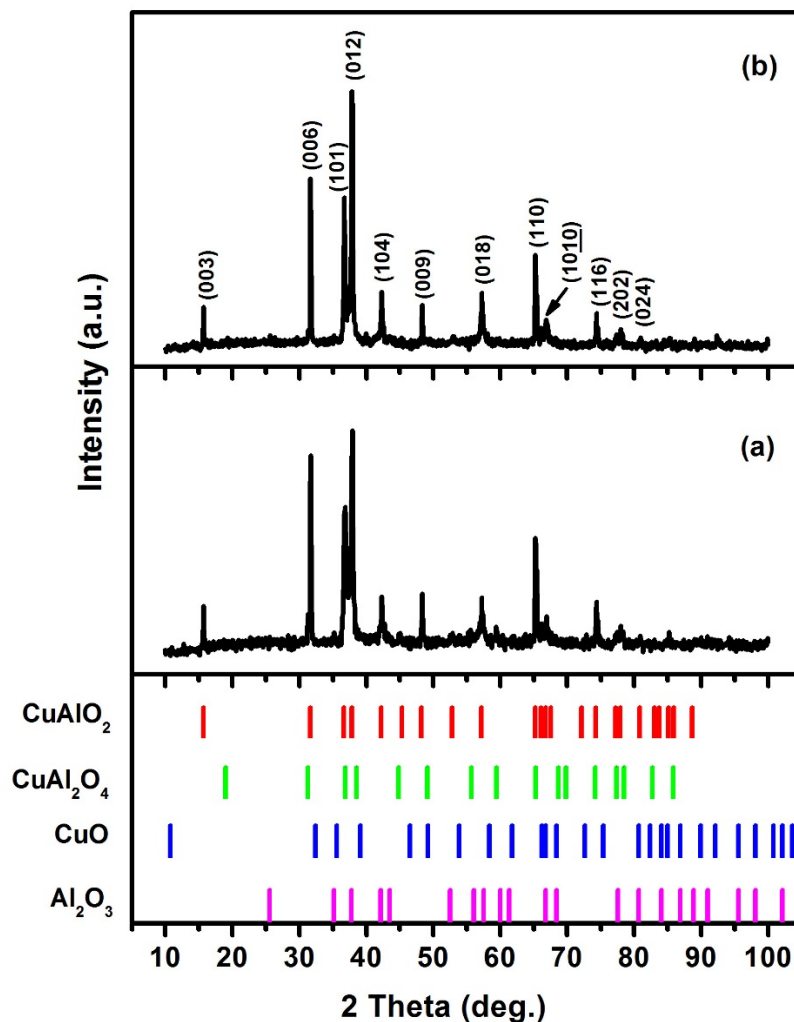


บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงรายละเอียดผลการทดลองและการอภิปรายผล ซึ่งประกอบไปด้วยผลการวิเคราะห์หาเฟส สัณฐานวิทยา สมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผง CuAlO_2 (CAO) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ และผลของการประยุกต์ใช้ในเจลอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองในแต่ละขั้นตอน สามารถวิเคราะห์และอภิปรายผลได้ตามลำดับ ดังนี้

4.1 การวิเคราะห์เฟสของผงผลึก CAO



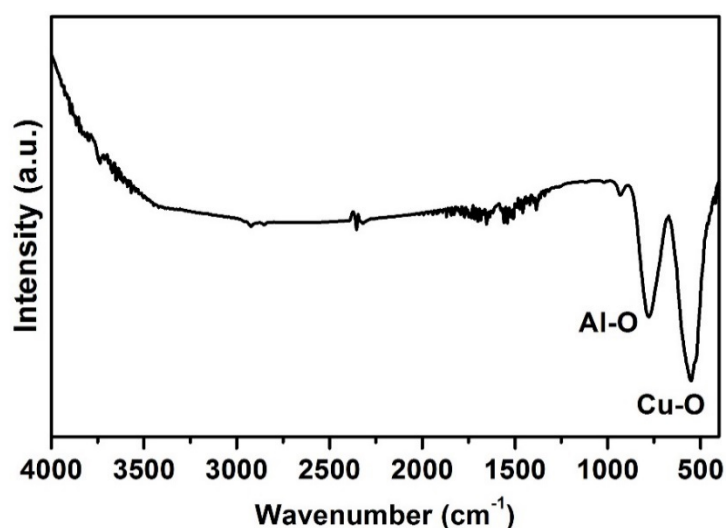
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ (a) ผง CuAlO_2 (CAO) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที และ (b) ชิ้นงาน CAO (bulk sample) ที่ได้จากการเตรียมชิ้นงานด้วยเครื่อง spark plasma sintering เปรียบเทียบกับเฟสมาตรฐานของ CuAlO_2 (แดง), CuAl_2O_4 (เขียว), CuO (น้ำเงิน) และ Al_2O_3 (ม่วง)

รูปแบบ XRD ของผง CuAlO_2 (CAO) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที และชิ้นงาน CAO (bulk sample) ที่ได้จากการเตรียมชิ้นงานด้วยเครื่อง spark plasma sintering ถูกวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับเฟสมาตรฐาน JCPDS ของ CuAlO_2 (แดง), CuAl_2O_4 (เขียว), CuO (น้ำเงิน) และ Al_2O_3 (ม่วง) ที่เลขรหัส 1-075-2356, 01-071-0966, 00-002-1041 และ 00-001-1296 ตามลำดับ [70] แสดงในรูป 4.1 ผลการวิเคราะห์จากรูปแบบ XRD (รูป 4.1a) ที่สภาวะการสังเคราะห์ CAO ด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที ด้วยสารตั้งต้น $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ CAO เพียงเฟสเดียว (single phase) โดยไม่มีการตรวจพบเฟสอื่นเจือปนในผลิตภัณฑ์ เช่นเฟส CuO , CuAl_2O_4 และ Al_2O_3 เป็นต้น เฟส CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบอีดรัล (rhombohedral crystal structure) ที่มี space group เป็น $R\bar{3}m$ ซึ่งสอดคล้องกับเฟสมาตรฐาน CAO เลขรหัส 1-075-2356 ($a = b = 2.8584 \text{ \AA}$, $c = 16.9580 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) [70] จากผลการทดลองเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ CAO ด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นการลดการใช้พลังงานและเวลาในการสังเคราะห์ เนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองคือ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนพลังงานจากคลื่นไมโครเวฟและเกิดคู่ควบ (couple) กับคลื่นไมโครเวฟ ส่งผลให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ L. Torkian และ M.M. Amini (2009) [18] นอกจากนี้งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานผลของการเกิดแรงคู่ควบที่สูงระหว่างสารอนินทรีย์ (inorganic materials) หลายชนิด กับคลื่นไมโครเวฟ เช่น แร่ธรรมชาติ (natural minerals) โลหะออกไซด์ (metal oxides) และโลหะเฮไลด์ (metal halides) [40] สำหรับรูปแบบ XRD ของชิ้นงาน CAO (bulk sample) ดังรูปที่ 4.1b พบว่ามีรูปแบบ XRD ที่เหมือนกับรูปแบบ XRD ของผงผลึก CAO (รูปที่ 4.1a) และมีเฟสที่สอดคล้องกับเฟสมาตรฐานของ CAO เพียงเฟสเดียวเท่านั้น แสดงว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมชิ้นงาน CAO ด้วยวิธี spark plasma sintering ในแม่พิมพ์แกรไฟต์ ที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 30 นาที ตารางที่ 4.1 ผลการคำนวณค่า lattice parameter ของผงและชิ้นงาน CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับค่า lattice parameter ของเฟสมาตรฐาน JCPDS ของ CAO รหัส 01-075-2356 [70]

ตาราง 4.1 ค่า lattice parameter ของผงและชิ้นงาน CAO

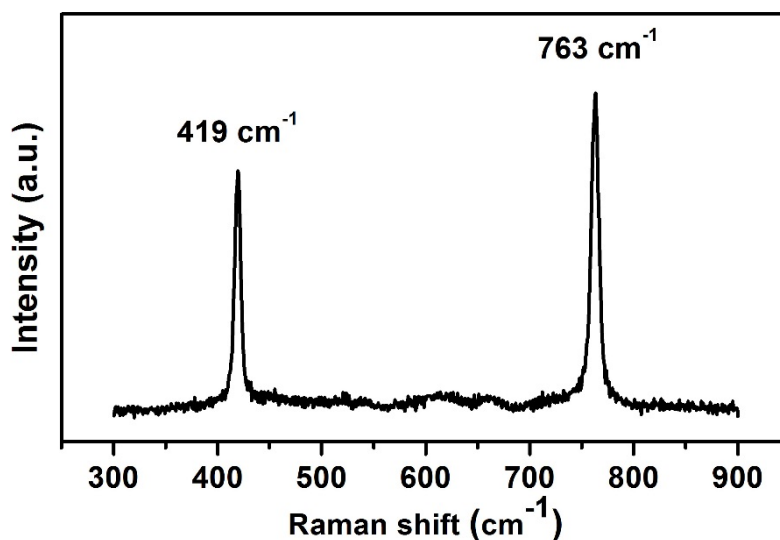
ตัวอย่าง CAO	Lattice parameters	
	$a=b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
ผงผลึก CAO	2.8536	16.9231
ชิ้นงาน CAO	2.8530	16.9237
JCPDS รหัส 01-075-2356 [70]	2.8584	16.9580

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของผงผลึก CAO เพื่อเป็นการยืนยันการมีพันธะที่เกิดขึ้นในเฟส CAO และไม่มีสารอื่นๆ เจือปน รวมถึงสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ FTIR ของผงผลึก CAO แสดงในรูปที่ 4.2 โดยพบว่ามีพีคเกิดขึ้น 2 ตำแหน่งคือ 550 cm^{-1} และ 760 cm^{-1} ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่สอดคล้องกับการดูดกลืนของพันธะ Cu–O เมื่อเกิดการสั่นแบบยืด (stretching vibration) และพันธะ Al–O เมื่อเกิดการสั่นแบบยืดแบบบิดเบี้ยว (distorted) ของพันธะใน AlO_6 octahedron ตามลำดับ ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นทั้ง 2 ตำแหน่งนี้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่นที่เคยรายงานผลการวิเคราะห์ FTIR ของสาร CAO [14,16] อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่มีการตรวจพบการสั่นแบบไม่สมมาตร (antisymmetric vibration) ของพันธะ O–Cu–O ผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟไม่มีการเจือปนหรือเหลือสารตั้งต้นเนื่องจากไม่มีการพบหมู่ฟังก์ชันของ acetate (CH_3COO^-) และ nitrate (NO_3^-) ในผงผลึก CAO



รูปที่ 4.2 FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

ผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman analysis) เพื่อยืนยันความเป็นผลึกนอกเหนือจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FTIR ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่ามีพีครามานปรากฏขึ้นอยู่ 2 โหมด (Raman active mode) คือ E_g และ A_{1g} ที่ตำแหน่ง Raman shift เท่ากับ 419 และ 763 cm^{-1} ตามลำดับ โดยตำแหน่ง Raman shift ของทั้งสองโหมดนี้มีค่าตรงกับการทดลองของ Pellicer-Porres และคณะ [71] ที่ได้ทำการวิเคราะห์ผลึก CAO บริสุทธิ์ด้วยเทคนิครามาน จากผลการวิเคราะห์ยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ประกอบด้วยเฟส CAO ชนิตเดียว และสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยคลื่นไมโครเวฟพลาสมาที่ 600 W เป็นเวลา 20 นาที



