



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์ CuAlO_2 ด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อนำมา
ประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและอิเล็กโทรไลต์ใน
เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

Direct microwave synthesis of CuAlO_2 for using as
thermoelectric materials and electrolyte in
dye sensitized solar cells applications

โดย

ดร.ธวัช สุริวงษ์

มิถุนายน 2558

สัญญาเลขที่ MRG5680103

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ CuAlO_2 ด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อนำมา
ประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์
แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

Direct microwave synthesis of CuAlO_2 for using as
thermoelectric materials and electrolyte in dye sensitized
solar cells applications

ผู้วิจัย

ดร.ธวัช สุริวงษ์

สังกัด

วิทยาลัยพลังงานทดแทน
มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย

สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

คำนำ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัย “การสังเคราะห์ CuAlO_2 ด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและอิเล็กทรอนิกส์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง” โดยได้รับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ตามโครงการความร่วมมือระหว่างสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ) กับสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ CuAlO_2 (CAO) ด้วยวิธีการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ ที่มีความถี่ 2.45 GHz และทำการตรวจวัดคุณลักษณะของเฟสและสัญญาณวิทยาคุณสมบัติทางแสงและทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ CAO รวมถึงการศึกษาผลของการผสม CAO ในเจลอิเล็กโตรไลต์ต่อลักษณะความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของกระแสและความต่างศักย์ (J - V characteristic curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบกึ่งของแข็ง (quasi-solid state dye sensitized solar cell) เพื่อเป็นแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์สาร ที่ลดต้นทุนการผลิต ใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์สั้น และเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้จากการวิจัยมาพัฒนาต่อยอด นำไปสู่การใช้งานได้จริง และตอบสนองความต้องการภายในประเทศ

นอกจากนี้โครงการวิจัยนี้ มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยเพื่อแลกเปลี่ยนเรียนรู้เรื่องการวิจัยด้านการสังเคราะห์สาร และวิธีการตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของสาร โดยมีการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับระดับชาติและนานาชาติ รวมถึงการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติที่อยู่ในฐานข้อมูล Science Citation Index (SCI) ของ Web of Science และมีค่า impact factor จำนวน 2 เรื่อง ซึ่งผลการดำเนินงานในส่วนต่างๆ ถูกนำเสนอในรายงานฉบับนี้เช่นกัน

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) และมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับโครงการวิจัยนี้ ตลอดจนสิ้นโครงการ ขอขอบคุณเป็นอย่างสูงสำหรับ ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ทองเต็ม จากภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ให้คำแนะนำและแนวทางการทำงานวิจัย รวมถึงการตรวจสอบความถูกต้องของต้นฉบับบทความวิจัย นอกจากนี้คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ Associate Professor Dr.Ken Kurosaki, Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan ที่กรุณาให้ใช้เครื่องมือ/อุปกรณ์ต่างๆ สำหรับการวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก สุดท้ายคณะผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงสำหรับวิทยาลัยพลังงานทดแทนมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ให้สถานที่ทำการวิจัยและทุนอุดหนุนในการเสนอผลงานวิจัย รายงานฉบับนี้ไม่อาจเกิดขึ้นได้หากปราศจากการสนับสนุนในครั้งนี้

ผู้วิจัย

มิถุนายน 2558

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย): การสังเคราะห์ CuAlO_2 ด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

(ภาษาอังกฤษ): Direct microwave synthesis of CuAlO_2 for using as thermoelectric materials and electrolyte in dye sensitized solar cells applications

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

CuAlO_2 (CAO) เป็นสารประกอบออกไซด์กลุ่ม Delafossite ที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ชนิดพี (p-type) ที่มีความโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งมีการนำไปประยุกต์ใช้กับงานหลายด้าน เช่น วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ด้านแสง (optoelectronic materials) ที่ใช้สำหรับงานทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ จอแสดงผลชนิดแบนที่ใช้ในอุปกรณ์พกพา (Flat Panel Display: FPD) การผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์แสงอาทิตย์ และ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น ในปัจจุบัน CAO ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวัสดุที่ไม่เป็นพิษ มีมากในธรรมชาติ น้ำหนักเบา และเป็นสารที่มีราคาถูก ด้วยคุณสมบัติดังกล่าว CAO ถูกมองหว่าสามารถมีบทบาทที่สำคัญในการประยุกต์ใช้งานด้านการนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์ (waste heat recovery) ในสภาวะบรรยากาศทั่วไปผ่านอุปกรณ์ที่เรียกว่า “เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล” (thermoelectric module) ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาวัสดุออกไซด์เทอร์โมอิเล็กทริก (oxide thermoelectric materials) กันอย่างกว้างขวาง ยกตัวอย่างเช่น ZnO , SrTiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 และอื่นๆ เนื่องจากวัสดุออกไซด์ดังกล่าว มีการใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีความทนทานต่อการเกิดออกไซด์ในระหว่างการใช้งานหรือไม่ต้องเคลือบสารป้องกันการเกิดออกไซด์บนตัววัสดุ เมื่อเทียบกับวัสดุที่นิยมใช้กันอยู่ในเวลานี้ เช่น Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 และ PbTe ซึ่งวัสดุเหล่านี้เป็นวัสดุมีพิษ ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ก่อนการใช้งานต้องทำการเคลือบสารป้องกันการเกิดออกไซด์ด้วย และนอกจากนี้สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงของอุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิไม่เกิน 100°C เท่านั้น สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานการเติม Fe เข้าไปในโครงสร้างของ CAO ด้วยเทคนิคเครื่องบดแบบลูกบอล (ball milling) แล้วสามารถเพิ่มคุณสมบัติทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริกในช่วงของอุณหภูมิสูง และในทำนองเดียวกันมีการรายงานผลของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ว่ามีคุณสมบัติการเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเซรามิกที่ดีและสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง รวมทั้งยังมีการศึกษาและประยุกต์ใช้ CAO ชนิด p-type ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell: DSSC) เช่นนำมาใช้เป็นตัวรับโฮล (hole collector) ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบ

สถานะของแข็ง (dye sensitized solid state solar cell, DSSC) และมีการรายงานผลการนำ CAO มาเป็น photoelectrode ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบพี (p-DSSC) อีกด้วย

ในปัจจุบัน การสังเคราะห์สารประกอบ CAO นั้น มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น การทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ของสารตั้งต้นในเตาเผาที่อุณหภูมิสูง วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โซล-เจล (sol-gel synthesis) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และวิธีสปัตเตอริง (sputtering) เป็นต้น ซึ่งวิธีที่กล่าวมานี้มีการใช้อุณหภูมิและต้นทุนในการสังเคราะห์ CAO ที่ค่อนข้างสูง และที่สำคัญคือใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ยาวนาน ซึ่งผลของการสังเคราะห์สารที่ใช้เวลานานนั้น มีผลทำให้เกิดการขยายตัวของขนาดเกรน (grain size) และนำไปสู่การเกิดรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของผลิตภัณฑ์ (formation of agglomerations) จากผลของการขยายตัวของเกรนและการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนนี้จะส่งผลต่อคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและทางแสง (optical property) อย่างไรก็ตามยังมีเทคนิคหนึ่งที่ว่าเทคนิคการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ (direct microwave heating) ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่และน่าสนใจที่ใช้ในการสังเคราะห์สารแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งของสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) โดยสารตั้งต้นและเอนทัลปี (enthalpy) ของปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟ เพราะวาล์วคลื่นไมโครเวฟมีสมบัติที่เรียกว่า coherent และ polarized ซึ่งสามารถ couple กับอะตอมของสารตั้งต้นได้ ทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric materials) ที่สามารถเกิด couple และอันตรกิริยา (interaction) กับคลื่นไมโครเวฟได้อย่างดี ซึ่งเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้เกิดความร้อนได้อย่างรวดเร็วภายในระยะเวลาอันสั้น งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ CAO ด้วยวิธีธรรมดาคือการสังเคราะห์ในเตาเผาที่อุณหภูมิสูงกับวิธีการให้เกิดความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave heating) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Aluminum nitrate และ Cupper oxide (CuO) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:1 แต่ไม่มีการรายงานผลทางด้านคุณสมบัติทางแสง และคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีการศึกษาผลของการเติมอนุภาคของสารออกไซด์ขนาดนาโนเมตร เช่น Al_2O_3 , SiO_2 และ TiO_2 ลงในอิเล็กโทรไลต์แบบเจลโพลีเมอร์อิเล็กโทรไลต์ (gel polymer electrolyte) แล้วสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC ได้ เนื่องจากอนุภาคของสารออกไซด์ขนาดนาโนสามารถเพิ่มค่าการนำไอออน (ionic conductivity) และการแลกเปลี่ยน/ถ่ายเทประจุไฟฟ้า (charge transport) ของ I^-/I_3^- (redox couple) ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของเซลล์ DSSC

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะทำการศึกษาสมบัติของ CAO ที่สังเคราะห์โดยวิธีการเกิดความร้อนโดยตรงด้วยคลื่นไมโครเวฟ ที่ความถี่ 2.45 GHz โดยใช้สารตั้งต้นที่นำมาสังเคราะห์ CAO แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่แตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งคณะผู้วิจัยคาดหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิธีการสังเคราะห์นี้สามารถช่วยประหยัดพลังงานในการสังเคราะห์ CAO มีการวิเคราะห์เฟส (phase) ลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) สมบัติทางแสง และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผลิตภัณฑ์ CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ รวมถึงมีการศึกษาผลของการ

ผสม CAO ในเจลอิลีกโทรไลต์ต่อลักษณะความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของกระแสและความต่างศักย์ (J - V characteristics curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง (quasi-solid state DSSC)

2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 2.1 พัฒนาเทคนิค/วิธีการสังเคราะห์ CAO แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ ที่ความถี่ 2.45 GHz และเปรียบเทียบกับวิธีที่ใช้สังเคราะห์อื่นๆ
- 2.2 สังเคราะห์และตรวจวัดคุณลักษณะของเฟสและสัณฐานวิทยาของ CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ รวมถึงการตรวจวัดคุณสมบัติทางแสงและทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.3 การศึกษาผลของการผสม CAO ในเจลอิลีกโทรไลต์ต่อลักษณะความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของกระแสที่ได้จากการกระตุ้นด้วยแสงและความต่างศักย์ (J - V characteristics curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง (quasi-solid state DSSC)

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ทำการศึกษารวบรวมข้อมูล ข้อดี/ข้อเสีย ของวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และพัฒนา ปรับปรุงระบบการสังเคราะห์แบบการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ เพื่อประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาของแข็งของ CAO
- 3.2 เตรียมสารตั้งต้นและทำการสังเคราะห์ CAO ด้วยวิธีการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ ภายใต้เงื่อนไขต่างๆ เพื่อให้ได้ CAO ที่บริสุทธิ์
- 3.3 วิเคราะห์/ตรวจวัด เฟส สัณฐานวิทยา และคุณสมบัติทางแสง ด้วยเครื่อง XRD, SEM, TEM, FTIR, Raman spectrometer, UV-Visible-Near Infrared Spectroscopy และ photoluminescence (PL) spectrometer และอื่นๆ
- 3.4 ทำการอัดขึ้นรูปสาร CAO เป็นแท่งทรงกระบอกเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 mm สูง 3 mm ด้วยเครื่องอัดร้อน spark plasma sintering (SPS-515A) แล้วนำไปตรวจวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่อง ZEM 1, Thermal-constantan analyzer และอื่นๆ
- 3.5 ทำการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง โดยใช้ CAO เป็นส่วนผสมในเจลอิลีกโทรไลต์และทำการวัดความหนาแน่นของกระแสที่ได้จากการกระตุ้นด้วยแสงและความต่างศักย์ (J - V characteristics curve) ด้วยเครื่อง Keithley 2611A source meter ภายใต้สภาวะแสงซีนอน (xenon light source) ความเข้ม 100 mw/cm^2 (1.5 AM) ที่อุณหภูมิห้อง
- 3.5 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

สถานที่ทำการทดลอง วิจัย และเก็บข้อมูล

- วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร
- ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

4. ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมผงผลึก delafossite CuAlO_2 (CAO) บริสุทธิ์ ด้วยวิธีการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ (2.45 GHz) ที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที โดยใช้สารตั้งต้นเป็น $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนโดยโมลของ Cu:Al เท่ากับ 1:1 ผลการทดลองพบว่าผงผลึก CAO มีลักษณะเป็นแผ่น (plate) ที่มีรูปร่างบิดเบี้ยว และมีความหนาของแผ่นผลึกประมาณ 200-350 nm สมบัติเชิงแสง (optical properties) พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,\text{dir}}$) เท่ากับ 3.9 eV และแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect energy gap, $E_{g,\text{indir}}$) เท่ากับ 2.9 eV ค่า Photoluminescence (PL) เมื่อมีการกระตุ้น (excited) ด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 415 nm ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามีการคายแสง (emission) ที่ 2 ตำแหน่งคือที่ความยาวคลื่น 585 nm (2.12 eV) และ 760 nm (1.63 eV) โดยตำแหน่งคายแสงแรก (585 nm) มีค่าใกล้เคียงกับค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง สำหรับตำแหน่งคายแสงที่สอง (760 nm) สอดคล้องกับความบกพร่องตามธรรมชาติของโครงสร้างผลึก CAO ชนิดการแทนที่ของ Cu ในตำแหน่งของ Al (Cu_{Al} antisite) ผลการทดลองด้านสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (TE properties) พบว่า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ค่าสภาพนำไฟฟ้า (κ) และสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของชิ้นงาน CAO (bulk sample) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ แสดงถึงพฤติกรรมการเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าและวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ชนิดพี (p-type TE materials) ส่วนค่า power factor และ dimensionless figure of merit (ZT) มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและมีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ 1073 K จากผลการทดลองสรุปได้ว่าผงผลึก CAO บริสุทธิ์สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมาและสามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

ในงานวิจัยนี้มีการประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO มาผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (composite gel electrolyte, CGE) สำหรับนำมาเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ผลการทดลองพบว่า CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO สามารถช่วยเพิ่มสมบัติสภาพการแพร่ของประจุ (charge diffusion property) ของอิเล็กโทรไลต์ โดยปริมาณการเติมผงผลึก CAO ที่ดีที่สุดใน CGE เท่ากับ 0.05 wt% CAO เนื่องจากค่าสภาพการนำไอออน (ionic conductivity) ของ CGE มีค่าเพิ่มขึ้น รวมถึงตัวแปรทางสมรรถนะของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง เช่น J_{sc} , η และ FF มีค่าสูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตามการเติมผงผลึก CAO ใน CGE มีผลทำให้ค่า V_{oc} มีค่าลดลง เนื่องจาก CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ลงไปแล้วส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของ TiO_2 กับไอออน triiodide (I_3^-) (dark reaction หรือ dark

current) ที่รอยต่อระหว่างสีย้อมไวแสงบน TiO_2 photoelectrode กับ CGE ค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมีค่าสูงสุดเมื่อมีการใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.05 wt% CAO โดยค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ชนิดนี้ มีค่ามากกว่า 1.71 เท่า ของค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เหลว (LE) และ 2.85 เท่า ของค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่ไม่มีการเติมผงผลึก CAO (0.00 wt% CAO) ค่าเสถียรภาพและความคงตัว (stability) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO (0.05 wt% CAO) ให้เสถียรภาพและความคงตัวของค่า η มากกว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ LE จากผลการทดลองสรุปได้ว่าผงผลึก CAO เป็นอนุภาคนาโนที่ที่น่าสนใจชนิดหนึ่งสำหรับเติมลงไปใน CGE เพื่อเพิ่มสมรรถนะการทำงานและเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

5. การใช้ประโยชน์จากงานวิจัยและการเผยแพร่ผลงานวิจัย

5.1 การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ

- 1) **T. Suriwong**, T. Thongtem, and S. Thongtem, "Thermoelectric properties of delafossite CuAlO_2 synthesized by direct microwave heating" 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014 (SACT 2014), Champasak Grand Hotel, Pakse, Lao PDR., 22-23 December 2014.
- 2) ธวัช สุริวงษ์ "คุณลักษณะเฉพาะและสมบัติทางแสงของ CuAlO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ" นเรศวรวิจัยครั้งที่ 10 : เครือข่ายวิจัยสร้างความรู้สู่อาเซียน (10th Research Networking towards ASEAN Knowledge Development) ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติ 72 พรรษามหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 22-23 กรกฎาคม 2557

5.2 การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ

- 1) **Tawat Suriwong**, Titipun Thongtem and Somchai Thongtem, "Thermoelectric and optical properties of CuAlO_2 synthesized by direct microwave heating", *Current Applied Physics*, 14(9), (2014), 1257-1262.
- 2) **Tawat Suriwong**, Titipun Thongtem and Somchai Thongtem, " CuAlO_2 powder dispersed in composite gel electrolyte for application in quasi-solid state dye-sensitized solar cells", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39 (2015) 348-354.

บทคัดย่อ

Project Code : MRG5680103

(รหัสโครงการ)

Project Title : Direct microwave synthesis of CuAlO_2 for using as thermoelectric materials and electrolyte in dye sensitized solar cells applications

(ชื่อโครงการ) การสังเคราะห์ CuAlO_2 ด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

Investigator : Dr. Tawat Suriwong, School of Renewable Energy Technology, Naresuan University

(ชื่อนักวิจัย) ดร.ทวัช สุริวงษ์ วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail Address : tawats@nu.ac.th

Project Period : 3 June 2013 – 2 June 2015

(ระยะเวลาโครงการ) 3 มิถุนายน พ.ศ. 2556 – 2 มิถุนายน พ.ศ. 2558

Keywords : CuAlO_2 ; Microwave; Thermoelectric; Dye sensitized solar cell; Composite gel electrolyte

(คำหลัก) CuAlO_2 ; ไมโครเวฟ; เทอร์โมอิเล็กทริก; เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง; เจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมผงผลึก delafossite CuAlO_2 (CAO) บริสุทธิ์ ด้วยวิธีการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ (2.45 GHz) ที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที ผลการทดลองพบว่าผงผลึก CAO มีลักษณะเป็นแผ่นที่เป็นผลึกเดี่ยวที่มีรูปร่างบิดเบี้ยว และมีความหนาของแผ่นผลึกประมาณ 200-350 nm อะตอมของผลึก CAO มีการสั่นที่เลขคลื่น 760 cm^{-1} และ 550 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของพันธะ Al-O และพันธะ Cu-O ตามลำดับ สมบัติเชิงแสง (optical properties) พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,dir}$) เท่ากับ 3.9 eV และแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect energy gap, $E_{g,indir}$) เท่ากับ 2.9 eV ค่า Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามีการคายแสง (emission) ที่ความยาวคลื่น 585 nm (2.12 eV) ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง และที่ความยาวคลื่น 585 nm (2.12 eV) และ 760 nm (1.63 eV) เป็นค่าที่สอดคล้องกับความบกพร่องตามธรรมชาติของโครงสร้างผลึกชนิดพีของ CAO (p-type native defect) ผลการทดลองด้านสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (TE properties) พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของชิ้นงาน CAO มีค่าเป็นบวก แสดงว่าชิ้นงาน CAO มีโฮล (holes)

อิสระเป็นพาหะหลักในการเคลื่อนที่ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และค่าสมบรูณ์สัมประสิทธิ์ซีเบค (S^2) ของชั้นงาน CAO มีค่าลดลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิ แต่อย่างไรก็ตามค่า power factor มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของชั้นงาน CAO มีค่าสูงสุดเท่ากับ 9×10^{-3} ที่อุณหภูมิ 1073 K

ในงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยแรกที่มีการประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO มาผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (composite gel electrolyte, CGE) สำหรับนำมาเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (DSSC) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานและอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น ในการทดลองมีการใช้ปริมาณผงผลึก CAO ที่เติมลงไปใน CGE ที่แตกต่างกัน โดย CGE ประกอบด้วย polyethylene glycol (PEG), iodide/tri-iodide (I^-/I_3^-) liquid electrolyte (LE) และ 4-tertbutylpyridine (4-tBP) นำเซลล์ DSSC มาทำการวัดความหนาแน่นของกระแสที่ได้จากการกระตุ้นด้วยแสงและความต่างศักย์ (J-V curve) และตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสมรรถนะของ DSSC เช่น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งพื้นที่เซลล์แสงอาทิตย์ (J_{sc}) ค่าความต่างศักย์วงจรเปิด (V_{oc}) ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (η) และค่า fill factor (FF) จากผลการทดลองพบว่า การเติมผงผลึก CAO ใน CGE สามารถเพิ่มค่าสภาพการนำไอออนผ่านทางช่องว่างภายใน CGE ค่า η มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อ DSSC ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO โดยปริมาณผงผลึก CAO ที่เติมลงไปใน CGE ที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.05 wt% CAO โดยค่า η ของ DSSC ที่ใช้ CGE ในอัตราส่วนนี้มีค่ามากกว่า 1.71 เท่า ของค่า η ของ DSSC ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เหลว (LE) และ 2.85 เท่า ของค่า η ของ DSSC ที่ใช้ CGE ที่ไม่มีการเติมผงผลึก CAO (0.00 wt% CAO) ค่าเสถียรภาพและความคงตัว (stability) ของ DSSC ที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ให้เสถียรภาพและความคงตัวของค่า η มากกว่า DSSC ที่ใช้ LE

Abstract

A single phase of delafossite CuAlO_2 (CAO) was successfully synthesized by a 600 W microwave radiation for 20 min. The CAO sample was composed of quite distorted single-crystalline plates with 200–350 nm thick. Its atomic vibrations were detected at 760 and 550 cm^{-1} belonging to Al–O and Cu–O stretching, respectively. The direct and indirect energy gaps were respectively determined to be 3.9 and 2.9 eV. The photoluminescence (PL) at room temperature was at 585 nm (2.12 eV) corresponding to the indirect energy gap and at 760 nm (1.63 eV) corresponding to the p-type native defect. For its thermoelectric (TE) properties, the Seebeck coefficient (S) was positive value, with holes as the majority of charge carriers. By increasing of the test temperature, both the electrical resistivity and absolute value of Seebeck coefficient were decreased, but the power factor was in the opposite manner. The dimensionless figure of merit (ZT) of the crystalline CAO was evaluated to be the maximum of 9×10^{-3} at 1073 K.

The use of CAO powder as an additive in composite gel electrolyte (CGE) of the quasi-solid state dye-sensitized solar cell (DSSC) is first reported. In order to achieve an improvement of power conversion and long-term performance of the quasi-solid state DSSC, different contents of CAO powder containing in CGE, a mixture of polyethylene glycol (PEG), iodide/tri-iodide (I^-/I_3^-) liquid electrolyte (LE) and 4-tertbutylpyridine (4-tBP), were used in the present study. The photocurrent density-voltage characteristic (J - V curve) and photovoltaic performance parameters of the cells, such as the short-circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), power conversion efficiency (η) and fill factor (FF) were investigated. The CGE containing the dispersed CAO powder exhibited high ionic conductivity due to the charge diffusion through free channels. The power conversion efficiency of the quasi-solid state DSSC was significantly improved by adding CAO powder to the CGE. The optimum CAO powder content in the CGE was 0.05 wt%. In this research, the power conversion efficiency was 1.71 times of the LE and 2.85 times of the CGE with no CAO powder adding. The quasi-solid state DSSC based on the addition of CAO powder to CGE had long-term stability better than the normal DSSC based on the LE.

สารบัญ

บทที่		หน้า
	คำนำ	ก
	บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	ข
	บทคัดย่อ	ช
	Abstract	ฅ
1	บทนำ	1
	1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
	1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
	1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย	3
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
	2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	4
	2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)	4
	2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)	6
	2.1.3 Dimensionless figure of merit (ZT)	8
	2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)	9
	2.1.5 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	10
	2.1.6 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี	15
	2.1.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)	16
	2.1.8 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency)	19
	2.2 ความร้อนจากไมโครเวฟ (Microwave heating)	21
	2.2.1 ไมโครเวฟ (Microwave)	21
	2.2.2 เตาไมโครเวฟ (Microwave oven)	23
	2.3 เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cell, DSSC)	29
	2.3.1 ส่วนประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง	29

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
2.3.2	หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง 32
2.3.3	ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง 34
2.3.4	แนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง 42
2.4	Copper aluminium oxide (CuAlO_2) 46
3	วิธีดำเนินการวิจัย 56
3.1	การสังเคราะห์ CAO ด้วยคลื่นไมโครเวฟ 56
3.1.1	สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ 56
3.1.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ CAO 56
3.2	การเตรียมชิ้นงาน CAO สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก 57
3.2.1	สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ 57
3.2.2	ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน CAO 58
3.3	การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells) 60
3.3.1	สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ 60
3.3.2	ขั้นตอนการเตรียมเจลอิเล็กโทรไลต์ 61
3.3.3	ขั้นตอนการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง 62
3.3.4	การวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง 67
3.4	เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์ 67
3.4.1	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) 68
3.4.2	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) 70
3.4.3	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) 71
3.4.4	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman Spectrometer) 73
3.4.5	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy 74

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.4.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)	77
3.4.7 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence Spectrometer (PL)	78
3.4.8 การวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ULVAC ZEM-1	79
3.4.9 การวัดสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer	81
4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง	83
4.1 การวิเคราะห์เฟสของผงผลึก CAO	83
4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของผงผลึก CAO	86
4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของผงผลึก CAO	88
4.4 การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของชิ้นงาน CAO	91
4.5 การประยุกต์ใช้ CAO ในเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (composite gel electrolyte, CGE) สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell, DSSC)	94
5 บทสรุป	105
สรุปผลการทดลอง	105
บรรณานุกรม	107
ภาคผนวก	114
ก รูปแบบ XRD จากฐานข้อมูล JCPDS-ICDD	115
ข ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM)	125
ค การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ/ชาติ	126
ง การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ	130
จ ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่ได้รับ	144

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ธาตุแร่ธาตุตามธรรมชาติ และสารประกอบที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ	28
4.1 ค่า lattice parameter ของผงและชั้นงาน CAO	84
4.2 ค่าสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน (Kel) และค่าสภาพการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (Klat) ของชั้นงาน CAO	93
4.3 สมรรถนะการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Photovoltaic performance) ที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณที่แตกต่างกัน และ LE	99
4.4 เปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเมื่อใช้ CGE ที่มีการเติมอนุภาคนินทรีย์ที่แตกต่างกัน	103
ภาคผนวก ข ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM constants, $L\lambda$) ที่ 200 kV สำหรับการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SAED pattern)	125

สารบัญรูป

ภาพ	หน้า
2.1 (ก) วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของความสัมพันธ์ความต่างศักย์ซีเบค (ข) ความต่างศักย์วงจรเปิดของความต่างศักย์ซีเบค	5
2.2 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า	6
2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลทีเยอร์	6
2.4 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน	7
2.5 (ก) ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบผลิตกระแสไฟฟ้า และ (ข) แบบทำความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน	8
2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ	9
2.7 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบัน (ก) ชนิดเอ็น (n-type) และ (ข) ชนิดพี (p-type)	10
2.8 ความสัมพันธ์การพัฒนาค่า ZT ให้มีค่าสูงที่สุดกับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าและชนิดของวัสดุ	11
2.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง K_{lat} กับอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	13
2.10 ความสัมพันธ์ของการลดลงของค่า K_{lat} กับค่า ZT และ K ตามการแปรเปลี่ยนความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า	14
2.11 ตัวอย่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน	16
2.12 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า	16
2.13 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า	17
2.14 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า	18
2.15 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า	18
2.16 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน	19
2.17 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน	19

สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพ	หน้า
2.18 (ก) การหาค่า COP และค่า COP เปรียบเทียบกับระบบทำความเย็นแบบอัดไอ (ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และ ความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT	20
2.19 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	21
2.20 การใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามความถี่และความยาวคลื่น	22
2.21 เตาไมโครเวฟที่มีจำหน่ายทั่วไปในท้องตลาด	24
2.22 แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนในวัสดุไดอิเล็กทริก	25
2.23 ลักษณะการหมุนของสารประกอบที่มีขั้วเพื่อเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นความร้อน	34
2.24 โครงสร้างและองค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง	31
2.25 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง	32
2.26 ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง	33
2.27 สัดส่วนของการแผ่รังสีอาทิตย์มาตกกระทบบนพื้นโลก	35
2.28 มุมซันิธ (Zenith angle, θ_z) และ มวลอากาศ (Air mass, AM)	35
2.29 สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ AM เท่ากับ 0 และ 1.5	36
2.30 (a) J - V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง (dark) และมีแสง (illumination) และ (b) สัญลักษณ์วงจรไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ (electrical diagram of solar cell)	37
2.31 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ (a) อุดมคติ (ideal) และ (b) ใช้งานจริง (practical solar cell)	38
2.32 ลักษณะกราฟ J - V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์	40
2.33 การพัฒนาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน	41
2.34 ไดอะแกรมของเซลล์สีย้อมไวแสงที่ใช้เจลอิเล็กโทรไลต์ที่ผสม Al_2O_3 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน	43
2.35 ระดับแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำออกไซด์และศักย์ไฟฟ้าของส่วนประกอบคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (potentials of redox couples) ที่อ้างอิงกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนปกติ (normal hydrogen electrode, NHE)	45

สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพ	หน้า
2.36 (a) ไดอะแกรมระดับพลังงานของ TiO_2 , NiO and CAO ร่วมกับระดับพลังงานของสีย้อมไวแสงภายใต้สภาวะพื้นและสภาวะเร้า และ (b) ภาพตัดขวางของฟิล์มบาง $\text{TiO}_2/\text{Dye}/\text{NiO}$	46
2.37 หลักการทำงานของเซลล์แกอาทิตยชนิด (a) pn-DSSC และ (b) p-DSSC	47
2.38 รูป SEM ของชิ้นงานตัวอย่างภายหลังจากการเผาผนึก (a) CAO , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, และ (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	48
2.39 รูป SEM ของอนุภาค CAO ที่ถูกเตรียมด้วย a) วิธีการให้ความร้อนโดยตรง (conventional heating) ที่ 300°C และวิธีการการให้คลื่นไมโครเวฟ (microwave irradiation) ที่ 1000 W เป็นเวลา 30 นาที	51
2.40 โครงสร้างผลึกของ CAO ที่ประกอบไปด้วยชั้น O-Cu-O dumbbell และชั้นที่มีการเชื่อมโยงระหว่างกัน Al-O octahedral (AlO_6 edge sharing layer) และ (b) โครงสร้างผลึก CAO แบบ 3R polytype	53
3.1 ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ (600 W และ 20 นาที)	57
3.2 ตัวอย่างแม่พิมพ์แกรไฟต์ (graphite die) ขนาดต่างๆ	58
3.3 ไดอะแกรมการประกอบแม่พิมพ์แกรไฟต์เพื่อขึ้นรูปชิ้นงาน CAO ด้วยเครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A)	58
3.4 (a) เครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A) ขณะทำการเผาผนึกชิ้นงาน CAO (bulk sample) ภายใต้อุณหภูมิที่กำหนด (b) รูปขยายแม่พิมพ์แกรไฟต์ขณะทำการเผาผนึก	59
3.5 อิเล็กโทรไลต์เหลว (LE)	61
3.6 เจลอิเล็กโทรไลต์ (GE) และ เจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ CAO (CGE)	62
3.7 การเตรียมชั้น blocking (compact TiO_2 layer) สำหรับ photoelectrode (ขั้วแอโนด)	63
3.8 การเตรียมส่วนผสม TiO_2 สำหรับเป็นชั้นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ของขั้วแอโนด	64
3.9 (a) การทำสกรีนส่วนผสม TiO_2 บนกระจก FTO โดยวิธี doctor blading และ (b) ลักษณะของ TiO_2 ที่เคลือบอยู่บนกระจก FTO ภายหลังจากการทำ doctor blading	64
3.10 กระจก FTO ที่เคลือบ TiO_2 ภายหลังจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 30 นาที	40
3.11 การเตรียม TiO_2 photoelectrode (ขั้วแอโนด)	65

สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.12 การประกบขั้ว TiO_2 photoelectrode และ Pt counter electrode โดยใช้แผ่น thermal adhesive film (Surlyn) ที่ $100-120^\circ\text{C}$	66
3.13 ตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ได้จากการประกอบเซลล์	66
3.14 ชุดวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์	67
3.15 ไดอะแกรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)	68
3.16 (a) XRD holder และ (b) เครื่อง XRD รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker	69
3.17 ส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	70
3.18 Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของ บริษัท JEOL ที่มีการติดตั้งชุด Energy Dispersive Spectrometry (EDS)	71
3.19 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM)	72
3.20 TEM รุ่น JSM-2010 ของบริษัท JEOL	72
3.21 เครื่อง Raman spectroscopy ของบริษัท Horiba Jobin Yvon, รุ่น T6400JY	73
3.22 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงผ่านเข้า (I_0) และผ่านออก (I) ของตัวอย่าง	74
3.23 เครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer, Lambda 19 Perkin Elmer	76
3.24 FTIR รุ่น TENSOR 27 ของบริษัท Bruker	77
3.25 Photoluminescence spectrometer รุ่น LS50B บริษัท Perkin Elmer	78
3.26 ไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 สำหรับใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม	79
3.27 เครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ULVAC ZEM-1 บริษัท ULVAC-Riko ประเทศญี่ปุ่น	80
3.28 ไดอะแกรมส่วนประกอบของเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น	81
4.1 รูปแบบ XRD ของ (a) ผง CuAlO_2 (CAO) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที และ (b) ชิ้นงาน CAO (bulk sample) ที่ได้จากการเตรียมชิ้นงานด้วยเครื่อง spark plasma sintering เปรียบเทียบกับเฟสมาตรฐานของ CuAlO_2 (แดง), CuAl_2O_4 (เขียว), CuO (น้ำเงิน) and Al_2O_3 (ม่วง)	83
4.2 FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ	85

สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.3 Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ	86
4.4 (a) รูป SEM (b) รูป TEM (c) รูปแบบ SAED และ (d) รูปการจำลองรูปแบบ SAED ด้วยโปรแกรม CrystalMaker-SingleCrystal version 1.2.1 ของผงผลึก CAO	87
4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วง UV-Visible-Near Infrared ของผลึก CAO	88
4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h \nu)^2$ กับค่า $(h \nu)$ ของผงผลึก CAO	89
4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h \nu)^{1/2}$ กับค่า $(h \nu)$ ของผงผลึก CAO	89
4.8 การคายแสง (PL emission) ของผลึก CAO ที่อุณหภูมิห้อง	90
4.9 ค่าสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (a) ค่าสภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และ (c) power factor ($S^2\rho^{-1}$)	91
4.10 ค่าสภาพนำความร้อนของชิ้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	92
4.11 ค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของชิ้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	94
4.12 รูป FE-SEM ของ (a,b) ผงผลึก CAO (c) TiO_2 photoelectrode และ (d) Pt counter electrode	95
4.13 ไลออะแกรมของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ถูกประกอบขึ้นและมีการประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO ผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ (CGE)	96
4.14 เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ถูกประกอบขึ้นในงานวิจัยนี้โดยมีการประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO ผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ (CGE)	96
4.15 ค่าสภาพการนำไอออน (Ionic conductivity) ของ CGE และ LE	97
4.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dark current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE และ LE	98
4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE และ LE	99
4.18 ค่า normalized η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.05 wt% CAO และ LE	104

