปที่ 3.22	โครงสร้างเคมีและแผนภาพแสดงโครงสร้างอย่างง่ายของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์	53
รูปที่ 3.23	แผนภาพแสดงโครงสร้างอย่างง่ายของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	57
รูปที่ 3.24	ตัวอย่างกราฟ cyclic voltamogram ของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์	59
รูปที่ 3.25	ตัวอย่างสเปกตรัม UV/Visible ของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์	60
รูปที่ 3.26	กราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ P3HT/C ₆₀ ระบบปกติและระบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ 3 และ 4 ลงไปเป็นสารช่วยผสม	61

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	ชื่อรูป	เลขหน้า
รูปที่ 3.27	แผนภูมิแสดงระดับชั้นพลังงานของ P3HT, ฟลูออรีน PPX-g-PSFu และขั้วอิเล็กโทรดใช้ในการขึ้นรูปเซลล์ระบบเดิม ITO-PEDOT:PSS/AI (ภาพซ้าย) และระบบใหม่ ITO/TiO ₂ /Au (ภาพขวา)	63
รูปที่ 3.28	กราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ (ทั้งระบบ ITO-PEDOT:PSS/AI และระบบ ITO-TiO ₂ /Au) ที่มีการเติม PPX-g-PSFu ชนิดต่างๆ ลงไป	64
รูปที่ 3.29	ภาพถ่าย AFM ของฟิล์มวัสดุผสม P3HT/ C ₆₀ (สัดส่วน 5/1 โดยน้ำหนัก) ระบบปกติปราศจากกราฟโคพอลิเมอร์ (ซ้ายบน) และระบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu หมายเลข 1 (ขวาบน) PPX-g-PSFu หมายเลข 3 (ซ้ายล่าง) และ PPX-g-PSFu หมายเลข 4 (ขวาล่าง)	67
รูปที่ 3.30	ภาพถ่าย AFM ในแบบ height image (ซ้าย) และแบบ phase image (ขวา) ของฟิล์มวัสดุผสม P3HT/ C ₆₀ (สัดส่วน 5/1 โดยน้ำหนัก) ระบบที่มีการเติม PPX-g-PSFu หมายเลข 4 ในปริมาณ 40 pph	68
รูปที่ 3.31	สเปกตรัม ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและคลอโรเมทิลสไตรีน	69
รูปที่ 3.32	DSC เทอร์โมแกรมของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์	71
รูปที่ 3.33	สเปกตรัม FTIR ของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา ATRA	72
รูปที่ 3.34	สเปกตรัม UV/visible ของ P(S-CMS) โคพอลิเมอร์และ PSFu	73
รูปที่ 3.35	TGA เทอร์โมแกรมของ PSFu ชนิดต่างๆ	74
รูปที่ 3.36	สารละลาย PSFu ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ P(S-CMS) ชนิดต่างๆ เป็นสารตั้งต้น	76
รูปที่ 3.37	กราฟ cyclic voltamogram ของ PSFu หมายเลข 1	77
รูปที่ 3.38	สเปกตรัม UV/Visible ของ PSFu หมายเลข 1	78
รูปที่ 3.39	แผนภูมิแสดงระดับชั้นพลังงานของ PSFu และวัสดุกิ่งตัวนำชนิดอื่นที่ใช้ในการขึ้นรูปเซลล์	79
รูปที่ 3.40	กราฟความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ที่มีการเติม PSFu (โคพอลิเมอร์หมายเลข 3) เป็นวัสดุรับอิเล็กตรอนในปริมาณต่าง	79
รูปที่ 3.41	ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ rd-P3HT/ C ₆₀ และ rd-P3HT/PSFu	80
รูปที่ 3.42	ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม rd-P3HT ผสมกับฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ) (กำลังขยาย 50 เท่า)	81