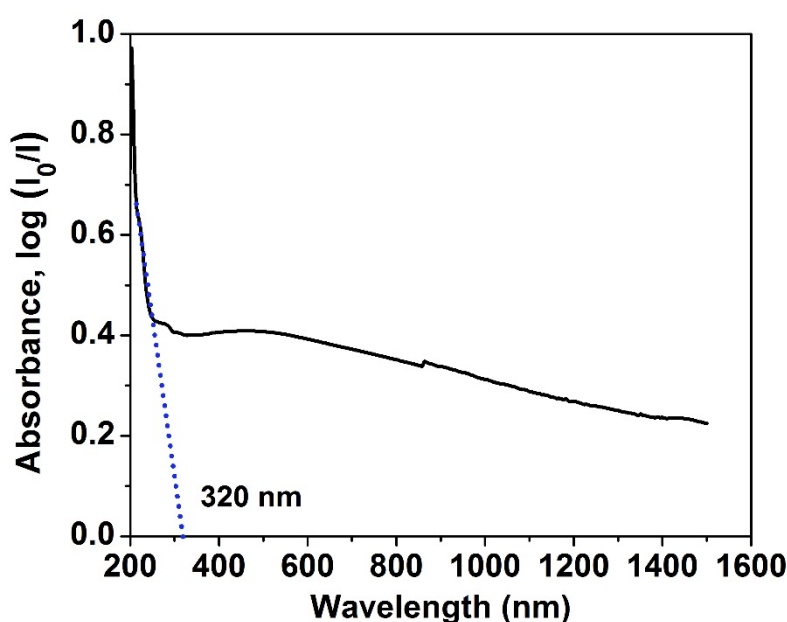
รูปที่ 4.3 Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ผงผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของผงผลึก CAO

ในงานวิจัยนี้มีการใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) ที่มีการพิจารณาแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (Selected Area Electron Diffraction patterns SAED) ในการวิเคราะห์หาสัณฐานวิทยาของผงผลึก CAO ดังแสดงในรูปที่ 4.4 รูป SEM (รูป 4.4a) ของผงผลึก CAO มีลักษณะคล้ายแผ่นที่มีความบิดเบี้ยวไป (distorted plates) โดยความหนาเฉลี่ยของแผ่นนี้ประมาณ 200-350 nm ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM (รูป 4.4b) พบว่าสัณฐานวิทยาของผงผลึก CAO มีรูปร่างคล้ายกับผลการวิเคราะห์ด้วยกล้อง SEM นอกจากนี้ยังพบว่ารูปร่างสัณฐานวิทยาของผลึก CAO ที่ได้จากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ที่มีความแตกต่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟจากงานวิจัยอื่นที่มีรูปร่างไม่แน่นอนและไม่มีรูปร่างที่เป็นเหลี่ยมมุม [18] และมีรูปร่างผลึกที่แตกต่างกับวิธีการสังเคราะห์แบบการให้ความร้อนโดยตรงทั่วไป (conventional heating method) ที่มีขนาดเกรนประมาณ $\sim 1 \mu\text{m}$ และมีการรวมตัวกันแบบหลอมๆ ที่ขนาดเกรนประมาณ $\sim 200 \text{ nm}$ [72] เมื่อพิจารณาแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (Selected Area Electron Diffraction patterns SAED) ของผลึก CAO ในรูปที่ 4.4(c) พบว่ามีรูปแบบเป็นจุดสว่าง (spot) รอบจุดศูนย์กลางแสดงว่าผลึก CAO เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่มีความเป็นผลึกสูง โดยอะตอมที่ที่อยู่ในระบบผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระบบและมีความเป็นระเบียบสูง และเมื่อคำนวณหาระนาบของจุดการเลี้ยวเบน (spot) ที่ใกล้จุดสว่างศูนย์กลางตามสมการที่ 4.1 โดยอ้างอิงกับโครงสร้างผลึกของ CAO ในฐานข้อมูล JCPDS รหัส 1-075-2356 ผลจากการคำนวณแสดงระนาบที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SEAD pattern) คือระนาบ (104), (012) และ $(1\bar{1}2)$ ตามลำดับ โดยมีแกนโซน (zone axis) หรือทิศของลำอิเล็กตรอนที่ผ่านผงผลึก CAO คือทิศ $[42\bar{1}]$ สำหรับจุดการเลี้ยวเบนอื่นๆ ที่ปรากฏในรูป 4.4(c) มีระนาบที่สอดคล้องหรือเป็น

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของผลึก CAO

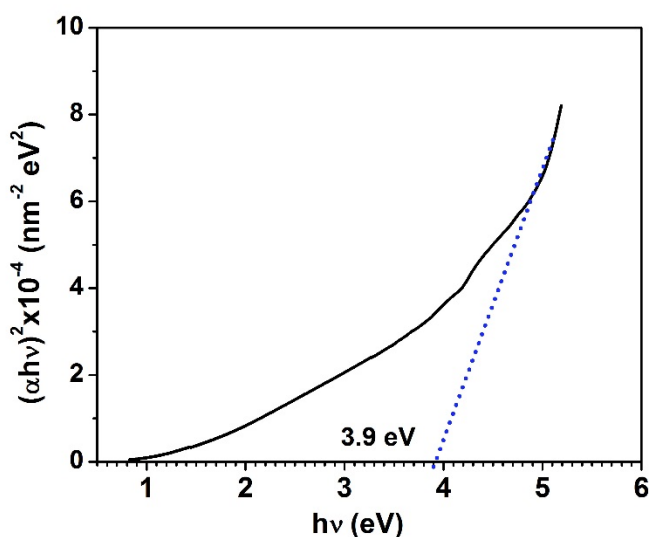
การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของผลึก CAO ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงตั้งแต่ช่วงยูวี (UV) ถึงใกล้อินฟราเรด (Near Infrared, Near IR) ด้วยเครื่อง Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200–1500 nm ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง ค่าการดูดกลืนแสงของผลึก CAO แสดงในรูปที่ 4.5 ตามพื้นฐานค่าการดูดกลืนแสงของสารทุกชนิดนั้นมีความสัมพันธ์กับค่าขอบการดูดกลืน (absorption edge) และแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ที่สอดคล้องกับการเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากยอดสูงสุดของชั้นแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ (conduction band) ผลการทดลองพบว่าขอบการดูดกลืนของผลึก CAO มีค่าเท่ากับ 320 nm



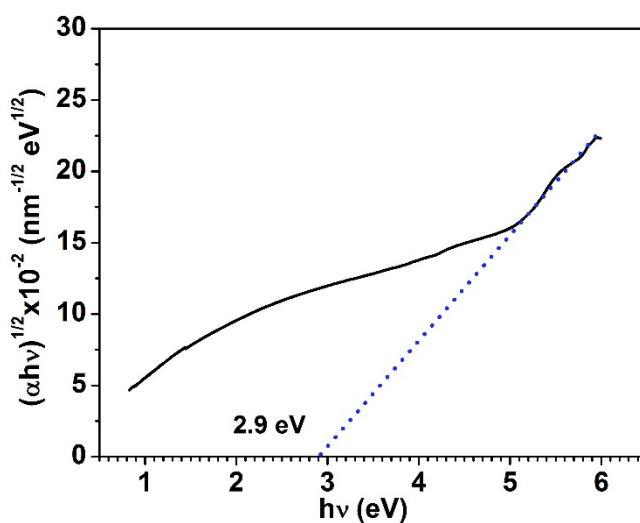
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วง UV-Visible-Near Infrared ของผลึก CAO

เมื่อนำผลจากการดูดกลืนแสงของผลึก CAO มาคำนวณตามสมการที่ 3.9–3.11 ในบทที่ 3 เพื่อหาแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap, E_g) ชนิดแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,dir}$) เมื่อ $n = 1/2$ แล้วนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h \nu)^2$ กับค่า $(h \nu)$ แสดงรูปที่ 4.6 และแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect energy gap, $E_{g,indir}$) เมื่อ $n = 2$ แล้วนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h \nu)^{1/2}$ กับค่า $(h \nu)$ แสดงรูปที่ 4.7 ตามพื้นฐานของการดูดกลืนแสงของวัสดุถูกควบคุมด้วย 2 ช่วงพลังงานโฟตอน คือ พลังงานโฟตอนที่มีค่าสูงกับพลังงานโฟตอนที่มีค่าต่ำ โดยเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่าสูงกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน E_g ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นแบบเป็นเส้นตรงตามการเพิ่มขึ้นของพลังงานโฟตอน (สมการที่ 3.9) โดยความชันของเส้นตรงนี้มีความเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนพลังงานของประจุ (charge) ที่มีการเคลื่อนที่จากตำแหน่งสถานะสูงสุดของแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังตำแหน่งสถานะต่ำสุดของแถบการนำ

(conduction band) สำหรับพลังงานโฟตอนที่มีค่าน้อยกว่าค่า E_g ค่าการดูดกลืนแสงมีลักษณะที่ไม่เป็นเส้นตรง จากรูปที่ 4.6 เมื่อทำ extrapolating เชิงเส้นตรงของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ โดยลากเส้นตรงมาสัมผัสกับแกน $h\nu$ ที่ตำแหน่งค่า $\alpha=0$ (ค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับศูนย์) ค่าที่เส้นตรงตัดแกน $h\nu$ มีค่าเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง ($E_{g,dir}$) พบว่าผลึก CAO มีค่า $E_{g,dir}$ เท่ากับ ~ 3.9 eV ซึ่งเป็นค่าที่มีความใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่นๆ ที่มีการรายงานผลค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงระหว่าง 3.4-4.2 eV [1,14,16,60,62,64] สำหรับรูปที่ 4.7 เมื่อทำ extrapolating เชิงเส้นตรงของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับค่า $(h\nu)$ โดยลากเส้นตรงมาสัมผัสกับแกน $h\nu$ ที่ตำแหน่งค่า $\alpha=0$ ค่าที่เส้นตรงตัดแกน $h\nu$ มีค่าเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง ($E_{g,indir}$) พบว่าผลึก CAO มีค่า $E_{g,indir}$ เท่ากับ ~ 2.9 eV ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับที่มีการรายงานไว้ในช่วง 2.1-2.99 eV [16,62,64]

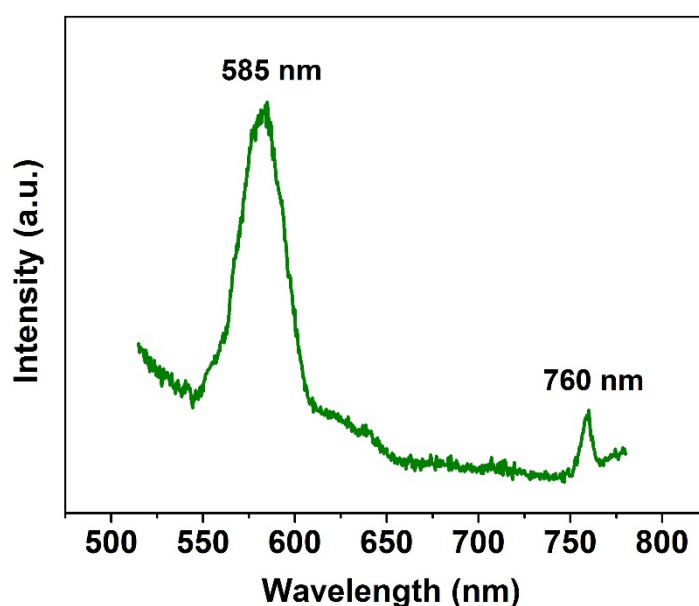


รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก CAO



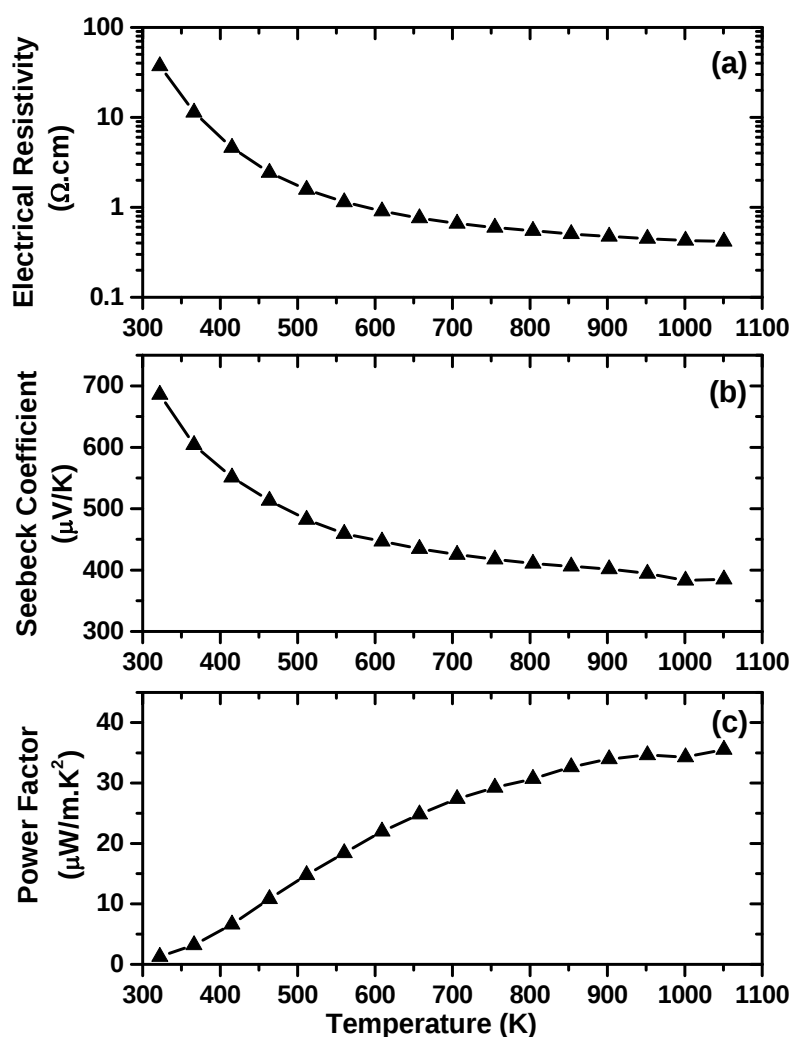
รูปที่ 4.7 รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก CAO