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

CuAlO_2 (CAO) เป็นสารประกอบออกไซด์กลุ่ม Delafossite ที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ชนิดพี (p-type) ที่มีความโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งมีการนำไปประยุกต์ใช้กับงานหลายด้าน เช่น วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ด้านแสง (optoelectronic materials) ที่ใช้สำหรับงานทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ จอแสดงผลชนิดแบนที่ใช้ในอุปกรณ์พกพา (Flat Panel Display: FPD) การผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์แสงอาทิตย์ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น [1-7] ในปัจจุบัน CAO ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวัสดุที่ไม่เป็นพิษ มีมากในธรรมชาติ น้ำหนักเบา และเป็นสารที่มีราคาถูก ด้วยคุณสมบัติดังกล่าว CAO ถูกมองหว่าสามารถมีบทบาทสำคัญในการประยุกต์ใช้งานด้านการนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์ (waste heat recovery) ในสภาวะบรรยากาศทั่วไป ผ่านอุปกรณ์ที่เรียกว่า “เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล” (thermoelectric module) ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาวัสดุออกไซด์เทอร์โมอิเล็กทริก (oxide thermoelectric materials) กันอย่างกว้างขวาง ยกตัวอย่างเช่น ZnO , SrTiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{10}$, Na_xCoO_2 และอื่นๆ [8] เนื่องจากวัสดุออกไซด์ดังกล่าว มีการใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีความทนทานต่อการเกิดออกไซด์ในระหว่างการใช้งานหรือไม่ต้องเคลือบสารป้องกันการเกิดออกไซด์บนตัววัสดุ เมื่อเทียบกับวัสดุที่นิยมใช้กันอยู่ในเวลานี้ เช่น Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , TAGS และ PbTe ซึ่งวัสดุเหล่านี้เป็นวัสดุมีพิษ ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ก่อนการใช้งานต้องทำการเคลือบสารป้องกันการเกิดออกไซด์ด้วย และนอกจากนี้สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงของอุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิต่ำไม่เกิน 100°C เท่านั้น สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานการเติม Fe เข้าไปในโครงสร้างของ CAO ด้วยเทคนิคการบดแบบลูกบอล (ball milling) แล้วสามารถเพิ่มคุณสมบัติทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริกในช่วงของอุณหภูมิสูง [6] และในทำนองเดียวกันมีการรายงานผลของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ว่ามีคุณสมบัติการเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเซรามิกส์ที่ดีและสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง [7] รวมทั้งยังมีการศึกษาและประยุกต์ใช้ CAO ชนิด p-type ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell: DSSC) เช่นนำมาใช้เป็นตัวรับโฮล (hole collector) ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะของแข็ง (dye sensitized solid state solar cell) [2] และนำ CAO มาเป็นโฟโตอิเล็กโทรด (photoelectrode) ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบพี (p-DSSC) [3] อีกด้วย

ในปัจจุบัน การสังเคราะห์สารประกอบ CAO นั้น มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น การทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ของสารตั้งต้นในเตาเผาที่อุณหภูมิสูง [4,6,7,9,10] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [2,11,12] โซล-เจล (sol-gel synthesis) [13,14] การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) [15] และวิธีสปัตเตอริง (sputtering) [16,17] เป็นต้น ซึ่งวิธีที่กล่าวมานี้มีการใช้อุณหภูมิและต้นทุนในการสังเคราะห์ CAO ที่ค่อนข้างสูง และที่สำคัญคือใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ยาวนาน ซึ่งผลของการสังเคราะห์ที่ใช้เวลานานนั้น มีผลทำให้เกิดการขยายตัวของขนาดเกรน

(grain size) และนำไปสู่การเกิดรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของผลิตภัณฑ์ (formation of agglomerations) จากผลของการขยายตัวของเกรนและการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนนี้จะส่งผลต่อคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก [18] และทางแสง (optical property) [2,3] อย่างไรก็ตามยังมีเทคนิคหนึ่งที่เรียกว่าเทคนิคการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ (direct microwave heating) ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่และน่าสนใจที่ใช้ในการสังเคราะห์สารแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งของสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) โดยสารตั้งต้นและเอนทัลปี (enthalpy) ของปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟ เพราะว่าคลื่นไมโครเวฟมีสมบัติที่เรียกว่า coherent และ polarized ซึ่งสามารถ couple กับอะตอมของสารตั้งต้นได้ ทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว [19] โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric materials) ที่สามารถเกิด couple และอันตรกิริยา (interaction) กับคลื่นไมโครเวฟได้อย่างดี ซึ่งเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้เกิดความร้อนได้อย่างรวดเร็วภายในระยะเวลาอันสั้น งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ CAO ด้วยวิธีธรรมดาคือการสังเคราะห์ในเตาเผาที่อุณหภูมิสูงกับวิธีการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave heating) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Aluminum nitrate และ Cupper oxide (CuO) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:1 [18] แต่ไม่มีการรายงานผลทางด้านคุณสมบัติทางแสงและคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีการศึกษาผลของการเติมอนุภาคของสารออกไซด์ขนาดนาโน เช่น Al_2O_3 [20], SiO_2 [21,22] และ TiO_2 [23-25] ลงในอิเล็กโทรไลต์แบบเจลโพลิเมอร์-อิเล็กโทรไลต์ (gel polymer electrolyte) แล้วสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC ได้ เนื่องจากอนุภาคของสารออกไซด์ขนาดนาโนสามารถเพิ่มค่าการนำไอออน (ionic conductivity) และการแลกเปลี่ยน/ถ่ายเทประจุไฟฟ้า (charge transport) ของ I^-/I_3^- (redox couple) ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของเซลล์ DSSC

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะทำการศึกษาสมบัติของ CAO ที่สังเคราะห์โดยวิธีการให้ความร้อนโดยตรงด้วยคลื่นไมโครเวฟ ที่ความถี่ 2.45 GHz โดยใช้สารตั้งต้นที่นำมาสังเคราะห์ CAO แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่แตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งคณะผู้วิจัยคาดหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิธีการสังเคราะห์นี้สามารถช่วยประหยัดพลังงานในการสังเคราะห์ CAO มีการวิเคราะห์เฟส (phase) ลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) สมบัติทางแสง และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผลิตภัณฑ์ CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ รวมถึงมีการศึกษาผลของการผสม CAO ในเจลอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของกระแสและความต่างศักย์ (I-V characteristics curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง (quasi-solid state DSSC)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 พัฒนาเทคนิค/วิธีการสังเคราะห์ CAO แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยการให้ความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ ที่ความถี่ 2.45 GHz และเปรียบเทียบกับวิธีที่ใช้สังเคราะห์อื่นๆ

- 1.2.2 สังเคราะห์และตรวจวัดคุณลักษณะของเฟสและสัณฐานวิทยาของ CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ รวมถึงการตรวจวัดคุณสมบัติทางแสงและทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 1.2.3 การศึกษาผลของการผสม CAO ในเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (composite gel electrolyte, CGE) ต่อลักษณะความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของกระแสที่ได้จากการกระตุ้นด้วยแสงและความต่างศักย์ (J - V characteristics curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง (quasi-solid state DSSC)

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ทำการสังเคราะห์ผงผลึก CAO จากสารตั้งต้นอะลูมิเนียมไนเตรท (aluminium nitrate nanohydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และ copper acetate hydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟที่ความถี่ 2.45 GHz
- 1.3.2 ทำการตรวจวัดคุณลักษณะของเฟสและสัณฐานวิทยาของ CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ รวมถึงการตรวจวัดคุณสมบัติทางแสงและทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 1.3.3 ประกอบเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง (quasi-solid state DSSC) โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นอิเล็กโทรไลต์เหลวและเจลอิเล็กโทรไลต์ที่มีการผสม CAO ที่อัตราส่วนต่างๆ

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย

- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์ผงผลึก CAO จากสารตั้งต้นอะลูมิเนียมไนเตรท (aluminium nitrate nanohydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และ copper acetate hydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟที่ความถี่ 2.45 GHz ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์ CAO ได้ มีการใช้เวลาในการสังเคราะห์สั้นและขั้นตอนการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยาก
- 1.4.2 ได้องค์ความรู้ด้านสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกและทางแสงของ CAO รวมถึงการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง เพื่อนำไปสู่การต่อยอดองค์ความรู้ด้านการประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ต่อไป
- 1.4.3 มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับชาติและระดับนานาชาติ รวมถึงการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติในต่างประเทศ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

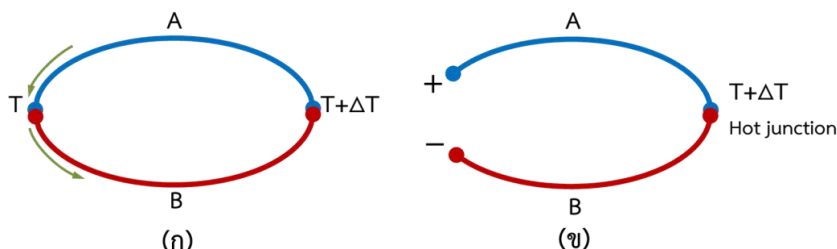
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials: TE) เป็นวัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) หรือสามารถผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นได้ โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ผ่านปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกอันหนึ่งที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยความร้อนที่ใช้สามารถใช้ความร้อนเหลือทิ้ง (waste heat) จากกระบวนการต่างๆ ได้ ซึ่งขบวนการผันไฟฟ้าจากความร้อนนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น ไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่คาดว่าจะใช้ในอนาคตอันใกล้นี้ มีการทำงานที่เงียบเนื่องจากไม่มีอุปกรณ์ส่วนใดเคลื่อนที่ระหว่างการดำเนินงานยิ่งกว่านั้นยังเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สะอาดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยการใช้สิ่งประดิษฐ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปราศจากมลพิษ อีกด้านหนึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถทำความเย็น (Refrigeration) และปั๊มความร้อน (Heat pump) ได้โดยไม่ทำลายธรรมชาติ เพราะไม่มีการใช้สารทำความเย็น ดังนั้น สามารถนำมาผลิตตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริกหรือตู้เย็นพกพา มาประกอบเข้ากับระบบระบายความร้อนสำหรับซีพียูคอมพิวเตอร์ และเครื่องปรับอากาศขนาดเล็ก เทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น นอกจากการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกด้านความเย็นแล้วยังมีการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการผลิตความร้อนด้วยเช่นกัน ตัวอย่างเช่นเครื่องฟักไข่ (Egg incubator) และเครื่องทำน้ำอุ่น เป็นต้น เห็นได้ว่าข้อดีของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกคือ น้ำหนักเบา มีขนาดเล็ก และทำงานเงียบ เพราะไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนไหวตลอดการทำงาน

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ. 1821 โทมัส โจแฮนส์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบว่า “เมื่อให้ความร้อนหรือมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของวัสดุตัวนำสองชนิด แล้วทำให้เกิดไฟฟ้าไหลในวงจรปิด” ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค” (Seebeck effect) [26] แสดงดังรูปที่ 2.1 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับความสัมพันธ์ของความต่างศักย์ซีเบค ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานสำหรับการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า ปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมันถูกทำให้เปลี่ยนแปลงตามผลต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสอง (A และ B) โดยที่ปลายรอยต่อคือที่ วัสดุตัวนำ A และวัสดุตัวนำ B มีอุณหภูมิแตกต่างกันมาก ก็ส่งผลให้มีปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมากขึ้นตามไปด้วย อันเนื่องมาจากความแตกต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อนั้นทำให้พาหะอิสระหรือประจุ (free carrier) บริเวณปลายด้านร้อน (hot junction) มีพลังงานจลน์สูงขึ้นและมากกว่ารอยต่อด้านเย็น (col junction) ทำให้เกิดการแพร่

หรือเคลื่อนที่ไปทางรอยต่อด้านเย็น จนถึงจุดอิมิตัวจุดหนึ่งของพาหะอิสระแล้วทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force: e.m.f) ซึ่งมีทิศการไหลตรงข้ามกับการไหลของพาหะอิสระ ถ้าเปิดปลายจตุรรอยต่อด้านหนึ่งออกดังรูปที่ 2.1 (ข) ส่งผลให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ปลายด้านเปิด เรียกความต่างศักย์วงจรเปิดหรือแรงเคลื่อนไฟฟ้านี้ว่า “ความต่างศักย์ซีเบค” (Seebeck voltage)



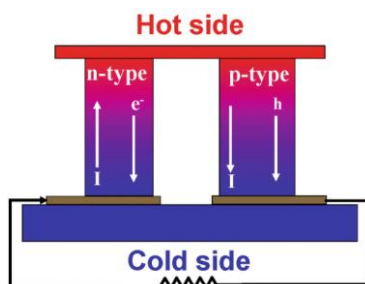
รูปที่ 2.1 (ก) วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของความสัมพันธ์ความต่างศักย์ซีเบค (ข) ความต่างศักย์วงจรเปิดของความต่างศักย์ซีเบค [26]

สมการปรากฏการณ์ซีเบคสามารถเขียนในรูปของความต่างศักย์และความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิตามสมการที่ 2.1

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

เมื่อ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 ΔV = ความต่างศักย์ไฟฟ้า, V
 ΔT = ความแตกต่างของอุณหภูมิด้านร้อนและด้านเย็น, K

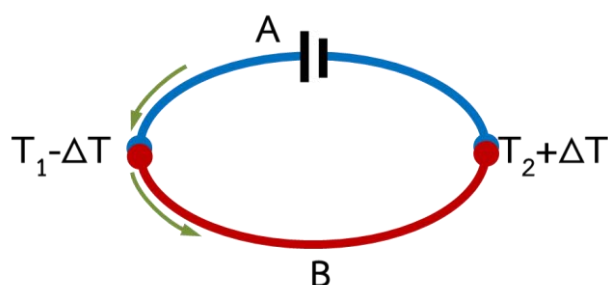
วัสดุตัวนำหรือโลหะตัวนำที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ ($S \neq 0$) แสดงว่าวัสดุนั้นมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าได้ทั้งบวกและลบตามคุณสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น วัสดุที่มีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นลบ แต่ถ้าวัสดุที่มีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวก รูปที่ 2.2 แสดงการใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์ซีเบคผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อน (thermoelectric power generation) จากเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)



รูปที่ 2.2 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า [27]

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

หลังจากที่ โทมัส โจแฮนส์ ซีเบค ได้ค้นพบปรากฏการณ์ซีเบค ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ยีน เพลทีเยอร์ชาร์เลส อะธานเนส (Jean Charle Athanase Peltier) ได้ค้นพบว่า “เมื่อมีกระแสไหลผ่านวัสดุตัวนำสองชนิดที่ต่อกันแล้วทำให้เกิดความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแส” ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)” [26] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายภายนอกไหลผ่านเข้าไปในวงจรผ่านวัสดุตัวนำ A และ B ทำให้จุดต่อวงจร $T_2 + \Delta T$ มีอุณหภูมิสูงขึ้น และ $T_1 - \Delta T$ มีอุณหภูมิต่ำลง เนื่องจากการไหลของพาหะอิสระตามการเหนี่ยวนำของกระแสไฟฟ้าที่ป้อนให้กับวงจร



รูปที่ 2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ [26]

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์ที่ควบคู่ไปกับปรากฏการณ์ซีเบค ซึ่งสามารถอธิบายโดยอาศัยความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังสมการที่ 2.2

$$\Pi = ST \quad (2.2)$$

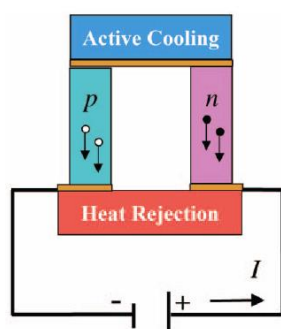
เมื่อ Π = สัมประสิทธิ์เพลทีเยอร์ (Peltier coefficient), V
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 T = อุณหภูมิ, K

การใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์เพลทีเยอร์นั้น สามารถนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตู้เย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้ากระแสตรง (Thermoelectric refrigeration) หรือปั๊มความร้อน (Heat pump) โดยอาศัยการขับเคลื่อนจากการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล ดังนั้นอัตราการคายความร้อนทั้งที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด คำนวณได้จาก

$$Q_p = SIT \quad (2.3)$$

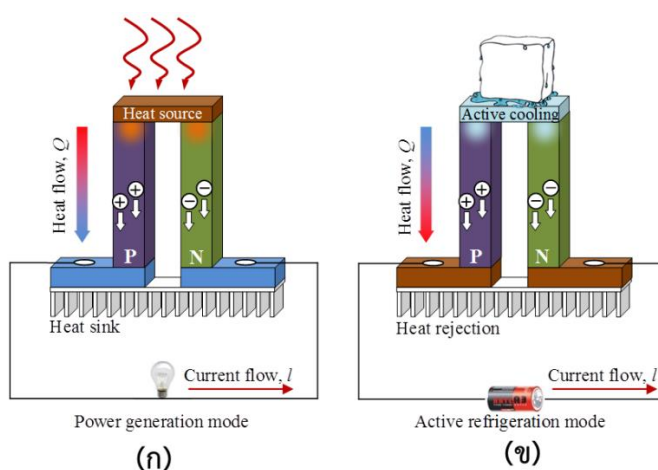
เมื่อ Q_p = อัตราการคายความร้อนทั้งที่รอยต่อ, W
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 I = กระแสไฟฟ้าที่ผ่านรอยต่อของวัสดุตัวนำ, A
 T = อุณหภูมิ, K

โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เลือกมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีอยู่สองชนิดคือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดพีและชนิดเอ็น เพื่อให้เกิดความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์เฟลทียเออร์ โดยลักษณะการต่อกันเหมือนกับเทอร์โมอิเล็กทริกแบบผลิตรกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.4 เพื่อดูดกลืนความร้อนหรือสร้างความร้อนขึ้นในด้านหนึ่ง และนำความร้อนที่ได้ไปคายทิ้งอีกด้านหนึ่ง โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละด้านขึ้นอยู่กับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายกับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



รูปที่ 2.4 ไตอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน [28]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วยปรากฏการณ์ซีเบคโดยผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า และปรากฏการณ์เพลทียเออร์ที่ผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นดังแสดงในรูปที่ 2.5 ไตอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วยวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีและเอ็นมาต่อกันแบบอนุกรม โดยรูป 2.5(ก) แสดงการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อน และรูป 2.5(ข) แสดงการทำงานแบบทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน



รูปที่ 2.5 (ก) ไตอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบผลิตรกระแสไฟฟ้า และ (ข) แบบทำความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน

2.1.3 Dimensionless figure of merit (ZT)

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกแสดงด้วยค่า dimensionless figure of merit (ZT) ซึ่งเป็นค่าที่ไร้หน่วยเพื่อให้ง่ายในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดตามอุณหภูมิของการใช้งาน ค่า ZT คำนวณได้จากสมการ

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (2.4)$$

โดยที่ S = ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K

σ = ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity), $1/\Omega \cdot m$, S/m

ρ = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot m$

κ = ผลรวมทั้งหมดของค่าสภาพนำความร้อน (total thermal conductivity), W/m·K

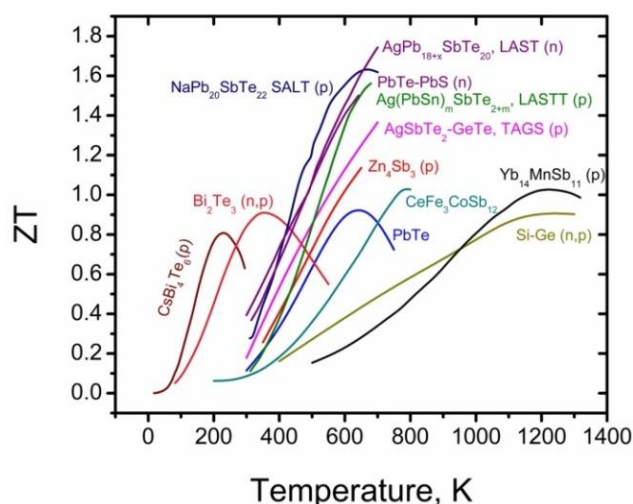
$$\text{power factor} = S^2 \sigma = \frac{S^2}{\rho} \quad (2.5)$$

ค่า power factor (S^2/ρ) เป็นค่าที่แสดงสมรรถนะทางสมบัติไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก การคำนวณค่า power factor สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้าหรือค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าตามสมการที่ 2.5 โดยทั่วไปแล้วค่า power factor มีค่าเหมาะสมที่สุดในช่วงแคบๆ ของวัสดุกึ่งตัวนำซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) ภายในวัสดุ วิธีหนึ่งที่ทำให้ได้ค่า ZT ที่สูงคือการเจือสารอื่นลงไปในโครงสร้างปกติหรือเรียกว่าการโด๊ป (dope) และที่มีการพิจารณามากที่สุดคือค่าความคล่องตัวของพาหะ (carriers mobility) ต้องมีค่าที่สูงเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า กล่าวโดยสรุปคือการที่วัสดุมีค่า ZT สูงๆ หรือมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงนั้น วัสดุต้องมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) วัสดุต้องมีค่าซีเบคที่สูง เพื่อเพิ่มการขนย้ายพลังงานความร้อนด้วยพาหะหรือประจุไฟฟ้าให้ได้มากที่สุด
- 2) วัสดุมีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ หรือมีการนำไฟฟ้าที่สูง เพื่อลดการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าเปลี่ยนกลับเป็นพลังงานความร้อน
- 3) วัสดุต้องมีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำมากๆ เพื่อรักษาความแตกต่างของอุณหภูมิของด้านร้อนและด้านเย็นของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

อย่างไรก็ตาม ตัวแปรทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมักเกิดขึ้นไม่พร้อมกันในวัสดุหนึ่งๆ ยกตัวอย่างเช่น โลหะและสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นทั้งสื่อนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี และในกรณีของฉนวนไฟฟ้าพบว่าไม่สามารถนำไฟฟ้าได้แต่มีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ ในปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงแสดงในรูปที่ 2.6 พบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดมีค่า ZT ที่สูงแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่เหมาะสมนั้นๆ ดังนั้นการเลือกวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานควรคำนึงถึงอุณหภูมิที่นำไปใช้งานด้วย ตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูง

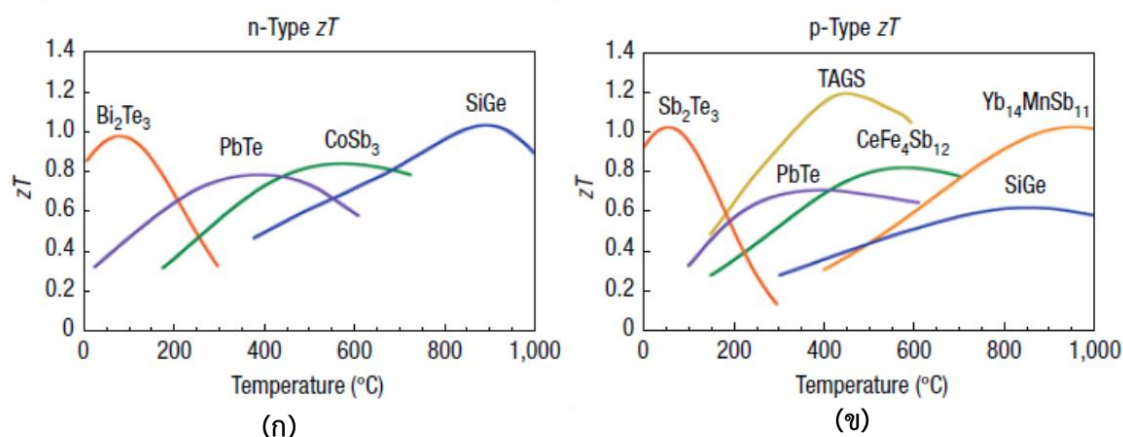
ในช่วงของอุณหภูมิห้อง LAST LASTT SALT และ TAGS เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 600 K เป็นต้น



รูปที่ 2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ [27]

2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)

นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 และวัสดุบางชนิดยังคงมีศักยภาพในการใช้งานในปัจจุบัน เช่น Bi_2Te_3 และ Sb_2Te_3 เป็นต้น วัสดุทั้งสองชนิดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีคุณสมบัติที่ดีในช่วงของการใช้งานในอุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามแล้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีค่าการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง ขณะที่ค่าสภาพนำความร้อนด้วยผลึกต้องมีค่าต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n-type) และเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (p-type) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้งานในปัจจุบันมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกันไป ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานของชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่มีประสิทธิภาพสูงนั้น การเลือกชนิดของวัสดุที่นำมาใช้งานก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบัน (ก) ชนิดเอ็น (n-type) และ (ข) ชนิดพี (p-type) [29]

2.1.5 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

โดยพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต้องการเพิ่มค่า ZT ให้มีค่าสูงขึ้น ต้องอาศัยสมบัติต่างๆมาประกอบกันหลายส่วน เช่นค่าสมบรูณ์สัมประสิทธิ์ซีเบค (absolute value of the Seebeck coefficient) และค่าการนำไฟฟ้าต้องมีค่าสูง แต่ค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุต้องมีค่าต่ำ จากคุณสมบัติดังกล่าวมีความขัดแย้งกันทำให้มีความยากและท้าทายในการหาจุดที่เหมาะสมของแต่ละคุณสมบัติที่ส่งผลให้ได้ค่า ZT ที่สูง ซึ่งลักษณะเหล่านี้ต้องขึ้นอยู่กับวัสดุ โดยตัวแปรที่มีผลต่อการได้มาของค่า ZT ที่สูง ประกอบด้วย

1) ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ที่สูงต้องมีพาหะชนิดเดียวเท่านั้นภายในวัสดุ การผสมกันของวัสดุชนิดเอ็นและพี นำไปสู่การที่ประจุที่เคลื่อนที่ไปยังด้านร้อนและด้านเย็นในเวลาเดียวกัน (bipolar effect) ซึ่งส่งผลให้ค่าความต่างศักย์ซีเบคมีค่าลดลง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถคำนวณได้จากโมเดลของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron transport) สำหรับโลหะหรือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้จากสมการที่ 2.6

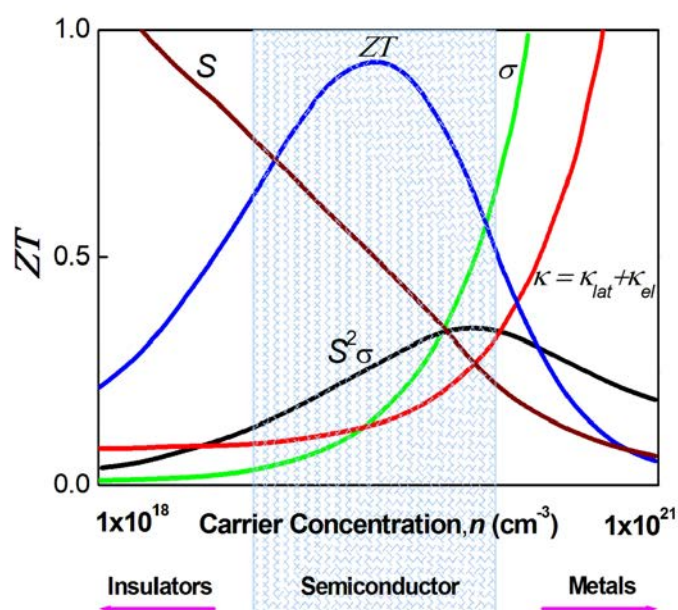
$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu \quad (2.7)$$

โดยที่	S	=	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
	n	=	ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration), carriers/cm ⁻³
	K_b	=	Boltzman constant, 1.38062×10^{-23} J/K
	h	=	Plank's constant, 6.62620×10^{-34} J·s
	m^*	=	มวลยังผล (effective mass), kg
	e	=	electric charge ($1.6021756 \times 10^{-19}$ coulomb)
	T	=	อุณหภูมิ, K
	σ	=	ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity), $1/\Omega \cdot m$, S/m
	ρ	=	ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot m$
	μ	=	สภาพความคล่องตัวของพาหะ (carrier mobility), m ² /(V·s)

จากสมการพบว่าวัสดุฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำบางชนิดเป็นวัสดุที่มีค่าความหนาแน่นของพาหะที่ต่ำแล้วทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงตามสมการที่ 2.6 อย่างไรก็ตามการที่

ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าที่น้อยก็มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงตามไปด้วย ตามสมการที่ 2.7



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์การพัฒนา ZT ให้มีค่าสูงที่สุดกับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า และชนิดของวัสดุ [26,29]

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้ากับค่า ZT แสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งค่าความหนาแน่นของพาหะเป็นฟังก์ชันแปรผันตรงกับค่าการนำไฟฟ้าและแปรผกผันกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยค่ายอด (peak) ZT สูง อยู่ในช่วงความหนาแน่นของพาหะตัวนำประมาณ 10^{19} - 10^{20} carriers (cm^{-3}) โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งเป็นวัสดุที่อยู่ในช่วงของโลหะและสารกึ่งตัวนำ

2) มวลยังผล (Effective mass)

ค่ามวลยังผล (effective mass, m^*) เป็นตัวพารามิเตอร์หนึ่งที่มีความสำคัญในการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเมื่อค่ามวลยังผลมีค่าสูง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคก็มีค่าสูงตามไปด้วย แต่กลับส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำตามสมการที่ 2.6 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของสถานะมวลยังผล (Density-of-states effective mass) ที่มีความแบนเพิ่มขึ้น แถบพลังงานแคบลง สำหรับความหนาแน่นของสถานะที่มีค่าสูงที่บริเวณ Fermi surface นอกจากนี้ความเฉื่อยของพาหะสัมพันธ์กับค่ามวลยังผล ถ้าพาหะมีมวลยังผลที่สูงหรือเป็นพาหะที่มีน้ำหนักมาก ความสามารถในการเคลื่อนที่นั้นช้าลง มีความเฉื่อยมากขึ้น (slower velocities) สภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะลดลง (small mobilities) ซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ตามสมการที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างมวลยังผลกับความสามารถในการเคลื่อนที่ (mobility) นั้นมีความซับซ้อน และขึ้นอยู่กับโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) กลไกการกระเจิง (scattering mechanism) และสมบัติแอนไอโซทรอปิก (anisotropic) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในทางทฤษฎีเทอมของมวลยังผลสามารถแยกได้จากสมบัติแอนไอโซทรอปิกของโครงสร้างผลึก [29]

3) การนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน (Electronic thermal conductivity)

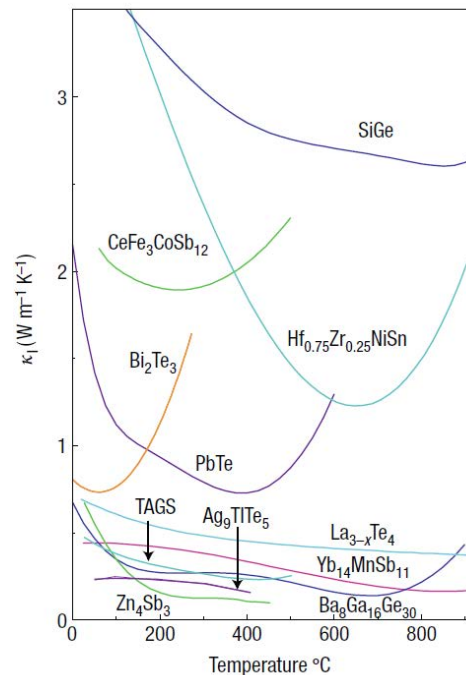
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจำเป็นต้องมีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ โดยค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity, K) ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแยกได้เป็น 2 ส่วนคือ (1) ค่าสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนหรือโฮล (electrons and hole transporting heat, K_{el}) และ (2) โฟนอนที่เคลื่อนที่ผ่านแลตทิซหรือการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (lattice thermal conductivity, K_{lat}) ดังแสดงในสมการที่ 2.8 โดยเทอมของ K_{el} เป็นเทอมที่มีความผันผวนโดยตรงกับค่าสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนตามสมการของ Wiedemann-Franz law แสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.9

$$K = K_{el} + K_{lat} \quad (2.8)$$

$$K_{el} = L\sigma T = ne\mu LT \quad (2.9)$$

โดยที่	K	=	ค่าสภาพนำความร้อน, W/(m·K)
	K_{el}	=	ค่าสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน, W/(m·K)
	K_{lat}	=	ค่าสภาพนำความร้อนด้วยแลตทิซ, W/(m·K)
	L	=	Lorenz factor มีค่าเท่ากับ 2.4×10^{-8} (W·Ω)/K ² สำหรับอิเล็กตรอนอิสระ

ค่า Lorenz factor มีการเปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า การคำนวณหา K_{el} นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมากเพราะ K_{lat} คำนวณจากความแตกต่างของ K กับ K_{el} ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 โดยปกติความไม่แน่นอนของค่าที่ได้จากการคำนวณของ K_{el} เกิดขึ้นจากวัสดุมีค่าความเข้มข้นของพาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งเป็นผลทำให้ค่า Lorenz factor มีค่าลดลงมากกว่า 20% จากค่าสำหรับอิเล็กตรอนอิสระ หรือความไม่แน่นอนของ K_{el} เกิดจากการผสมกันของ 2 พาหะ (bipolar) คืออิเล็กตรอนและโฮลในวัสดุเดียวกัน นำไปสู่การเกิดการแข่งกันกันของ 2 พาหะในการนำความร้อนหรือปรากฏการณ์ bipolar (bipolar effect) ซึ่งเหตุการณ์ดังกล่าวไม่ได้ถูกรวมในกฎของ Wiedemann-Franz law ทำให้การคำนวณ K_{lat} มีความไม่ถูกต้อง ผลของการนำความร้อนของ 2 พาหะ ดังตัวอย่างของสาร Bi_2Te_3 โดยค่า K_{lat} มีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกับ PbTe และอื่นๆ ดังรูปที่ 2.9 นอกจากผลของ 2 พาหะที่มีกับ K_{lat} แล้ว ยังส่งผลกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าด้วย โดยเกิดค่ายอดที่ตำแหน่งอุณหภูมิเดียวกันกับค่า K_{lat} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปรากฏการณ์ bipolar อย่างไรก็ดีตามค่า K_{el} ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือลดค่านี้ได้เพราะค่า K_{el} แปรเปลี่ยนตามค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง K_{lat} กับอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [29]