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	ชื่อรูป	เลขหน้า
รูปที่ 3.43	ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม <i>rd</i> -P3HT ผสมกับ PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ) (ที่กำลังขยาย 50 เท่า)	81
รูปที่ 3.44	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ phase image ของฟิล์ม <i>rd</i> -P3HT ผสมกับฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ)	82
รูปที่ 3.45	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ phase image ของฟิล์ม <i>rd</i> -P3HT ผสมกับ PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ)	84
รูปที่ 3.46	ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ระบบ <i>rr</i> -P3HT/ C ₆₀ และ <i>rr</i> -P3HT/PSFu ที่ปริมาณวัสดุรับอิเล็กตรอนต่างๆ	85
รูปที่ 3.47	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ topograph ของฟิล์ม <i>rr</i> -P3HT ผสมฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ)	86
รูปที่ 3.48	ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม <i>rr</i> -P3HT ผสมกับฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ 0 pph (ก), 20 pph (ข), 40 pph (ค), 60 pph (ง), 80 pph (จ), และ 100 pph (ฉ) (กำลังขยาย 50 เท่า)	87
รูปที่ 3.49	ภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (OM) ของฟิล์ม <i>rd</i> -P3HT ผสมกับ PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ) (กำลังขยาย 50 เท่า)	88
รูปที่ 3.50	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค AFM ในแบบ phase image ของฟิล์ม <i>rr</i> -P3HT ผสม PSFu ในปริมาณต่างๆ 20 pph (ก), 40 pph (ข), 60 pph (ค), 80 pph (ง), และ 100 pph (จ)	90

สารบัญตาราง

ตารางที่	คำบรรยายตาราง	เลขหน้า
ตารางที่ 2.1	รายการสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย	22
ตารางที่ 2.2	เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย	23
ตารางที่ 3.1	ปริมาณผลิตภัณฑ์และประสิทธิภาพในการกราฟโม่โนเมอร์ลงบนโม่เลกุลแมคโครอินนิเฟอเดอร์ชนิดต่างๆ	38
ตารางที่ 3.2	ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำในตัวทำละลายชนิดต่างๆ	46
ตารางที่ 3.3	ผลการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์จากตัวทำละลายต่างๆ	47
ตารางที่ 3.4	สัดส่วน PPX ต่อ DTC ที่ใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์แมคโครอินนิเฟอเดอร์และสัดส่วนโม่แมคโครอินนิเฟอเดอร์ต่อโม่โนเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์	54
ตารางที่ 3.5	ร้อยละของปริมาณผลิตภัณฑ์จากการกราฟ และร้อยละประสิทธิภาพในการกราฟ รวมทั้งปริมาณฟลูออรีนใน PPX-g-PSFu ชนิดต่างๆ	58
ตารางที่ 3.6	ศักย์ไฟฟ้า ค่าระดับชั้นพลังงานและค่าพลังงานแถบของ PPX-g-PSFu กราฟโคพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	60
ตารางที่ 3.7	ผลของการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu (20 pph) ชนิดต่างๆ ต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ P3HT/C ₆₀ ในระบบที่ใช้ ITO-PEDOT:PSS และ Al เป็นขั้วอิเล็กโทรด	62
ตารางที่ 3.8	ผลของการเติมสารช่วยผสม PPX-g-PSFu (20 pph) ชนิดต่างๆ ต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ P3HT/C ₆₀ ในระบบที่ใช้ ITO/TiO ₂ และ Au เป็นขั้วอิเล็กโทรด	65
ตารางที่ 3.9	ผลการวิเคราะห์ P(S-CMS) โคมพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC, ¹ H-NMR, และ XRF	70
ตารางที่ 3.10	ผลการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออรีนใน PSFu ด้วยเทคนิค TGA	74
ตารางที่ 3.11	ความสามารถในการละลายของตัวรับอิเล็กตรอนในตัวทำละลายชนิดต่างๆ	75
ตารางที่ 3.12	ค่าระดับชั้นพลังงาน HOMO-LUMO และค่าพลังงานแถบของ PSFu วัสดุกิ่งตัวนำอื่นๆ	78

สัญลักษณ์และคำย่อ

สัญลักษณ์และคำย่อ	ความหมาย
DTC	Diethyldithiocarbamate
P(S-CMS)	Poly(styrene-chloromethylstyrene)
PPX-g-P(S-CMS)	Polyphenylene vinylene-g-Poly(styrene-chloromethylstyrene)
PSFu	Poly(styrene-fullerene)
PPX-g-PSFu	Polyphenylene-g-Poly(styrene-fullerene)
HOMO	ระดับพลังงานบนสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่
LUMO	ระดับพลังงานบนสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่
eV	อิเล็กตรอน-โวลต์
ITO	อินเดียมทินออกไซด์
PEDOT	Polyethylenedioxythiophene
CV	Cyclic voltametry
DSC	Differential scanning calorimetry
¹ H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GPC	Gel permeation chromatography
ATRA	Atom transfer radical addition
pph	Part per hundred
ppm	Part per million
rr-P3HT	Regioregular grade Poly(hexylthiophene)
rd-P3HT	Regiorandom grade Poly(hexylthiophene)