ค่าสมบัติเรื่องการเปล่งแสงแบบ Photoluminescence (PL) ของวัสดุมีความสัมพันธ์กับ โครงสร้างผลึก (crystal structure) การเจือธาตุ (doping elements) การปนเปื้อน (impurities) หรือ ความบกพร่อง (defects) ของผลึก เป็นต้น รูปที่ 4.9 แสดงการคายแสง (PL emission) ของผลึก CAO เมื่อมีการกระตุ้นด้วยโฟตอนที่มีความยาว 415 nm ที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดลองพบว่าผลึก CAO มีพีคการคายแสงอยู่ 2 ตำแหน่งคือ 585 nm (2.12 eV) และ 760 nm (1.63 eV) เมื่อพิจารณาพบว่าพีคแรก (585 nm) มีค่าที่สัมพันธ์กับค่าของแถบพลังงานแบบไม่ตรง ($E_{g,indir}$) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 นอกจากนี้ งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีการเกิดความบกพร่องตามธรรมชาติ (native defects) ของผลึก CAO เช่นการเกิดตำแหน่งว่างที่ตำแหน่งของ Cu (Cu vacancy, V_{Cu}) การแทนที่ของ Cu ในตำแหน่งของ Al (Cu_{Al} antisite) และการแทรกตัวของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก CAO (Oxygen interstitial, O_i) [62,64,65] ความบกพร่องที่เกิดขึ้นตามธรรมชาตินี้มีผลต่อการคายแสงเนื่องจากมีความสัมพันธ์กับระดับความบกพร่องระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำของผลึก CAO มีความเป็นไปได้ว่าพีคที่สองของการคายแสง 760 nm (1.63 eV) มีความสอดคล้องกับความบกพร่องตามธรรมชาติ (native defects) ของผลึก CAO ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pellicer-Porres และคณะ [62] ที่มีการรายงานผลระดับของความบกพร่อง 2 ตำแหน่ง คือ 0.9 และ 1.8 eV ของผลึก CAO รวมถึงงานวิจัยของ Tate และคณะ [64] ที่มีการรายงานผลระดับของความบกพร่อง 2 ตำแหน่ง คือ 0.85 และ 1.75 eV ของผลึก CAO เช่นเดียวกัน นอกจากนี้มีความเป็นไปได้ว่าพีคการคายแสงในตำแหน่งที่สองมีค่าใกล้เคียงกับผลการคำนวณระดับการแทนที่ชั้นของแสง (optical transition levels, OTLs) แบบ (0/-1) OTL สำหรับ Cu_{Al} antisite (1.73 eV) ของสารกึ่งตัวนำชนิดพีที่มีความบกพร่องตามธรรมชาติ (native defects) ของผลึก CAO [65]



รูปที่ 4.9 การคายแสง (PL emission) ของผลึก CAO ที่อุณหภูมิห้อง

4.4 การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของชิ้นงาน CAO

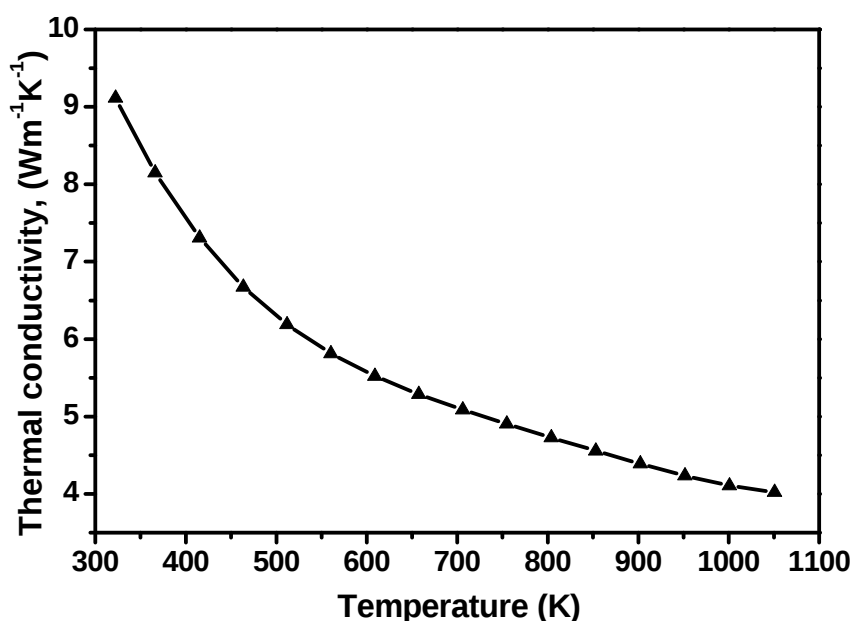


รูปที่ 4.10 ค่าสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (a) ค่าสภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และ (c) power factor ($S^2\rho^{-1}$)

รูปที่ 4.10 แสดงค่าสมบัติทางไฟฟ้าตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของชิ้นงาน CAO ที่ได้จากการเตรียมชิ้นงานด้วย spark plasma sintering ที่สภาวะเงื่อนไขการทดลองคือ ที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 30 นาที ด้วยแรงดันในการผืนึก (sintering pressure) เท่ากับ 40 mPa ภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน รูป 4.10(a) แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ของชิ้นงาน CAO โดยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจาก 323 ถึง 1073 K โดยแนวโน้มลักษณะการลดลงของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมินี้สอดคล้องกับลักษณะพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (semiconductor behavior) โดยค่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของ CAO ในงานวิจัยนี้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่มีการรายงานผลค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของผลึกเดี่ยว CAO [4,64]

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของชั้นงาน CAO มีค่าเป็นบวกตลอดช่วงของการวัด แสดงว่าชั้นงานเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (p -type) ที่มีโฮล (holes) อิสระเป็นพาหะหลักในการเคลื่อนที่ในวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 4.10(b) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณค่าสมบรูณ์สัมประสิทธิ์ซีเบค (S^2) พบว่ามีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ จนมีค่าค่าสมบรูณ์สัมประสิทธิ์ซีเบค (S^2) ต่ำที่สุดที่อุณหภูมิ 1073 K ผลการทดลองนี้เป็นไปตามหลักการพื้นฐานของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ค่าสภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) และสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นพาหะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโดยพาหะหลักที่เป็นโฮลในชั้นงาน CAO (สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดพี) เกิดขึ้นจากความบกพร่องตามธรรมชาติ (native defects) ของผลึก CAO ที่เกิดความบกพร่องแบบการเกิดตำแหน่งว่างที่ตำแหน่งของ Cu (Cu vacancy, V_{Cu}) การแทนที่ของ Cu ในตำแหน่งของ Al (Cu_{Al} antisite) [62] ซึ่งความบกพร่องนี้มีบทบาทสำคัญที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นงาน CAO นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชั้นงาน CAO มีค่าใกล้เคียงกับสารประกอบที่สัมพันธ์กับชั้นงาน CAO เช่น ชั้นงาน CAO [73] ชั้นงาน nano CAO [74] และชั้นงานที่ได้จากการอัดร้อน (hot pressing) ของ $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.05) [75]

สำหรับค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) แสดงในรูปที่ 4.10(c) โดยค่านี้บ่งบอกถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (electrical performance) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ผลการคำนวณค่า power factor ของชั้นงานตัวอย่าง CAO พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดเท่ากับ $35.5 \times 10^{-3} \mu W m^{-1} K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1073 K โดยค่า power factor ของชั้นงานตัวอย่าง CAO ในงานวิจัยนี้มีค่าใกล้เคียงกับชั้นงานพหุผลึก CAO (polycrystalline CAO) [4] ชั้นงาน CAO ที่มีการอัดร้อนที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K [9] โดยค่า power factor ของชั้นงาน CAO ที่เตรียมโดยวิธีอัดร้อนที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่ามากกว่าการเตรียมที่มีการอัดร้อนที่อุณหภูมิ 1433 K [9]



รูปที่ 4.11 ค่าสภาพนำความร้อนของชั้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

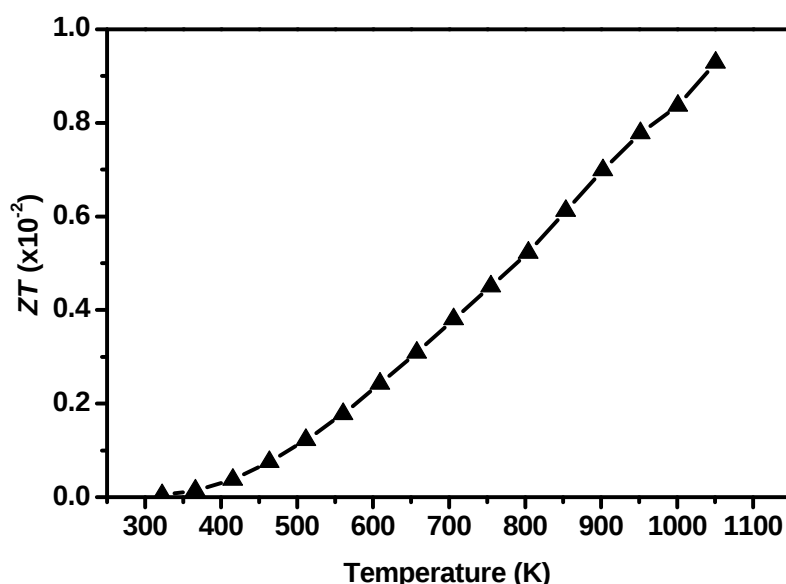
ตาราง 4.2 ค่าสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน (K_{el}) และค่าสภาพการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (K_{lat}) ของชิ้นงาน CAO

อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน (K_{el}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (K_{lat}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
322.2	2.118×10^{-5}	9.11503
366.2	7.889×10^{-5}	8.1489
415.2	2.208×10^{-4}	7.30671
463.6	4.659×10^{-4}	6.67086
511.7	7.956×10^{-4}	6.18718
560.2	0.00119	5.81353
609.0	0.00164	5.52036
657.4	0.00211	5.28536
706.0	0.00261	5.08322
754.8	0.00309	4.89956
804.0	0.00358	4.72326
853.2	0.00413	4.55088
902.4	0.00464	4.38426
951.6	0.00517	4.2297
1000.9	0.00572	4.10016
1050.6	0.00615	4.01445