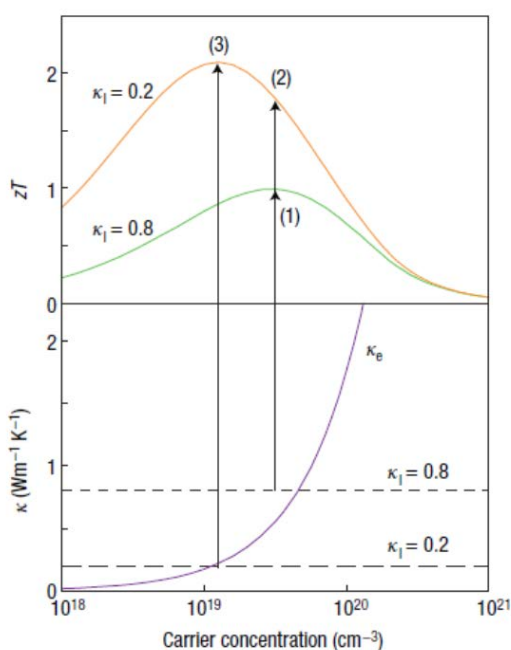
การพัฒนาให้วัสดุมีค่า ZT สูงนั้น ต้องทำให้วัสดุมีการนำไฟฟ้าที่สูงแต่มีการนำความร้อนที่ต่ำ แต่จากกฎของ Wiedemann-Franz law ได้แสดงถึงความขัดแย้งกันตามธรรมชาติของวัสดุที่ทำให้ค่า ZT สูง สำหรับค่า ZT ของวัสดุที่มีการนำไฟฟ้าที่ดีมากเช่นโลหะ หรือมีค่า K_{lat} น้อยมากๆ การคำนวณค่า ZT สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.10 เมื่อเทอม $(K_{lat}/K_{el}) \ll 1$ (มีค่าน้อยกว่า 1 มากๆ)

$$ZT = \frac{S^2/L}{1 + \frac{K_{lat}}{K_{el}}} \quad (2.10)$$

4) การนำความร้อนด้วยแลตทิซ (Lattice thermal conductivity)

การนำความร้อนด้วยแลตทิซเป็นการนำความร้อนโดยการสั่นของอะตอมและแลตทิซ (lattice vibration) สามารถเกิดขึ้นได้กับวัสดุทุกชนิด ยกตัวอย่างเช่นกระจกแก้วเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำมากเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous structure) วัสดุนี้มีค่าสภาพนำความร้อนแบบการเคลื่อนที่ของพลังงานชนิดอิสระผ่านแลตทิซมากกว่าการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วผ่านโฟนอน (Phonon) เป็นผลทำให้ค่าสภาพนำความร้อนมีค่าต่ำสุด (K_{min}) [29,30] โดยปกติวัสดุแก้วมีสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่ำมาก เพราะว่าในโครงสร้างผลึกขาดแคลนอิเล็กตรอนหรือโฮลอิสระ หรือไม่มีสมบัติ “electron-crystal” (electron-crystal property) เมื่อเปรียบเทียบกับผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำ วัสดุกระจกนี้มีค่าสภาพความคล่องตัว

ในการเคลื่อนของพาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำเนื่องจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่สูงและมีค่ามวลยังผลที่ต่ำเนื่องจากมีลักษณะแถบชั้นพลังงานที่กว้าง (broader bands) ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องให้ผลึกของวัสดุมีการกระเจิงโฟนอนในปริมาณที่สูง และไม่มีผลการหน่วงการนำไฟฟ้าของวัสดุ ความร้อนที่ถูกเคลื่อนที่ด้วยสเปกตรัมของโฟนอนนั้นมีความแตกต่างอย่างมากของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนเฉลี่ย (mean free path) โดยมีความยาวคลื่นตั้งแต่ที่น้อยกว่า 1 nm จนถึงมากกว่า 10 μm ทำให้การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำเป็นต้องให้มีการกระเจิงโฟนอนครอบคลุมตลอดช่วงของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนอิสระ สรุปได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษและแตกต่างจากวัสดุที่มีตามธรรมชาติ หรือเรียกวัสดุที่มีคุณสมบัติแบบนี้ว่า “Phonon glass electron crystal (PGEC)” [28,29,31] วัสดุชนิดนี้มีการแยกสมบัติออกเป็น 2 ส่วน คือ “phonon glass” และ “electron crystal” โดยวัสดุที่มีสมบัติเป็น phonon glass นั้นจำเป็นต้องมีค่าสภาพนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำคล้ายกับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสมบัติเป็น electron crystal คือวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูง เช่น ผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำเพื่อให้ได้คุณสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ที่เหมาะสมและมีค่าที่ดีที่สุด เช่นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมคือ การเติมธาตุบางชนิดลงไปแทนที่ในตำแหน่งของธาตุเดิมโครงสร้างผลึก (site substitution) หรือเรียกว่าการทำ alloying โดยธาตุที่นำไปแทนที่ต้องมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ยังคงรักษาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนของโครงสร้างผลึกอยู่ ส่วนใหญ่แล้วธาตุที่เติมลงไปมีมวลมากกว่าธาตุเดิมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกระเจิงโฟนอนหรือรบกวนการเคลื่อนที่ของโฟนอนในโครงสร้างผลึก และปัจจุบันได้ประสบความสำเร็จการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบนพื้นฐานวัสดุ phonon-glass electron-crystal ด้วยหลากหลายวิธีด้วยกัน



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ของการลดลงของค่า κ_{lat} กับค่า ZT และ κ ตามการแปรเปลี่ยนความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า [29]

รูปที่ 2.10 แสดงตัวอย่างการลดลงของค่า K_{lat} ต่อค่า ZT โดยถ้าสามารถลดค่า K_{lat} จาก $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ เป็น $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ทำให้ค่า ZT เพิ่มขึ้นจากตำแหน่งที่ 1 ($ZT=0.8$) ไปยังตำแหน่งที่ 2 ($ZT \approx 1.7$) และถ้ามีการพัฒนาวัสดุดังกล่าวด้วยการปรับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าให้มีค่าลดลง ซึ่งส่งผลทำให้ค่า K_{lat} ลดลง และการเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์ซีเบค จนทำให้ค่า ZT เพิ่มขึ้นไปยังตำแหน่งที่ 3 ส่วนใหญ่แล้วการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมุ่งที่หาวิธีการลดค่า K_{lat} ให้มากที่สุด เนื่องจากการลดค่า K_{lat} นั้นไม่ส่งผลกระทบต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุมากนัก เมื่อเทียบกับการปรับลดค่า K_{el} ที่มีผลมากกว่า เนื่องจากค่า K_{el} แปรผันตามค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าเป็นไปตามกฎของ Wiedemann-Franz law (สมการที่ 2.9)

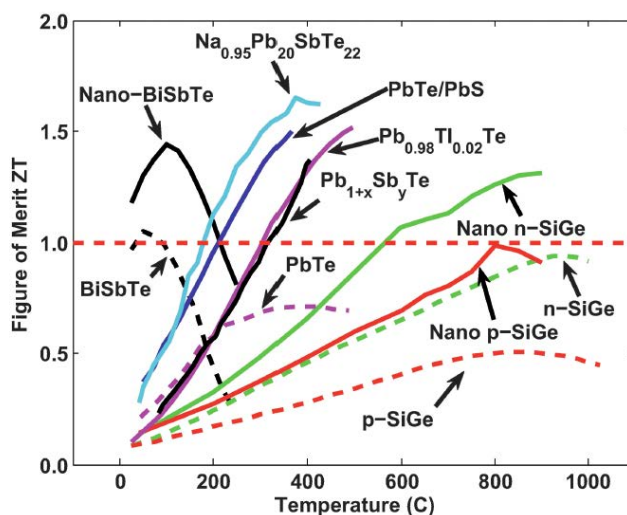
2.1.6 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี

การพัฒนาค่า ZT ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมาถือว่าการพัฒนาแบบก้าวกระโดด เนื่องจากนักวิจัยมีความรู้ความเข้าใจในเรื่องของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก หากมองย้อนกลับไปตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 ถึง 1990 ค่า ZT ไม่ได้เพิ่มขึ้นเลย จากค่า $ZT = 0.5$ ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีขนาดนาโนเมตร (nanoscale) เป็นขนาดของวัสดุชนิดนี้ไม่ว่าจะมีรูปร่างเป็นแบบเส้น (nanowire) แบบท่อ (nanotube) ฟิล์มบาง (thin films) แบบแผ่น (nanoplate) แบบผงขนาดนาโนเมตร (nanopowder) ข้อดีของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาพัฒนาค่า ZT คือใช้ในการออกแบบรูปร่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดนาโนเมตรแล้วส่งผลทำให้สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มค่า ZT มีการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้ค่า ZT นั้นสูงขึ้น ผลของนาโนเทคโนโลยีต่อการเพิ่มค่า ZT มีอยู่ 2 หลักการที่สำคัญคือ [32,33]

- 1) เพิ่มค่า power factor ($S^2\sigma$) หรือไม่มีการลดลงของค่า power factor แต่มีการลดลงของค่าสภาพนำความร้อนรวม (K) ผ่านการเกิดปรากฏการณ์กักขังอิเล็กตรอน (quantum confinement phenomena) หรือการกรองพลังงานของอิเล็กตรอน (energy filtering) ปัจจุบันเหล่านี้นำไปสู่การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและควบคุมไม่ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นกับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ
- 2) ค่าสภาพนำความร้อนด้วยแลตทิซ (K_{lat}) มีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงหรือสะท้อนโฟนอนบริเวณขอบเกรนของโครงสร้างนาโนเมตร (nanpscale structure) ทำให้มีการเคลื่อนที่ได้น้อยลง แต่ขอบเกรนของโครงสร้างนาโนเมตรไม่มีผลต่อการการกระเจิงหรือสะท้อนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากนัก

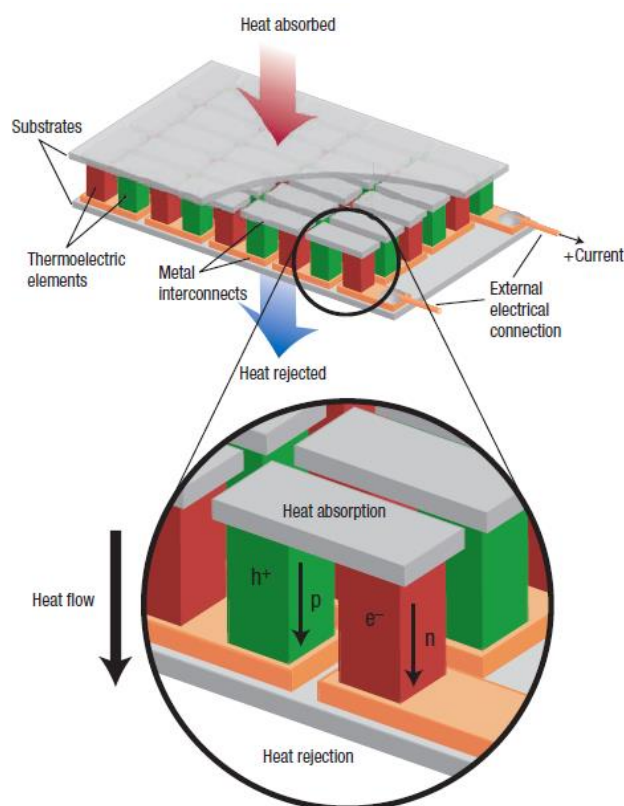
รูปที่ 2.11 แสดงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรสามารถเพิ่มค่า ZT ได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับขนาดที่ไม่ใช่นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดเล็กมากๆ หรือขนาดนาโนเมตรนั้น ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูงและมีค่าใช้จ่ายที่สูงตามไปด้วย ทำ

ให้มีต้นทุนการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสูงตามไปด้วย นำไปสู่ราคาของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สูงและไม่สามารถแข่งขันได้ในท้องตลาด

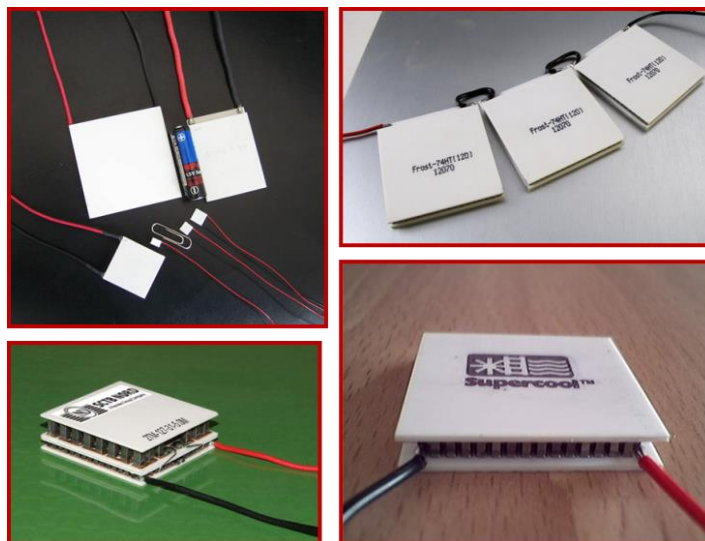


รูปที่ 2.11 ตัวอย่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน [27]

2.1.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)



รูปที่ 2.12 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า [29]

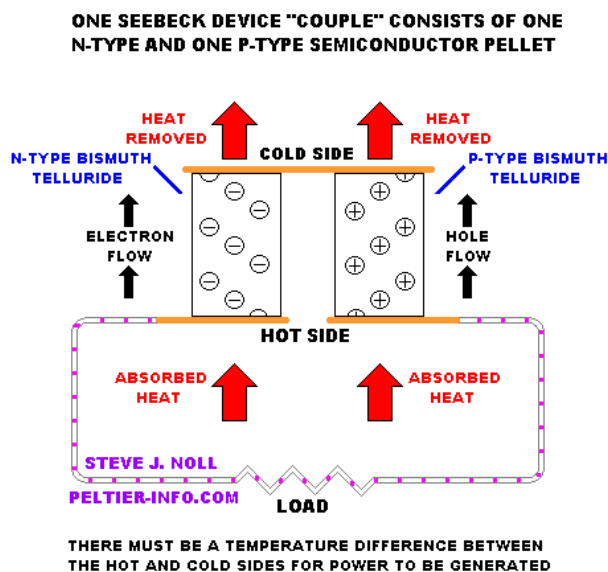


รูปที่ 2.13 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า

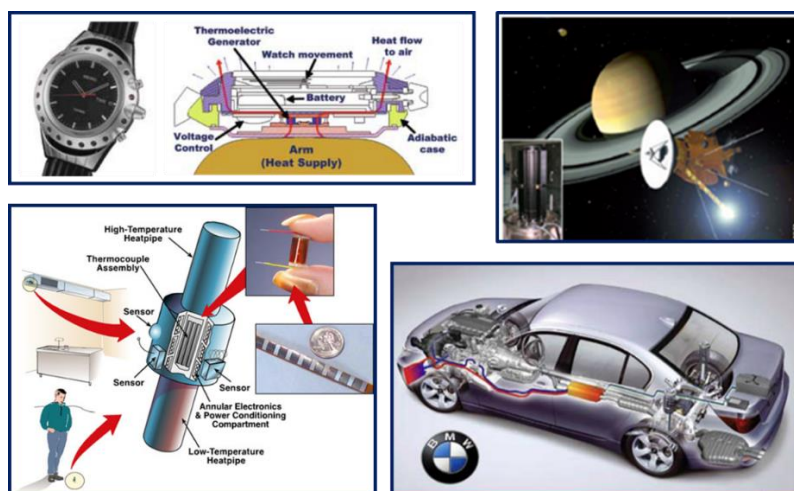
เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือชนิดเอ็นและชนิดพี โดยนำวัสดุทั้ง 2 ชนิด มาต่อกันแบบอนุกรมเป็นคู่ๆ สลับกัน และมีขั้วไฟฟ้าโลหะเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน แต่ละคู่ที่ต่อกันมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าตั้งแต่ตัวแรกถึงตัวสุดท้าย ที่ด้านบนและด้านล่างของโลหะเชื่อมต่อถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิก เมื่อนำมาต่อเข้ากับโหลด (Load) หากมีกระแสไฟฟ้าไหลก็ทำให้ครบวงจรพอดี ปริมาณความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลผลิตได้จากความต่างของอุณหภูมิระหว่างแผ่นด้านบน (ดูดกลืนความร้อน) และด้านล่าง (คายความร้อน) ขึ้นอยู่กับจำนวนคู่ของเอ็น-พี ในโมดูลนั้น ดังแสดงในรูป 2.12 และ 2.13

การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบ่งออกเป็น 2 แบบดังนี้

1) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า การประยุกต์ใช้งานเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าใช้หลักการของปรากฏการณ์ซีเบคของการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือการผันความร้อนที่ถ่ายโอนจากด้านร้อนสู่ด้านเย็นเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยนำเทอร์โมอิเล็กทริกมาเชื่อมต่อเข้ากับแหล่งความร้อนหรือแหล่งความร้อนเหลือทิ้ง เมื่อเทอร์โมอิเล็กทริกด้านร้อนมีอุณหภูมิสูงขึ้น ในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็น และในส่วนของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี โฮลอิสระเสมือนเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็น เช่นเดียวกัน จนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากการถ่ายโอนของประจุระหว่างขั้วทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และ 2.14 การใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในปัจจุบันเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้านั้นมีหลากหลายดังรูปที่ 2.15 เช่นการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนทิ้งจากท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าเก็บไว้ในแบตเตอรี่นาฬิกา และอื่นๆ



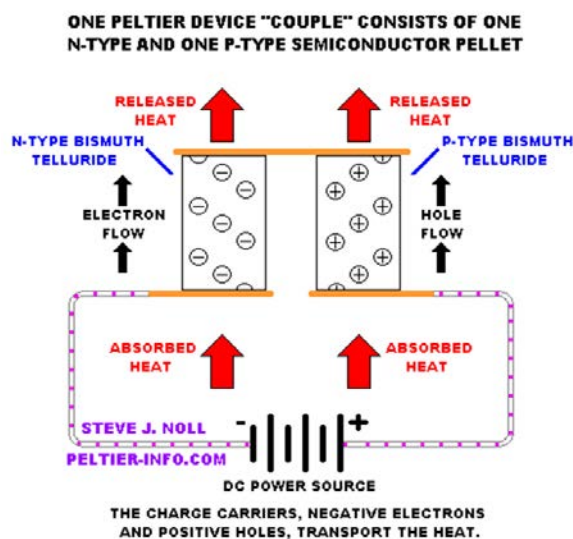
รูปที่ 2.14 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า
ที่มา: <http://www.peltier-info.com/photos.html>



รูปที่ 2.15 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า

2) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน การประยุกต์ใช้งานเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อนนั้นใช้หลักการของปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล โดยกระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไปมีผลทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุชนิดเอ็นเคลื่อนที่สวนทางกับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า และในทางกลับกันโฮลในวัสดุชนิดพีถูกเหนี่ยวนำให้เคลื่อนที่ตามกระแสไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลนั้นมีการนำความร้อนมาด้วยจนทำให้เกิดด้านหนึ่งร้อนและด้านหนึ่งเย็น ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และ 2.16 การใช้งานอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อทำความเย็นและปั๊มความร้อนนั้นมีหลายอย่างด้วยกันเช่น การประยุกต์ใช้กับตู้เย็นแบบพกพา อุปกรณ์ช่วยระบายความร้อนในคอมพิวเตอร์ เครื่องปรับอากาศแบบพกพาที่ใช้พลังงานไฟฟ้าจากแบตเตอรี่ หรือต่อเข้ากับสาย USB หรือใช้กับไฟฟ้ากระแสตรงทั่วไป เครื่องทำความ

เย็นสำหรับเก็บยา วัคซีนหรือตัวอย่างต่างๆ ที่ต้องเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีความสะดวกในการเคลื่อนย้ายหรือพกพาเนื่องจากมีขนาดเล็กดังแสดงในรูปที่ 2.17 และในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ทำความร้อนและความเย็นเพื่อปรับอุณหภูมิภายในบ้านโดยมีการใช้งานร่วมกับเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น



รูปที่ 2.16 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน
ที่มา: <http://www.peltier-info.com/photos.html>



รูปที่ 2.17 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน

2.1.8 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency)

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบไปด้วยวัสดุ 2 ชนิด ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น คือ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นและพี การคำนวณหาค่า ZT โดยไม่คำนึงถึงค่าความต้านทานที่รอยต่อของวัสดุทั้งสองกับโลหะที่ใช้เชื่อมต่อ และผลจากการแผ่รังสีความร้อนที่เกิดขึ้นนั้น สามารถคำนวณบนพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังสมการที่ 2.11

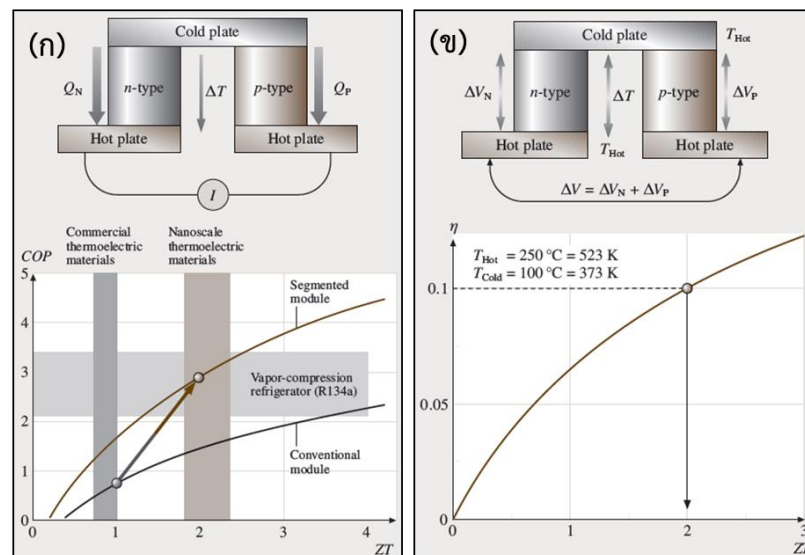
$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{(\rho_p \kappa_p)^{1/2} + ((\rho_n \kappa_n)^{1/2})} \quad (2.11)$$

โดยที่ S_p และ S_n = ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, V/K
 ρ_p และ ρ_n = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ,
 $\Omega \cdot m$
 κ_p และ κ_n = ค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, W/(m·K)

ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ (Coefficient of Performance, COP) ของระบบทำความเย็น และประสิทธิภาพของระบบผลิตไฟฟ้า (efficiency, η) ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.11 และค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะทำความเย็นคำนวณได้จาก สมการที่ 2.12 และรูปที่ 2.18(ก) ดังนี้

$$COP_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT} - (T_H / T_C)}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \quad (2.12)$$

โดยที่ T_C และ T_H คือ อุณหภูมิด้านเย็นและด้านร้อน ตามลำดับ, K



รูปที่ 2.18 (ก) การหาค่า COP และค่า COP เปรียบเทียบกับระบบทำความเย็นแบบอัดไอ (ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และ ความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT [33]

ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตกระแสไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ (W) หารด้วยอัตราการถ่ายเทความร้อนสุทธิ (Q_H) ที่ผนังด้านร้อน โดยค่า Q_H มีค่าเป็นบวกเนื่องจากการถ่ายเทความร้อนจากแหล่งพลังงานความร้อนไปที่เครื่องถ่ายเท

ความร้อน (heat sink) แสดงในสมการที่ 2.13 และรูปที่ 2.18(ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริก โมดูล และความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT จากสมการที่ 2.12 พบว่าค่า η เป็นฟังก์ชันกับค่า $(1+ZT_m)^{1/2}$ และค่า η มีค่าเข้าใกล้กับค่าประสิทธิภาพของวัฏจักรคาร์โนท์ เมื่อค่า ZT มีค่าเป็นอนันต์ (infinity)

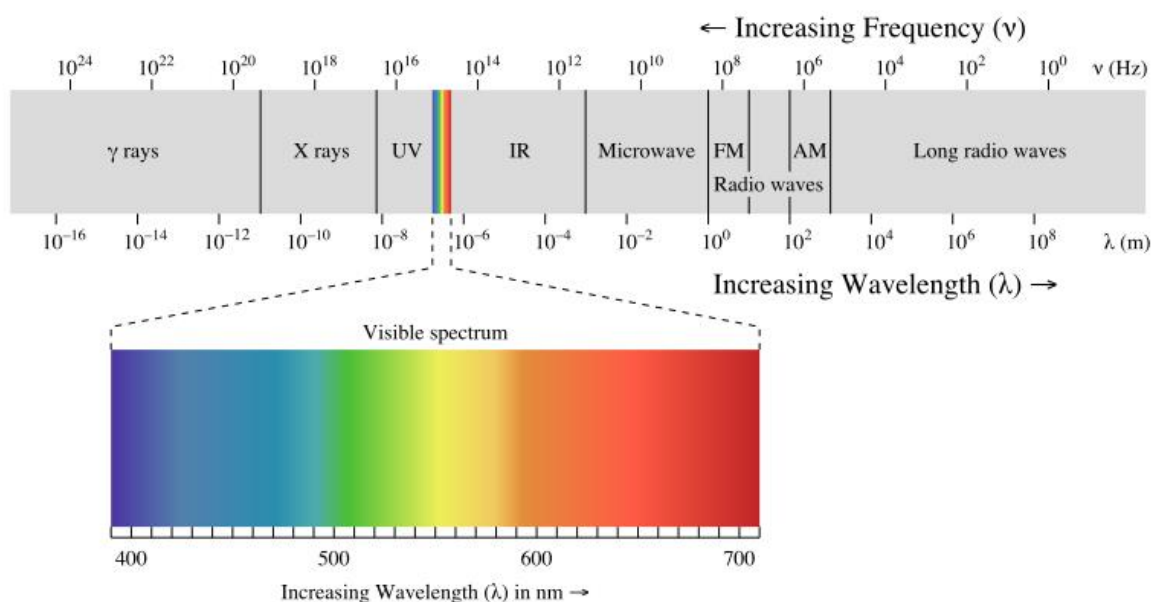
$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + (T_C / T_H)} \right) \quad (2.13)$$

โดยที่ T_C และ T_H = อุณหภูมิด้านเย็นและด้านร้อน ตามลำดับ, K
 T_M = อุณหภูมิเฉลี่ย, K

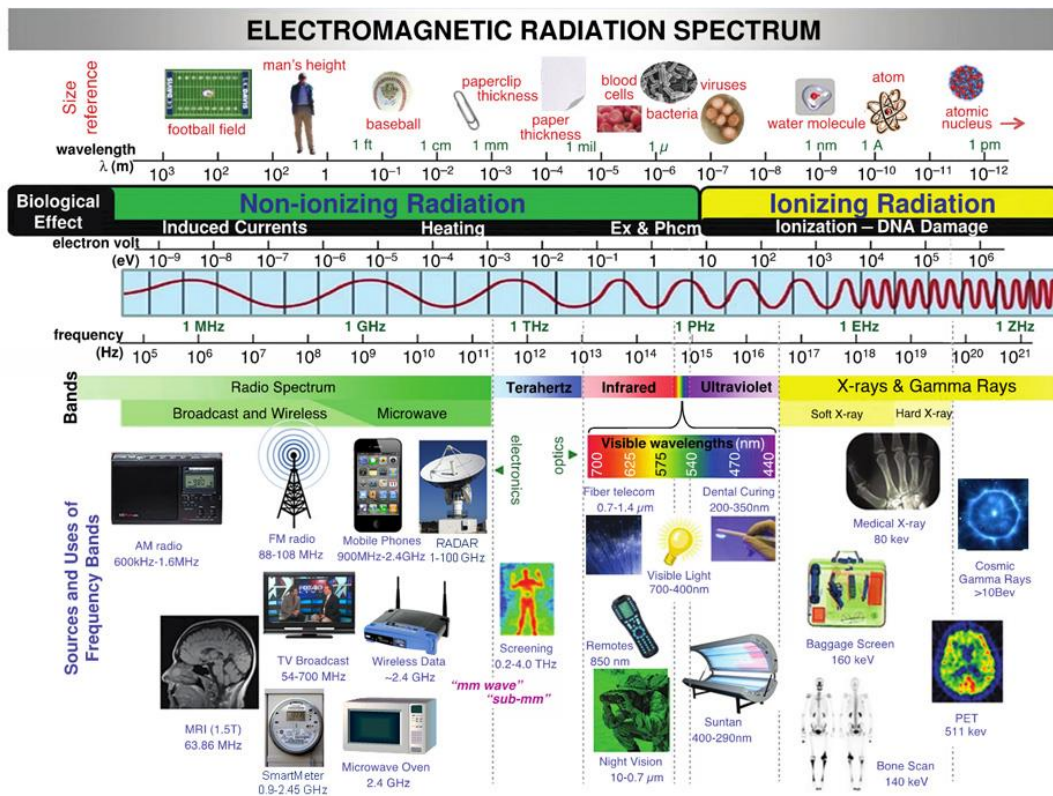
2.2 ความร้อนจากไมโครเวฟ (Microwave heating)

2.2.1 ไมโครเวฟ (Microwave)

ไมโครเวฟ (microwave) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) หรือเป็นคลื่นความถี่วิทยุชนิดหนึ่งที่มีความถี่สูงระหว่าง 0.3 GHz–300 GHz (ความยาวคลื่นไมโครเวฟอยู่ในช่วง 100 cm–0.1 cm) ดังนั้นคลื่นชนิดนี้จึงได้ชื่อว่าไมโครเวฟ ซึ่งแปลว่าคลื่นสั้นมาก สำหรับการใช้นั้นส่วนมากนิยมใช้ความถี่ระหว่าง 1 GHz–60 GHz เพราะเป็นย่านความถี่ที่สามารถผลิตขึ้นได้ด้วยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 โดยคลื่นไมโครเวฟมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่างคลื่นวิทยุ (radio wave, 1–10³ m) กับอินฟราเรด (Infrared, IR) [34] รูปที่ 2.20 แสดงการใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่แตกต่างกันไปตามความถี่และความยาวคลื่น



รูปที่ 2.19 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [35]



รูปที่ 2.20 การใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามความถี่และความยาวคลื่น
 ที่มา: www.physicsforums.com

ในปี ค.ศ.1940 สองนักประดิษฐ์ชาวอังกฤษ คือ จอห์น แรندอลล์ (John Randall) และ แฮร์รี่ บูต (Harry Boot) ได้ประดิษฐ์อุปกรณ์ที่เรียกกันว่า "แม็กนีตรอน" (magnetron) เพื่อผลิตคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นการแผ่รังสีคลื่นสั้นรูปแบบหนึ่ง โดยจุดประสงค์ครั้งแรกของการประดิษฐ์ขึ้นมาเพื่อใช้ในการปรับปรุงระบบเรดาร์ที่ใช้ในสงครามโลกครั้งที่ 2 ต่อมา เปอร์ซี เลอบารอน สเปนเซอร์ (Percy LeBaron Spencer) เป็นนักฟิสิกส์ที่ทำงานให้กับบริษัทเรทีออน (Raytheon) ผู้ผลิตอุปกรณ์เรดาร์ สเปนเซอร์พบว่าเมื่อใช้เครื่องแม็กนีตรอนแล้วรังสีที่ได้ให้ความร้อนออกมาด้วย เขาจึงหาวิธีนำเอาความร้อนนี้มาใช้ และในไม่ช้าเขาก็ใช้แม็กนีตรอนละลายช็อกโกแลตและทำข้าวโพดคั่ว โดยไมโครเวฟทำให้โมเลกุลของอาหารเกิดการสั่นสะเทือน ดังนั้นอาหารจึงร้อนขึ้นและกระบวนการนี้เกิดขึ้นเร็วมาก คลื่นนี้ไม่ทำให้สิ่งที่ทำจากกระดาษ กระเบื้องเคลือบ หรือแก้วร้อนขึ้น การใช้ไมโครเวฟในการปรุงอาหารนอกจากมีความสะดวก ใช้เวลาน้อยลงแล้วยังประหยัดพลังงานอีกด้วย

ใน ค.ศ.1945 เริ่มมีการผลิตเตาไมโครเวฟออกจำหน่ายแต่ยังมีขนาดใหญ่ไม่เหมาะกับการใช้ในครัวทั่วไป ต้องใช้เวลาอีกนานกว่าจะสามารถพัฒนาให้มีขนาดเล็กและราคาถูกลงจึงเริ่มเป็นที่นิยมใช้ตามบ้าน เนื่องจากนี้ความถี่ช่วงไมโครเวฟสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวาง เช่นการสื่อสารผ่านดาวเทียม โทรศัพท์เคลื่อนที่ (communication equipment) เรดาร์ (radar) อุปกรณ์นำร่องทางการบิน และการเดินเรือ (navigational equipment) นอกจากนั้นยังมีการนำไปใช้ในการให้ความร้อนทาง

อุตสาหกรรมและการรักษาโดยใช้ความร้อน และเตาไมโครเวฟตามบ้านเรือน ทางอุตสาหกรรม และในเชิงพาณิชย์เป็นจำนวนมาก [35] การใช้ไมโครเวฟในอุปกรณ์เรดาร์ อุปกรณ์นำทาง และอุปกรณ์สื่อสาร ต่างๆ ดังนั้นการใช้คลื่นดังกล่าวจึงต้องมีการควบคุมโดยองค์การระหว่างประเทศที่เรียกว่า International Telecommunication Union (ITU) เพื่อควบคุมดูแลการใช้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในรูปแบบต่างๆ ให้เป็นไปอย่างมีระเบียบและถูกต้อง โดยการใช้คลื่นที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และการแพทย์ (Industrial, scientific and medical (ISM) frequencies) มีการกำหนดให้ใช้ความถี่ที่ $915 \pm 25 \text{ MHz}$, $2,450 \pm 50 \text{ MHz}$, $5,000 \pm 75 \text{ MHz}$ และ $22,125 \pm 125 \text{ MHz}$ และกำหนดความถี่ที่ $915 \pm 25 \text{ MHz}$ และ $2,450 \pm 50 \text{ MHz}$ สำหรับงานให้ความร้อนในอุตสาหกรรมและการใช้ในบ้านเรือน [36,37]

2.2.2 เตาไมโครเวฟ (Microwave oven)

เตาไมโครเวฟ (microwave oven) เป็นอุปกรณ์เครื่องครัวชนิดหนึ่ง ที่ให้ความร้อนแก่อาหารโดยคลื่นไมโครเวฟ แนวความคิดในการใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนแก่อาหารนี้ ถูกค้นพบโดย เพอร์ซี เลอบารอน สเปนเซอร์ (Percy LeBaron Spencer) ซึ่งทำงานที่บริษัทเรอออน (Raytheon) ในขณะที่กำลังสร้างแมกนีตรอนสำหรับใช้ในระบบเรดาร์ วันหนึ่งในขณะที่กำลังทำงานอยู่กับเรดาร์ที่กำลังทำงานอยู่ แล้วได้สังเกตเห็นแท่งช็อกโกแลตในกระเป๋าเสื้อเกิดละลายขึ้น และอาหารชนิดแรกที่อบโดยตู้อบไมโครเวฟ คือ ข้าวโพดคั่ว ชนิดที่สองคือ ไข่ ซึ่งเกิดระเบิดขึ้นในขณะที่ทำการทดลองอบ ในปี ค.ศ. 1946 บริษัทเรอออนได้จดสิทธิบัตรกระบวนการใช้คลื่นไมโครเวฟในการอบอาหาร และต่อมาปี ค.ศ. 1947 บริษัทได้ผลิตเตาไมโครเวฟเครื่องแรกเพื่อการพาณิชย์ที่มีชื่อว่า Radarange ซึ่งมีขนาดใหญ่มาก สูงถึง 6 ฟุต (1.8 เมตร) และหนัก 750 ปอนด์ (340 กิโลกรัม) โดยใช้เป็นสารช่วยระบายความร้อน และให้กำลัง 3,000 วัตต์ ซึ่งสูงกว่าเตาไมโครเวฟที่เราใช้กันทุกวันนี้ถึง 3 เท่า (ปัจจุบันมีกำลังอยู่ที่ 1,000 วัตต์) การประดิษฐ์นี้ประสบความสำเร็จทางการตลาดมาก จนในที่สุดบริษัทเรอออนได้ซื้อบริษัทอามาเนา (Amana) เพื่อทำการผลิตเครื่องใช้ในครัวเรือนอื่นๆ ด้วย ในช่วงปี ค.ศ. 1970 เทคโนโลยีทางด้านนี้ได้พัฒนาไปมากซึ่งต่างจากช่วงแรกๆที่ผู้ผลิตส่วนใหญ่เป็นบริษัทที่ทำงานทางด้านการทหาร เนื่องจากเป็นบริษัทที่มีความชำนาญทางด้านการผลิตแมกนีตรอน และในปัจจุบันมีหลายบริษัทที่ผลิตเตาไมโครเวฟนี้ออกขายในท้องตลาด จนราคาของเตาไมโครเวฟนี้ตกลงอย่างรวดเร็ว และตอนนี้เตาไมโครเวฟก็ได้กลายมาเป็นอุปกรณ์หลักหนึ่งในครัวเรือน [38]