ค่าสภาพการนำความร้อนรวม (K) เป็นผลรวมของค่าสภาพการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน (K_{el}) และค่าสภาพการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (K_{lat}) ของชิ้นงาน CAO โดยคำนวณค่าสภาพการนำความร้อนรวมได้ตามสมการที่ 3.2-3.4 (รายละเอียดแสดงในบทที่ 3) เมื่อความหนาแน่น (density) ของตัวอย่างชิ้นงาน CAO มีค่าเท่ากับ 4.72 g/cm^3 หรือคิดเป็น 92.8% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี (the theoretical density) ที่มีค่าเท่ากับ 5.09 g/cm^3 [70] ผลการวิเคราะห์พบว่าค่าสภาพการนำความร้อนรวมมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (รูป 4.11) และมีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิ 1073 K เนื่องจากค่าสภาพการนำความร้อนด้วยแลตทิซมีอิทธิพลต่อค่าสภาพการนำความร้อนรวมมากกว่าค่าสภาพการนำความร้อนแบบอิเล็กตรอนนั่นเอง โดยสามารถคำนวณค่าสภาพการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนตามสมการของ Wiedemann-Franz law ดังสมการที่ 2.9 และนำค่าสภาพการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนมาแทนค่าในสมการที่ 2.8 ซึ่งทำให้ทราบค่าสภาพการนำความร้อนด้วยแลตทิซ ผลการคำนวณค่าสภาพการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนและค่าสภาพ

การนำความร้อนด้วยแลตทิซแสดงในตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณพบว่าค่าสภาพนำความร้อนด้วยแลตทิซมีค่ามากกว่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนประมาณ 99.9% และ 99.8% ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ 1073 K ตามลำดับ แสดงว่าชั้นงาน CAO มีสภาพการนำความร้อนแบบแลตทิซมากกว่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน

ค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของชั้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแสดงในรูปที่ 4.12 ค่า ZT มีการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 9×10^{-3} ที่อุณหภูมิ 1073 K โดยค่า ZT ที่ได้จากชั้นงาน CAO ในงานวิจัยนี้มีค่ามากกว่าค่า ZT ที่ได้จากสารประกอบของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.05) ที่เตรียมด้วยวิธีอัตร้อน [75] จากผลการทดลองด้านคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของชั้นงาน CAO แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าสารประกอบ delafossite CuAlO_2 (CAO) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง

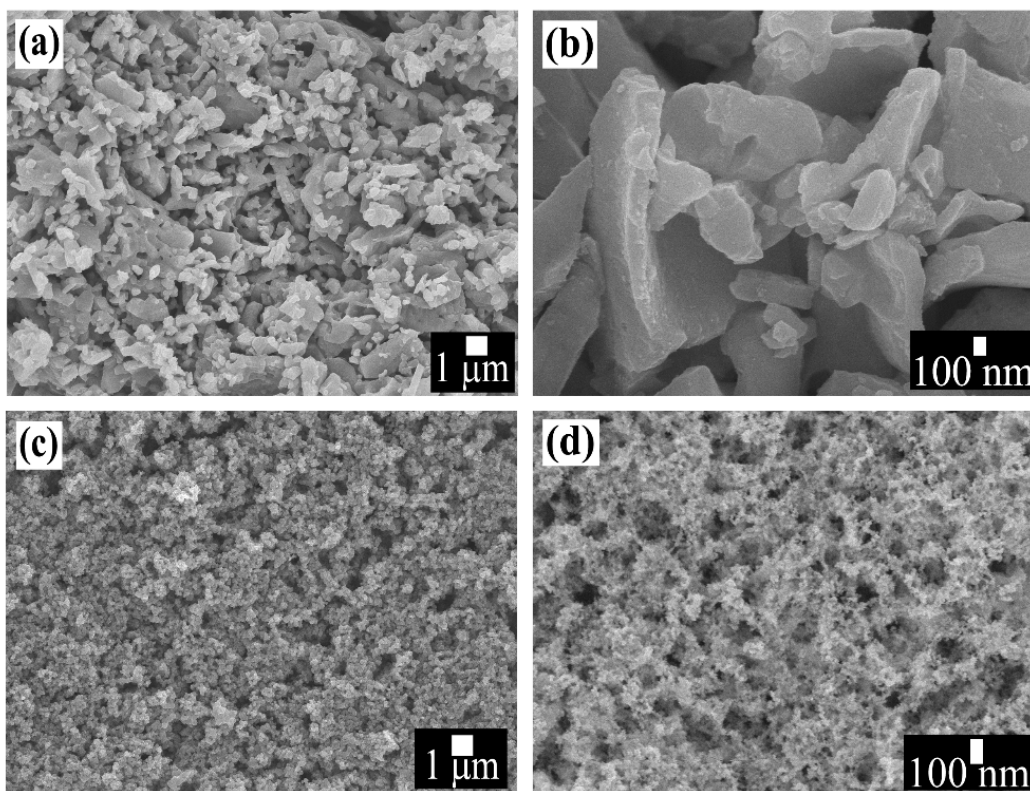


รูปที่ 4.12 ค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของชั้นงาน CAO (bulk sample) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

4.5 การประยุกต์ใช้ CAO ในเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (composite gel electrolyte, CGE) สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell, DSSC)

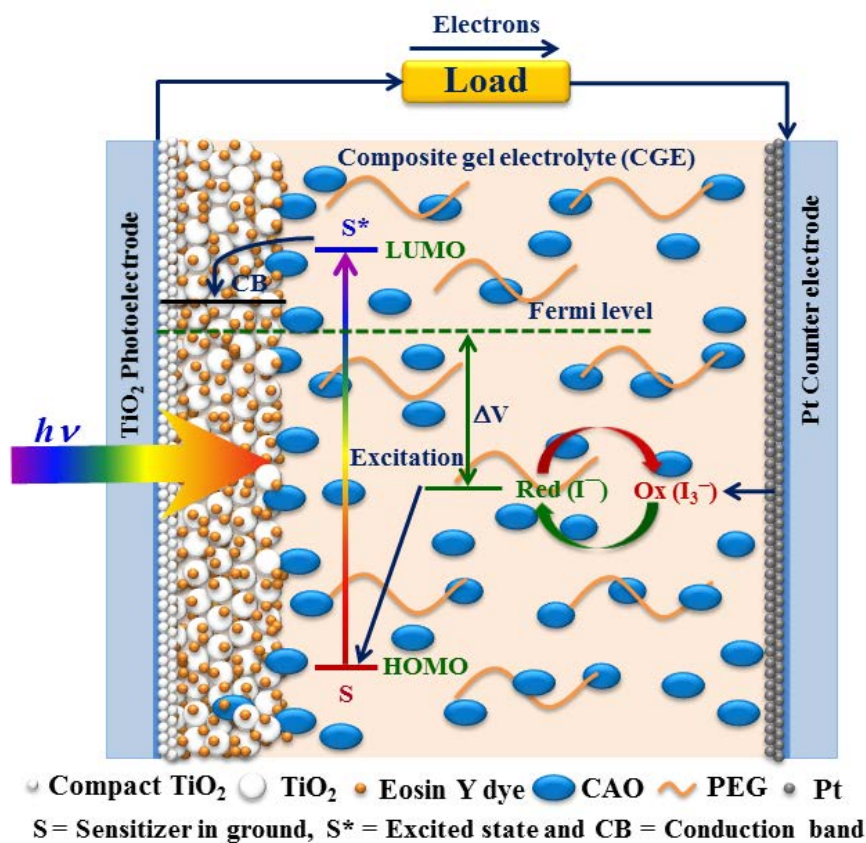
รูปที่ 4.13a และ 4.13b แสดงลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) ของผงผลึก CAO ที่นำมาเตรียมเป็นเจลอิเล็กโทรไลต์ประกอบ (composite gel electrolyte, CGE) สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cell, DSSC) เห็นได้ว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึก CAO มีลักษณะเหมือนกับรูป SEM ตามที่แสดงไว้ในหัวข้อ 4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของผงผลึก CAO (รูป 4.4) ลักษณะพื้นผิวของขั้วแอโนดที่เป็น TiO_2 photoelectrode แสดงในรูปที่ 4.13c โดยชั้นฟิล์ม TiO_2 บนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO) ประกอบด้วยอนุภาคนา

โนของ TiO_2 ที่ขนาดอนุภาคประมาณ 100-150 nm ที่มีการกระจายตัวของรูพรุน (pores) ขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งสามารถช่วยเรื่องเพิ่มพื้นที่ของพื้นผิว (surface area) ในการดูดซับสีย้อมไวแสง และการเพิ่มพื้นที่ในการสัมผัสกับ CGE รูปที่ 4.13d แสดง Pt counter electrode ที่ได้จากการเคลือบ Pt ลงบนกระจก FTO โดยอนุภาคของ Pt มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมและมีขนาดเล็กประมาณ 20-30 nm

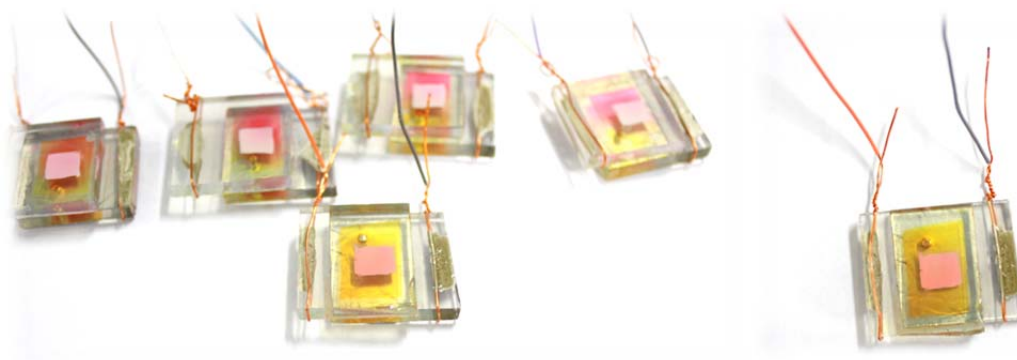


รูปที่ 4.13 รูป FE-SEM ของ (a,b) ผงผลึก CAO (c) TiO_2 photoelectrode และ (d) Pt counter electrode

รูปที่ 4.14 แสดงไดอะแกรมของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO ผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ (CGE) ที่ถูกประกอบขึ้นในงานวิจัยนี้โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญคือ 1) TiO_2 photoelectrode ที่ประกอบไปด้วยชั้น compact TiO_2 และ TiO_2 2) Pt counter electrode 3) สีย้อมไวแสง (Eosin Y dye) 4) CGE ที่ประกอบด้วยส่วนผสมของ LE:PEG:CAO (รายละเอียดการเตรียม CGE แสดงในบทที่ 3) รูปที่ 4.15 แสดงเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ได้จากการประกอบขึ้นในงานวิจัยนี้โดยมีพื้นที่รับแสง (active area) เท่ากับ 0.4 cm^2 จากการประกอบพบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสองคือ TiO_2 photoelectrode และ Pt counter electrode ยึดติดกันแน่นไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง รวมถึงการฉีกอิเล็กโทรไลต์ลงไปในรูที่ทำการเจาะไว้ฝังขั้วไฟฟ้า Pt counter electrode พบว่ามีปริมาณอิเล็กโทรไลต์เต็มช่องว่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง และไม่มีฟองอากาศภายในช่องว่างที่บรรจุอิเล็กโทรไลต์