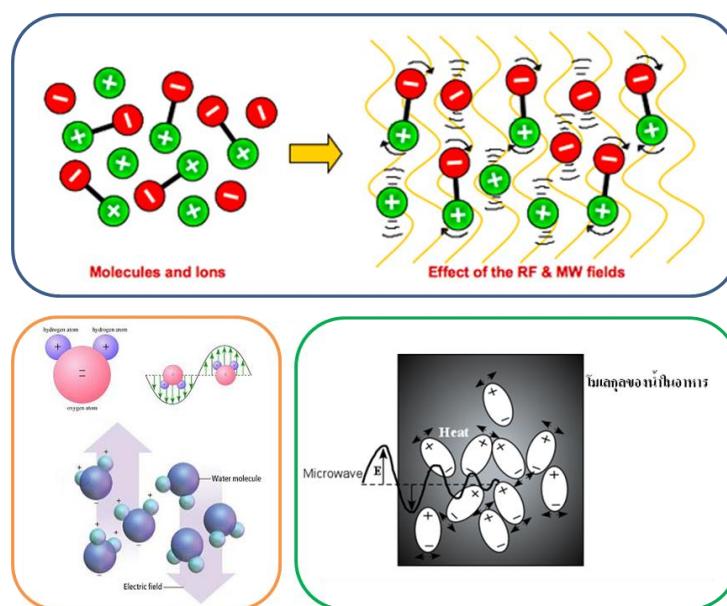
เตาไมโครเวฟประกอบด้วยอุปกรณ์หลักดังนี้ แมกนีตรอน, ส่วนควบคุมแมกนีตรอน (โดยทั่วไปใช้ไมโครคอนโทรลเลอร์), ท่อนำคลื่นหรือเวฟไกด์ (waveguide), ช่องสำหรับอบอาหาร, ลูกกรงฟาราเดย์ (Faraday's cage) และประตูปิดเตาไมโครเวฟ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 เนื่องจากไมโครเวฟไม่ใช้ความร้อนแต่อยู่ในรูปพลังงาน (energy) ดังนั้นหลักการทำงานคือไมโครเวฟแผ่คลื่นย่านความถี่ไมโครเวฟ โดยปกติอยู่ในช่วงความถี่ 2.45 GHz (หรือความยาวคลื่น 12.24 เซนติเมตร) ผ่านเข้าไปในอาหาร โมเลกุลของน้ำ ไขมัน และ น้ำตาล ที่อยู่ในอาหารมีการดูดซับพลังงานของคลื่นที่ผ่านเข้าไปและเกิดเป็นความร้อนขึ้นจากการเปลี่ยนคลื่นไมโครเวฟเป็นความร้อนโดยการ

สันสะท้อนของอนุภาคที่มีประจุและ/หรือการหมุนตัวของโมเลกุลที่มีขั้ว ทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคหรือโมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง ซึ่งเกิดขึ้นหลังจากที่วัตถุหรืออาหารได้รับคลื่นและมีการดูดซับพลังงานดังกล่าว เป็นผลให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วโดยเรียกว่าการเกิดความร้อนในสารไดอิเล็กตริก (dielectric heating) เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่นั้นเป็นโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้า คือมีประจุบวกและประจุลบ เมื่อคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไป โมเลกุลเหล่านี้ถูกเหนี่ยวนำและหมุนขั้วเพื่อปรับเรียงตัวตามสนามไฟฟ้าของคลื่น และคลื่นนี้เป็นสนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงสลับไปมาตลอดเวลา จึงส่งผลให้โมเลกุลเหล่านี้หมุนกลับไปมาจนทำให้เกิดความร้อนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.22 หลักการทำงานของเตาไมโครเวฟคือ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลเข้าสู่ขั้วลบของแมกนีตรอน ก็ทำการปล่อยอนุภาคไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนเกิดการวิ่งเข้าหาทรงกระบอกกลางซึ่งภายในจะเป็นร่องยาวไว้ โดยทรงกระบอกนี้ล้อมอยู่รอบขั้วลบ และทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ขณะเดียวกันสนามแม่เหล็กจากขั้วแม่เหล็ก ประกอบกับมีลักษณะเป็นช่องว่าง และเป็นร่องยาว ส่งผลให้เกิดแรงผลักดันอิเล็กตรอนให้วิ่งเป็นวงกลมรอบขั้วลบ เกิดสภาพเหมือนกับมีกระแสไฟฟ้าไหลกลับไปกลับมาอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลที่ได้ก็คือเกิดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาเท่ากัน จากนั้นก้านส่งคลื่นทำการส่งคลื่นเข้าสู่ท่อนำคลื่นต่อไป เมื่อคลื่นไมโครเวฟเคลื่อนที่ผ่านท่อนำคลื่นเข้าสู่โปกวน (โปกวนหมุน 60 ครั้งต่อนาที) ซึ่งโปกวนทำการสะท้อนคลื่นให้กระจายไปทั่วภายในของห้องเตาใส่อาหาร นอกจากนั้นคลื่นที่เข้าสู่ห้องเตามีการสะท้อนกับผนังภายในของห้องอบโดยรอบด้วย ซึ่งมีผลทำให้คลื่นวิ่งเข้ากระทบอาหารที่อยู่ภายในเตาได้จากหลายๆ ทิศทาง จึงทำให้อาหารสุกได้โดยทั่วถึงกัน และด้วยเหตุที่ว่าโลหะสามารถสะท้อนคลื่นชนิดนี้ได้ ดังนั้น ภาชนะที่จะใช้ในเตาอบไมโครเวฟต้องเป็นภาชนะที่ทำด้วยแก้ว หรือ กระดาษ หรือวัสดุพูนที่มีใช้โลหะเท่านั้น



รูปที่ 2.21 เตาไมโครเวฟที่มีจำหน่ายทั่วไปในท้องตลาด

การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟมีประสิทธิภาพการเกิดความร้อนสูงสุดเมื่อให้ความร้อนแก่ น้ำ และในทางตรงกันข้ามมีประสิทธิภาพต่ำ เมื่อให้ความร้อนแก่ ไขมัน น้ำตาล และน้ำแข็ง สำหรับช่องอบอาหารของเตาไมโครเวฟนั้นถูกล้อมไว้ด้วยลูกกรงฟาราเดย์ เพื่อกักไม่ให้คลื่นหลุดลอดออกมาสู่ภายนอก ประตูหรือฝาเปิด/ปิดเตาไมโครเวฟ นั้นส่วนใหญ่เป็นกระจก ซึ่งมีชั้นที่เป็นลูกกรงฟาราเดย์ ทำด้วยสารตัวนำไฟฟ้าสำหรับกั้นคลื่นไมโครเวฟไม่ให้หลุดลอดออกจากเตา โดยมีตาข่ายลูกกรงที่มีขนาดความกว้างของช่องเล็กกว่าความยาวคลื่นไมโครเวฟที่ความยาวคลื่น 12 เซนติเมตร ทำให้คลื่นไมโครเวฟไม่สามารถลอดผ่านออกมาได้ ในขณะที่แสงสว่างภายในเตาสามารถผ่านลอดออกมาได้ เนื่องจากแสงมีความยาวคลื่นที่สั้นกว่ามาก



รูปที่ 2.22 แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนในวัสดุไดอิเล็กตริก

ที่มา: <http://vcharkarn.com/varticle/38525>

<http://www.stalam.it/en/technologies/radio-frequency-and-micro-waves.html>

วัสดุที่สามารถเกิดความร้อนแบบไดอิเล็กตริกได้ต้องเป็นวัสดุที่ตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟที่เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและมีพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ด้วย โดยวัสดุดังกล่าวสามารถดูดซับพลังงาน (absorption) และเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน ส่วนใหญ่แล้ววัสดุชนิดนี้มีโครงสร้างโมเลกุลแบบมีขั้วหรือมีน้ำเป็นองค์ประกอบ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบไม่มีขั้ว เช่น อากาศ เทฟลอน (Teflon) หรือ แก้ว ไม่สามารถดูดซับพลังงานจากคลื่นได้ โดยคลื่นสามารถผ่าน (Transmission) เข้าไปในเนื้อวัสดุได้โดยไม่เกิดความร้อนขึ้นหรือมีการเปลี่ยนแปลงใดๆ สำหรับวัสดุโลหะก็ไม่ตอบสนองกับคลื่นไมโครเวฟเช่นกัน เนื่องจากโลหะมีสมบัติการสะท้อน (reflection) คลื่นจึงไม่สามารถเกิดความร้อนได้ แต่เหมาะสำหรับการทำโครงสร้างของช่องอบภายในเตาไมโครเวฟและตัวสะท้อนคลื่น โดยทั่วไปการเกิดความร้อนในวัสดุสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งทางตรง

(direct method) ซึ่งความร้อนเกิดขึ้นภายในตัววัสดุ เช่นเกิดความร้อนจากการได้รับคลื่นไมโครเวฟ และคลื่นวิทยุเป็นต้น และทางอ้อม (indirect method) จากการได้รับความร้อนจากภายนอกและส่งผ่านความร้อนมายังผิวหน้าของวัสดุและแทรกซึมผ่านเข้าไปด้านใน โดยเกิดจากการถ่ายเทความร้อนคือการแผ่รังสี (radiation) การพาความร้อน (convection) หรือการนำความร้อน (conduction) เห็นได้ว่าการเกิดความร้อนแบบตรงหรือความร้อนแบบไดอิเล็กตริกเป็นวิธีการให้ความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากการถ่ายเทพลังงานเป็นความร้อนภายในวัสดุโดยตรงและรวดเร็ว ในลักษณะที่มีการถ่ายเทความร้อนจากภายในสู่ภายนอก ซึ่งแตกต่างจากการให้ความร้อนทางอ้อมซึ่งเป็นแบบดั้งเดิมที่ใช้เชื้อเพลิงหรือขดลวดไฟฟ้า การถ่ายเทความร้อนอาศัยการพาอากาศร้อนหรือการแผ่รังสีจากแหล่งความร้อนเป็นหลัก โดยความร้อนมีการถ่ายเทไปที่ผิวหน้าของวัสดุก่อน จากนั้นค่อยเกิดการนำความร้อนจากผิววัสดุด้านนอกไปด้านใน

การเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นพลังงานความร้อนนั้นเกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ของวัตถุที่ถูกทำให้เกิดความร้อน ซึ่งคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญได้แก่ [39]

1) relative dielectric constant (ϵ') เป็นค่าที่แสดงความสามารถของวัตถุในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าไว้เมื่อวางในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ถ้าค่านี้สูงแสดงว่าวัตถุสามารถเก็บพลังงานได้มาก แต่ค่านี้มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความชื้นของวัตถุ

2) relative dielectric loss (ϵ'') เป็นค่าที่แสดงความสามารถของวัตถุที่กระจายพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานความร้อน ถ้าค่านี้สูงแสดงว่าเกิดความร้อนสูง หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่า ค่านี้เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน

ค่า dielectric loss และ dielectric constant มีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (2.14)$$

จากสมการที่ 2.14 ค่า loss tangent ($\tan \delta$) แสดงให้เห็นถึงระดับการแทรกหรือการทะลุทะลวงของสนามไฟฟ้าและระดับการกระจายพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน ค่าเหล่านี้ถ้ามีค่าสูงแสดงว่าวัตถุเกิดความร้อนได้ดีขึ้น [39]

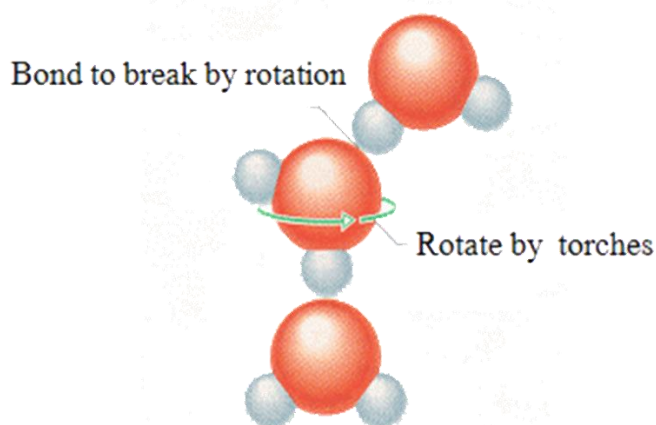
กลไกการเกิดความร้อนเนื่องจากไมโครเวฟภายในวัตถุนั้นมีสาเหตุมาจากกลไก 2 ประการได้แก่ [37,39]

1) การเคลื่อนที่ของไอออนเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า (ionic polarization)

ในเตาไมโครเวฟมีอุปกรณ์ที่เรียกว่าแมกนีตรอนที่ทำหน้าที่สร้างสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ซึ่งสนามไฟฟ้าถูกสร้างออกมาในลักษณะ 3 ทิศทาง คือบนสู่ล่าง ข้างสู่ข้างและหน้าสู่หลัง เมื่อวัตถุสัมผัสกับคลื่นไมโครเวฟทำให้ไอออนเกิดการสั่นและเคลื่อนที่ เกิดการชน (collisions) หรือเสียดสีกับอนุภาคที่อยู่ข้างเคียงเป็นผลให้เกิดความร้อนขึ้นในวัตถุนั้น ยกตัวอย่างเช่นอาหาร ในอาหารมีองค์ประกอบที่ซับซ้อน มีปริมาณน้ำและเกลือที่ละลายได้แตกต่างกันเช่นโซเดียม โพแทสเซียม หรือแคลเซียมคลอไรด์ สารเหล่านี้สามารถแตกตัวเป็นไอออนบวก (cations) และไอออนลบ (anions) ดังนั้นอนุภาคที่มีประจุจึงสามารถที่เกิดอันตรกิริยา (interactions) กับสนามไฟฟ้าใดๆ ก็ได้ รวมทั้งสนามไฟฟ้าที่ถูกสร้างขึ้นในเตาไมโครเวฟด้วย

2) การหมุนของสารประกอบที่มีขั้ว (dipole rotation)

วัตถุที่มีโมเลกุลที่แสดงสมบัติความมีขั้ว (polar molecule) นั้น ในสภาวะปกติมีการเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ (random oriented) เมื่อผ่านสนามไฟฟ้ากระแสสลับเข้าไป ทำให้เกิดการหมุนโมเลกุลเพื่อเปลี่ยนทิศทางการทิศของสนามไฟฟ้าโดยการหมุนโมเลกุลแบบกลับไปกลับมา ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วตามความถี่ของไมโครเวฟ เช่นความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz การหมุนตัวของโมเลกุลสามารถเกิดขึ้นได้ 2,450 พันล้านครั้งต่อวินาที จึงทำให้เกิดความร้อนขึ้นและกระจายไปยังโมเลกุลข้างเคียง ดังแสดงในรูป 2.22 และ 2.23



รูปที่ 2.23 ลักษณะการหมุนของสารประกอบที่มีขั้วเพื่อเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นความร้อน

ความร้อนจากการเกิดความร้อนในสารไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของกำลังต่อปริมาตร ตามสมการที่ 2.15

$$P = \omega \cdot \epsilon_r'' \cdot \epsilon_0 \cdot E_{el}^2 \quad (2.15)$$

โดยที่ P = กำลังที่สารดูดซับพลังงานต่อปริมาตร, W/m^3

ω = ความถี่เชิงมุม, rad/s

ϵ_r'' = imaginary part of the complex relative permittivity, $F/m, C^2/(N \cdot m)$

ϵ_0 = permittivity of free space, $F/m, C^2/(N \cdot m)$

E_{el} = ความเข้มสนามไฟฟ้า, $N/C, V/m$

Rao และคณะ (1999) รายงานสารประกอบอนินทรีย์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับไมโครเวฟได้ โดยสารแต่ละชนิดมีระยะเวลาในการเกิดแตกต่างกันออกไปตามตารางที่ 2.1 โดยปกติแล้วสารกลุ่ม chalcogenides เช่น cinnabar (HgS) molybdenite (MoS_2) orpiment (Ag_2S_3) sphalerite (ZnS) และอื่นๆ สามารถเกิดอันตรกิริยากับไมโครเวฟได้ด้วยเช่นกัน แต่ไม่สามารถเกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วเฉียบพลันเหมือนกับสารประกอบอนินทรีย์ที่แสดงในตาราง 2.1 [40]

ตารางที่ 2.1 ธาตุ แร่ธาตุตามธรรมชาติ และสารประกอบที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ [40]

element/ mineral/ compound	Time (min) of microwave exposure	T, K	element/ mineral/ compound	Time (min) of microwave exposure	T, K
Al	6	850	NiO	6.25	1578
C (amorphous, < 1 μm)	1	1556	V ₂ O ₅	11	987
C (graphite, 200 mesh)	6	1053	WO ₃	6	1543
C (graphite, < 1 μm)	1.75	1346	Ag ₂ S	5.25	925
Co	3	970	Cu ₂ S (chalcocite)	7	1019
Fe	7	1041	CuFeS ₂ (chalcopyrite)	1	1193
Mo	4	933	Fe _{1-x} S (Pyrrhotite)	1.75	1159
V	1	830	FeS ₂ (pyrite)	6.75	1292
W	6.25	963	MoS ₂	7	1379
Zn	3	854	PbS	1.25	1297
TiB ₂	7	1116	PbS (galena)	7	956
Co ₂ O ₃	3	1563	CuBr	11	995
CuO	6.25	1285	CuCl	13	892
Fe ₃ O ₄ (magnetic)	2.75	1531	ZnBr ₂	7	847
MnO ₂	6	1560	ZnCl ₂	7	882

2.3 เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cell, DSSC)

ปัจจุบันมีการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่สูง (14%) แต่อย่างไรก็ตามมีข้อจำกัดที่มีราคาแพง เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตที่สูงเนื่องจากจำเป็นต้องใช้ซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูงและเทคโนโลยีขั้นสูงในกระบวนการผลิต รวมถึงการผลิตยังมีการปล่อยก๊าซของเสียที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ทำให้มีการพัฒนา “เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง” (Dye-sensitized solar cell, DSSC) : ซึ่งเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่มีการพัฒนามาจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ ($p-n$ junction) โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ไม่อาศัยรอยต่อพีเอ็นของตัวนำ แต่มุ่งเน้นไปที่รอยต่อระหว่างสารกึ่งตัวนำกับอิเล็กโทรไลต์ (ของเหลว) แทน สารกึ่งตัวนำเป็นโลหะออกไซด์ที่มีแถบพลังงาน (energy band gap) มากกว่า 3 eV และมีความเสถียรสูง ที่นิยมใช้กันมากคือ TiO_2 , ZnO และ SnO_2 เป็นต้น ในปี 1991 Grätzel และคณะ [41] ทำการพัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ให้มีประสิทธิภาพสูงถึง 7.9% และในปี 2003 มีประสิทธิภาพสูงมากกว่า 10% [42] หลังจากนั้นในปี 2012 Yella และคณะ [43] ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงให้มีประสิทธิภาพมากกว่า 12% โดยใช้ Porphyrin sensitizer ร่วมกับ Cobalt (II/III) อิเล็กโทรไลต์ ต่อมาในปี 2014 Mathew และคณะ [44] สามารถพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ให้มีประสิทธิภาพถึง 13% แสดงให้เห็นว่าขณะนี้เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในด้านการพัฒนาในเชิงวิจัยและการประยุกต์ใช้งานในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สามารถมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำซิลิกอน และมีข้อได้เปรียบคือมีกระบวนการผลิตที่ง่าย ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำกว่า แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดเรื่องการใช้งานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงคืออายุการใช้งานค่อนข้างสั้นเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจากการรั่ว และระเหยของอิเล็กโทรไลต์ออกจากเซลล์แสงอาทิตย์เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์เป็นของเหลว การไม่มีการดูดกลืนของสีย้อมไวแสง (sensitizer) และการกัดกร่อนบนขั้วไฟฟ้า (electrode) [45]

2.3.1 ส่วนประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

ส่วนประกอบหลักที่สำคัญของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงคือ ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงสีย้อมไวแสง อนุภาคสารกึ่งตัวนำออกไซด์ และอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ส่วนประกอบแต่ละชนิดมีหน้าที่และสมบัติที่สำคัญดังนี้

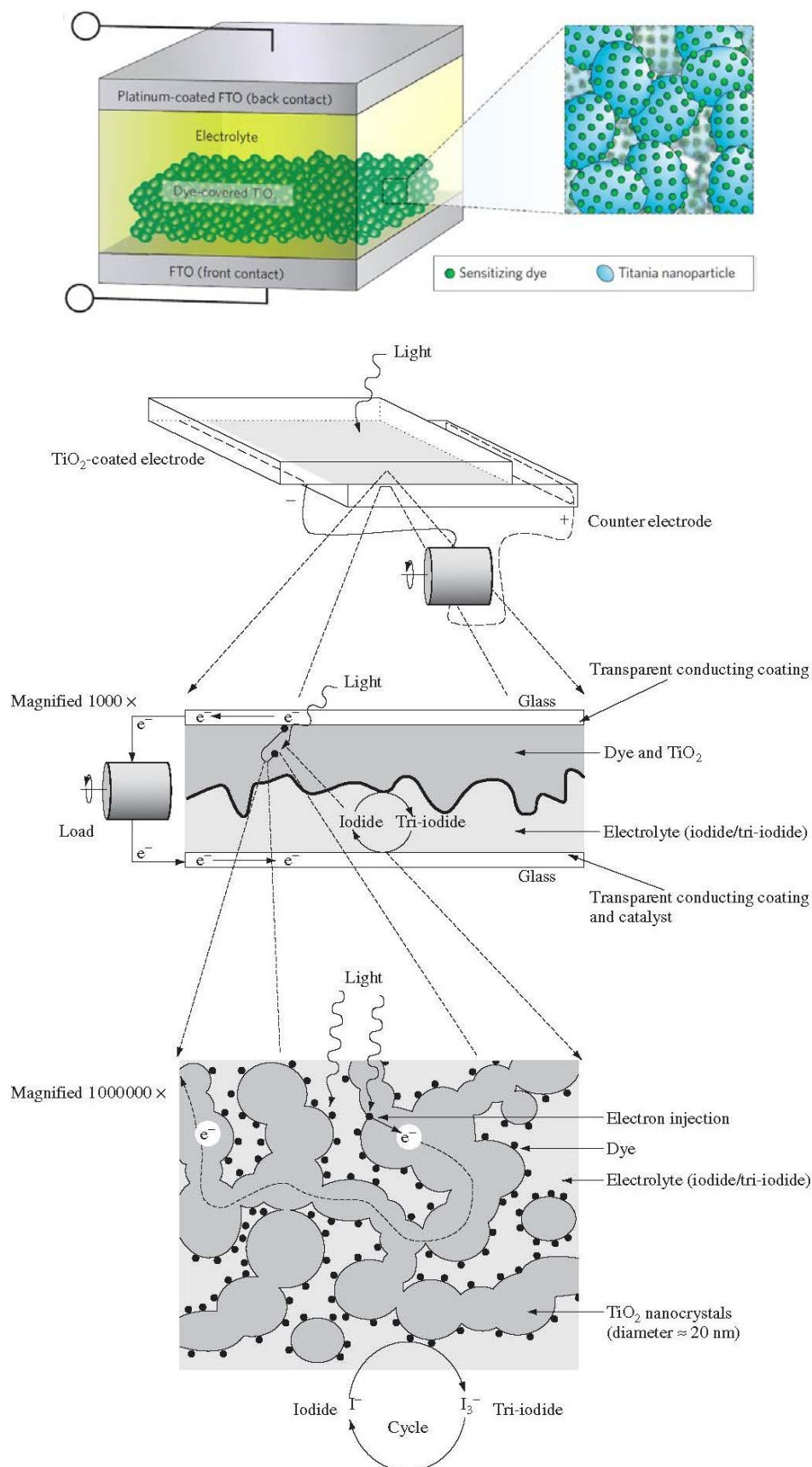
1) ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง หรือ transparent conducting oxide (TCO) electrode ที่มีสมบัติเป็นกระจกนำไฟฟ้า ทำจากกระจกใสที่เคลือบด้วยฟิล์มบางโลหะออกไซด์ โดยสารที่นำมาใช้ควรเป็นสารที่มีแถบช่องว่างพลังงานสูง สภาพต้านทานต่ำและสามารถให้แสงผ่านได้มาก เช่น SnO_2 , In_2O_3 indium tin oxide (ITO) หรือ Fluorine doped tin oxide (FTO) โดยขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงต้องมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีและแสงสามารถส่องผ่านได้มาก เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้าแอโนดหรือ photoelectrode ทำหน้าที่ถ่ายโอน

อิเล็กตรอนไปสู่วงจรด้านนอก นิยมใช้ FTO และขั้วไฟฟ้าแคโทด หรือ counter electrode ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนกลับคืนสู่อิเล็กโทรไลต์ คุณสมบัติที่สำคัญคือต้องนำไฟฟ้าได้ดี มีพื้นที่ผิวมาก และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กโทรไลต์ต่ำ [46] นิยมใช้แพลทินัมหรือแกรไฟต์ในการเคลือบลงบนกระจก TCO อีกครั้งหนึ่ง

2) สีย้อมไวแสง (dye/sensitizer) เป็นส่วนสำคัญที่ทำหน้าที่ดูดกลืนพลังงานแสงอาทิตย์และปลดปล่อยอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นส่งผ่านให้กับอนุภาคโลหะออกไซด์ คุณสมบัติที่สำคัญของสีย้อมไวแสงคือ สามารถดูดกลืนสเปกตรัมแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างตั้งแต่ช่วงความคลื่น UV-Visible ไปจนถึง Near IR เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงอาทิตย์ให้ได้มากที่สุด มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีอาทิตย์ที่สูงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการรับโฟตอนที่ตกกระทบ มีสถานะพื้น (ground state) และสถานะกระตุ้น (excitation state) ที่เหมาะสม มีความเสถียรภาพในสภาวะถูกออกซิไดซ์ และสามารถยึดเกาะบนผิวอนุภาคโลหะออกไซด์ได้ดี โดยมีการยึดเกาะกับพื้นผิวอนุภาคโลหะออกไซด์ด้วยพันธะ $-OH$ หรือ $=O$ สีย้อมไวแสงที่นิยมใช้ได้แก่ Ruthenium complexes, phthalocyanines, Porphyrins และสีย้อมไวแสงชนิดสารอินทรีย์ (Organic dyes) เช่น Eosin Y dye, รวมถึงสีย้อมไวแสงตามธรรมชาติ เช่น santalin dye anthocyanin dye และ cyanin [47] เป็นต้น

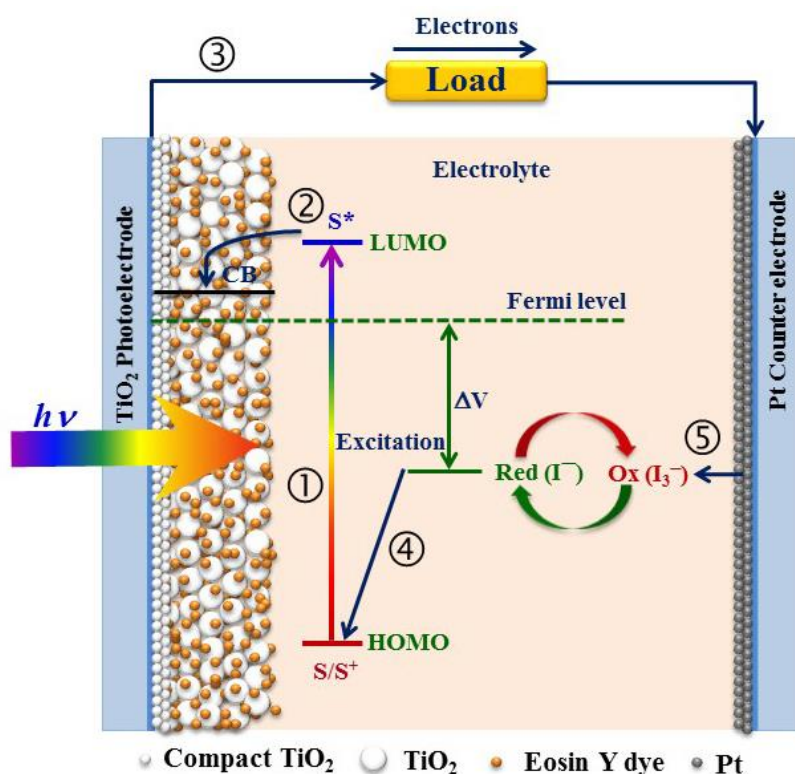
3) อนุภาคนกึ่งตัวนำออกไซด์ (metal oxide semiconductor) ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากสีย้อมไวแสงและส่งผ่านอิเล็กตรอนให้กับขั้วไฟฟ้าแอโนด เป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ที่มีแถบช่องว่างพลังงานกว้างมากกว่า 3 eV มีพื้นที่ผิวมากและสามารถสร้างพันธะยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลสีย้อมไวแสงได้ดี มีความเสถียรสูง ที่นิยมใช้กันมากคือ TiO_2 , ZnO และ SnO_2

4) อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ทำงานในวงจรภายนอกให้กลับคืนสู่โมเลกุลสีย้อมไวแสง โดยขดเชยอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลสีย้อมไวแสงด้วยการรับอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไม่ดูดกลืนแสงในช่วง visible และมีอายุการใช้งานยาวนาน ส่วนใหญ่นิยมใช้เป็น iodine/triiodide (I^-/I_3^-) redox couples



รูปที่ 2.24 โครงสร้างและองค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [47,48]

2.3.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง



รูปที่ 2.25 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

หลักการทำงานสำหรับการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมี 5 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.25 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

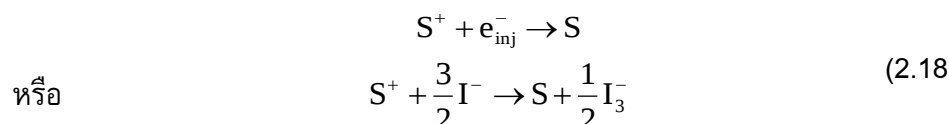
- 1) แสงตกกระทบบโมเลกุลสีย้อมไวแสงที่เกาะบนผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ พลังงานแสงกระตุ้นให้อิเล็กตรอนของโมเลกุลสีย้อมไวแสงจากสถานะพื้น (S) หรือชั้น HOMO ขึ้นไปอยู่ในสถานะเร้า (S*) หรือ LUMO



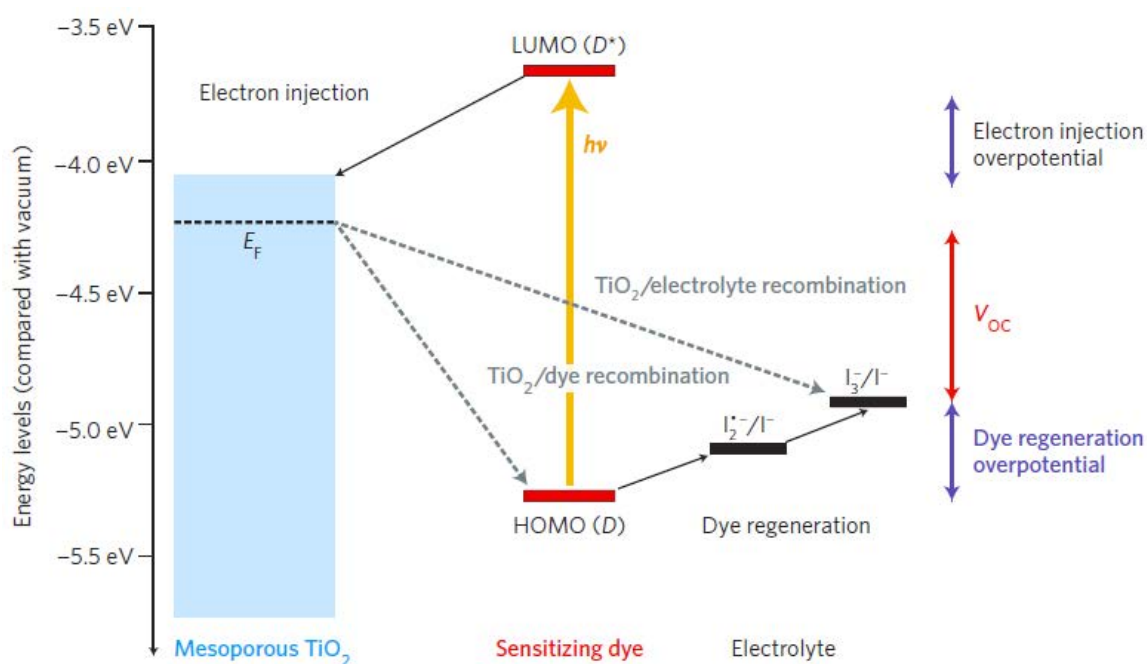
- 2) อิเล็กตรอนในสถานะเร้า (S*) ที่อยู่ในโมเลกุลสีย้อมในชั้น LUMO ถูกส่งผ่านไปยังแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (conduction band: CB) เนื่องจาก S* มีพลังงานสูงกว่าแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำออกไซด์ มีการเรียกขั้นตอนนี้ว่า “electron injection” เป็นผลมาจากการเกิดออกซิเดชันของสีย้อมไวแสง (รูปที่ 2.26)



- 3) อิเล็กตรอน (injected electron) ในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ มีการถ่ายโอนไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนดหรือ photoelectrode แล้วออกไปสู่วงจรภายนอก-
- 4) สีย้อมไวแสงที่สูญเสียอิเล็กตรอน (S^+) หรือ oxidized photosensitizer รับอิเล็กตรอนจากไอออน iodide (I^-) ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ที่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ทำให้โมเลกุลสีย้อมไวแสงกลับสู่สถานะพื้น (S) ใหม่



- 5) ในขณะเดียวกันกับขั้นตอนที่ 4 ไอออน triiodide (I_3^-) หรือ oxidized redox ion รับอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานจากวงจรภายนอก กลับคืนสู่เซลล์แสงอาทิตย์ผ่านขั้วแคโทดหรือ counter electrode ที่มีการเคลือบด้วยโลหะแพลทินัม



รูปที่ 2.26 ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [48]

อย่างไรก็ตามในการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมีปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นเนื่องจากจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.26 คือ

- 1) ปฏิกิริยาการรวมตัวของอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ หรือ injected electron กับสีย้อมไวแสงที่สูญเสียอิเล็กตรอน (S^+) หรือ oxidized photosensitizer ดังสมการที่ 2.20 เรียกปฏิกิริยานี้ว่า “charge recombination”



- 2) ปฏิกิริยารวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ กับไอออน triiodide (I_3^-) ในอิเล็กโทรไลต์ โดยทั่วไปเรียกปฏิกิริยานี้ว่า dark reaction สอดคล้องกับการเกิดกระแสในสภาวะที่ไม่มีแสง (dark current)

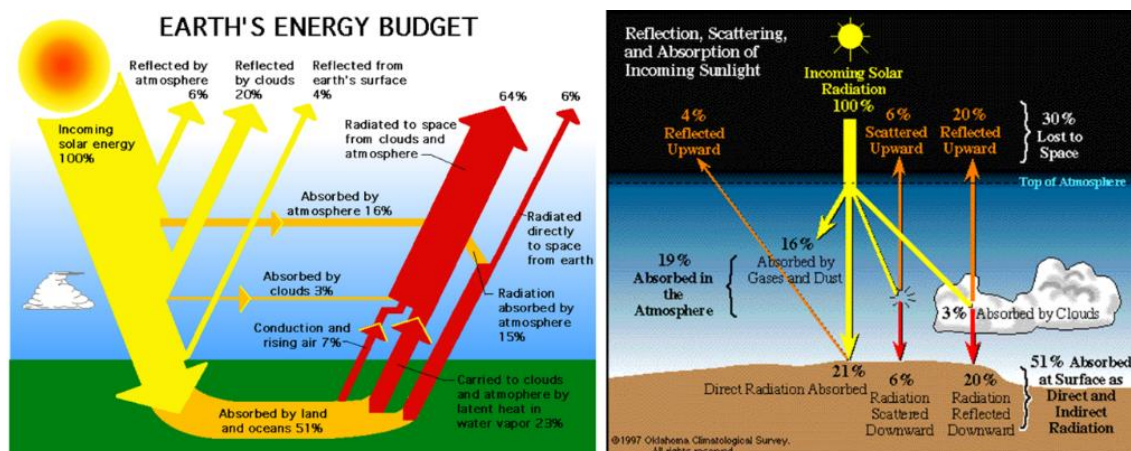


จากระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแสดงในรูปที่ 2.6 พบว่าความต่างศักย์วงจรเปิด (open circuit voltage: V_{oc}) มีค่าสูงสุดที่ความแตกต่างระหว่างระดับเฟอร์มิ (Fermi level: E_F) ของอนุภาคกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์และ redox potential (I^-/I_3^-) ของอิเล็กโทรไลต์ จากระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง พบว่าการเลือกสีย้อมไวแสงนั้นจำเป็นต้องเลือกสีย้อมไวแสงที่เหมาะสมกับอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ โดยต้องเลือกสีย้อมไวแสงที่มีระดับ LUMO สูงกว่าแถบนำไฟฟ้าของอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ โดยถ้าเลือกสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่มีระดับแถบนำไฟฟ้าของอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่สูงกว่า LUMO ของสีย้อมไวแสงนั้น พบว่าอิเล็กตรอนที่สภาวะเราไม่สามารถถ่ายโอนเข้าไปในแถบนำไฟฟ้าของอนุภาคสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ได้

2.3.3 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

รังสีอาทิตย์ที่ผ่านชั้นบรรยากาศของโลกบางส่วนถูกดูดกลืน เนื่องจากบรรยากาศของโลกประกอบไปด้วยก๊าซต่าง ๆ ไอน้ำ ฝุ่น และอนุภาคหลายชนิด ทำให้ความเข้มรังสีอาทิตย์มีค่าลดลงในบางช่วงของความยาวคลื่น สัดส่วนการแผ่รังสีอาทิตย์แสดงในรูปที่ 2.27 กำหนดให้การแผ่รังสีอาทิตย์จากชั้นบนสุดของชั้นบรรยากาศมีค่าเท่ากับ 100% (342 W/m^2) และมีการดูดกลืนที่ผิวโลกประมาณ 51% (168 W/m^2) โดยเป็นผลรวมของรังสีตรง 21% และรังสีกระจายประมาณ 30% ตามลำดับ โดยรังสีอาทิตย์บางส่วนมีสะท้อนกลับ (Reflection) ที่ชั้นบรรยากาศ เมฆ และพื้นโลก และบางส่วนถูกดูดกลืนดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ตามทฤษฎีแล้วความเข้มรังสีอาทิตย์มีค่าลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล ส่งผลให้ในหนึ่งวัน สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของความเข้มแสงได้ โดย

มีความเข้มแสงมากที่สุดเมื่อดวงอาทิตย์อยู่ตำแหน่งกลางฟ้า ทำให้สามารถบอกลักษณะความเข้มแสงได้ตามระยะทางที่แสงเดินทางผ่านบรรยากาศ

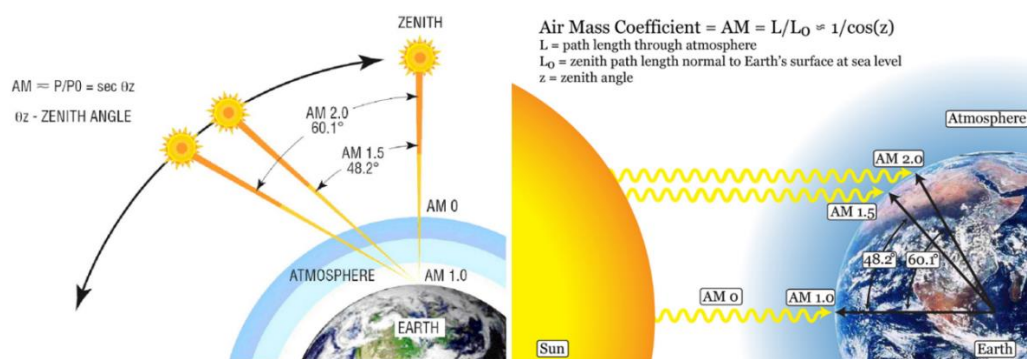


รูปที่ 2.27 สัดส่วนของการแผ่รังสีอาทิตย์มาตกกระทบบนพื้นโลก

ที่มา: <https://cambridgeforecast.wordpress.com> และ <http://okfirst.mesonet.org>

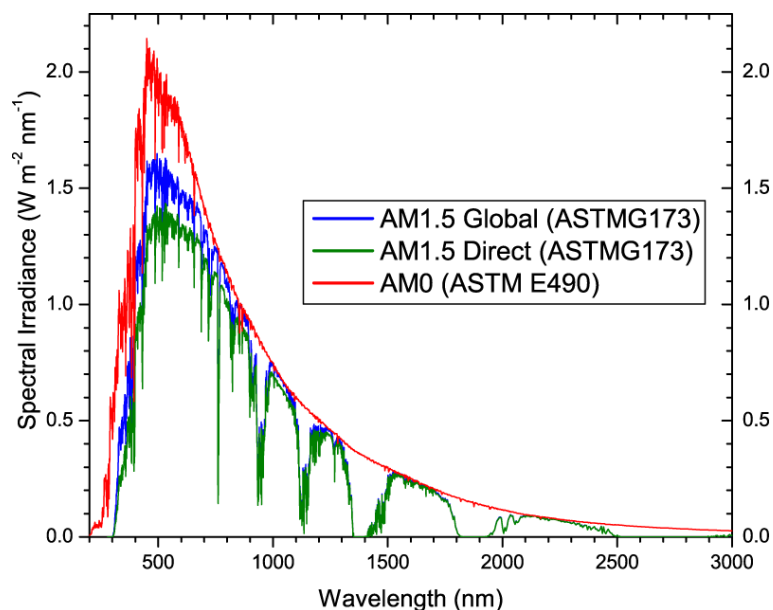
มวลอากาศ (air mass, AM) คือสัดส่วนความหนาของบรรยากาศที่รังสีตรงส่องผ่านต่อความหนาของบรรยากาศ เมื่อดวงอาทิตย์อยู่ที่ตรงตำแหน่งเหนือศีรษะ บริเวณนอกบรรยากาศ กำหนดให้มวลอากาศมีค่าเท่ากับศูนย์ เมื่อมุมซันิธ (zenith angle, θ_z) คือมุมระหว่างแนวรังสีอาทิตย์กับเส้นตั้งฉากแนวราบ ถ้ามุมซันิธมีค่าระหว่าง 0° ถึง 70° ดังแสดงในรูป 2.28 สามารถคำนวณหาค่ามวลอากาศที่ระดับน้ำทะเลได้จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.22 โดยที่ $AM = 0$ เป็นความเข้มแสงอาทิตย์ที่อยู่นอกชั้นบรรยากาศของโลกหรือเป็นความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ไม่ผ่านบรรยากาศของโลก (1366.1 W/m^2) [49] สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ $AM 0$ และ 1.5 แสดงในรูปที่ 2.29

$$AM = \sec \theta_z = \frac{1}{\cos \theta_z} \quad (2.22)$$



รูปที่ 2.28 มุมซันิธ (Zenith angle, θ_z) และ มวลอากาศ (Air mass, AM)

ที่มา: <http://www3.nd.edu> และ <http://cnx.org>



รูปที่ 2.29 สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ AM เท่ากับ 0 และ 1.5

ที่มา: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>

American Society for Testing and Materials (ASTM) มีการกำหนดมาตรฐานความเข้มของแสงอาทิตย์ ที่ระดับน้ำทะเลในสภาพที่แสงอาทิตย์ตั้งฉากกับพื้นโลกและท้องฟ้าปลอดโปร่ง ไม่มีเมฆหรือหมอก สามารถวัดค่าความเข้มแสงอาทิตย์เท่ากับ $1,000 \text{ W/m}^2$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ AM 1.5 สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ AM 1.5 แสดงในรูปที่ 2.29 จากหลักการพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์พบว่า กระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์แปรผันตรงกับความเข้มแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบ โดยเมื่อความเข้มแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงขึ้นส่งผลให้กระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย ในทางกลับกันแรงดันไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์มีเกือบไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์มีการแปรผันตามอุณหภูมิของเซลล์แสงอาทิตย์ จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีการกำหนดค่าความเข้มแสงมาตรฐานในการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ความเข้มแสงเท่ากับ $1,000 \text{ W/m}^2$ (100 mW/cm^2) :เป็นค่าที่มวลอากาศเท่ากับ AM 1.5

ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ (Incident photon to current conversion efficiency: IPCE) เป็นฟังก์ชันกับความคลื่นแสง สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.23

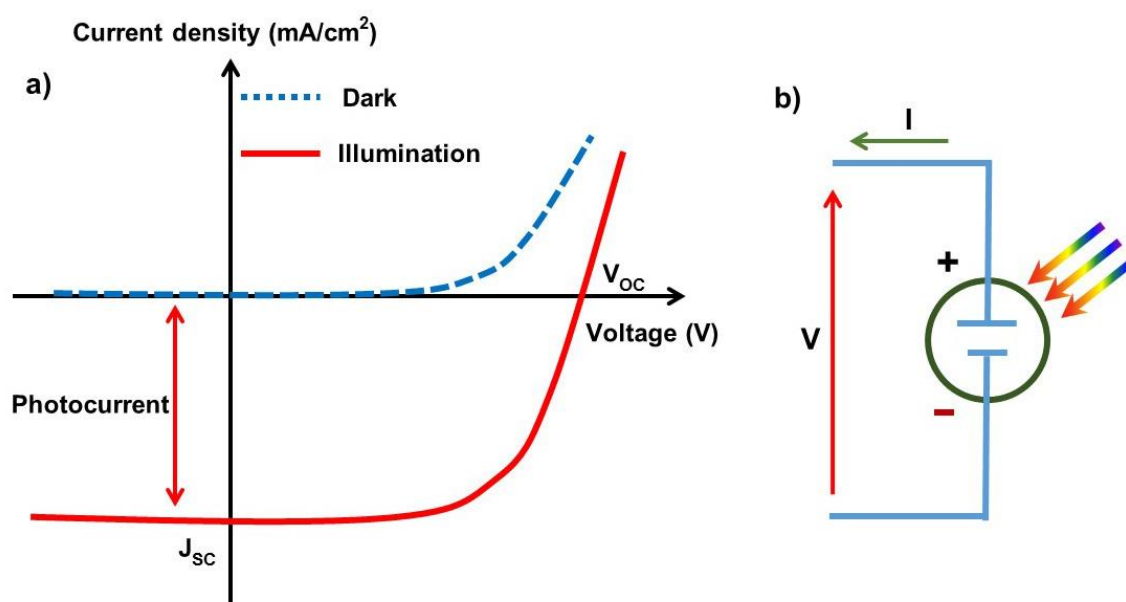
$$ICPE = \frac{1240[\text{eV} \cdot \text{nm}] \times J_{sc} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]}{\lambda[\text{nm}] \times I_{inc} [\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}]} \quad (2.23)$$

เมื่อ J_{sc} = ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งพื้นที่เซลล์แสงอาทิตย์ (short circuit current density)

λ = ความยาวคลื่นของแสงที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ (wavelength)

I_{inc} = ความเข้มแสงที่ตกกระทบต่อหนึ่งพื้นที่เซลล์แสงอาทิตย์ (light density)

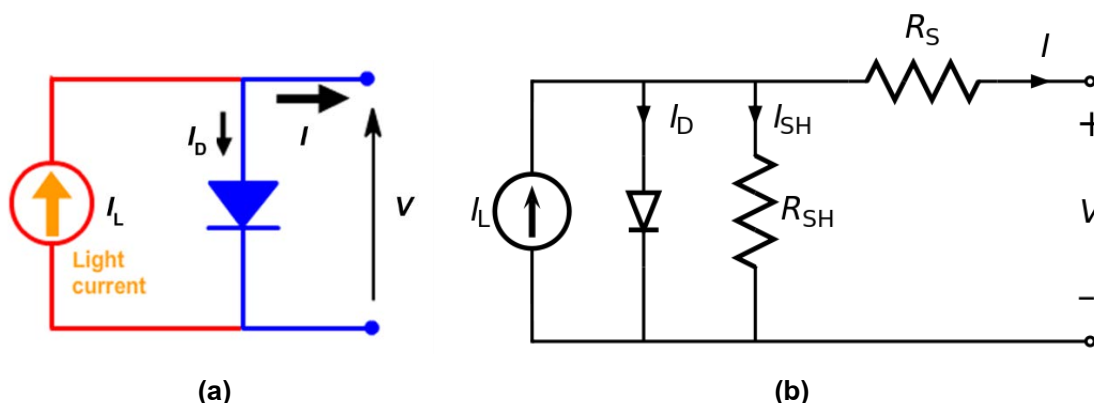
กราฟความสัมพันธ์ของ J-V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์แสดงในรูปที่ 2.30 (a) ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง (dark) และมีแสง (illumination) จากรูปพบว่าเมื่อเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาวะที่มีแสงสว่าง กระแสไฟฟ้าถูกผลิตขึ้นภายในตัวเซลล์แสงอาทิตย์และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มของแสงสว่างมีค่าเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันในกรณีที่เซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาวะที่ไม่มีแสงสว่าง (dark) ส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์ไม่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้า และเซลล์แสงอาทิตย์มีพฤติกรรมคล้ายอุปกรณ์ไดโอด (diode) ที่มีรูปแบบสมการเหมือนกับสมการของกระแสไฟฟ้าของไดโอด (current diode, I_D) ตามสมการที่ 2.24 สำหรับรูป 2.30 (b) แสดงสัญลักษณ์วงจรไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ (electrical diagram of solar cell) ภายใต้สภาวะที่มีแสงสว่าง



รูปที่ 2.30 (a) J-V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง (dark) และมีแสง (illumination) และ (b) สัญลักษณ์วงจรไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ (electrical diagram of solar cell)

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T} - 1\right) \right] \quad (2.24)$$

- เมื่อ I_0 = กระแสไฟฟ้าย้อนอิ่มตัว (diode saturation current)
 q = ประจุอิเล็กตรอน (elementary charge, 1.6×10^{-19} coulombs)
 V = ค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นจากเซลล์แสงอาทิตย์หรือที่จ่ายให้กับเซลล์แสงอาทิตย์
 k_B = Boltzmann's constant (1.38×10^{-23} J/K)
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature, K)



รูปที่ 2.31 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ (a) อุดมคติ (ideal) และ (b) ใช้งานจริง (practical solar cell)

ที่มา: <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/shunt-resistance>
http://en.wikipedia.org/wiki/Theory_of_solar_cells

วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ทางอุดมคติ (equivalent circuit for ideal solar cell) ภายใต้สภาวะที่มีแสงสว่างแสดงในรูปที่ 2.31(a) ที่มีแบบจำลอง (model) ที่ไดโอดขนานกับแหล่งจ่ายกระแส (current source) กระแสไฟฟ้ารวมที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าเท่ากับกระแสไฟฟ้าที่ผ่านไดโอด หรือกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง (dark, I_D) ลบด้วยกระแสไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นจากเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้สภาวะที่มีแสง (photogenerated current, I_L) สามารถเขียนได้ตามสมการที่ 2.25 อย่างไรก็ตามวงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ทางอุดมคตินี้มีความแม่นยำมากขึ้นถ้ามีไดโอดเพิ่มขึ้นเป็น 2 ไดโอดที่ประกอบอยู่ในวงจรสมมูล อย่างไรก็ตามในการใช้งานโดยทั่วไปมุ่งเน้นไปที่วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วยไดโอดเพียงไดโอดเดียว

$$I = I_D - I_L = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} - 1 \right) \right] - I_L \quad (2.25)$$

อย่างไรก็ตามในการใช้งานจริงของเซลล์แสงอาทิตย์พบว่าผลกระทบของค่าความต้านทานอนุกรม (series resistance, R_S) และความต้านทานขนาน (shunt resistance, R_{SH}) ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์แสงอาทิตย์ที่ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานหรือลดทอนประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้นวงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์แบบใช้งานจริง (equivalent circuit for practical solar cell) จึงมีการพิจารณาผลของค่าความต้านทานอนุกรมและความต้านทานขนาน ดังแสดงในรูปที่ 2.31(b) พบว่าเป็นการต่อขนานระหว่างแหล่งจ่ายกระแส ไดโอด ความต้านทานขนาน และต่ออนุกรมกับความต้านทานอนุกรมตามลำดับ ผลลัพธ์ของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านความต้านทานขนาน (shunt current, I_{SH}) ลบด้วยกระแสไฟฟ้าที่ผ่านไดโอด

(I_D) ลบด้วยกระแสไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นจากเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้สภาวะที่มีแสง (photogenerated current, I_L) ดังสมการที่ 2.26 [50]

$$I = I_D + I_{SH} - I_L = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{k_B T} - 1 \right) \right] + \frac{V - IR_S}{R_{SH}} - I_L \quad (2.26)$$

เมื่อ V = ค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นจากเซลล์แสงอาทิตย์หรือที่จ่ายให้กับเซลล์แสงอาทิตย์

I_H = กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านความต้านทานขนาน (shunt current)

I = กระแสไฟฟ้าที่ไหลออกจากเซลล์แสงอาทิตย์ (output current)

R_S = ความต้านทานอนุกรม

R_{SH} = ความต้านทานขนาน

กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (short-circuit current, I_{SC}) ของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลออกจากเซลล์แสงอาทิตย์ในสภาวะลัดวงจร เมื่อค่าความต้านทานเชิงซ้อน (impedance) มีค่าต่ำและมีค่าความต่างศักย์เซลล์แสงอาทิตย์มีค่าเท่ากับศูนย์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ในทางอุดมคติ ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรมีค่าสูงสุดเท่ากับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการกระตุ้นด้วยแสง (photon excitation) ของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยกระแสไฟฟ้าถูกผลิตขึ้นภายในตัวเซลล์แสงอาทิตย์และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มของแสงสว่างมีค่าเพิ่มขึ้น

$$I \text{ (at } V = 0) = I_{SC} \quad (2.27)$$

ความต่างศักย์วงจรเปิด (open-circuit voltage, V_{OC}) เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากเซลล์แสงอาทิตย์วงจรเปิดที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ ($I = 0$)

$$V \text{ (at } I = 0) = V_{OC} \quad (2.28)$$

ค่าความต่างศักย์วงจรเปิดคำนวณได้จากสมการที่ 2.28

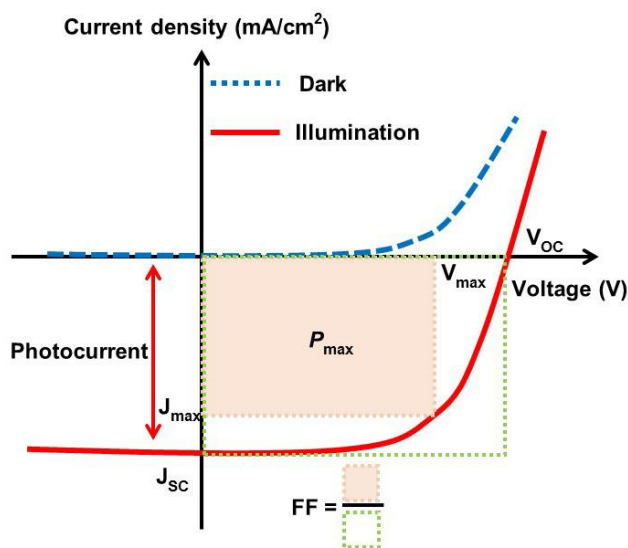
$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (2.29)$$

ทำนองเดียวกันเมื่อเซลล์แสงอาทิตย์มีการทำงานที่กระแสไฟฟ้าลัดวงจร และเซลล์แสงอาทิตย์มีคุณภาพสูงคือมีค่าความต้านทานอนุกรมต่ำและความต้านทานขนานสูง ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรมีค่าใกล้เคียงกับกระแสไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นจากเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้สภาวะที่มีแสง ($I_{SC} \approx I_L$) สามารถเขียนสมการที่ 2.28 ได้ดังสมการที่ 2.29

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{SC}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.30)$$

สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ความต่างศักย์วงจรเปิด (open circuit voltage: V_{oc}) มีค่าสูงสุดที่ความแตกต่างระหว่างระดับเฟอร์มิ (Fermi level: E_F) ของอนุภาคกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์และ redox potential (I/I_3^-) ของอิเล็กโทรไลต์

ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (power conversion efficiency, η) คือ อัตราส่วนของกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้สูงสุดต่อกำลังของพลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ หรือบางครั้งเรียกว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ สูตรการคำนวณแสดงในสมการที่ 2.30 พบว่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์มีความเกี่ยวข้องกับตัวแปรที่สำคัญอยู่ 3 ตัวแปร คือ 1) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (short-circuit current density, J_{sc}) 2) ค่าความต่างศักย์วงจรเปิด (open-circuit voltage, V_{oc}) และ 3) Fill factor (FF) โดยประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์คำนวณได้จากกราฟความสัมพันธ์ของ J-V curve ดังแสดงในรูปที่ 2.32 จุดที่กราฟตัดแกนตั้งที่ความต่างศักย์เป็นศูนย์คือค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร สำหรับกราฟที่ตัดแกนนอนที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับศูนย์คือค่าความต่างศักย์วงจรเปิด สำหรับกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์หาได้จากนำค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำให้ได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด (current density at maximum power point, J_{max}) คูณกับค่าความต่างศักย์ที่ทำให้ได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด (voltage at maximum power point, V_{max}) โดยมีพื้นที่เป็นสี่เหลี่ยมที่ใหญ่ที่สุดที่อยู่ภายในกราฟ J-V curve เช่นพื้นที่สี่เหลี่ยมสีส้มในรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 ลักษณะกราฟ J-V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_m V_m (W)}{P_{in} (W)} \quad (2.31)$$

เมื่อ P_{max} = กำลังไฟฟ้าสูงสุดที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตได้ (W)

P_{in} = กำลังของพลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ (W)

J_{max} = ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำให้ได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด (current density at maximum power point)

V_{max} = ค่าความต่างศักย์ที่ทำให้ได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด (maximum voltage)

2.3.4 แนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

ในปัจจุบันมีนักวิจัยที่ทำงานวิจัยด้านเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงได้มีแนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์หลักๆ อยู่ 3 แนวทาง ดังนี้ [46,51-53]

1) สีย้อมไวแสง (dye/sensitizer)

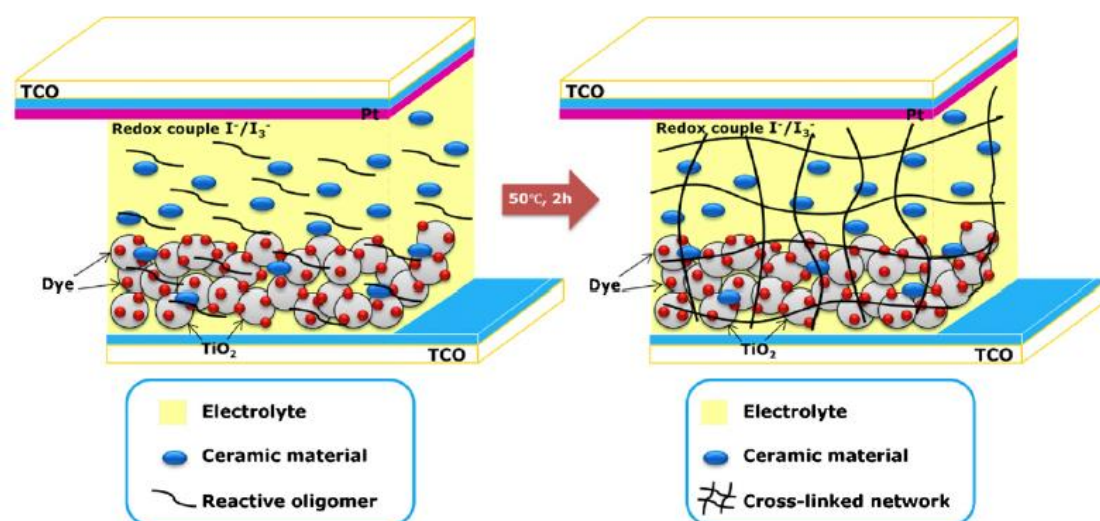
การพัฒนาสีย้อมไวแสงเน้นไปที่การใช้งานที่สามารถดูดกลืนแสงตลอดช่วงความยาวคลื่น UV-visible จนถึงช่วง near IR แบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 แนวทางได้ดังนี้ ก) วิจัยและพัฒนาสีย้อมไวแสงที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น UV-visible จนถึงช่วง near IR เพื่อเพิ่มจำนวนของอิเล็กตรอนในสภาวะเร้าให้มากที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ข) วิจัยและพัฒนาให้สีย้อมไวแสงสามารถยึดเกาะกับพื้นผิวสารกึ่งตัวนำออกไซด์ได้เพิ่มมากยิ่งขึ้น เพื่อเพิ่มปริมาณสีย้อมไวแสงสำหรับดูดกลืนแสงให้มากยิ่งขึ้น ค) วิจัยและพัฒนาให้อิเล็กตรอนในสภาวะเร้าในสีย้อมไวแสงสามารถถ่ายเทไปยังสารกึ่งตัวนำออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพื่อลดการสูญเสียอิเล็กตรอนระหว่างการถ่ายเทอิเล็กตรอน

2) อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์มีความสำคัญอย่างมากในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง เนื่องจากทำหน้าที่เป็นทำหน้าที่แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ทำงานในวงจรภายนอกให้กลับคืนสู่โมเลกุลสีย้อมไวแสง ส่วนใหญ่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้นิยมใช้อิเล็กโทรไลต์ของเหลว เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย ไม่ยุ่งยาก และให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สูงกว่า 11% [51] เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการขนส่งหรือเคลื่อนที่ของไอออนได้อย่างรวดเร็ว ส่วนประกอบของคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์คือไอโอไดด์/ไตรไอโอไดด์ (I^-/I_3^- redox couples) ที่ละลายในตัวทำละลายเช่น อะซิโตนไนไตรล์ (acetonitrile) โพรพิโอไนไตรล์ (propionitrile) เมทอริกอะซิโตนไนไตรล์ (methoxyacetonitrile) โพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate) เป็นต้น อย่างไรก็ตามข้อเสียของอิเล็กโทรไลต์เหลวก็คือ ตัวทำละลายที่ใช้สามารถระเหยได้ง่ายก่อให้เกิดการระเหยออกไป การรั่วซึมของตัวทำละลายออกจากเซลล์แสงอาทิตย์เนื่องมาจากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ที่ยังไม่ดีมากพอ ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานมีค่าลดลง อายุการใช้งานสั้น และความคงทนต่อการใช้งานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ลดลง ข้อเสียที่กล่าวมานี้เป็นปัญหาที่สำคัญสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ของเหลว ปัญหาเหล่านี้ต้องได้รับการแก้ไขก่อนที่จะมีการผลิตต้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สู่การผลิตและการใช้งานในเชิงพาณิชย์ต่อไป เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์แบบอนินทรีย์สามารถมีอายุการใช้งานสูงถึง 25 ปี

ปัจจุบันมีการพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ให้มีลักษณะเป็นโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ (polymer electrolyte) หรือ เจลอิเล็กโทรไลต์ (gel electrolyte) โดยอิเล็กโทรไลต์นี้มีสถานะเป็นกึ่งของแข็ง (quasi-solid electrolyte) โดยโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์นี้ส่วนใหญ่ยังคงใช้ส่วนประกอบของคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นไอโอไดด์/ไตรไอโอไดด์ (I^-/I_3^- redox couples) เช่นเดียวกับอิเล็กโทรไลต์เหลว ข้อดีคือสามารถขนส่งไอออนได้ดีกว่าอิเล็กโทรไลต์เหลว สามารถแข็งตัวได้ง่าย ไม่มีขั้นตอนซับซ้อน มีโครงสร้างแบบโครงร่าง 3 มิติ เพื่อเพิ่มผิวสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับอนุภาคสารกึ่ง

ตัวออกไซด์ที่อาจมีขนาดเป็นนาโนเมตร ปัจจุบันที่นิยมใช้ได้แก่ PEG (polyethylene glycol), PEGDE (poly(ethylene glycol) diglycidyl ether), PAN polyacrylonitrile, EMIIm-TFSI (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, PVDFHFP (poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PEI (polyethyleneimine), PEO (polyethylene oxide), และ PMMA (polymethylmethacrylate) ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเมื่อใช้เจลอิเล็กโทรไลต์มีค่ามากกว่า 4-6% [24,54] งานวิจัยในปัจจุบันมีการเติมอนุภาคขนาดไมโครและนาโนเมตรลงในโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนไอออน อนุภาคของแข็งที่มีการมีหลากหลายเช่น SiO_2 [22] [21], TiO_2 [23] [24] [25], Al_2O_3 [20], AlN [55], α -ZrP [56], carbon nanotube [23] [57], graphite [23], carbon fiber [23] และอื่น ๆ [54] [58] เป็นต้น ลักษณะเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้เจลอิเล็กโทรไลต์แสดงในรูปที่ 2.34 โดยประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเมื่อใช้เจลอิเล็กโทรไลต์ที่มีการเติมอนุภาคของแข็งขนาดไมโครหรือนาโนมีค่าสูงขึ้นโดยมีค่าอยู่ที่มากกว่า 7% จากข้อจำกัดของส่วนประกอบของคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นไอโอไดด์/ไตรไอโอไดด์ (I^-/I_3^- redox couples) ในปี 2011 ทำให้มีการวิจัยและรายงานผลการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบของคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็น $\text{Co(II/III)tris(bipyridyl)}$ -based redox ร่วมกับสีย้อมไวแสง porphyrin sensitizer ส่งผลทำให้ได้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงสูงถึง 12% [43] และอีก 3 ปีต่อมาได้เพิ่มสูงขึ้นเป็น 13% [44] เมื่อใช้ร่วมกับ porphyrin sensitizer ที่ถูกปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น



รูปที่ 2.34 โครงสร้างของเซลล์สีย้อมไวแสงที่ใช้เจลอิเล็กโทรไลต์ที่ผสม Al_2O_3 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน [20].