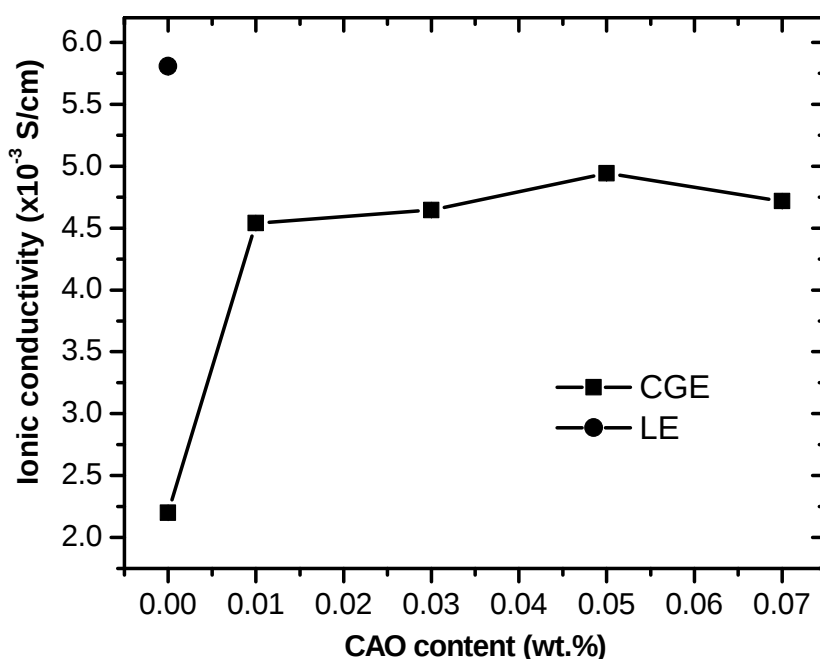


รูปที่ 4.14 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ถูกประกอบขึ้นและมีการประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO ผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ (CGE)



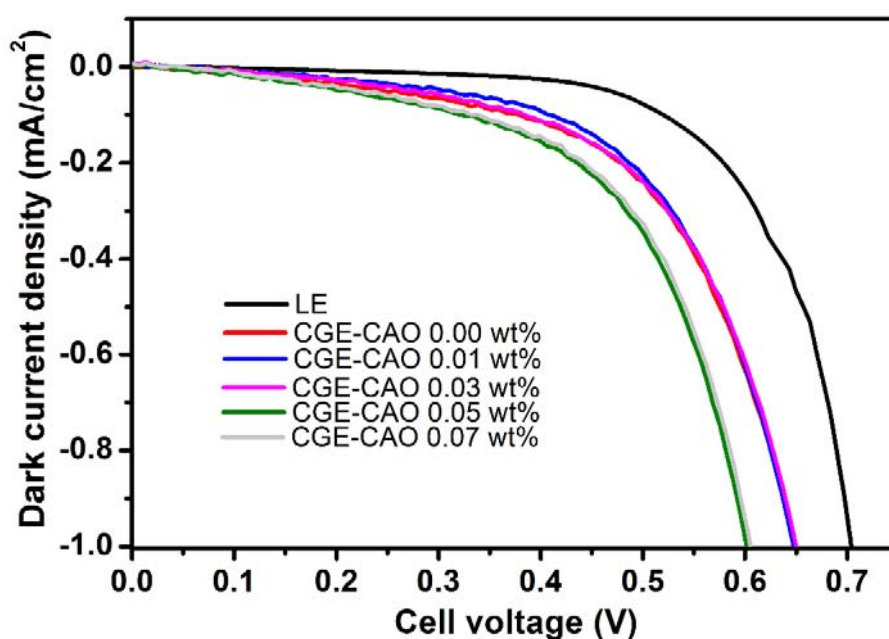
รูปที่ 4.15 เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ถูกประกอบขึ้นในงานวิจัยนี้โดยมีการประยุกต์ใช้ผงผลึก CAO ผสมในเจลอิเล็กโทรไลต์ (CGE)

รูปที่ 4.16 แสดงค่าสภาพการนำไอออน (Ionic conductivity) ของ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณที่แตกต่างกัน และ LE โดยทำการวิเคราะห์ในสภาวะสิ่งแวดล้อมของห้องในช่วงเวลากลางวัน ผลการทดลองพบว่าในช่วงเริ่มต้นค่าสภาพการนำไอออนมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณผงผลึก CAO ที่กระจายอยู่ใน CGE และมีค่าสภาพการนำไอออนมากที่สุดเท่ากับ 4.94×10^{-3} S/cm ที่ปริมาณผงผลึก CAO ใน CGE เท่ากับ 0.05 wt% หลังจากนั้นค่าสภาพการนำไอออนมีค่าลดลง (0.07 wt% CAO) กล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของค่าสภาพการนำไอออนเมื่อมีการเติมผงผลึก CAO ใน CGE เนื่องมาจากการสร้างปริมาตรอิสระ (free volume) ที่รอยต่อ (interface) ระหว่างอนุภาคและ CGE ที่มีสถานะเป็นของแข็ง โดยเกิดอันตรกิริยาภายในขอบเขตของอนุภาค CAO เช่นเดียวกันกับอนุภาคอื่นๆที่มีการเติมลงไปใน CGE ยกตัวอย่างเช่น Al_2O_3 [20] และ อนุภาคขนาดนาโนเมตรของ SiO_2 [76] นอกจากนี้ Kang และคณะ [25] รายงานผลการตรวจพบว่าเมื่อมีการเติมอนุภาคขนาดนาโนเมตรลงไปในเจลอิเล็กโทรไลต์ (GE) พบว่าปริมาณการแพร่ของประจุลบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องมาจากประจุสามารถแพร่ผ่านช่องว่างของ CGE ได้ รวมถึงการเกิดกลไกของ Grotthuss-like exchange mechanism ที่มีส่วนช่วยให้เกิดการเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่ของประจุ [20] จากผลการทดลองพบว่าการเติมผงผลึก CAO ใน CGE สามารถเพิ่มค่าสภาพการนำไอออนของ CGE นอกจากนี้ค่าสภาพการนำไอออนของ CGE มีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณผงผลึก CAO มากกว่า 0.05wt% CAO เนื่องมาจากการรวมตัวกันเป็นก้อนของผงผลึก CAO ซึ่งส่งผลให้เกิดการขัดขวางการแพร่ของประจุ [20] อย่างไรก็ตามค่าสภาพการนำไอออนของ CGE ทุกสภาวะการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่าสภาพการนำไอออนของ LE (รูปที่ 4.16)



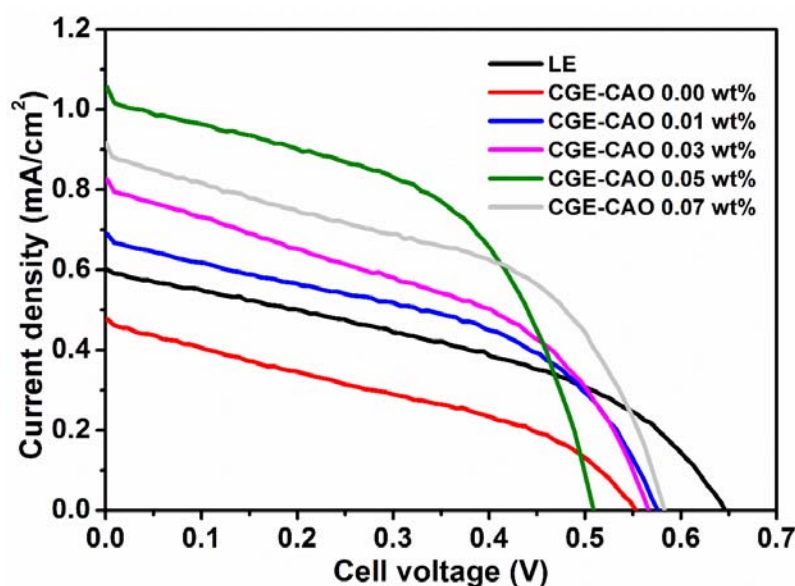
รูปที่ 4.16 ค่าสภาพการนำไอออน (Ionic conductivity) ของ CGE และ LE

ตามหลักการของเซลล์แสงอาทิตย์ในสภาวะที่ไม่มีแสง (dark condition) พบว่าอิเล็กตรอนมีการแพร่ผ่านชั้นอนุภาค TiO_2 และทำปฏิกิริยากับไอออน triiodide (I_3^-) ของอิเล็กโทรไลต์ที่ขั้ว photoelectrode (ขั้วแอโนด) ตามสมการที่ 2.21 ในขณะที่ ไอออน iodide (I^-) เปลี่ยนรูปเป็นไอออน triiodide (I_3^-) เมื่อรับอิเล็กตรอนจากขั้ว Pt counter electrode (ขั้วแคโทด) ดังแสดงในสมการที่ 2.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dark current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณที่แตกต่างกัน และ LE ดังรูปที่ 4.47 ถูกพิจารณาและวิเคราะห์เพื่อทำให้ทราบถึงการเกิดรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ กับไอออน triiodide (I_3^-) ในอิเล็กโทรไลต์ โดยทั่วไปเรียกปฏิกิริยานี้ว่า dark reaction สอดคล้องกับการเกิดกระแสในสภาวะที่ไม่มีแสง (dark current) เมื่อพิจารณาที่จุดตัดแกน x (cell voltage) พบว่าค่าแรงดันไฟฟ้าไบอัสตรง (forward bias voltage) ของ CGE มีค่าน้อยกว่า LE โดยที่ 0.05 wt% CAO ใน CGE มีค่าแรงดันไฟฟ้าไบอัสตรงน้อยที่สุดแสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนนี้เพิ่มโอกาสในการเกิดเกิดกระแสในสภาวะที่ไม่มีแสงเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าการเติมผงผลึก CAO ใน CGE มีส่วนช่วยให้มีการเพิ่มปฏิกิริยาการเกิดรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์กับไอออน triiodide (I_3^-) ในอิเล็กโทรไลต์ (dark reaction) ที่รอยต่อระหว่างสีย้อมไวแสงบน TiO_2 photoelectrode กับอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dark current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE และ LE

รูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณที่ต่างจากกัน และ LE ภายใต้สภาวะความเข้มแสงที่ 1.5 AM (100 mW/cm^2) พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติม 0.05 wt% CAO ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งพื้นที่เซลล์แสงอาทิตย์ (short circuit current density, J_{sc}) สูงที่สุด และให้ค่าความต่างศักย์วงจเปิด (open circuit voltage, V_{oc}) ต่ำที่สุด



รูปที่ 4.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE และ LE

ตารางที่ 4.3 สมรรถนะการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Photovoltaic performance) ที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณที่ต่างจากกัน และ LE

	wt% CAO	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	η (%)	FF
LE	-	0.6002	0.6491	0.1596	0.4098
CGE-CAO0	0.00	0.4772	0.5545	0.0954	0.3605
CGE-CAO1	0.01	0.6896	0.5764	0.1819	0.4576
CGE-CAO3	0.03	0.8257	0.5691	0.2017	0.4292
CGE-CAO5	0.05	1.0555	0.5036	0.2722	0.5216
CGE-CAO7	0.07	0.9162	0.5823	0.2551	0.4781

ตารางที่ 4.3 แสดงสรุปผลการทดลองในการหาสมรรถนะของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Photovoltaic performance) ที่ใช้ CGE และ LE โดย CGE มีการเติมผงผลึก CAO ลงไปในปริมาณที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองโดยรวมพบว่าสมรรถนะของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ถูกพัฒนาให้มีค่าที่เพิ่มขึ้น ค่า J_{sc} และ fill factor (FF) มีส่วนสำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (η) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมีค่าเพิ่มขึ้น ค่า J_{sc} ที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE และมีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.01-0.07 wt% CAO มีค่าสูงกว่าค่า J_{sc} ที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE แบบไม่มีการเติมผงผลึก CAO (0.00 wt% CAO) โดยค่า J_{sc} มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ CAO ใน CGE ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1.0555 mA/cm^2 และมีค่าลดลงเมื่อมีการเติมปริมาณ CAO มากเกินไปใน CGE (0.07 wt% CAO) จากผลการทดลองเมื่อมีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.05 wt% ใน CGE แล้วให้ค่า J_{sc} สูงที่สุด เนื่องจากเป็นเพิ่มสมบัติสภาพการแพร่ของประจุในระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือ iodine/triiodide (I^-/I_3^-) redox couples รวมถึงสีย้อมไวแสง Eosin Y dye สามารถเปลี่ยนรูป (regenerate) กลับสู่สถานะพื้น (S) ใหม่ได้เร็วขึ้น ตามหลักการพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ค่า J_{sc} ถูกกำหนดด้วยค่าสภาพการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์ และค่าสภาพการแพร่ (diffusivity) ของ iodine/triiodide (I^-/I_3^-) redox couples โดยทั่วไปแล้วค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) หรือค่าสภาพการแพร่ถูกควบคุมหรือกำหนดด้วยหลายตัวแปร เช่น ชนิดของไอออน (diffusing species) ตัวกลางที่เกิดการแพร่ของไอออน (diffusion medium) อุณหภูมิ น้ำหนัก และเส้นทางการแพร่ (diffusion path) นอกจากนี้ผลการทดลองยังพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ชนิดที่มีการเติมผงผลึก CAO (0.01-0.07 wt% CAO) มีค่า J_{sc} ที่สูงกว่าการใช้ LE ถึงแม้ว่าค่าสภาพการนำไอออนของ CGE มีค่าน้อยกว่า LE (รูปที่ 4.16) งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานผลว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ triiodide (I_3^-) มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเติมอนุภาคอนินทรีย์ (inorganic particles) ลงใน CGE เช่น อนุภาค TiO_2 [23-25], อนุภาคนาโน silica (SiO_2) [21], Al_2O_3 [20], AlN [55], α -ZrP [77] เป็นต้น นอกจากนี้ Kang และคณะ [25] รายงานผลว่าปริมาณการถ่ายโอนของไอออนลบ (I^- และ I_3^-) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนของ TiO_2 ลงใน CGE โดยมีความเป็นไปได้ว่าผงผลึก CAO ที่กระจายตัวอยู่ใน CGE มีส่วนช่วยให้เพิ่มปริมาณการถ่ายโอนประจุหรือให้มีสภาพการแพร่ของ iodine/triiodide (I^-/I_3^-) redox couples ได้ดียิ่งขึ้นของอิเล็กโทรไลต์ภายในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