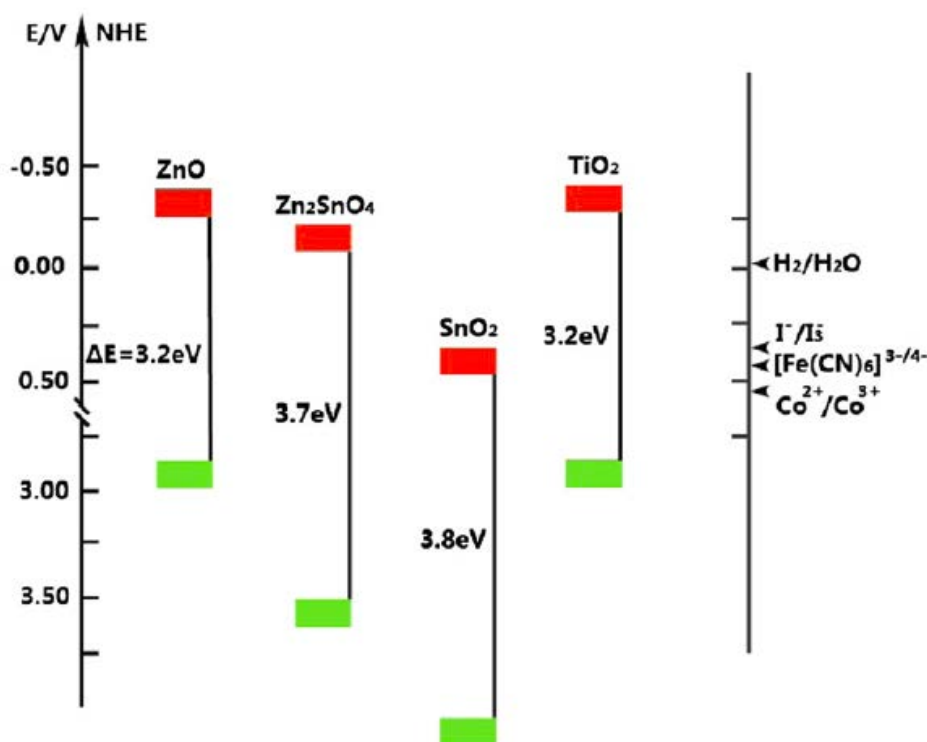
นอกจากนี้ยังมีอิเล็กโทรไลต์ที่ได้รับความสนใจที่จะมาทดแทนอิเล็กโทรไลต์ของเหลวคือ “อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง” (solid-state electrolyte) เนื่องจากสามารถส่งผลให้เซลล์

แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้นและมีความคงทนต่อการใช้งาน อิเล็กโทรไลต์ของแข็งนี้ถูกเตรียมโดยสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) หรือ วัสดุอินทรีย์ที่มีโฮลอยู่ภายในวัสดุนั้น (organic hole transporting materials) เพื่อลดการรั่วซึมและการระเหยของอิเล็กโทรไลต์ แต่อย่างไรก็ตามอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้มีความยุ่งยากในการเตรียมรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction interfaces) ให้สมบูรณ์ที่สุด สารกึ่งตัวนำชนิดพีที่มีการใช้เช่น CuSCN [53] CuI [53] และ CuAlO_2 [2] ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีค่าประมาณ 3-5% [53]

จากรายงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ายังจำเป็นต้องมีการวิจัยและพัฒนาอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงอย่างต่อเนื่อง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ให้สูงขึ้นมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ รวมถึงเพื่อเพิ่มอายุการใช้งานและความคงทนต่อการใช้งานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

3) สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (metal oxide semiconductor)

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ถือว่าเป็นส่วนสำคัญในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ต้องมีเสถียรภาพสูง มีพลังงานแถบช่องว่าง (Energy gap, E_g) ที่กว้าง มีพื้นที่ผิวมากเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการยึดเกาะของสีย้อมไวแสงให้ได้ประมาณมาก มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสม่ำเสมอ เพื่อเพิ่มการสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์และการถ่ายโอนของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ โดยแต่ละอนุภาคควรมีการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องเพื่อการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ดี สารกึ่งตัวนำที่มีการใช้งานคือ TiO_2 , ZnO , SnO_2 และกลุ่ม Chalcogenides ระดับแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำออกไซด์และศักย์ไฟฟ้าของส่วนประกอบคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (potentials of redox couples) ที่อ้างอิงกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนปกติ (normal hydrogen electrode, NHE) แสดงในรูปที่ 2.34 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้งานกับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV มีเสถียรภาพสูงที่อยู่ในเฟสของ rutile ในการพัฒนาของ TiO_2 คือทำให้มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและมีรูปร่างสัณฐานวิทยาต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นตัวเลือกที่ดีเพื่อทดแทนการใช้งานของ TiO_2 เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV ใกล้เคียงกันและมีความคล่องตัวของอิเล็กตรอน (electron mobility) ค่อนข้างสูง ($1\text{-}5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [53] ทินไดออกไซด์ (SnO_2) เป็นอีกหนึ่งตัวเลือกที่ได้รับการศึกษาและพัฒนาการใช้งานในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเนื่องจากมีข้อดีที่เหนือกว่า TiO_2 คือ มีความคล่องตัวอิเล็กตรอนสูงและมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างกว่าสารกึ่งตัวนำออกไซด์ชนิดอื่นทั้งหมด ที่อุณหภูมิ 300K พบว่า SnO_2 มีความคล่องตัวอิเล็กตรอนเท่ากับ $100\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [53]



รูปที่ 2.35 ระดับแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำออกไซด์และศักย์ไฟฟ้าของส่วนประกอบคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (potentials of redox couples) ที่อ้างอิงกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนปกติ (normal hydrogen electrode, NHE) [53]

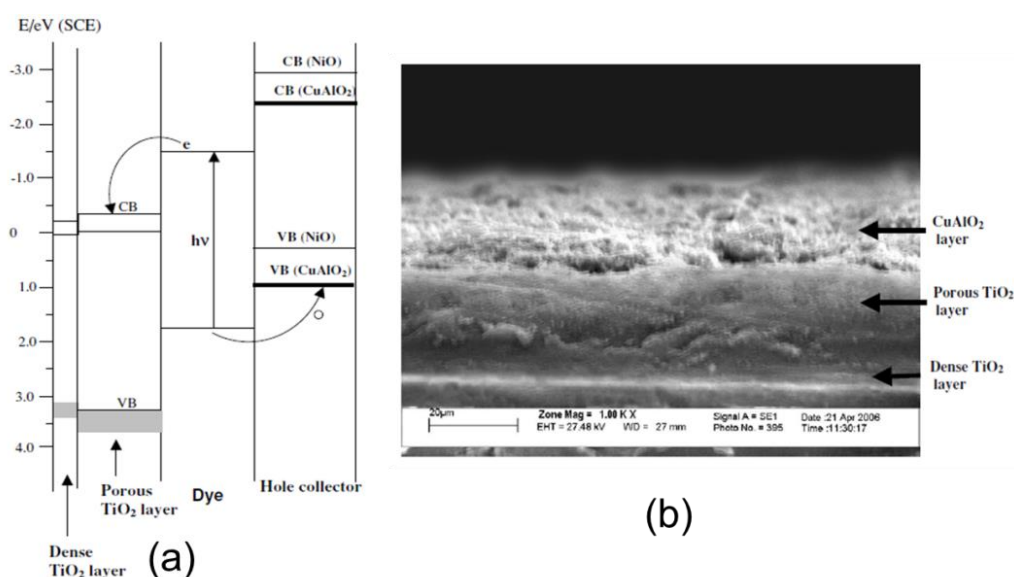
ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่มุ่งหาสารกึ่งตัวนำออกไซด์ใหม่ๆ ที่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่นำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมไวแสงและส่งผ่านอิเล็กตรอน ที่มีการทดลองใช้เช่น ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb₂O₅) สตรอนเชียมไททาเนต (SrTiO₃) และ ซิงก์ทินออกไซด์ (Zn₂SnO₄) แต่ยังคงให้ค่าการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ยังคงต่ำอยู่ ในปัจจุบัน อนุภาคนาโนของ TiO₂ เป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ที่ยังคงให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงสูงสุดที่ 12-13% [43,44]

นอกจากการเปลี่ยนชนิดของสารกึ่งตัวนำแล้ว ยังมีอีกแนวทางหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงคือ การปรับเปลี่ยนโครงสร้างระดับไมโครหรือนาโนเมตรของสารกึ่งตัวนำออกไซด์ เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะ/ดูดซับโมเลกุลของสีย้อมไวแสงให้มากขึ้น มีการกระจายตัวของช่องว่างระหว่างอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ รวมถึงการเพิ่มระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอนให้มากขึ้นเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยารวมตัวของอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ หรือ injected electron กับสีย้อมไวแสงที่สูญเสียอิเล็กตรอน (S⁺) ที่เรียกปฏิกิริยานี้ว่า “charge recombination” ดังสมการที่ 2.20

2.4 Copper aluminium oxide (CuAlO₂)

CuAlO₂ (CAO) เป็นสารประกอบออกไซด์กลุ่ม Delafossite ที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ชนิดพี (p-type) ที่มีความโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งมีการนำไปประยุกต์ใช้กับงานหลายด้าน เช่น วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ด้านแสง (optoelectronic materials) ที่ใช้สำหรับงานทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ จอแสดงผลชนิดแบนที่ใช้ในอุปกรณ์พกพา (Flat Panel Display: FPD) การผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์แสงอาทิตย์ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น [1-7] ในปัจจุบัน CAO ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวัสดุที่ไม่เป็นพิษ มีมากในธรรมชาติ น้ำหนักเบา และเป็นสารที่มีราคาถูก ด้วยคุณสมบัติดังกล่าว CAO ถูกมองหว่าสามารถมีบทบาทสำคัญในการประยุกต์ใช้งานด้านการนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์ (waste heat recovery) ในสภาวะบรรยากาศทั่วไป ผ่านอุปกรณ์ที่เรียกว่า “เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล” (thermoelectric module)

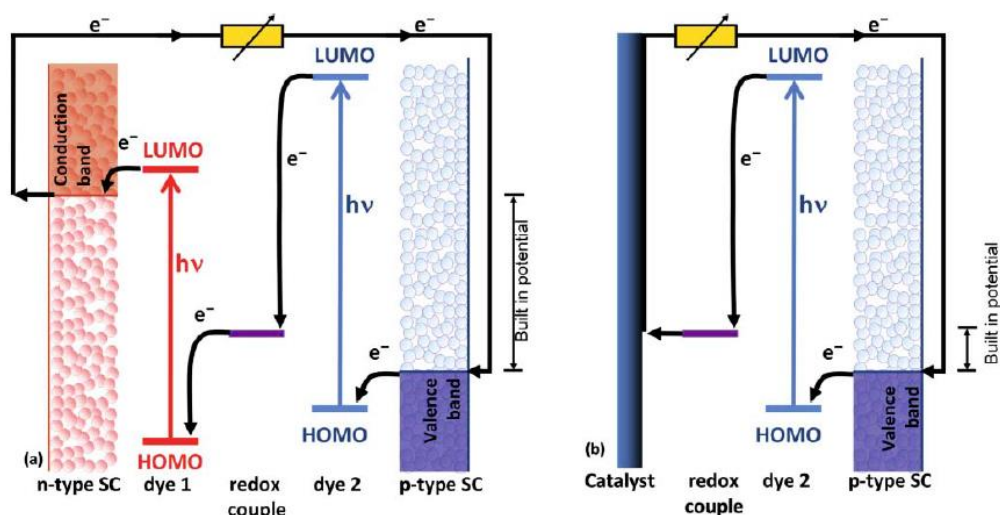
H. Kawazoe และคณะ (1997) ได้รายงานผลการศึกษสมบัติของฟิล์มบาง CAO ว่าเป็นวัสดุออกไซด์โปร่งแสงชนิดสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องสูงถึง 1 Scm^{-1} มีค่า Hall coefficient ที่วัดด้วยวิธี van der Pauw electrode configuration มีค่าเท่ากับ $+48.6 \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$ ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีของ CAO จากผลของค่า Hall coefficient และ ค่าการนำไฟฟ้าของ CAO สามารถคำนวณค่าการความหนาแน่นของพาหะ (carrier density) ได้เท่ากับ $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ และ Hall mobility ของโฮล (holes) เท่ากับ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวกที่ $+183 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ ซึ่งเป็นการยืนยันถึงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีของ CAO รวมถึงงานวิจัยนี้มีการศึกษาแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct allowed bandgap) ของฟิล์มบาง CAOว่ามีค่าเท่ากับ 3.5 eV และมีการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 700 nm และมีค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect bandgap) น้อยกว่า 3.5 eV [1]



รูปที่ 2.36 (a) ไดอะแกรมระดับพลังงานของ TiO₂, NiO และ CAO ร่วมกับระดับพลังงานของสีย้อมไวแสงภายใต้สภาวะพื้นและสภาวะเร้า และ (b) ภาพตัดขวางของฟิล์มบาง TiO₂/Dye/NiO [2].

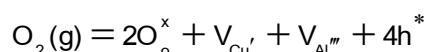
J. Bandara และ J. P. Yasomanee (2007) ทำการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำชนิดพี CAO ที่เป็นสารที่อยู่ในกลุ่ม delafossite ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้เป็น hole collector สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่ประกอบไปด้วย $\text{TiO}_2/\text{Ru dye}/\text{CAO}$ ผลการทดลองพบว่าอนุภาคของ CAO ที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ $\sim 300\text{--}500\text{ nm}$ และมีขนาดใหญ่ที่จะมีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมไวแสงกับ hole collector ซึ่งมีผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าต่ำลง การเกิด photocurrent และ ส่วนประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ของ $\text{TiO}_2/\text{Dye}/\text{NiO}$ thin film แสดงในรูปที่ 2.35 [2]

A. Nattestad และคณะ (2011) รายงานผลการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงชนิดพีที่ใช้ CAO เป็น photocathodic electrode ดังแสดงในรูปที่ 2.36 (b) ผลการทดลองพบว่าค่า V_{oc} มีค่าสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงชนิดพีที่ใช้ NiO เป็น photocathodic electrode เนื่องจากมีแถบพลังงานวาเลนซ์ (valence-band energy) ที่ต่ำกว่า NiO เมื่อเปรียบในระดับสุญญากาศ (vacuum scale) [3]



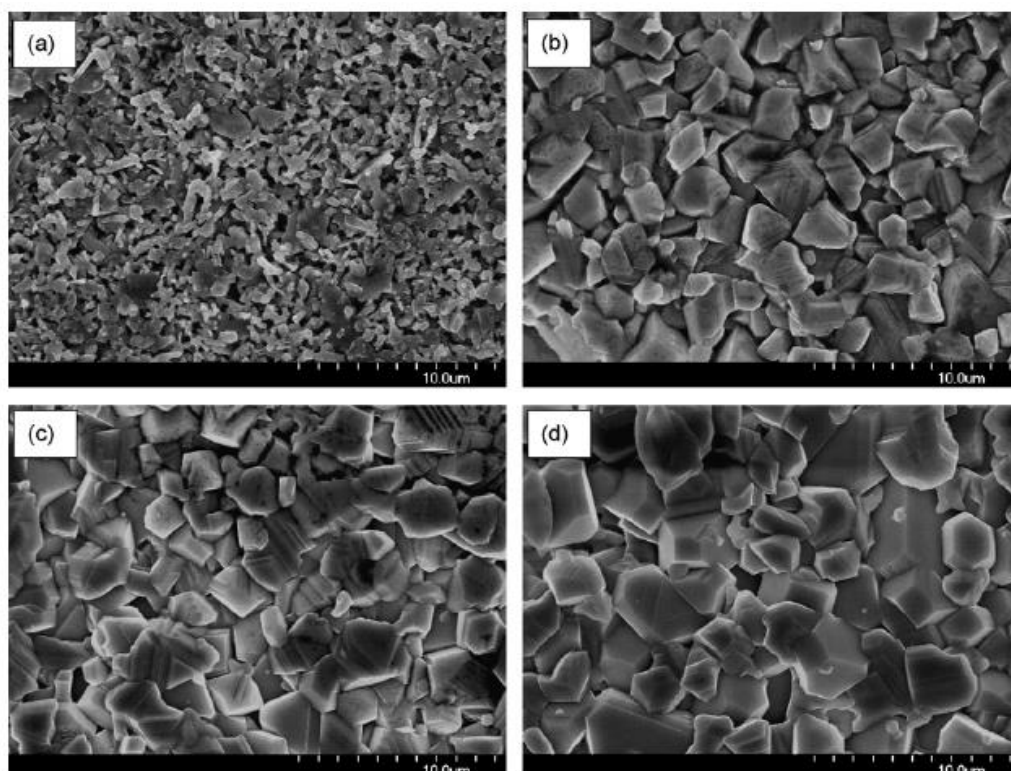
รูปที่ 2.37 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด (a) pn-DSSC และ (b) p-DSSC [3].

K. Koumoto และคณะ (2001) รายงานผลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของผลึกเดี่ยว CAO ในแนวระนาบ ab (ab -plane) พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิได้มากกว่าพหุผลึก CAO (polycrystalline CAO) อย่างไรก็ตามไม่สามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามแนวแกน c เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามแนวแกน c มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยตามอุณหภูมิ ค่า power factor ($\sigma\alpha^2$) ของผลึกเดี่ยว CAO ในแนวระนาบ ab มีค่าค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับพหุผลึก CAO และวัสดุออกไซด์อื่นๆ ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า CAO จะเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในด้านการประยุกต์ใช้งานด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเหลือทิ้งเป็นไฟฟ้า รายงานวิจัยนี้ได้แสดงการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีของ CAO ชนิด native defect ตามสมการ



เมื่อ O_o , V_{Cu}' , V_{Al}'' , และ h คือ lattice O, Cu vacancy, Al vacancy, และ hole ตามลำดับ สำหรับความหมายของตัวยกและตัวห้อยในสมการนี้คือสถานะของประจุ คือ $\times$ = neutral, $'$ = negative, และ $''$ = positive จากสมการพบว่าโฮลที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับไอออนสองบวกของทองแดง (Cu^{2+}) ที่มีการถ่ายโอนระหว่างแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ [4]

K. Park และคณะ (2005) ทำการเตรียมสาร CAO แบบพหุผลึก (polycrystalline) โดยวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ผลของรูปแบบ XRD พบว่าตัวอย่าง CAO ภายหลังจากการเผาผนึกมีโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอีดรัล (rhombohedral) ชนิด R-3m ร่วมกับ CuO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (monoclinic) เจือปนอยู่เล็กน้อย ผลของอุณหภูมิเผาผนึกที่สูงขึ้นทำให้ขนาดเกรนของตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นและส่งผลให้ปริมาณการยืดของเกรนมากขึ้นด้วย ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง CAO มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในช่วง 540–1140 K บ่งบอกถึงพฤติกรรมของการเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่าง CAO สำหรับการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1,433 และ 1,473 K มีค่าลดลงจนถึงอุณหภูมิ 844 และ 794 K ตามลำดับ หลังจากนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยค่า power factor ($\sigma\alpha^2$) มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดสำหรับตัวอย่าง CAO ที่มีการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1473 K โดยมีค่า power factor เท่ากับ $6.62 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ [9]



รูปที่ 2.38 รูป SEM ของชิ้นงานตัวอย่างภายหลังจากการเผาผนึก (a) CAO, (b) $CuAl_{0.95}Fe_{0.05}O_2$, (c) $CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O_2$, และ (d) $CuAl_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ [6].

K. Park และคณะ (2007) ทำการเตรียมและเผาผลึก (sintering) สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่าสารประกอบนี้มีเฟส $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่มีโครงสร้างผลึกชนิดรอมโบอีดรัล (rhombohedral) เป็นส่วนประกอบหลัก และมีเฟสอื่นๆ ปนอยู่ด้วยคือเฟส CuO , Fe_2O_3 , และ CuFeO_2 นอกจากนี้ผลการทดลองยังพบว่าเมื่อปริมาณการเติม Fe ในสารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ เพิ่มขึ้นขนาดของเกรน (grain) เพิ่มขึ้นจาก $0.94 \mu\text{m}$ เป็น $2.73 \mu\text{m}$ และความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นจาก 70.7% เป็น 89.9% เมื่อเปรียบเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ดังแสดงในรูปที่ 2.38 ผลทางทดลองสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Fe จน $x = 0.1$ พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ มีค่าสูงขึ้นเนื่องจากเพิ่มขนาดเกรน ความหนาแน่น และความหนาแน่นของพาหะ อย่างไรก็ตามพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงตามการเพิ่มปริมาณ Fe ในตัวอย่าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ เนื่องจากการเพิ่มความหนาแน่นของพาหะ โดยตัวอย่างที่มีค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) สูงที่สุดคือตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ ($1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) ที่อุณหภูมิ 1140 K งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม Fe ในสารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ มีผลกระทบทำให้เพิ่มประสิทธิภาพสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CAO [6]

Y. C. Liou และคณะ (2012) ทำการสังเคราะห์ CAO และ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1$, และ 0.2) ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นระหว่างกระบวนการเผาผลึก (reaction-sintering process) ผลการทดลองพบว่ามีเฟส CuAl_2O_4 ปนอยู่ในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ ผลการเติม Fe ที่ 10 mol% Fe สารบริสุทธิ์ CAO ทำให้ใช้อุณหภูมิการเผาผลึกที่ต่ำที่และมีส่วนช่วยให้มีการโตของขนาดเกรน โดยขนาดเกรนมีขนาดใหญ่กว่า 20 mm ถูกพบในตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ pellets ที่มีการเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1200°C ผลการทดลองด้านคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 600°C พบว่ามีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเท่ากับ $3.143 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ $418 \mu\text{VK}^{-1}$ และ power factor เท่ากับ $5.49 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ สรุปได้ว่าเทคนิคการเตรียม CAO และ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1$, และ 0.2) ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นระหว่างกระบวนการเผาผลึกเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก และมีประสิทธิภาพในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นสารประกอบออกไซด์สำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง [7]

N. Wongcharen และ T. Gaewgang (2009) รายงานผลการสังเคราะห์สารพหุผลึก CAO ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผง CuO และ Al_2O_3 ที่ผ่านกระบวนการเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 1073 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงผลึก CAO มาทำการเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1,433 และ 1,473 K เป็นเวลา 20 ชั่วโมงในอากาศและปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดลองพบว่าเฟสของชิ้นงาน CAO มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีดรัล (rhombohedral) แบบ R-3m และมีเฟส CuO ปนอยู่เล็กน้อยเท่านั้น ผลการศึกษาด้านสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่าการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเผาผลึก ค่า power factor มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ โดยมีค่าเท่ากับ 4.98×10^{-5} และ $6.62 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ อุณหภูมิ 1,140 K สำหรับชิ้นงาน CAO ที่ผ่านการเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1,433 และ 1,473 K ตามลำดับ [10]

T. Sato และคณะ (2008) รายงานผลการสังเคราะห์ CAO ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ที่สภาวะยิ่งยวดของน้ำ (supercritical water) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400°C และความดัน 30 MPa เป็นเวลา 10-30 นาที ในภาชนะบรรจุที่ทำจากไทเทเนียม (titanium alloy autoclave) ในการทดลองมีการใช้ NaOH และ HCOOH สำหรับการควบคุมปริมาณการละลายของสารโลหะออกไซด์และสภาวะออกซิเดชันของ Cu ตามลำดับ เฟสบริสุทธิ์ของผลึก CAO มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีดรัล (rhombohedral) แบบ $R-3m$ โดยมีผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์ CAO (percent yield) เท่ากับ 99% ที่สภาวะการสังเคราะห์รายละเอียดดังนี้ 0.1 mol/kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0.1 mol/kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 1.0 mol/kg HCOOH และสารละลาย 0.2 mol/kg NaOH เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างต่ำ ($<400^\circ\text{C}$) เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาของแข็ง ($1,100^\circ\text{C}$, 24 h) อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลแบบสภาวะปกติมีผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์ CAO น้อยกว่า 70% เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 48 ชั่วโมง นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเวลาการสังเคราะห์ CAO มีผลต่อการควบคุมขนาดของผลึก [12]

Z. Deng และคณะ (2007) รายงานผลการเตรียมเซรามิกชนิดพี CAO (p-type CAO ceramic) โดยวิธีโซล-เจล (sol-gel method) ผลการทดลองพบว่าการบดเชิงกลมีความจำเป็นสำหรับการเตรียมเซรามิกบริสุทธิ์ CAO โดยมีการอบอ่อน (annealing) ในช่วงเวลาสั้นๆ ซึ่งขนาดของอนุภาค CAO ที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลมีขนาดเล็กกว่าที่ไม่ผ่านการบดเชิงกล ผลการทดลองด้านสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า CAO มีพฤติกรรมการเป็นสารกึ่งตัวนำและค่าพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้นด้วยความร้อน (thermally activated energy) ที่อุณหภูมิเท่ากับ 0.175 eV [13]

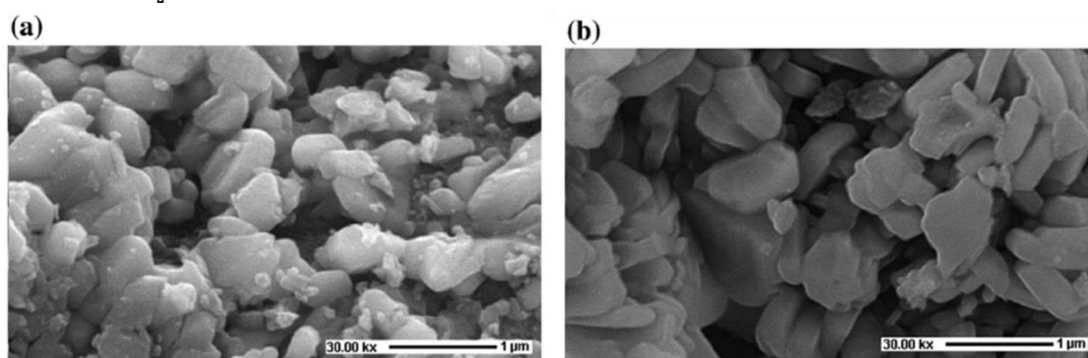
C. K. Ghosh และคณะ (2009) รายงานผลการเตรียมผลึกนาโนของ CAO ด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้สาร nitrate-citrate ในการสังเคราะห์ร่วมด้วย โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ ซึ่งถือเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าวิธีการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาของแข็ง ($1,100^\circ\text{C}$) นอกจากนี้คณะผู้วิจัยนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ CAO ด้วยวิธีโซล-เจล แต่พบว่าไม่มีสารตั้งต้นชนิดใดที่สามารถสังเคราะห์ร่วมกับเกลือไนเตรท (nitrate salt) และกรดซิตริก (citric acid) ในสารละลายเมทานอล โดยค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy band gap) ของสารบริสุทธิ์ CAO เท่ากับ 3.9 eV [14]

L. Dloczik และคณะ (2004) ทำการเตรียมผงผลึก CAO จาก $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ร่วมกับ CuCl_2 โดยมีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า 500°C โดยเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคผงผลึก CAO มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางโดยประมาณเท่ากับ 1 mm แถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.54 eV [59].

W. Lan และคณะ (2011) ทำการเตรียมฟิล์ม CAO บนซับสเตรตที่เป็นควอตซ์ด้วยวิธีการฉาบด้วยโลหะ (sputtering) ที่สภาวะที่แตกต่างกันของความดันย่อยออกซิเจน (oxygen partial pressures, OPP) ตัวอย่างฟิล์ม CAO ทำการอบอ่อน (annealing) ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 h ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ผลการทดลองพบว่าการอบอ่อนส่งผลให้ผลึกของฟิล์ม CAO มีการ

โตในระนาบ (001) โดยฟิล์มที่สภาวะ 20% OPP มีความเป็นผลึกสูงและมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุด ($41.8 \Omega\text{cm}$) ที่สภาวะ OPP สูงขึ้น ค่าความเป็นผลึกจะมีค่าลดลงจนกลายเป็นเฟสอสัณฐาน (amorphous phase) ที่ 60% OPP ผลการทดลองยืนยันได้ว่าความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนที่เหมาะสมสามารถเพิ่มสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์ม CAO ด้วยการอบอ่อน [17]

L. Torkian และ M. M. Amini (2009) รายงานผลการสังเคราะห์ CAO ที่อุณหภูมิ 300°C โดยวิธีการให้ความร้อนโดยตรง (conventional heating) และวิธีการการให้คลื่นไมโครเวฟ (microwave irradiation) ที่ 1000 W เป็นเวลา 30 นาที โดยวิธีการสังเคราะห์ CAO ทั้งสองวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบเดียวกันคือสารผสมของ aluminum nitrate และ copper oxide ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 ผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียม CAO โดยวิธีการให้ความร้อนโดยตรงและวิธีการการให้คลื่นไมโครเวฟ คณะผู้วิจัยได้รายงานไว้ว่า copper oxide สามารถเกิดอันตรกิริยากับคลื่นไมโครเวฟโดยการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟในระหว่างการสังเคราะห์ CAO นอกจากนี้พบว่า aluminum nitrate มีบทบาทสำคัญในการสังเคราะห์ CAO ในทั้งสองวิธี การสังเคราะห์ของอนุภาค CAO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการให้ความร้อนโดยตรง ที่ 300°C และวิธีการการให้คลื่นไมโครเวฟ ที่ 1000 W เป็นเวลา 30 นาที แสดงในรูปที่ 2.39 [13]



รูปที่ 2.39 รูป SEM ของอนุภาค CAO ที่ถูกเตรียมด้วย a) วิธีการให้ความร้อนโดยตรง (conventional heating) ที่ 300°C และวิธีการการให้คลื่นไมโครเวฟ (microwave irradiation) ที่ 1000 W เป็นเวลา 30 นาที [13].

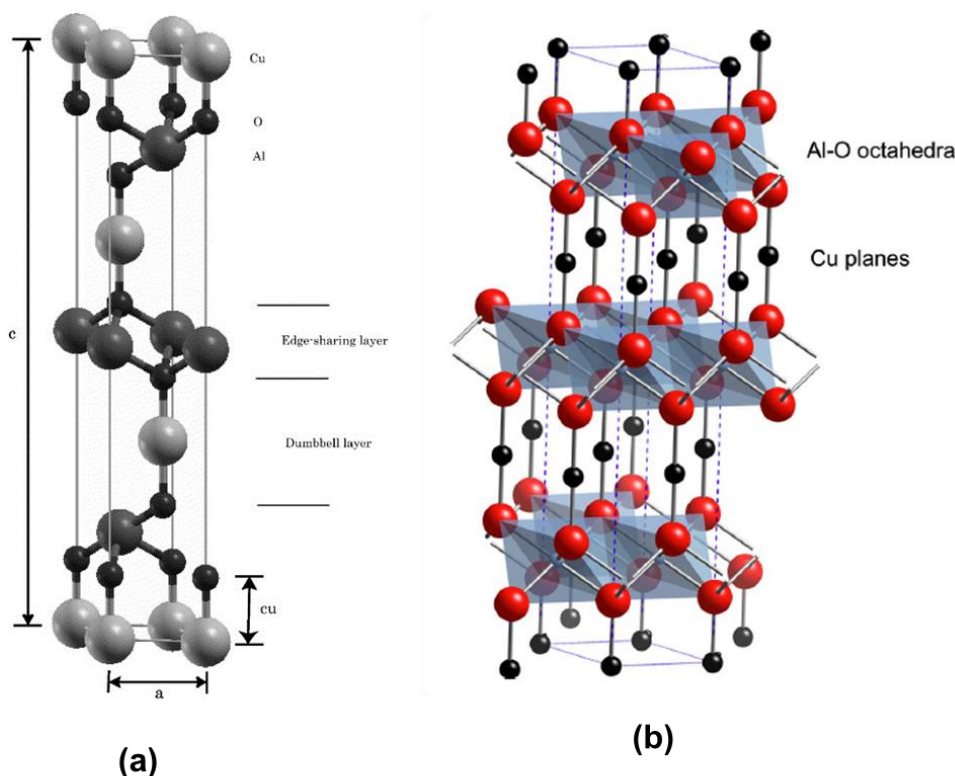
D. S. Kim และคณะ (2007) ทำการเตรียมชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิดพี ที่เป็นฟิล์มบาง CAO โดยวิธีการ e-beam evaporation และเทคนิค wet-oxidation ผลการทดลองพบว่าค่าการส่องผ่าน (transmittance) มีการเปลี่ยนแปลงจาก 20 เป็น 85% และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงจาก 5×10^{-3} ถึง $4 \Omega\text{-cm}$ ที่สภาวะการทดลองแบบ เทคนิค wet-oxidation ฟิล์มบาง CAO แสดงการเป็นสารกึ่งตัวนำแบบพีด้วยค่า hall coefficient ที่มีค่าเป็นบวก มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.96–4.20 eV พฤติกรรมของฟิล์มบาง CAO ชนิดพีเกิดจากการขาดหายไปของสถานะออกซิเจนในระหว่างดำเนินการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นสรุปได้ว่าสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของ CAO สามารถควบคุมหรือออกแบบการทดลองโดยพิจารณาจากอุณหภูมิออกซิเดชัน

และความดันไอน้ำ (water vapor pressure) ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางชนิดพี CAO พบว่าเป็นฟิล์มบางมีผิวหน้าเรียบโดยมีค่าความขรุขระเท่ากับ 23.2–29.7 Å [60]

M. Ohashi และคณะ (2002) รายงานผลการเตรียมฟิล์มบางโปร่งแสง CAO โดยวิธีโซล-เจล ผลการทดลองพบว่า สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ถูกทำให้ร้อนที่ 800°C มีค่าเท่ากับ 250 Ω·cm ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของ CAO ขึ้นอยู่กับความถี่โครงสร้างที่มีรูพรุน เฟสบริสุทธิ์ของ CAO สามารถถูกเตรียมได้ด้วยใช้สารละลายตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมล Al/Cu เท่ากับ 1.5 และให้ความร้อนที่ 900°C อย่างไรก็ตามค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง CAO ที่อัตราส่วนโดยโมล Al/Cu เท่ากับ 1.5 โดยถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ 900°C พบว่ามีค่ามากกว่า >700 Ω·cm คณะผู้วิจัยได้รายงานอีกว่าการเพิ่มปริมาณของตำแหน่งว่าง Cu (Cu vacancies) ทำให้เกิดความเครียดของแลตทิซ (lattice strain) และการบกพร่อง (dislocations) ที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนตัวของโครงสร้างผลึก CAO ซึ่งมีผลทำให้ค่า Hall mobility มีค่าลดลง [61]

J. Pellicer-Porres และคณะ. (2006) อธิบายโครงสร้างการกระจายตัวของอิเล็กตรอน (electronic structure) ใน CAO ทั้งแบบผลึกเดี่ยวและฟิล์มบางด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง ร่วมกับการคำนวณด้วยวิธี *ab initio* electronic structure ผลการทดลองพบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (บวกกับโฟนอน) มีค่าเท่ากับ 2.99±0.01 eV ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงต่ำสุดมีค่าเท่ากับ 3.53±0.01 eV [62]

I. Hamada และ H. Katayama-Yoshida (2006) รายงานผลการศึกษาว่า CAO เป็นชั้นนำไฟฟ้าออกไซด์โปร่งแสงชนิดพี (e p-type transparent conducting oxide) ผู้วิจัยมีการคำนวณพลังงานรวมด้วยวิธี *ab initio* total energy บนความบกพร่องแบบจุดที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (native point defects) ในสาร CAO เพื่อศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของ CAO ที่แสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีทั้งที่ไม่มีการเจือ (undoped) สารอื่นๆ ลงไป ความบกพร่องหรือตำหนิที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างผลึกของ CAO ที่เกิดจากธาตุ Cu และ Al เช่น ตำแหน่งว่าง (vacancies) การแทรกตัว (interstitials) และความไม่เป็นระเบียบของธาตุในโครงสร้างผลึก CAO (antisites) โดยอะตอมของธาตุ Cu เข้าไปอยู่ในตำแหน่งของ Al ขณะเดียวกันอะตอม Al ก็สามารถเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของ Cu ในโครงสร้างผลึกได้เช่นเดียวกัน ผลการคำนวณพบว่าการเกิดการแทรกตัวของออกซิเจนและตำแหน่งว่างของ Cu ในโครงสร้างผลึกโดยมีค่าพลังงานการเกิดที่ต่ำและมีความสัมพันธ์กับความบกพร่องของผลึกนี้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตำแหน่งว่างของ Cu มีบทบาทที่สำคัญในการแสดงการเป็นวัสดุนำไฟฟ้าแบบชนิดพี นอกจากนี้การควบคุมปริมาณ Cu และความดันของ O₂ มีความสำคัญเป็นอย่างมากขณะการสังเคราะห์หรือการขึ้นรูป CAO รูปที่ 2.40 แสดงโครงสร้างผลึกของ CAO ที่ประกอบไปด้วยชั้น O-Cu-O dumbbell และชั้นที่มีการเชื่อมโยงระหว่างกัน Al-O octahedral (AlO₆ edge sharing layer) [63]



รูปที่ 2.40 (a) โครงสร้างผลึกของ CAO ที่ประกอบไปด้วยชั้น O-Cu-O dumbbell และชั้นที่มีการเชื่อมโยงระหว่างกัน Al-O octahedral (AlO₆ edge sharing layer) [63] และ (b) โครงสร้างผลึก CAO แบบ 3R polytype [64].