นอกจากนี้ ค่าสภาพการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ถูกกำหนดโดยค่าความคล่องตัวของประจุบวกและลบในอิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถคำนวณค่าสภาพการนำรวมของไอออน (total conductivity, σ) ตามสมการที่ 4.2 [25]

$$\sigma = \sum_i |Z_i| F c_i \mu_i = \sum_i \frac{|Z_i|^2 F c_i q D_i}{kT} \quad (4.2)$$

เมื่อ F , $|Z_i|$, c_i , μ_i , D_i , q , T และ k คือ ค่าคงที่ของ Faraday, ค่าประจุไฟฟ้าของไอออนชนิด i (ionic charge), ความเข้มข้นของไอออนชนิด i (concentration), สภาพความคล่องตัวของไอออนชนิด i

(mobility), สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนชนิด i (diffusion coefficient of the i^{th} ionic species), ค่าประจุอิเล็กตรอน (electronic charge), อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) และค่าคงที่โบลทซ์มันน์ (Boltzmann constant) ตามลำดับ ดังนั้นสมการที่ 4.2 นี้สามารถใช้ในการประมาณ (estimate) ค่าสภาพการนำของไอออนบวก (cations) และไอออนลบ (anions) ในอิเล็กโทรไลต์ โดยในงานวิจัยนี้ค่าสภาพการนำไอออนรวม (total ionic conductivity) ของ CGE เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนชนิด iodine (I^-) และ triiodide (I_3^-) การที่ค่า J_{sc} มีค่าลดลงเมื่อมีการเติมผงผลึก CAO ใน CGE มากกว่า 0.05 wt% เนื่องมาจากเหตุผลของการเกิดการขัดขวางการถ่ายโอนหรือการแพร่ของประจุโดยกลุ่มก้อนของผงผลึก CAO ที่มีการรวมตัวกัน ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการเติม Al_2O_3 [20], TiO_2 [24] และ silica (SiO_2) [21] สรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของ J_{sc} ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE และมีการเติมผงผลึก CAO โดยมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณการเติมผงผลึก CAO ใน CGE เท่ากับ 0.05 wt% CAO (รูปที่ 4.18)

หลักการพื้นฐานของค่าความต่างศักย์วงจรเปิด (open circuit voltage, V_{oc}) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมีความเกี่ยวข้องกับระดับพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างระดับเฟอร์มิของอิเล็กตรอน (Fermi level of electron: E_F) ของอนุภาค TiO_2 บนขั้ว TiO_2 photoelectrode (ขั้วแอโนด) และ redox potential (I^-/I_3^-) ของอิเล็กโทรไลต์ สำหรับค่าสภาพการนำไอออนมีผลกระทบต่อค่า V_{oc} เพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยค่า V_{oc} ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ดังแสดงในสมการที่ 4.3-4.4 รวมถึงเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อ p-n (p-n junction) [47,78]

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{inj}}{qn_0k_{et}[I_3^-]} \right) \quad (4.3)$$

$$I_{inj} = q\Phi I_0 \quad (4.4)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ (Boltzmann constant), T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Kelvin), q คือค่าประจุอิเล็กตรอน (electronic charge), I_{inj} คือ ค่ากระแสของอิเล็กตรอนที่เกิดจากสถานะเร้า (S^*) ในโมเลกุลสีย้อม (injection electronic current resulting from dye sensitization), n_0 คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบการนำของสารกึ่งตัวนำออกไซด์ในสภาวะไม่มีแสง (electron density in the conduction band of the semiconductor in the dark), k_{et} คืออัตราการศึกษาการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์กับไอออน triiodide (I_3^-) ในอิเล็กโทรไลต์ (dark reaction) ที่รอยต่อระหว่างสีย้อมไวแสงบน TiO_2 photoelectrode กับอิเล็กโทรไลต์ แสดงในสมการ $I_3^- + 2e^-(TiO_2) \rightarrow 3I^-$ หรือสมการ (2.19), $[I_3^-]$ คือความเข้มข้นของ oxidized redox mediator (I_3^-), I_0 ความเข้มของแสงที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ (incident photonic flux), และ Φ คืออัตราส่วนการดูดกลืนของแสงต่อ I_0 (ratio of absorbed photonic flux to I_0) จากสมการที่ 4.3-4.4 ค่า V_{oc} มีค่าลดลงเมื่อมีการเกิด dark reaction เพิ่มขึ้น (k_{et}) ผลการทดลองพบว่าค่า V_{oc} ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ทุกสภาวะการทดลองมีค่าน้อย

กว่า V_{oc} ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ LE (รูปที่ 4.18 และตารางที่ 4.3) เนื่องจาก CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ลงไปแล้วส่งผลให้มีการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของ TiO_2 กับไอออน triiodide (I_3^-) (dark reaction หรือ dark current) ที่รอยต่อระหว่างสีย้อมไวแสงบน TiO_2 photoelectrode กับ CGE ดังสมการ (2.19) ซึ่งส่งผลทำให้ค่า V_{oc} มีค่าลดลง โดยผลการทดลองนี้สอดคล้องกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dark current density-voltage curve ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (รูปที่ 4.17)

ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (power conversion efficiency, η) มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณผงผลึก CAO ใน CGE โดยมีค่ามากที่สุดที่ 0.05 wt% CAO และมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณผงผลึก 0.07 wt% CAO ใน CGE ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.3 นอกจากนี้ยังพบว่าค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ชนิดที่มีการเติมผงผลึก CAO มีค่ามากกว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ LE ข้อสังเกตที่ทำให้ค่า η มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงใช้ CGE คือค่า J_{sc} เพิ่มขึ้นมากกว่าการลดลงของค่า V_{oc} นั้นเอง ค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงมีค่ามากที่สุดที่ 0.05 wt% CAO ใน CGE โดยมีค่ามากกว่า 1.71 เท่าเมื่อใช้ LE และ 2.85 เท่า เมื่อใช้ CGE ที่ไม่มีการเติมผงผลึก CAO (0.00 wt% CAO)

Fill factor (FF) ของเซลล์แสงอาทิตย์ไวแสงที่ใช้ CGE ชนิดที่มีการเติมผงผลึก CAO มีค่าค่อนข้างสูงกว่า FF ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ LE และ CGE ที่ไม่มีการเติมผงผลึก CAO (0.00 wt% CAO) โดยค่า FF มีค่าสูงที่สุดที่ 0.05 wt% CAO ใน CGE โดยมีค่าเท่ากับ 0.5216 ดังนั้นสรุปได้ว่าถ้าต้องการได้ค่าสมรรถนะของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่สูงและดีที่สุดต้องใช้ CGE ชนิดที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.05 wt% CAO (รูปที่ 4.18 และ ตารางที่ 3)

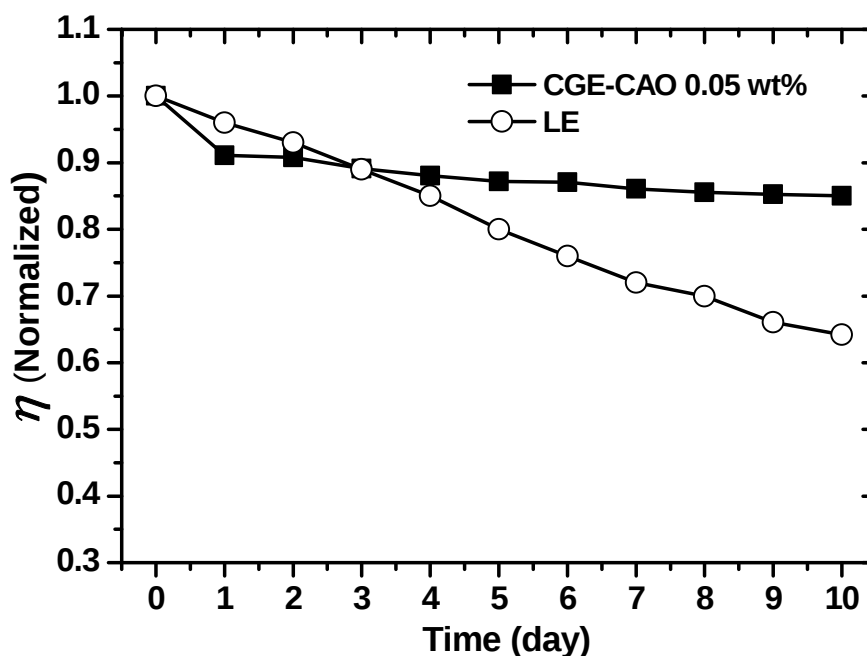
การที่จะอภิปรายเรื่องอิทธิพลของผงผลึก CAO ใน CGE ต่อค่า η อย่างละเอียดนั้น จำเป็นต้องต้องพิจารณาผลของอนุภาคนิรภัยอื่นๆ ที่เติมลงใน CGE ต่อค่า η ตามที่เคยมีการรายงานผลมาก่อนหน้านี้ ตารางที่ 4.4 แสดงการรวมรวมผลการทดลองที่ได้รายงานผลการเติมอนุภาคนิรภัยที่หลากหลายลงไป ใน CGE ในตารางที่ 4.4 ให้ความสำคัญในเรื่องการพิจารณาอัตราส่วน η/η_L และ η/η_0 คือประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE (η) ต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ LE (η_L) และ ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE (η) ต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่ไม่มีการเติมอนุภาคนิรภัย (η_0) ตามลำดับ ในตารางที่ 4.4 นี้ใช้เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ชนิดที่มีปริมาณ 0.05 wt% CAO มาพิจารณาและเปรียบเทียบ ผลการทดลองพบว่าค่า η ในงานวิจัยนี้มีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับ metal-complex sensitizers เช่น ruthenium dye (Ru) complexes เนื่องมาจากการใช้สีย้อมไวแสงชนิด Eosin Y dye ที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานไม่เกิน 1 % [79] แต่มีข้อดีคือราคาถูกกว่า Ru complexes มาก แต่อย่างไรก็ตาม Eosin Y dye สามารถใช้เป็นสีย้อมไวแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงในการพิจารณาเปรียบเทียบเรื่องอิทธิพลของผงผลึก CAO ต่อค่าสมรรถนะ

ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงได้ ผลการทดลองพบว่าค่า η/η_L และ η/η_G ในงานวิจัยนี้มีค่ามากกว่างานวิจัยอื่นๆ ที่มีการรายงานผล (ตาราง 4.4) โดยผงผลึก CAO สามารถเพิ่มค่า η มากกว่า 2 เท่า เช่นเดียวกับกับ α -ZrP [56] สรุปได้ว่าผงผลึก CAO เป็นอนุภาคอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่สามารถเติมลงใน CGE แล้วสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเมื่อใช้ CGE ที่มีการเติมอนุภาคอินทรีย์ที่แตกต่างกัน

Inorganic particles	Polymer electrolyte	Dye	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF	η/η_L	η/η_G
Nano-SiO ₂ [22]	PEG	Ru 535 N3 dye	11.97	0.54	2.44	-	-	-
Nano-SiO ₂ [21]	PMII-NMBI	Ru dye Z-907	13.20	0.75	6.60	0.68	-	-
TiO ₂ [23]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	11.45	0.68	5.0	0.65	1.19	-
TiO ₂ [24]	PVDF-HEP	Ru dye N719	15.24	0.69	7.18	0.69	1.02	1.26
TiO ₂ [25]	PEGDME-PEO	RuL ₂ (NCS) ₂	17.0	0.64	7.19	-	-	1.41
Al ₂ O ₃ [20]	PEI-PEGDE	Ru 535 N3 dye	14.50	0.75	6.34	-	-	1.29
AlN [55]	PVDF-HEP	Ru dye N719	12.92	0.66	5.27	0.63	-	1.11
α -ZrP [56]	MPIDP	Ru dye N719	11.38	0.56	2.61	0.41	-	2.42
Nanomica [54]	PVDF-HEP	Ru 535 N3 dye	15.63	0.76	7.96	0.69	0.98	1.30
SWCNT [23]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	10.78	0.70	4.60	0.62	1.09	-
SWCNT [57]	Liquid Electrolyte	Ru dye N719	9.01	0.67	3.62	0.61	1.12	-
MWCNT [23]	EMIm-TFSI	Ru535 N3 dye	12.02	0.71	4.79	0.57	1.14	-
MWCNT [57]	Liquid Electrolyte	Ru dye N719	10.23	0.68	4.20	0.60	1.30	-
MWCNT [80]	PMII-EMITFSI	RuL ₂ (NCS) ₂	12.94	0.67	5.74	0.67	-	1.08
Graphite [23]	EMIm-TFSI	Ru535 N3 dye	10.60	0.68	4.57	0.63	1.09	-
Carbon fiber [23]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	11.11	0.69	4.97	0.65	1.18	-
Carbon black [58]	PMII	Ru dye N719	15.33	0.64	6.37	0.65	-	-
Carbon black [23]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	11.02	0.67	4.83	0.65	1.15	-
CuAlO ₂ (Present study)	PEG	Eosin Y	1.06	0.50	0.27	0.52	1.71	2.85

ในงานวิจัยนี้มีการพิจารณาเรื่องเสถียรภาพและค่าความคงตัว (stability) ของประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (η) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงเมื่อมีการใช้งานที่ยาวนานขึ้น โดยในการทดสอบเลือกใช้เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.05 wt% CAO และ LE โดยทำการทดสอบภายในโถดูดความชื้น (desiccator) ที่สภาวะอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 วัน ผลการทดสอบแสดงในรูปที่ 4.19 โดยในการรายงานผลการทดลองมีการปรับค่า η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงให้เป็นค่า normalized η เพื่อง่ายต่อการเปรียบเทียบ ผลการทดลองพบว่าค่า normalized η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ LE มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วตลอดระยะเวลาที่ทำการทดสอบ 10 วัน ที่มีค่าลดลงอาจเนื่องมาจากเกิดการรั่วไหลและการระเหยของ LE ออกจากเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ที่มีต้นเหตุมาจากการประกอบเซลล์ที่ไม่สมบูรณ์ของแผ่น thermal adhesive film (Surlyn) ระหว่างขั้ว TiO_2 photoelectrode และ Pt counter electrode ด้วยทำให้เกิดการรั่วไหลและการระเหยของ LE เกิดขึ้น ในทางตรงกันข้ามค่า normalized η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยและมีค่าลดลงเพียง $\sim 90\%$ ของค่า normalized η เริ่มต้น ตลอดระยะเวลา 10 วัน ที่ทำการทดสอบ จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการเติมผงผลึก CAO ใน CGE สามารถช่วยยับยั้งหรือชะลอการรั่วไหลหรือการระเหยของอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง รวมทั้งสามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงให้มีค่าคงที่และมีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น



รูปที่ 4.19 ค่า normalized η ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผงผลึก CAO ในปริมาณ 0.05 wt% CAO และ LE

บทที่ 5

บทสรุป

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมผงผลึก delafossite CuAlO_2 (CAO) บริสุทธิ์ด้วยวิธีการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ (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) 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) พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ค่าสภาพนำไฟฟ้า (κ) และสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของชิ้นงาน CAO (bulk sample) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ปังบอกถึงพฤติกรรมการเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าและวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (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} มีค่าลดลงเนื่องจาก 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 ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อม

ไวแสงที่ใช้ CGE ที่ไม่มีการเติมผลผลึก CAO (0.00 wt% CAO) ค่าเสถียรภาพและความคงตัว (stability) ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ CGE ที่มีการเติมผลผลึก CAO (0.05 wt% CAO) ให้เสถียรภาพและความคงตัวของค่า η มากกว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้ LE จากผลการทดลองสรุปได้ว่าผลผลึก CAO เป็นอนุภาคนิรภัยที่น่าสนใจชนิดหนึ่งสำหรับเติมลงไปใน CGE เพื่อเพิ่มสมรรถนะการทำงานและเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

บรรณานุกรม

- [1] Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H. and Hosono H., p-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , *Nature* 389 (1997) 939-942.
- [2] Bandara J. and Yasomanee J. P., p-type oxide semiconductors as hole collectors in dye-sensitized solid-state solar cells, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) 20-24.
- [3] Nattestad A., Zhang X., Bach U. and Cheng Y. B., Dye-sensitized CuAlO_2 photocathodes for tandem solar cell applications, *J. Photon. Energy.* 1 (2011) 011103.
- [4] Koumoto K., Koduka H. and Seo W. S., Thermoelectric properties of single crystal CuAlO_2 with a layered structure, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 251-252.
- [5] Brahim R., Bessekhoud Y., Bouguelia A. and Trari M., $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ heterojunction applied to visible light H_2 production, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 186 (2007) 242-247.
- [6] Park K., Ko K. Y., Kwon H. C. and Nahm S., Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *J. Alloys Comp.* 437 (2007) 1-6.
- [7] Liou Y. C., Chang L. S., Lu Y. M., Tsai H. C. and Lee U. R., Effects of mechanical milling on preparation and properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ thermoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3619-3624.
- [8] Kunihiro Koumoto, Yifeng Wang, Ruizhi Zhang, Atsuko Kosuga and Funahashi R., Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 363-394.
- [9] Park K., Ko K. Y. and Seo W. S., Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219-2222.
- [10] Gaewdang N. W. a. T., Thermoelectric properties of Ni-doped CuAlO_2 , *Phys. Procedia* 2 (2009) 101-106.
- [11] Shahriari D. Y., Barnabe A., Mason T. O. and Poeppelmeier K. R., A high-yield hydrothermal preparation of CuAlO_2 , *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5734-5735.
- [12] Sato T., Sueb K., Tsumatori H., Suzuki M., Tanaka S., Kawai-Nakamura A., Saitoh K., Aida K. and Hiaki T., Hydrothermal synthesis of CuAlO_2 with the delafossite structure in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 173-177.
- [13] Deng Z., Zhu X., Tao R., Dong W. and Fang X., Synthesis of CuAlO_2 ceramics using sol-gel, *Mater. Lett.* 61 (2007) 686-689.

- [14] Ghosh C. K., Popuri S. R., Mahesh T. U. and Chattopadhyay K. K., Preparation of nanocrystalline CuAlO_2 through sol-gel route *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52 (2009) 75-81.
- [15] Dloczik L., Omma Y. T., Ko"nenkamp R., Lux-Steiner M. C. and Dittrich T., CuAlO_2 prepared by ion exchange from LiAlO_2 , *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 116-119.
- [16] Banerjee A. N., Kundoo S. and Chattopadhyay K. K., Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film by DC sputtering, *Thin Solid Films* 440 (2003) 5-10.
- [17] Lan W., Pan J. Q., Zhu C. Q., Wang G. Q., Su Q., Liu X. Q., Xie E. Q. and Yan H., Role of oxygen instructural properties of annealed CuAlO_2 films, *J. Cryst. Growth* 314 (2011) 370-373.
- [18] Torkian L. and Amini M. M., Low temperature synthesis of delafossite (CuAlO_2) using aluminum nitrate, *Mater. Lett.* 63 (2009) 587-588.
- [19] Bhunia S. and Bose D. N., Microwave synthesis, single crystal growth and characterization of ZnTe , *J. Cryst. Growth* 186 (1998) 535-542
- [20] Lim S. J., Kang Y. S. and Kim D. W., Dye-sensitized solar cells with quasi-solid-state cross-linked polymer electrolytes containing aluminum oxide, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2031-2035.
- [21] Wang P., Zakeeruddin S. M. and Grätzel M., Solidifying liquid electrolytes with fluorine polymer and silica nanoparticles for quasi-solid dye-sensitized solar cells, *J. Fluorine Chem.* 125 (2004) 1241-1245.
- [22] Huang K.-C., Vittal R. and Ho K.-C., Effects of crown ethers in nanocomposite silica-gel electrolytes on the performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 675-679.
- [23] Usui H., Matsui H., Tanabe N. and Yanagida S., Improved dye-sensitized solar cells using ionic nanocomposite gel electrolytes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 164 (2004) 97-101.
- [24] Huo Z., Dai S., Wang K., Kong F., Zhang C., Pan X. and Fang X., Nanocomposite gel electrolyte with large enhanced charge transport properties of an I_3^-/I^- redox couple for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1959-1965.
- [25] Kang M.-S., Ahn K.-S. and Lee J.-W., Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing ternary component polymer-gel electrolytes, *J. Power Sources* 180 (2008) 896-901.

- [26] Rowe D. W. "Thermoelectrics Handbook Macro to Nano". in *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*. CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL (2006).
- [27] Minnich A. J., Dresselhaus M. S., Ren Z. F. and Chen G., Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 466-479.
- [28] Tritt T. M. and Subramanian M. A., Thermoelectric Materials, Phenomena, and Application: A Bird's Eye View, *MATER RES BULL* 31 (2006) 188-198.
- [29] Snyder G. J. and Tobere E. S., Complex thermoelectric materials, *Nature Materials* 7 (2008) 105-114.
- [30] Slack G. A. "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling". in *CRC Handbook of Thermoelectric* (ed. D. M. Rowe). CRC Press. Boca Raton, FL (1995) 407-440.
- [31] Li J.-F., Liu W.-S., Zhao L.-D. and Zhou M., High-performance nanostructured thermoelectric materials, *NPG Asia Mater* 2 (2010) 152-158.
- [32] Dresselhaus M. S., Chen G., Tang M. Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.-P. and Gogna P., New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1–12.
- [33] Heremans J. "Nanometer-Scale Thermoelectric Materials ". in *Springer Handbook of Nanotechnology* (ed. B. Bhushan). 2nd Ed. Springer. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2007) 345-374.
- [34] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. (2013). "ไมโครเวฟ". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://th.wikipedia.org/wiki/ไมโครเวฟ> (21/5/2556).
- [35] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.). "เทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: 14/07/2556).
- [36] สายสนม ประดิษฐ์ดวง. "การให้ความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟและการฉายรังสีอาหาร". วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร. พิมพ์ครั้งที่ 3. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพมหานคร. ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2543) 173-195.
- [37] Singh R. P. and Heldman D. R. "Microwave Heating". in *Introduction to Food Engineering*. 3rd Ed. Academic Press. London (2001) 306-331.
- [38] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. (2013). "เตาอบไมโครเวฟ". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://th.wikipedia.org/wiki/เตาไมโครเวฟ> (22/5/2556).