J. Tate และคณะ (2009) รายงานผลการศึกษาโครงสร้างผลึก สมบัติเชิงแสง สมบัติการถ่ายเทประจุ และสมบัติทางแม่เหล็กของผลึกเดี่ยว CAO ที่มีสมบัติเป็นแอนไอโซโทรปิก (anisotropic *p*-type transparent semiconductor) คือสารกึ่งตัวนำชนิดพีที่มีสมบัติที่แตกต่างกันตามแนวแกน *x*, *y* และ *z* หรือคุณสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง แถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงและตรงมีค่าเท่ากับ 2.97 และ 3.47 eV ตามลำดับ ค่า Hall coefficient มีค่าเป็นบวก แสดงถึงการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ค่าความต้านทานในแนวระนาบ *ab* (*ab*-plane) มีค่าน้อยกว่า 25 เท่าของแกน *c* ที่อุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองสรุปได้ว่ากลไกการนำไฟฟ้าของพาหะชนิดพีในวัสดุ CAO เป็นการถ่ายโอนประจุในแถบวาเลนซ์และโฮลที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจากตำแหน่งว่างของ Cu ที่ตำแหน่ง 700 meV ซึ่งเหนือกว่าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ รูปที่ 2.40b แสดงโครงสร้างผลึกของ CAO แบบ 3R polytype จากโครงสร้างพบว่าชั้นอะตอม Cu และ AlO₆ octahedra มีการจัดเรียงกันตามแนวแกน *c* ซึ่งส่งผลให้วัสดุ CAO มีคุณลักษณะเป็นแอนไอโซโทรปิก (anisotropic) [64]

D. O. Scanlon และคณะ (2010) รายงานผลการวิเคราะห์หาความบกพร่องของผลึก CAO และหาตำแหน่งว่างของ Cu และความไม่บริสุทธิ์ของธาตุในโครงสร้างผลึก CAO ของอะตอม Cu และ Al (Cu and Al antisites) ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะขาดแคลน Cu/Al (Cu-poor/Al-poor conditions) ด้วยวิธี screened hybrid exchange functional (HSE06) ผลการทดลองพบว่าการเกิด

CuAl และ V_{Cu} มีอิทธิพลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของ CAO ไม่ใช่ $[A_{Cu}^{2+} + 2O_l^{2-}]'$ ตามที่มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ ผลการคำนวณระดับพลังงานทรานซิชัน (transition levels, TL) พบว่าค่า V_{Cu} เท่ากับ 0.68 eV ซึ่งเป็นค่าที่สอดคล้องเป็นอย่างดีกับค่า V_{Cu} ที่ได้จากการทดลองที่มีค่าเท่ากับ 0.70 eV งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าแถบช่องว่างแบบไม่ตรงของ CAO มีค่าอยู่ในช่วง 1.65-2.10 eV ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการทดลองวัดคุณสมบัติเชิงแสง มีความสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับ (0/-1) optical (vertical) transition levels (OTL) ของ Cu_{Al} นอกจากนี้ยังพบว่า deep defect levels มีอิทธิพลต่อการแสดงสมบัติต้านไฟฟ้าของวัสดุ CAO หมายความว่า การมีประสิทธิภาพที่สูงของการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีของวัสดุ CAO ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ผลการทดลองนี้ยังแสดงให้เห็นว่าสามารถประยุกต์ใช้ได้กับสารทุกชนิดในกลุ่ม Cu^I -based delafossites [65]

ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาวัสดุออกไซด์เทอร์โมอิเล็กทริก (oxide thermoelectric materials) กันอย่างกว้างขวาง ยกตัวอย่างเช่น ZnO , $SrTiO_3$, $Ca_3Co_4O_9$, Na_xCoO_2 และอื่นๆ [8] เนื่องจากวัสดุออกไซด์ดังกล่าว มีการใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีความทนทานต่อการเกิดออกไซด์ในระหว่างการใช้งานหรือไม่ต้องเคลือบสารป้องกันการเกิดออกไซด์บนตัววัสดุ เมื่อเทียบกับวัสดุที่นิยมใช้กันอยู่ในเวลานี้ เช่น Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , TAGS และ $PbTe$ ซึ่งวัสดุเหล่านี้เป็นวัสดุมีพิษ ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ก่อนการใช้งานต้องทำการเคลือบสารป้องกันการเกิดออกไซด์ด้วย และนอกจากนี้สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงของอุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิไม่เกิน $100^\circ C$ เท่านั้น สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมา มีการรายงานการเติม Fe เข้าไปในโครงสร้างของ CAO ด้วยเทคนิคเครื่องบดแบบลูกบอล (ball milling) แล้วสามารถเพิ่มคุณสมบัติทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริกในช่วงของอุณหภูมิสูง [6] และในทำนองเดียวกันมีการรายงานผลของสารประกอบ $CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ ว่ามีคุณสมบัติการเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเซรามิกที่ดีและสามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง [7] รวมทั้งยังมีการศึกษาและประยุกต์ใช้ CAO ชนิด p-type ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell: DSSC) เช่นนำมาใช้เป็นตัวรับโฮล (hole collector) ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะของแข็ง (dye sensitized solid state solar cell) [2] และนำ CAO มาเป็นโฟโตอิเล็กโทรด (photoelectrode) ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบพี (p-DSSC) [3] อีกด้วย

ปัจจุบันการสังเคราะห์สารประกอบ CAO นั้น มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น การทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ของสารตั้งต้นในเตาเผาที่อุณหภูมิสูง [4,6,7,9,10] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [2,11,12] โซล-เจล (sol-gel synthesis) [13,14] การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) [15] และวิธีสปัตเตอริง (sputtering) [16,17] เป็นต้น ซึ่งวิธีที่กล่าวมานี้มีการใช้อุณหภูมิและต้นทุนในการสังเคราะห์ CAO ที่ค่อนข้างสูง และที่สำคัญคือใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ยาวนาน ซึ่งผลของการสังเคราะห์สารที่ใช้เวลานานนั้น มีผลทำให้เกิดการขยายตัวของขนาดเกรน (grain size) และนำไปสู่การเกิดรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของผลิตภัณฑ์ (formation of agglomerations) จากผลของการขยายตัวของเกรนและการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนนี้จะส่งผลต่อคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก [18] และทางแสง (optical property) [2,3] อย่างไรก็ตามยังมีเทคนิค

หนึ่งที่เราเรียกว่าเทคนิคการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ (direct microwave heating) ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่และน่าสนใจที่ใช้ในการสังเคราะห์สารแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งของสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) โดยสารตั้งต้นและเอนทัลปี (enthalpy) ของปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟ เพราะว่าคลื่นไมโครเวฟมีสมบัติที่เรียกว่า coherent และ polarized ซึ่งสามารถ couple กับอะตอมของสารตั้งต้นได้ ทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว [19] โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุไดอิเล็กตริก (dielectric materials) ที่สามารถเกิด couple และอันตรกิริยา (interaction) กับคลื่นไมโครเวฟได้อย่างดี ซึ่งเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้เกิดความร้อนได้อย่างรวดเร็วภายในระยะเวลาอันสั้น งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ CAO ด้วยวิธีธรรมดาคือการสังเคราะห์ในเตาเผาที่อุณหภูมิสูงกับวิธีการให้เกิดความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave heating) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Aluminum nitrate และ Cupper oxide (CuO) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:1 [18] แต่ไม่มีการรายงานผลทางด้านคุณสมบัติทางแสงและคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กตริก โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีการศึกษาผลของการเติมอนุภาคของสารออกไซด์ขนาดนาโน เช่น Al_2O_3 [20], SiO_2 [21,22] และ TiO_2 [23-25] ลงในอิเล็กโทรไลต์แบบเจลโพลีเมอร์-อิเล็กโทรไลต์ (gel polymer electrolyte) แล้วสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC ได้ เนื่องจากอนุภาคของสารออกไซด์ขนาดนาโนสามารถเพิ่มค่าการนำไอออน (ionic conductivity) และการแลกเปลี่ยน/ถ่ายเทประจุไฟฟ้า (charge transport) ของ I^-/I_3^- (redox couple) ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของเซลล์ DSSC

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะทำการศึกษาสมบัติของ CAO ที่สังเคราะห์โดยวิธีการเกิดความร้อนโดยตรงด้วยคลื่นไมโครเวฟ ที่ความถี่ 2.45 GHz โดยใช้สารตั้งต้นที่นำมาสังเคราะห์ CAO แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่แตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งคณะผู้วิจัยคาดหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิธีการสังเคราะห์นี้สามารถช่วยประหยัดพลังงานในการสังเคราะห์ CAO มีการวิเคราะห์เฟส (phase) ลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) คุณสมบัติทางแสง และคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กตริกของผลิตภัณฑ์ CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ รวมถึงมีการศึกษาผลของการผสม CAO ในเจลอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของกระแสและความต่างศักย์ (I-V characteristics curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงแบบสถานะกึ่งของแข็ง (quasi-solid state DSSC)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ CuAlO_2 (CAO) ด้วยคลื่นไมโครเวฟ วิเคราะห์เฟส สัณฐานวิทยา แถบช่องว่างพลังงาน และคุณสมบัติทางไฟฟ้าของผลิตภัณฑ์ CAO เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและนำมาผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ในวิธีดำเนินการวิจัยนี้แบ่งขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยออกเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้

1. การสังเคราะห์ CAO ด้วยคลื่นไมโครเวฟ
2. การเตรียมชิ้นงาน CAO สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
3. การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells)
4. เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์

3.1 การสังเคราะห์ CAO ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

3.1.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

- 1) Aluminium nitrate nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Ajex Finechem
- 2) Copper acetate hydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Ajex Finechem
- 3) กรดไนตริก (HNO_3) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท RCI Labscan
- 4) เอทานอล ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท RCI Labscan
- 5) อะซิโตน ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท RCI Labscan
- 6) โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ความบริสุทธิ์ $\geq 99.5\%$ บริษัท Sigma-Aldrich
- 7) เตาไมโครเวฟ ยี่ห้อ Electrolux รุ่น EMS 3027X ขนาด 30 ลิตร
- 8) เบ้าเซรามิก (Crucible)
- 9) เครื่องชั่งสาร (weight balance)
- 10) ครกบดสาร (milling tools)

3.1.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ CAO

- 1) ชั่งสาร $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนโดยโมลของ Cu:Al เท่ากับ 1:1 แล้วเทสารตั้งต้นทั้งสองลงในเบ้าเซรามิก (Crucible)
- 2) ทำการบดสารตั้งต้นให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลาประมาณ 15 นาที จนสารผสมสารตั้งต้นมีลักษณะเป็นสเลอรี่ (slurry) คือมีปริมาณของแข็งแขวนลอยอยู่ในสารละลาย โดยสารผสมของสารตั้งต้นมีสีคล้ายน้ำเงิน-เขียว

- 3) นำสารผสมของสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยาภายในเตาไมโครเวฟโดยตรงด้วยกำลังคลื่นไมโครเวฟที่ 600 W (2.45 GHz) เป็นเวลา 20 นาทีและปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- 4) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ มาทำการบดให้เป็นผงละเอียด
- 5) นำผงผลิตภัณฑ์มาแช่ในสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1 M ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อทำการละลายสารประกอบอื่นๆ ที่เจือปนในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เช่น copper oxide (CuO) aluminium oxide (Al_2O_3) และสารประกอบอื่นๆ เพื่อที่จำได้ผงผลิตภัณฑ์ CAO ที่บริสุทธิ์เพียงเฟสเดียว ดังแสดงในรูปที่ 3.1
- 6) นำผงผลิตภัณฑ์ CAO มาทำการวิเคราะห์หาเฟส สัณฐานวิทยา โหมดการสั่น และคุณสมบัติทางแสง ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), Raman spectrometer, Photoluminescence (PL) และ UV-Visible-Near Infrared spectrophotometer ตามลำดับ รายละเอียดเครื่องมือและเทคนิควิเคราะห์แสดงในหัวข้อ 3.4



รูปที่ 3.1 ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ (600 W และ 20 นาที)

3.2 การเตรียมชิ้นงาน CAO สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

3.2.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

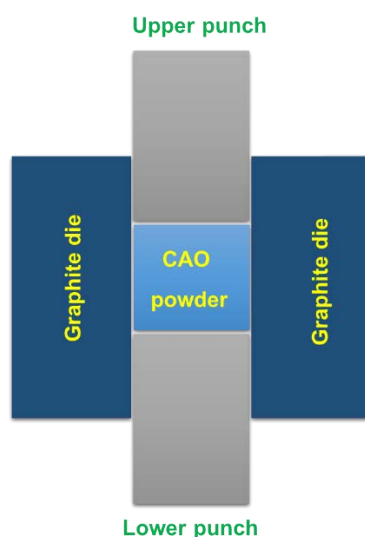
- 1) แม่พิมพ์แกรไฟต์ (graphite die) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 mm (รูป 3.2)
- 2) แผ่นแกรไฟต์ (graphite sheet) หนา 0.2 mm
- 3) แก๊สอาร์กอน (Argon gas)
- 4) เครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A) บริษัท DR. SINTER LAB ประเทศญี่ปุ่น



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างแม่พิมพ์แกรไฟต์ (graphite die) ขนาดต่างๆ

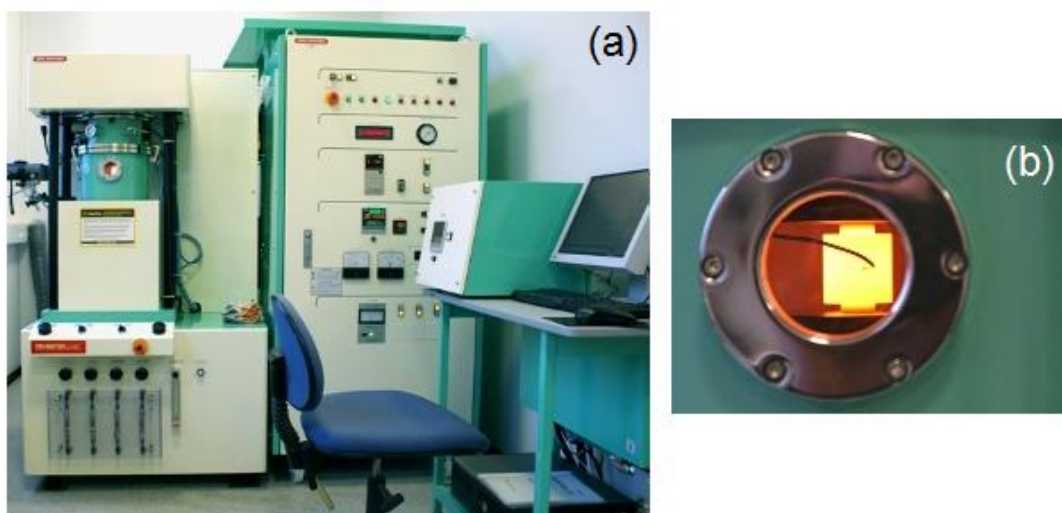
3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน CAO

- 1) นำแผ่นแกรไฟต์มาฉวัดเป็นรูปทรงกระบอกแล้วสอดเข้าไปในช่องว่างของแม่พิมพ์แกรไฟต์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 mm
- 2) นำผงผลิตภัณฑ์ CAO น้ำหนักประมาณ 8 g ใส่ลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์ พร้อมประกอบแท่งอัด (punch) ที่ด้านบนและด้านล่างของแม่พิมพ์แกรไฟต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ไดอะแกรมการประกอบแม่พิมพ์แกรไฟต์เพื่อขึ้นรูปชิ้นงาน CAO ด้วยเครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A)



รูปที่ 3.3 ไดอะแกรมการประกอบแม่พิมพ์แกรไฟต์เพื่อขึ้นรูปชิ้นงาน CAO ด้วยเครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A)

- 3) นำแม่พิมพ์แกรไฟต์ที่มีการบรรจุผงผลึก CAO ตามรายละเอียดในข้อ 2 เข้าเครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A)
- 4) ทำการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 30 นาที ด้วยแรงดันในการผนึก (sintering pressure) เท่ากับ 40 mPa ภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน



รูปที่ 3.4 (a) เครื่อง spark plasma sintering (SPS-515A) ขณะทำการเผาผนึกชิ้นงาน CAO (bulk sample) ภายใต้สภาวะที่กำหนด (b) รูปขยายแม่พิมพ์แกรไฟต์ขณะทำการเผาผนึก

- 5) เมื่อเสร็จขั้นตอนการเผาผนึกแล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- 6) นำชิ้นงาน CAO (bulk sample) ที่ได้จากการเผาผนึกมาทำการตัดให้มีรูปร่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาด $3 \times 3 \times 15$ mm และเป็นแผ่นบาง (disk) ขนาด $5 \times 5 \times 1$ mm
- 7) นำชิ้นงานที่มีรูปลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาด $3 \times 3 \times 15$ mm มาวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ZEM 1 ULVAC ภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม นำผลที่ได้มาคำนวณค่า power factor ($\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) ตามสมการที่ 3.1

$$\text{Power factor} = \frac{S^2}{\rho} \quad (3.1)$$

โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), $\mu\text{V}/\text{K}$

ρ = ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega\cdot\text{cm}$

- 8) นำชิ้นงานที่เป็นแผ่นบาง ขนาด $5 \times 5 \times 1$ mm มาทำการวัดค่าสภาพแพร่ความร้อน (thermal diffusivity) ด้วยเครื่อง Laser flash thermal constant analyzer (TC-7000 ULVAC) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ

9) คำนวณจากผลการวัดค่าสภาพแพร่ความร้อน ของ CAO ด้วยสมการที่ 3.2-3.4

$$\kappa = \alpha d C_p \quad (3.2)$$

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

$$C_p = 3nR \quad (3.4)$$

โดยที่	κ	=	ค่าสภาพนำความร้อน, W/(m·K)
	α	=	การแพร่ความร้อน (thermal diffusivity), m ² /s
	d	=	ความหนาแน่นของตัวอย่าง, kg/m ³
	C_p	=	ค่าความจุความร้อน (heat capacity : C_p), J/(kg·K)
	m	=	น้ำหนักของตัวอย่าง, kg
	V	=	ปริมาตรของตัวอย่าง, m ³
	n	=	จำนวนของอะตอมในหน่วยสูตรโมเลกุลต่อน้ำหนักโมเลกุล (mol/g)
	R	=	ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant), J/(K·mol)

10) คำนวณหาค่า dimensionless figure of merit (ZT) จากความสัมพันธ์ของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำความร้อนของชิ้นงาน CAO ที่อุณหภูมินั้นๆ ดังสมการที่ 3.4

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (3.3)$$

3.3 การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells)

3.3.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

- 1) Lithium iodide anhydrous (LiI) ความบริสุทธิ์ (assay) 98% บริษัท Fluka
- 2) Iodine (I₂) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Fisher
- 3) 4-tertbutylpyridine (4-tBP) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Aldrich
- 4) acetonitrile (CH₃CN) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Aldrich
- 5) polyethylene glycol (PEG) น้ำหนักโมเลกุล (MW) 12,000 g/mol บริษัท Aldrich
- 6) กระจกขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO transparent conducting) บริษัท Solaronix SA
- 7) titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) ((CH₃)₂CHO)₂Ti(C₅H₇O₂)₂ เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Sigma-Aldrich
- 8) isopropanol (C₃H₇OH) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Lab Scan

- 9) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ขนาด 100 nm ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Aldrich
- 10) terpineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Sigma-Aldrich
- 11) เอทานอล ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท RCI Labscan
- 12) Eosin Y dye เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) MW 691.86 g/mol บริษัท POCH
- 13) Plasilol T (transparent platinum catalytic paint) บริษัท Solaronix SA
- 14) thermal adhesive film (Surlyn) ความหนา (thickness) 60 μm บริษัท Dupont
- 15) เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Hotplate) บริษัท IKA รุ่น RH Basic 1
- 16) เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) ยี่ห้อ Elma รุ่น S 30H
- 17) pyranometer บริษัท Hukseflux รุ่น LP02
- 18) หลอดซีนอน (xenon light) ขนาด 35 W
- 19) เครื่องวัดค่า Ionic conductivity บริษัท TOA Electronics รุ่น CM-11P
- 20) source meter บริษัท Keithley รุ่น 2611A พร้อม TSP Express software
- 21) สว่านและดอกสว่านสำหรับเจาะกระจก
- 22) หลอดฉีดยาพร้อมเข็ม
- 23) เทปกาอะลูมิเนียม
- 24) ตู้ดูดไอสารเคมี (fume hood)

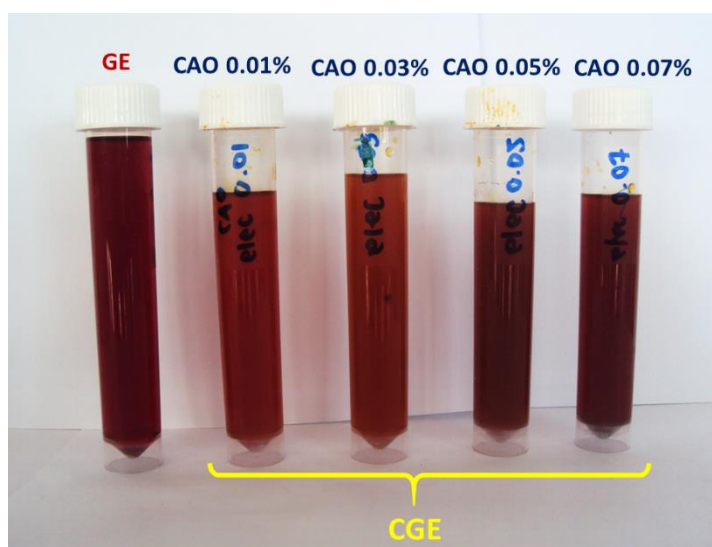
3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมเจลอิเล็กโทรไลต์

- 1) เตรียมอิเล็กโทรไลต์เหลว (LE) ด้วยการผสม 0.3 M LiI, 0.03 M I_2 และ 0.13 M 4-tertbutylpyridine (4-tBP) เข้าด้วยกัน ในสารละลาย 10 ml ของ acetonitrile จากนั้นเก็บไว้ในขวดและวางเก็บไว้ในที่มืด (รูปที่ 3.5)



รูปที่ 3.5 อิเล็กโทรไลต์เหลว (LE)

- 2) การเตรียมเจลอิเล็กโทรไลต์ (GE) ทำได้โดยการเติม PEG ในอิเล็กโทรไลต์เหลวในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PEG:LE เท่ากับ 3:7 ทำการผสมบนเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Hotplate) ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเก็บไว้ในขวดและวางเก็บไว้ในที่มืด (รูป 3.6)
- 3) การเตรียมเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ CAO (composite gel electrolyte, CGE) ทำได้โดยผสมผงผลึก CAO ที่ปริมาณต่างๆ ดังนี้ 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 wt% ของเจลอิเล็กโทรไลต์ หลังจากนั้นนำส่วนผสม CGE มาทำการสั่น (sonicate) ด้วยคลื่นความถี่สูงด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) เพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของผงผลึก CAO ใน CGE จากนั้นนำของผสมทั้งหมดมาทำการกวนด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Hotplate) ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเก็บไว้ในขวดและวางเก็บไว้ในที่มืด (รูป 3.6)
- 4) นำอิเล็กโทรไลต์ทุกชนิดมาทำการวัดค่าสภาพการนำไอออน (ionic conductivity) ด้วยเครื่อง เครื่องวัดค่า Ionic conductivity meter บริษัท TOA Electronics รุ่น CM-11P ภายใต้อุณหภูมิและแสงสว่างของห้อง

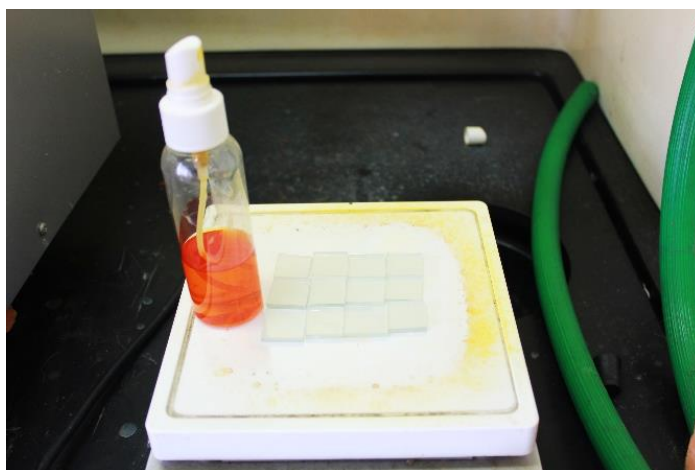


รูปที่ 3.6 เจลอิเล็กโทรไลต์ (GE) และ เจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ CAO (CGE)

3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

- 1) ตัดกระจกขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO) ให้มีขนาด 20 × 20 mm
- 2) ทำการล้างด้วยเอทานอลด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 30-45 นาที แล้วนำมาผึ่งให้แห้งโดยการวางแนวเอียงกับภาชนะบรรจุ

- 3) การเตรียมชั้น blocking (compact TiO_2 layer) สำหรับ photoelectrode (ขั้วแอโนด)
- ใช้สารละลายของ Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 7.5 % ใน isopropanol นำมาทำให้ความเข้มข้นเจือจาง (dilute) ด้วยการเติม isopropanol โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตร (volume ratio) เท่ากับ 1:9 สารละลายที่ได้จากการเตรียมมีลักษณะเป็นสีส้มอ่อน (รูป 3.7)
 - วางแผ่นกระจก FTO ที่ใช้ทำ photoelectrode ให้ด้านที่มีสมบัตินำไฟฟ้า (TCO) อยู่ด้านบน แล้วนำไปวางบน hotplate ที่อยู่ภายในตู้ดูดไอสารเคมี (fume hood) ให้ความร้อนกับกระจก FTO จนมีอุณหภูมิคงที่ที่ 450°C เป็นเวลา 15 นาที
 - จากนั้นพ่น (spray) สารละลาย Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) ที่ได้ทำการเจือจางแล้ว ลงไปบนกระจก FTO ร้อน โดยทำการพ่นทุกๆ 30 วินาที รวมเวลาทั้งหมด 5 นาที (ทำการพ่นทั้งหมด 10 ครั้ง)
 - วางกระจก FTO ที่งอไว้บน hotplate ที่อุณหภูมิคงที่ 450°C เป็นเวลา 15 นาที แล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง (รูป 3.7)



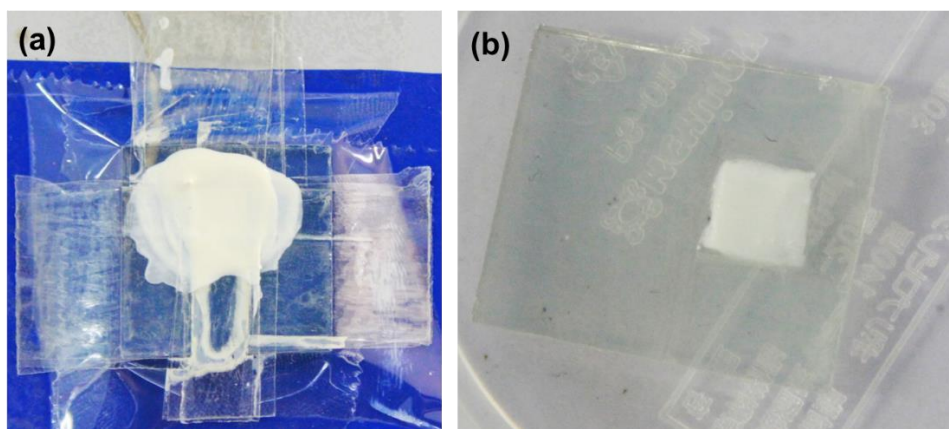
รูปที่ 3.7 การเตรียมชั้น blocking (compact TiO_2 layer) สำหรับ photoelectrode (ขั้วแอโนด)

- 4) การเตรียมชั้น TiO_2 บน photoelectrode (ขั้วแอโนด)
- เตรียมอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักของ TiO_2 :Teripenal:Ethanol ที่ 2:1:7 wt% สำหรับส่วนผสมของ TiO_2 สำหรับเป็นชั้นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ของขั้วแอโนด
 - นำส่วนผสมมาทากวนที่ด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Hotplate) ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 5 นาที (รูปที่ 3.8)



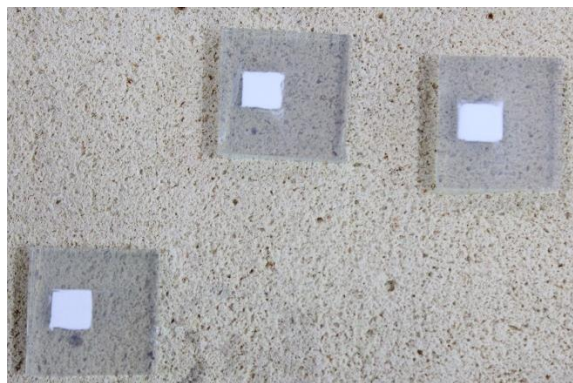
รูปที่ 3.8 การเตรียมส่วนผสม TiO_2 สำหรับเป็นชั้นสารกึ่งตัวนำออกไซด์ของขั้วแอโนด

- นำส่วนผสม TiO_2 มาทำการสกรีนบนกระจก FTO (ขั้นตอนที่ 3) โดยวิธี doctor blading ให้มีขนาดพื้นที่ 4×4 mm (รูปที่ 3.9)



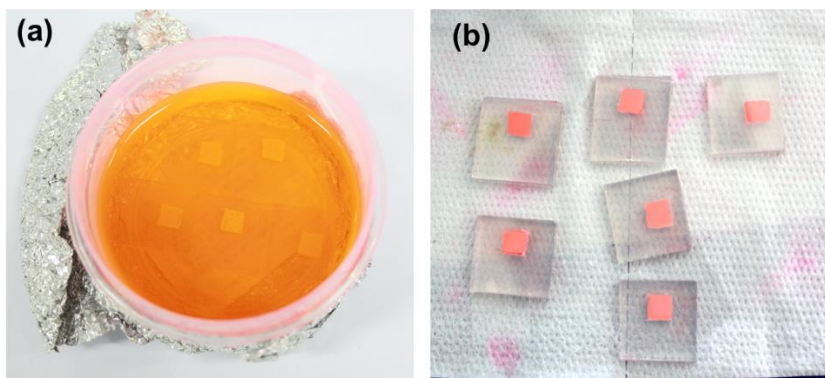
รูปที่ 3.9 (a) การทำสกรีนส่วนผสม TiO_2 บนกระจก FTO โดยวิธี doctor blading และ (b) ลักษณะของ TiO_2 ที่เคลือบอยู่บนกระจก FTO ภายหลังการทำ doctor blading

- นำกระจก FTO ข้างต้นมาทำการเผาผนึกชั้น TiO_2 ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 30 นาที (รูปที่ 3.10)



รูปที่ 3.10 กระจก FTO ที่เคลือบ TiO_2 ภายหลังจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 30 นาที

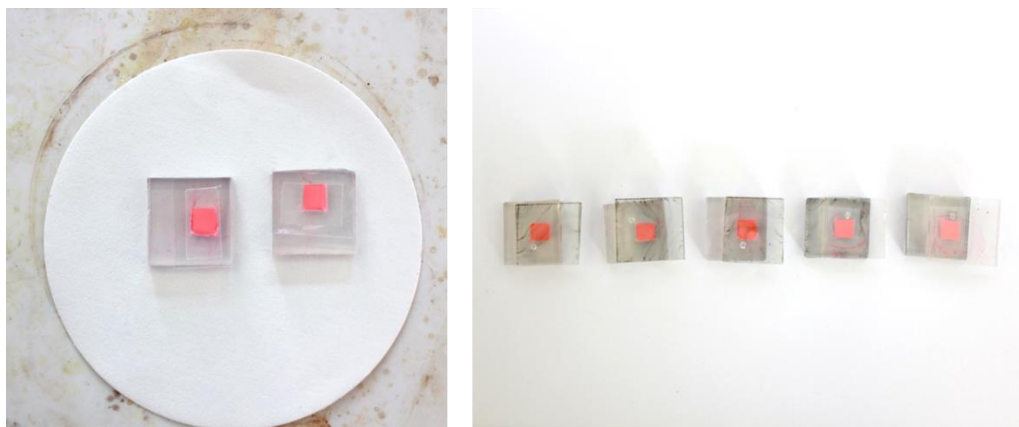
- 5) การเตรียมส่วนผสมสีย้อมไวแสง (dye/sensitizer)
 - เตรียมความเข้มข้น 1mM Eosin Y dye ในสารละลาย acetonitrile
- 6) การเตรียม TiO_2 photoelectrode (ขั้วแอโนด)
 - นำกระจก FTO ที่เคลือบ TiO_2 (ขั้นตอนที่ 4) มาแช่ในสารละลายสีย้อมไวแสง 1mM Eosin Y dye (ขั้นตอนที่ 5) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (รูป 3.11a)
 - หลังจากนั้นนำมาล้างด้วยสารละลาย acetonitrile 1 ครั้ง แล้วผึ่งให้แห้งและเก็บชิ้นงานในภาชนะที่มีดเพื่อป้องกันการส่องผ่านของแสง (รูป 3.11b)



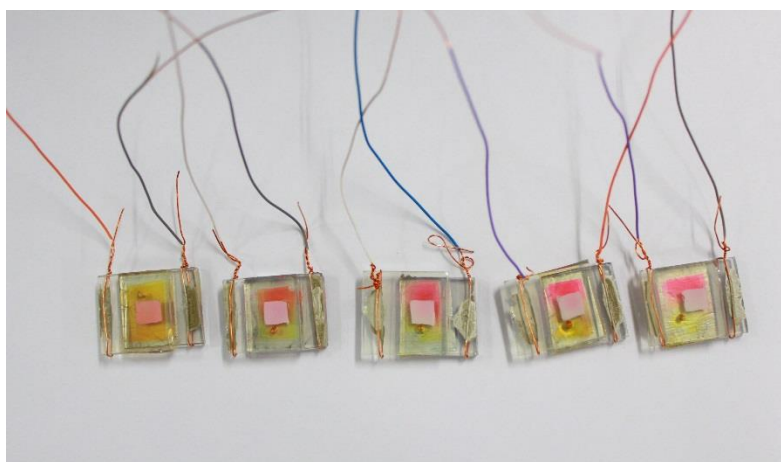
รูปที่ 3.11 การเตรียม photoelectrode (ขั้วแอโนด)

- 7) การเตรียม Pt counter electrode (ขั้วแคโทด)
 - นำกระจก FTO มาทำการเจาะรูขนาด $\sim 1\text{ mm}$ ด้วยสว่าน
 - ทำการล้างกระจก FTO ตามขั้นตอนที่ 2 อีกครั้งหนึ่ง
 - หยด Platisol T solution in ethanol จำนวน 1 หยด บนด้านนำไฟฟ้าของกระจก FTO พยายามทำให้สารละลาย Platisol T กระจายทั่วกระจก

- จากนั้นนำกระจก FTO ที่มีการเคลือบด้วยสาร Platisol T ไปทำการเผาด้วยเตาเผาที่ 450°C เป็นเวลา 15 นาที
- เก็บ Pt counter electrode (ขั้วแคโทด) ในภาชนะที่ปิดสนิท



รูปที่ 3.12 การประกบขั้ว TiO_2 photoelectrode และ Pt counter electrode โดยใช้แผ่น thermal adhesive film (Surlyn) ที่ 100-120°C



รูปที่ 3.13 ตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ได้จากการประกอบเซลล์

8) การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

- นำขั้ว TiO_2 photoelectrode มาประกบติดกับ Pt counter electrode โดยใช้แผ่น thermal adhesive film (Surlyn) ความหนา (thickness) 60 μm เป็นตัวประกบ ยึดติดกันไว้และเป็นการป้องกันไม่ให้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองสัมผัสกัน
- นำขั้วไฟฟ้าทั้งสองของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกบกันไว้มาให้ความร้อนที่ 100-120°C และทำการกดให้ขั้วทั้งสองยึดติดกันจนแน่นไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง (รูปที่ 3.12)

- นำอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิด LE GE และ CGE บรรจุในหลอดฉีดยา
- ทำการฉีดอิเล็กโทรไลต์ลงไปในรูที่ทำการเจาะไว้ฝั่งขั้วไฟฟ้า Pt counter electrode จนเต็มช่องว่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง โดยสังเกตว่าต้องไม่มีฟองอากาศภายในช่องว่างที่บรรจุอิเล็กโทรไลต์
- ทำการปิดรูที่เจาะฝั่ง Pt counter electrode ด้วยเทปกาอะลูมิเนียม
- ต่อสายขั้วไฟฟ้าเข้ากับขั้ว TiO_2 photoelectrode และ Pt counter electrode
- นำเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน

3.3.4 การวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

- 1) เปิดเครื่องอุปกรณ์วัดค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นเวลา 15 นาที
- 2) ปรับความเข้มแสงให้มีค่าเท่ากับ 100 mW/cm^2 ด้วย pyranometer
- 3) เปิดโปรแกรม TSP Express software ที่ใช้งานร่วมกับ Keithley 2611A source meter
- 4) นำหัววัดต่อเข้ากับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงทั้งขั้ว photoelectrode และ Pt counter electrode
- 5) ให้ด้านขั้ว TiO_2 photoelectrode รับแสงจากหลอดซีนอน
- 6) ทำการวัดค่าความต่างศักย์ (Voltage) และกระแสไฟฟ้า (Current) จากเครื่องโปรแกรม TSP Express software และเครื่อง Keithley 2611A source meter
- 7) นำค่าที่ได้มาทำการสร้างกราฟ J-V curve
- 8) คำนวณหาค่า Fill factor (FF) และ ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (power conversion efficiency, η) ตามสมการที่ 2.30-2.31



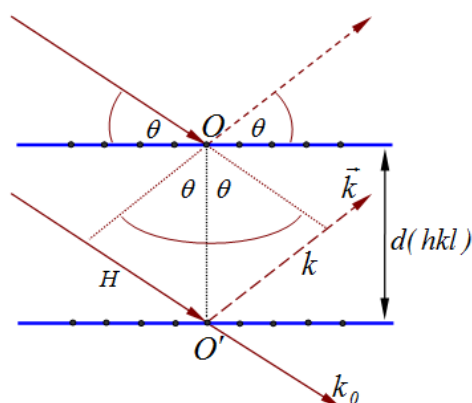
รูปที่ 3.14 ชุดวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (หน่วยวิจัยการแปลงพลังงานและวิทยาศาสตร์นาโน ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)

3.4 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์

3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นคงที่ค่าหนึ่ง มาใช้วิเคราะห์หาเฟสของสารที่นำมาวิเคราะห์หรือหาสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่างเพื่อหารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) ของสารตัวอย่างแล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) นอกจากนี้เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) อีกด้วย

หลักการและวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิค XRD ใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอน (λ) และทราบค่าความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน แล้วทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่างกันโดยมีหัววัด (detector) เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการเลี้ยวเบนเป็นรังสีที่ประกอบด้วยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากอะตอมจำนวนมากแล้วมารวมกันแบบเสริมกัน



รูปที่ 3.15 ไดอะแกรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

จากรูปที่ 3.15 สามารถเขียนความสัมพันธ์ของ path difference ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้เป็น

$$\delta = HO + OK = 2d(hkl)\sin\theta \quad (3.5)$$

รังสีที่ได้จากการเลี้ยวเบนของทั้งสองระนาบนี้มีเฟสตรงกัน ทำให้เกิดการรวมตัวแบบเสริมกัน ก็ต่อเมื่อ path difference มีขนาดเท่ากับจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น λ ตามสมการกฎของแบรกก์

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad (3.6)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3,$

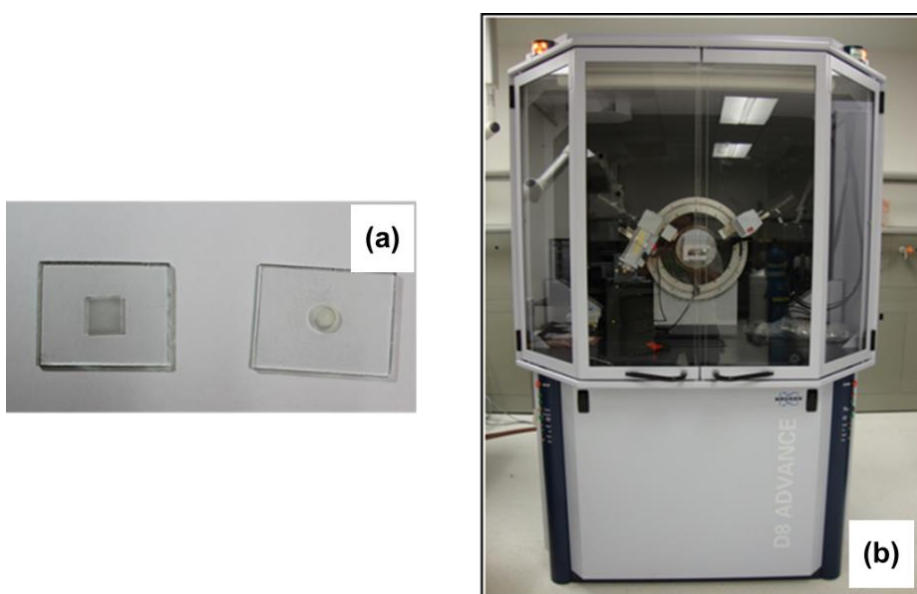
λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์, λ ของ $CuK\alpha$ radiation = 0.154056 nm

d = ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ = มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก

สมการ 3.1 คือกฎของแบรกก์ ซึ่งแปลความหมายได้ว่า การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อค่าของ hkl , d , θ , และ λ ที่ทำให้สมการนี้เป็นจริง เมื่อค่า $n = 1, 2, 3, \dots$ โดยมุม θ ที่เข้าเงื่อนไขการเลี้ยวเบนเรียกว่า มุมแบรกก์ (Bragg angle) และค่า n เป็นลำดับการเลี้ยวเบน ซึ่งมุมแบรกก์ที่เล็กที่สุดสำหรับค่า hkl , d และ λ ที่กำหนดให้เป็นมุมที่ทำให้การเลี้ยวเบนลำดับที่ 1 ($n = 1$) โดยมุมตกกระทบหรือมุมเลี้ยวเบน (θ) ของรังสีเอกซ์ นั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย

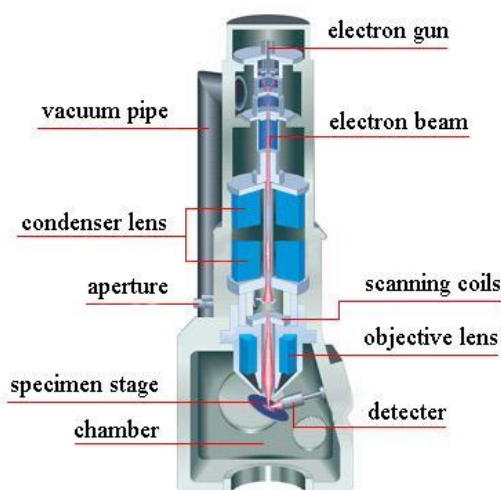
วิธีการที่ใช้หาเฟสสำหรับงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer ของบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance (รูปที่ 3.16) ขั้นตอนการวิเคราะห์มีรายละเอียดดังนี้ นำตัวอย่างผงและชิ้นงาน CAO มาติดบน XRD holder โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ λ ของ $\text{CuK}\alpha = 0.154056 \text{ nm}$ ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ $10-100$ องศา ใช้อัตราการสแกน $0.04^\circ/\text{วินาที}$ หลังจากได้ผลวิเคราะห์แล้ว นำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เพื่อวิเคราะห์หาเฟส หาโครงสร้างผลึกต่อไป



รูปที่ 3.16 (a) XRD holder และ (b) เครื่อง XRD รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker (ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)

3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยมี electron gun ทำหน้าที่ผลิตลำอิเล็กตรอน SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และได้ภาพเป็น 3 มิติ และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดา มีค่าต่ำ ใช้วัตถุเล็กสุดประมาณ $0.2\ \mu\text{m}$ และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3,000 เท่า จึงไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากกว่านี้ได้ ทำให้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดมากกว่า และมีอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (spatial resolution) สูง เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) เพื่อวิเคราะห์หาส่วนประกอบของธาตุเคมี คำนวณธาตุเชิงปริมาณ และการกระจายตัวของธาตุในตัวอย่างและ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน [66,67]



รูปที่ 3.17 ส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [66]

หลักการทำงานของกล้อง SEM โดยสังเขปคือ ภายในคอลัมน์ (column) ของเครื่องมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ทำจากขดลวดทังสเตนซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) โดยสามารถควบคุมปริมาณการปลดปล่อยอิเล็กตรอนด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตก

กระทบชิ้นงานและส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่าง และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงานตัวอย่างมีการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวชิ้นงานได้หลายประการ เช่น Back scattered electron, Secondary electron Characteristic X-rays และอื่นๆ เป็นต้น สัญญาณแบบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตามอันตรกิริยา ไม่ว่าจะเป็นสัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (back scattered electron) หรือ x-ray สัญญาณแต่ละชนิดถูกจับด้วยหัววัด (detector) และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด ส่วนประกอบของกล้อง SEM แสดงดังรูปที่ 3.17 และกล้อง SEM ที่ใช้ในงานวิจัยแสดงดังรูปที่ 3.18 คือ Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL ที่ติดตั้ง ณ ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (ศวท-มช.)



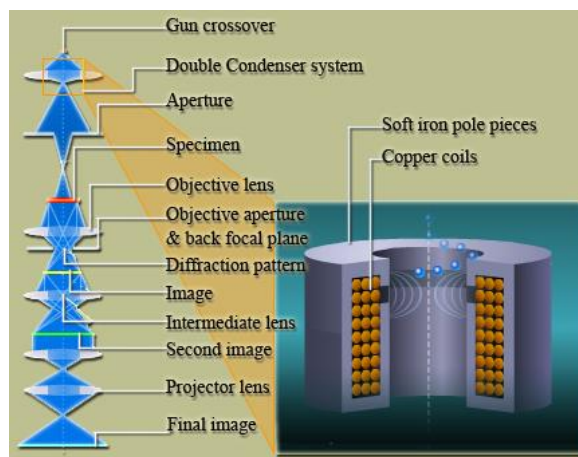
รูปที่ 3.18 Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL ที่มีการติดตั้งชุด Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) ใช้อิเล็กตรอนจากเครื่องยิงอิเล็กตรอนไปกระทบกับชิ้นงานที่มีความหนาไม่มากนัก (< 100 nm) หรือชิ้นงานที่ใช้ศึกษาที่มีความบาง เพื่อให้อิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานและถูกโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ จากนั้นถูกขยายด้วยเลนส์โปรเจกเตอร์ และในขั้นตอนสุดท้ายเกิดการสร้างภาพขึ้น

หลักการทำงานของเครื่อง TEM คือ ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านเลนส์รวมอิเล็กตรอน (condenser lens) ทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดใหญ่หรือเล็กได้ตามความต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่ทำการศึกษา (specimen) ไปซึ่งตัวอย่างที่ศึกษาต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1–100 nm)

จากนั้นเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่าง และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็ถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นได้รับการขยายด้วยเลนส์ถ่ายทอดภาพไปสู่จอรับ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่สามารถปรากฏบนฉากเรืองแสง ในที่สุดสามารถเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้โดยภาพที่ได้เป็น 2 มิติ ดังแสดงในรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM)

ที่มา: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.

การเตรียมตัวอย่างคล้ายกับการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แต่แตกต่างกันตรงที่เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย TEM มีการหยดสารตัวอย่างลงบน copper grid แทน จากนั้นรอให้แอลกอฮอล์ระเหยจนแห้งสนิท จึงนำไปเข้าเครื่อง TEM เพื่อทำการถ่ายภาพ เครื่อง TEM ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือกล้อง TEM รุ่น JSM-2010 ของบริษัท JEOL ดังแสดงในรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 TEM รุ่น JSM-2010 ของบริษัท JEOL ที่ติดตั้ง ณ ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (ศวท-มช.)

3.4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman Spectrometer)

รามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) เป็นรูปแบบหนึ่งของสเปกโทรสโคปีแบบสั่น (Vibrational Spectroscopy) เช่นเดียวกับเครื่องมืออินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared Spectroscopy) ซึ่งความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดทำให้เกิดปรากฏการณ์เปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ส่วนแถบรามานเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนความเป็นขั้วได้ (polarizability) ซึ่งมีหลายกรณีที่มีการเกิดการทรานซิชันเกิดขึ้นได้ในกรณีของรามาน แต่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในกรณีของอินฟราเรด เครื่องรามานดังแสดงในรูป 3.21 เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยอาศัยหลักการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ของแสง โดยผลึกหรือโมเลกุลที่ผ่านความถี่ตั้งแต่ UV (ultraviolet) ถึง NIR (near infrared) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความถี่อันเนื่องมาจากการที่ผลึก หรือโมเลกุลได้รับหรือสูญเสียพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่งจากการทรานซิชัน (transition) ระหว่างชั้นพลังงานของการสั่นหรือการหมุน (photon-phonon scattering) ซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับ Raman mapping, microscopy และ spectroscopy โดยบอกรายละเอียดต่างๆ ของวัสดุ ได้แก่ องค์ประกอบธาตุเคมี (composition) พันธะเคมี (bonding) โครงสร้าง (structure) เฟส (phase) การบอกตำแหน่ง (localization) ขนาด (size) ความเครียดเหนี่ยวนำ (induced stress) และกลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanism) เป็นต้น สเปกตรัมรามาน (Raman Spectrum) เป็นกราฟที่ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีรามานที่กระเจิงออกมาเทียบกับความถี่ที่แตกต่างออกไปจากความถี่ของแสงตกกระทบ (นิยมใช้หน่วยของเลขคลื่นเป็น cm^{-1}) ซึ่งความแตกต่างของความถี่นี้เรียกว่าการเลื่อนรามาน (Raman Shift) ค่าที่ใช้ในการสร้างกราฟนิยมใช้ความถี่ในย่านของสโตก (stoke shift)

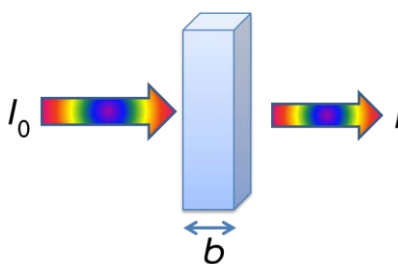


รูปที่ 3.21 เครื่อง Raman spectroscopy ของบริษัท Horiba Jobin Yvon, รุ่น T6400JY ที่ติดตั้ง ณ ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (ศวท-มช.)

การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างทำได้โดย นำตัวอย่างมาวางบนแผ่นกระจกสไลด์ปรับผิวหน้าให้มีความเรียบ นำไปวางที่เครื่องวิเคราะห์รามาน (Horiba Jobin Yvon, รุ่น T6400JY ประเทศฝรั่งเศส) เปิดแสงเลเซอร์จากหลอดอาร์กอนเลเซอร์ ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวคือ 514.5 nm และมีกำลัง 7.5 W ปรับโฟกัสลงบนชิ้นงานตัวอย่างโดยกล้องจุลทรรศน์ (microscope) ดำเนินการวิเคราะห์โดยสั่งให้เครื่องทำงานด้วยโปรแกรม Lab spec และดำเนินการเก็บข้อมูล โดยโปรแกรมแสดงผลการวิเคราะห์ทางจอคอมพิวเตอร์ โดยเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift (cm^{-1}) กับความเข้มของฟลัก (intensity)

3.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy

โดยทั่วไปแล้ว Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy หรือ UV-Vis-NIR spectrometer เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ ซึ่งในปัจจุบันเป็นเครื่องมือที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวาง มีความรวดเร็วและมีความแม่นยำสูง การวิเคราะห์เชิงปริมาณของเทคนิคนี้อาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ “เบียร์-แลมเบิร์ต” (Beer-Lambert's Law) หรือเรียกสั้น ๆ ว่ากฎของเบียร์ ซึ่งมีใจความดังนี้ “สัดส่วนของรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ถูกดูดกลืนโดยตัวกลางที่เป็นเนื้อเดียวกันเป็นฟังก์ชันแบบเอ็กโปเนนเชียล (Exponential Function) กับความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนรังสีและความยาวของเส้นทางที่รังสีผ่านสารตัวอย่าง” หรือกล่าวได้ว่า เมื่อผ่านลำแสงที่มีความเข้มเริ่มต้น I_0 เข้าไปในสารตัวอย่างสารที่มีความหนาเท่ากับ b ทำให้โฟตอนของลำแสงเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลของสารทำให้ความเข้มของลำแสงลดลงจาก I_0 เป็น I ดังแสดงในรูปที่ 3.22



รูปที่ 3.22 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงผ่านเข้า (I_0) และผ่านออก (I) ของตัวอย่าง

จากรูปที่ 3.22 สามารถเขียนสมการค่าการส่องผ่าน (Transmittance, T) เป็นสัดส่วนปริมาณความเข้มแสงที่ผ่านออกจากตัวอย่าง (I) ต่อปริมาณความเข้มแสงผ่านเข้าไปในตัวอย่าง (I_0) ดังนี้

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.7)$$

ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) สามารถคำนวณได้จาก

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon b C \quad (3.8)$$

โดยที่ A = ค่า Absorbance หรือ optical density

T = ค่าการส่องผ่านของตัวอย่าง (Transmittance)

I_0 = ความเข้มแสงที่ผ่านเข้ามาในตัวอย่าง (Intensity of Incident Light)

I = ความเข้มแสงที่ผ่านออกจากตัวอย่าง (Intensity of Transmitted Light)

b = ความหนาของสารละลาย ทั่วไปมีขนาดเท่ากับหลอด cuvette สำหรับใส่ตัวอย่าง (Path length of sample หรือ cell length), $b = 10$ cm

ϵ = Molar absorptivity เป็นสมบัติหนึ่งของตัวอย่าง ค่านี้ระบุว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีมากน้อยเพียงใดใน 1 โมล

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/m^3) หรือ mole/l หรือ Molar

จากหลักการดังกล่าว นอกจากนำมาใช้คำนวณหาปริมาณของสารอินทรีย์สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้แล้ว ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap, E_g) ทั้งแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,\text{dir}}$) และแบบไม่ตรง (indirect energy gap, $E_{g,\text{ind}}$) [68,69] สามารถคำนวณได้จาก

$$(\alpha_{\text{abs}} h\nu) = a(h\nu - E_g)^n \quad (3.9)$$

$$\alpha_{\text{abs}} = -\frac{\log T}{t} \quad (3.10)$$

$$t = \frac{bC}{d} \quad (3.11)$$

โดยที่ α_{abs} = ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรวม (total absorption coefficient)

$h\nu$ = พลังงานโฟตอน (photon energy)

a = ค่าคงที่ (constant)

E_g = แถบช่องว่างพลังงาน (energy gap)

n = 1/2 สำหรับแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง หรือ

= 2 สำหรับแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง

T = effective thickness

- b = ความหนาของสารละลาย ทัวไปมีขนาดเท่ากับ cuvette สำหรับใส่ตัวอย่าง (Path length of sample หรือ cell length)
- d = ความหนาแน่นของสาร (density)
- C = ความเข้มข้นของสารละลาย (mole/m^3) หรือ mole/L หรือ Molar

จากสมการ 3.9-3.11 สำหรับการหาค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงทำได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ และสำหรับแบบไม่ตรงสามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$ ทำการลากเส้นตรงตามความชันของกราฟ (extrapolated straight line) มาตัดที่ค่า $(\alpha h\nu)^2$ หรือ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ เท่ากับศูนย์ และค่าที่อ่านบนแกน x มีค่าเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน

การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ทำได้โดย นำสารตัวอย่างผสมกับเอทานอลให้มี ความเข้มข้น 0.001 g/cm^3 นำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำมาใส่ในหลอด cuvette จากนั้นนำไปใส่ในเครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer แบบ 2 beam ดังรูปที่ 3.12 และทำการปิดฝาเครื่อง ทำการวัดค่าการดูดกลืนของแสงที่ส่องผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างโดยใช้ความยาวคลื่นตั้งแต่ 250–2,500 nm โดยวิเคราะห์ที่ตัวอย่างละ 10 นาที จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณและสร้างกราฟตามความสัมพันธ์ต่างๆ ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เพื่อหาค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.23 เครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer, Lambda 19 Perkin Elmer (ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)

3.4.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ พิสูจน์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลหรือพันธะของสาร ที่อาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สก็สามารถวิเคราะห์ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในการหาหมู่ฟังก์ชันของสารที่นำไปสู่การหาสูตรโครงสร้างของสารร่วมกับเทคนิคอื่นๆ เทคนิคนี้ให้ข้อมูลที่รวดเร็วและมีประสิทธิภาพในการหาหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร รังสีอินฟราเรดในย่านความยาวคลื่น 2.5-15 μm หรือที่เลขคลื่น (wave number) ระหว่าง 4,000-650 cm^{-1} เป็นย่านที่นำไปใช้ประโยชน์ในอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พลังงานของรังสีแม่เหล็กในย่านนี้ก่อให้เกิดการสั่นแบบยืด (stretching vibration) และการสั่นแบบงอ (bending vibration) ของพันธะในโมเลกุลของสาร การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเป็นกระบวนการควอนไทซ์ (quantize) คือต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดีที่จะเกิดการแทนที่ชั้น โดยความถี่หรือเลขคลื่นของรังสีอินฟราเรดต้องตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะนั้นเท่านั้น ซึ่งต้องมีลักษณะเฉพาะ และสภาวะที่เหมาะสมด้วย อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (cm^{-1}) หรือความยาวคลื่น (μm) กับ Transmittance

การเตรียมตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ทำได้โดยวิธี KBr disc หรือ KBr-pellet technique ใช้ของแข็งตัวอย่าง 1-2 mg ผสมกับ KBr ที่บดไล่ไอน้ำหรือความชื้นออกหมดแล้วประมาณ 100-200 mg บดให้เข้ากันในโกร่ง แล้วนำไปอัดจนได้แผ่นใสโดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 mm หนา 1-2 mm นำเข้าเครื่อง FTIR เพื่อวิเคราะห์ IR spectrum รูปที่ 3.24 แสดงเครื่อง FTIR รุ่น TENSOR 27 ของบริษัท Bruker ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้



รูปที่ 3.24 FTIR รุ่น TENSOR 27 ของบริษัท Bruker (ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)

3.4.7 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence Spectrometer (PL)

การเปล่งแสง (luminescence) ของสารบางชนิดที่สามารถเกิดปรากฏการณ์นี้ถือว่ามีความสมบัติพิเศษ สามารถนำไปใช้ตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้นๆ ได้ Luminescence spectroscopy เป็นเทคนิคที่มีความสำคัญและใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์การเปล่งแสงของสารตัวอย่าง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีสภาพไวสูง มีลักษณะจำเพาะของสารนั้นๆ

Photoluminescence เป็นการเปล่งแสงเนื่องจากโมเลกุลเกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้โมเลกุลไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state) และการกลับสู่สถานะพื้น (ground state) โดยเรียกทั้งสองกระบวนการนี้ว่า “excitation-deexcitation process” เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนโฟตอนและคายโฟตอนหรือคายแสง (emission) ออกมา

Photoluminescence Spectrophotometer (PL) เป็นเครื่องมือที่วัดค่าการเปล่งแสงของสารบางชนิดโดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซก็ได้ โดยมีกระบวนการดูดกลืนแสง (excitation) และคายแสง (emission) ที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล (UV-Visible) ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200 – 800 นาโนเมตร โดยค่าความเข้มของการคายแสงของสารเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ PL เป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวสูง และสามารถตรวจสอบหรือพิสูจน์ชนิดของสารได้

การเตรียมตัวอย่างสำหรับนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง PL อาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซก็ได้ โดยส่วนใหญ่อยู่ในรูปของสารละลาย บรรจุใน cuvette และนำเข้าเครื่องวัดค่าการ excitation (ex) และ emission (em) ได้เลย (cuvette มีลักษณะสี่เหลี่ยม 4 ด้าน โดยเตรียมสารละลายตัวอย่างที่ความเข้มข้น 0.01-0.1 g/L ในสารละลายเอทานอล โดยมีการ sonicate สารละลายตัวอย่างด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลาประมาณ 15 นาที ก่อนทำการวิเคราะห์ค่าการคายแสงด้วยเครื่อง PL (รูปที่ 3.25)

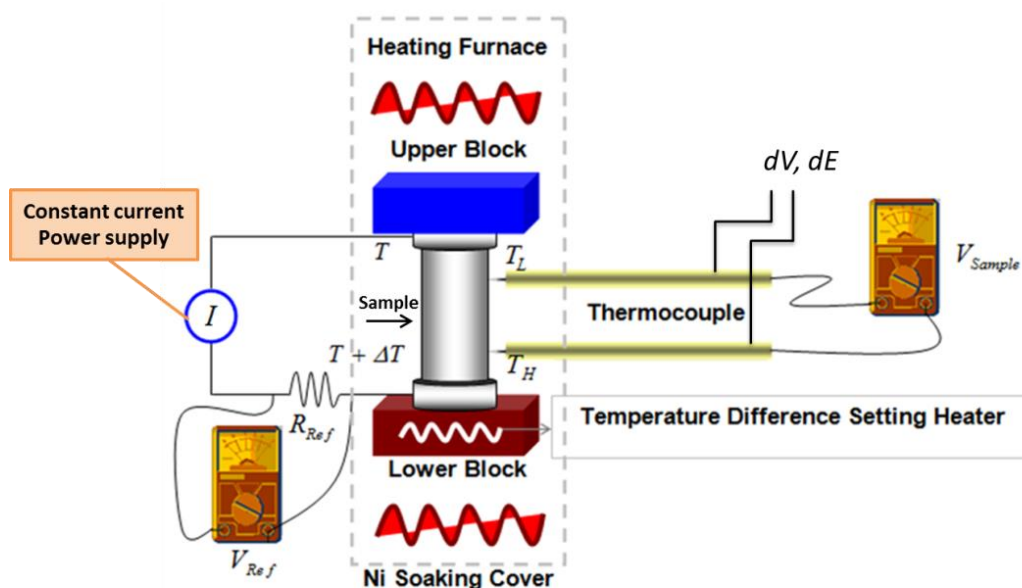


รูปที่ 3.25 Photoluminescence spectrometer รุ่น LS50B บริษัท Perkin Elmer (ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)

3.4.8 การวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ULVAC

ZEM-1

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่อง ULVAC ZEM-1 ของบริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น เป็นอุปกรณ์ที่สามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกันทั้งของสองค่าในเวลาเดียวกัน ตามอุณหภูมิที่กำหนดไว้ภายใต้สภาพแวดล้อมของแก๊สฮีเลียม (Helium atmosphere) โดยสามารถวัดอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800°C การกำหนดตัวแปรและการสั่งงานในการวัดถูกควบคุมด้วยโปรแกรมผ่านระบบคอมพิวเตอร์ ซึ่งมีการกำหนดการวัดโดยอัตโนมัติด้วยความแตกต่างของอุณหภูมิในแต่ละอุณหภูมิตามที่ระบุไว้ และมีการกำหนดกระแสที่จ่ายผ่านชิ้นงานโดยทั่วไปประมาณ 100 mA รูปที่ 3.26 แสดงไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 และรูปที่ 3.27 แสดงเครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค รุ่น ULVAC ZEM-1 ของบริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น



รูปที่ 3.26 ไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 สำหรับใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานถูกวัดด้วยวิธี 4 ขั้วมาตรฐาน (standard four probe method) โดยมีการให้กระแสไฟฟ้าที่คงที่ทั้งสองขั้วของตัวอย่างคือขั้วบนและขั้วล่าง โดยกระแสที่ใช้ประมาณ 100 mA แล้วทำการวัดค่าความต่างศักย์ที่ลดลงเท่ากับ dV ที่ตำแหน่งทั้งสองของเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\rho_{\text{Sample}} = \frac{V_{\text{Sample}}}{V_{\text{Ref}}} \times R_{\text{Ref}} \times \frac{A_{\text{Sample}}}{L_{\text{Sample}}} \quad (3.12)$$

โดยที่ ρ_{Sample} = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot \text{m}$

V_{Sample} = ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง (voltage between two probes), V

V_{Ref} = ค่าความต่างศักย์อ้างอิง (voltage dropped across the standard resistor), V

R_{Ref} = ค่าความต้านทานอ้างอิง (standard resistor), Ω

A_{Sample} = พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่างชิ้นงาน (cross section of the sample), m^2

L_{Sample} = ระยะห่างของเทอร์โมคัปเปิล (distance between two thermocouples), m

สำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เครื่อง ULVAC ZEM-1 สามารถวัดได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 25-800°C โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคคำนวณจากสมการ

$$S = \frac{V_{\text{Sample}}}{T_H - T_L} \quad (3.13)$$

โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค, V/K

V_{Sample} = ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง (voltage between two probes), V

T_H = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของขั้วด้านร้อน, K

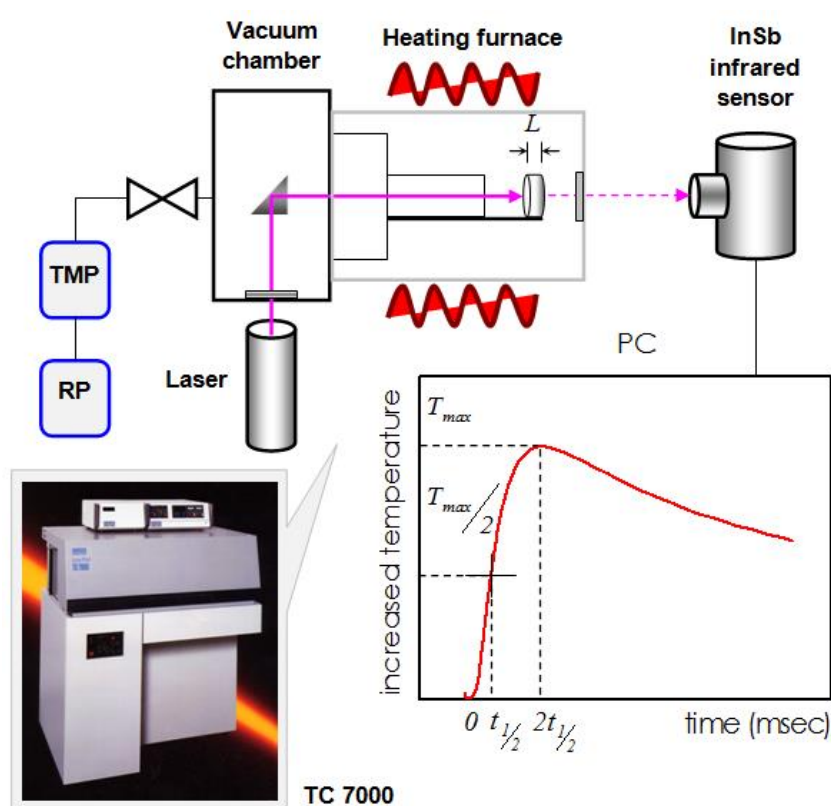
T_L = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของขั้วด้านเย็น, K



รูปที่ 3.27 เครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ULVAC ZEM-1 บริษัท ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น (Yamanaka Lab, Osaka university, Japan)

3.4.9 การวัดสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer

การวัดสมบัติทางความร้อนของชิ้นงานทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและวัสดุอื่นๆ สามารถวัดได้โดยเทคนิค Laser flash thermal diffusivity (LFTD) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันในปัจจุบันสำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อน (thermal diffusivity, α) ของชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ไดอะแกรมของส่วนประกอบสำหรับเครื่องมือ LFTD แสดงดังรูปที่ 3.28 โดยตัวอย่างชิ้นงานที่นำมาใช้วัดต้องมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางมากกว่าความหนาของชิ้นงาน ปกติตัวอย่างที่นำมาใช้วัดมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm หนาประมาณ 0.1 cm จากรูปหน้าชิ้นงานฝั่งซ้ายถูกรับแสงเลเซอร์แบบลูกคลื่น (pulse) ภายในเวลาไม่เกินระดับมิลลิวินาที (millisecond) อุณหภูมิที่เกิดขึ้นฝั่งตรงข้ามหรือหน้าชิ้นงานด้านขวาถูกตรวจจับอุณหภูมิด้วยเซนเซอร์อินฟราเรด (infrared sensor)



รูปที่ 3.28 ไดอะแกรมส่วนประกอบของเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น (Yamanaka Lab, Osaka university, Japan)

ในงานวิจัยนี้ มีการใช้เครื่องมือสำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อนด้วยวิธี Laser flash ในสภาวะสุญญากาศ ด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น แสดงในรูปที่ 3.28 หลักการทำงานของเครื่องคือ การวัดการสูญเสียความร้อนบนผิวหน้าด้านหลังของตัวอย่างหลังจากได้รับความร้อนจากการยิงด้วยแสงเลเซอร์ที่ผิวด้านหน้าของชิ้นงาน การวัดอุณหภูมิพบว่าได้พีคอุณหภูมิสูงขึ้น หลังจากนั้นอุณหภูมิลดลงจนมี

อุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง ดังนั้นเวลาที่ต้องใช้ในการคำนวณค่าการแพร่ความร้อนเป็นเวลาที่ตั้งค่าตำแหน่ง
 ครั้งหนึ่งของพีคอุณหภูมิสูงสุดที่ผิวหน้าด้านหลังของชิ้นงาน ทำให้ $t_{1/2}$ ถูกใช้ในการคำนวณหาค่า
 การแพร่ความร้อนตามสมการนี้

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (3.14)$$

โดยที่ α = การแพร่ความร้อน (thermal diffusivity), m^2/s

L = ความหนาของชิ้นงานตัวอย่าง, m

$t_{1/2}$ = เวลาที่ตั้งค่าตำแหน่งครั้งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด, s

การคำนวณค่าความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จากการวัดน้ำหนักของตัวอย่างหาร
 ด้วยปริมาตรของสารตัวอย่าง โดยปริมาตรของสารตัวอย่างคำนวณจากการวัดขนาดของตัวอย่าง
 ชิ้นงานสำหรับตัวอย่างชิ้นงานที่เป็นแท่งสี่เหลี่ยมสามารถคำนวณปริมาตรจากสูตร กว้าง×ยาว×สูง
 เป็นต้น ค่า C_p สามารถประมาณค่าได้จากโมเดลของ Dulong-Petit ตามสมการ 3.4 สำหรับกรณีที่
 อุณหภูมิที่ทำการศึกษามีค่าสูงกว่าอุณหภูมิ Debye (Debye temperature) ของชิ้นงาน และสำหรับ
 กรณีที่อุณหภูมิของการศึกษามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิ Debye ของชิ้นงานตัวอย่าง ค่า C_p สามารถคำนวณ
 ได้จากกฎของ T^3 Debye (T^3 law of Debye)