- [39] คณะเกษตรศาสตร์ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร. "การใช้ไมโครเวฟในการแปรรูปอาหาร (Microwave in Food Processing)". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก : http://conf.agi.nu.ac.th/agmis/download/publication/204_file.pdf (23/5/2556).
- [40] Rao K. J., Vaidhyanathan B., Ganguli M. and Ramakrishnan P. A., Synthesis of inorganic solids using microwaves, *Chem. Mater.* 11 (1999) 882–895.
- [41] O'regan B. and Graetzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [42] Grätzel M., Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 4 (2003) 145-153.
- [43] Yella A., Lee H.-W., Tsao H. N., Yi C., Chandiran A. K., Nazeeruddin M. K., Diau E. W.-G., Yeh C.-Y., Zakeeruddin S. M. and Grätzel M., Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, *Science* 334 (2011) 629-634.
- [44] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchodbasile F. E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddinmd K. and Grätzel M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat Chem* 6 (2014) 242-247.
- [45] Durrant J. R. and Haque S. A., Solar cells: A solid compromise, *Nature Mater.* 2 (2003) 362-363.
- [46] วินิช พรหมอารักษ์, ทวีศักดิ์ สุดยอดสุข, สายันต์ แสงสุวรรณ และ ทินกร แก้วอินทร์, เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells, DSSCs), วารสารวิชาการ ม.อบ. 9 (2550) 14-28.
- [47] Hara K. and Arakawa H. "Dye-sensitized Solar Cells". in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (ed. A. Lueg and S. Hegedus). John Wiley & sons. England (2003) 663-699.
- [48] Hardin B. E., Snaith H. J. and Mcgehee M. D., The renaissance of dye-sensitized solar cells, *NATURE PHOTONICS* 6 (2012) 162-169.
- [49] National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2013). "Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/#a>
- [50] Qi B. and Wang J., Fill factor in organic solar cells, *PCCP* 15 (2013) 8972-8982.
- [51] Yum J. H., Chen P., Grätzel M. and Nazeeruddin M. K., Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *ChemSusChem* 1 (2008) 699-707.

- [52] Lin H., Wang W. L., Liu Y. Z., Li X. and Li J. B., New trends for solar cell development and recent progress of dye sensitized solar cells, *Front. Mater. Sci. China* 3 (2009) 345-352.
- [53] Gong J., Liang J. and Sumathy K., Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 16 (2012) 5848-5860.
- [54] Lai Y.-H., Lin C.-Y., Chen J.-G., Wang C.-C., Huang K.-C., Liu K.-Y., Lin K.-F., Lin J.-J. and Ho K.-C., Enhancing the performance of dye-sensitized solar cells by incorporating nanomica in gel electrolytes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 668-674.
- [55] Huang K.-C., Chen P.-Y., Vittal R. and Ho K.-C., Enhanced performance of a quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with aluminum nitride in its gel polymer electrolyte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1990-1995.
- [56] Wang N., Lin H., Li J. and Li X., Improved quasi-solid dye-sensitized solar cells by composite ionic liquid electrolyte including layered α -zirconium phosphate, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 194104-194103.
- [57] Uk Lee S., Seok Choi W. and Hong B., A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter electrodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 680-685.
- [58] Lei B.-X., Fang W.-J., Hou Y.-F., Liao J.-Y., Kuang D.-B. and Su C.-Y., All-solid-state electrolytes consisting of ionic liquid and carbon black for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 8-14.
- [59] L.Dloczik, Omma Y. T., R.Ko"nenkamp, M.C.Lux-Steiner and Th.Dittrich, CuAlO₂ prepared by ion exchange from LiAlO₂, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 116-119.
- [60] Kim D. S., Park S. J., Jeong E. K., Lee H. K. and Choi S. Y., Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5103–5108.
- [61] Masayoshi Ohashi Y. I., And Hisashi Morikawa, Preparation of CuAlO₂ Films by Wet Chemical Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 270-272.
- [62] Pellicer-Porres J., Segura A., Gilliland A. S., Muñoz A. and Rodríguez-Hernández P., On the band gap of CuAlO₂ delafossite, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 181904.
- [63] Hamada I. and Katayama-Yoshida H., Energetics of native defects in CuAlO₂, *Physica B: Condensed Matter* 376-377 (2006) 808-811.

- [64] Tate J., Ju H. L., Moon J. C., Zakutayev A., Richard A. P., Russell J. and McIntyre D. H., Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 , *Phys. Rev. B* 80 (2009) 165206.
- [65] Scanlon D. O. and Watson G. W., Conductivity limits in CuAlO_2 from screened-hybrid density functional theory, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3195-3199.
- [66] หัสวิภา หมายมัน. (05/2/2055). "Scaning Electron Microscope : SEM". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scaning-electron-microscrope.html> (31/5/2556).
- [67] ดนัย กิจจัยบุญกุล. (23/4/2547). "เรื่อนำรู้ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf> (31/5/2556).
- [68] Tsunekawa S., Fukuda T. and Kasuya A., Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318–1321.
- [69] Fok M., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press. New York (2001). 49.
- [70] Powder Diffraction File. *JCPDS-ICDD*. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 19073-3272, USA (2001).
- [71] Pellicer-Porres J., Martínez-García D., Segura A., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Chervin J. C., Garro N. and Kim D., Pressure and temperature dependence of the lattice dynamics of CuAlO_2 investigated by Raman scattering experiments and *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 184301.
- [72] Vojislavljević K., Malić B., Senna M., Drnovšek S. and Kosec M., Solid state synthesis of nano-boehmite-derived CuAlO_2 powder and processing of the ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3231-3241.
- [73] Lu Y., Maeda K., Sagara K., Hao L. and Jin Y. R., Improvement of thermoelectric properties of CuAlO_2 by excess oxygen doping in annealing, *Mater. Sci. Forum* 750 (2013) 134-137.
- [74] Durá O. J., Boada R., Rivera-Calzada A., León C., Bauer E., De La Torre M. a. L. and Chaboy J., Transport, electronic, and structural properties of nanocrystalline CuAlO_2 delafossites, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 045202.
- [75] Liu C. and Morelli D., Thermoelectric properties of hot-pressed and PECS-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 678-681.
- [76] Kang M. S., Kim J. H., Won J. and Kang Y. S., Oligomer Approaches for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Employing Polymer Electrolytes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5222-5228.

- [77] Wang N., Lin H., Li X., Lin C., Zhang L., Wu J., Dou Y. and Li J., Enhanced exchange current density and diffusion coefficient of iodide-based liquid electrolyte by layered α -zirconium phosphate, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 946-950.
- [78] Huang S. Y., Schlichthörl G., Nozik A. J., Grätzel M. and Frank A. J., Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2576-2582.
- [79] Zhang F., Shi F., Ma W., Gao F., Jiao Y., Li H., Wang J., Shan X., Lu X. and Meng S., Controlling Adsorption Structure of Eosin Y Dye on Nanocrystalline TiO₂ Films for Improved Photovoltaic Performances, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14659-14666.
- [80] Zhang Y., Zhao J., Sun B., Chen X., Li Q., Qiu L. and Yan F., Performance enhancement for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by using acid-oxidized carbon nanotube-based gel electrolytes, *Electrochim. Acta* 61 (2012) 185-190.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก รูปแบบ XRD จากฐานข้อมูล JCPDS-ICDDName and formula

Copper Aluminum Oxide, JCPDS file number 01-075-2356

Reference code: 01-075-2356

ICSD name: Copper Aluminum Oxide

Empirical formula: AlCuO_2

Chemical formula: CuAlO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R-3m

Space group number: 166

a (Å) : 2.8584

b (Å) : 2.8584

c (Å) : 16.9580

Alpha (degree) : 90.0000

Beta (degree) : 90.0000

Gamma (degree) : 120.0000

Calculated density (g/cm³): 5.09

Volume of cell (10⁶ pm³): 119.99

Z: 3.00

RIR: 3.75

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature

Subfiles: Inorganic

Corrosion

Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 032630

References

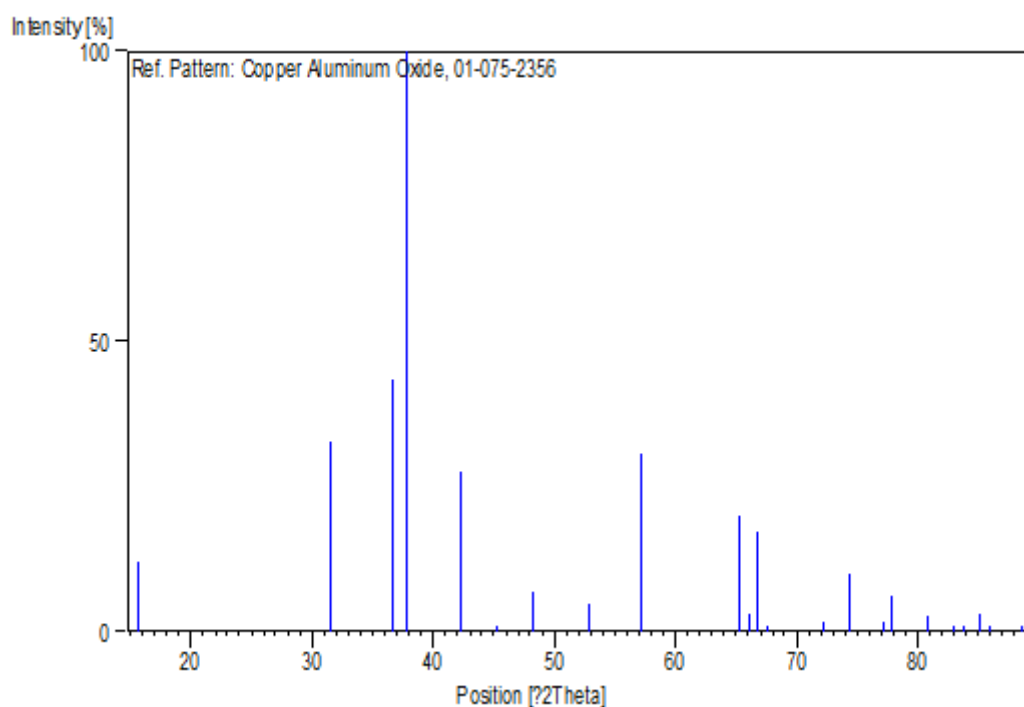
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*

Structure: Ishiguro, T., Ishizawa, N., Mizutani, N., Kato, M., *J. Solid State Chem.*, 41, 132, (1982)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta (deg)	I (%)
1	0	0	3	5.65267	15.664	12.1
2	0	0	6	2.82633	31.631	32.8
3	1	0	1	2.44949	36.658	43.5
4	0	1	2	2.37625	37.830	100.0
5	1	0	4	2.13771	42.242	27.5
6	0	1	5	1.99950	45.318	0.1
7	0	0	9	1.88422	48.261	6.8
8	1	0	7	1.73141	52.834	4.6
9	0	1	8	1.61010	57.164	30.6
10	1	1	0	1.42920	65.227	19.9
11	0	0	12	1.41317	66.061	3.2
12	1	0	10	1.39901	66.817	17.1
13	1	1	3	1.38560	67.550	0.9
14	0	1	11	1.30861	72.121	1.5
15	1	1	6	1.27541	74.308	9.9
16	0	2	1	1.23444	77.219	1.7
17	2	0	2	1.22474	77.945	6.3
18	0	2	4	1.18812	80.832	2.7
19	2	0	5	1.16272	82.981	0.1
20	1	0	13	1.15404	83.746	0.1
21	1	1	9	1.13869	85.138	3.0
22	0	0	15	1.13053	85.900	0.1
23	0	2	7	1.10220	88.674	0.4

Stick Pattern



Copper Aluminum Oxide, JCPDS file number 01-071-0966

Reference code: 01-071-0966

ICSD name: Copper Aluminum Oxide

Empirical formula: Al_2CuO_4

Chemical formula: CuAl_2O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$

Space group number: 227

a (Å) : 8.0780

b (Å) : 8.0780

c (Å) : 8.0780

Alpha (degree) : 90.0000

Beta (degree) : 90.0000

Gamma (degree) : 90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.57

Volume of cell (10⁶ pm³): 527.12

Z: 8.00

RIR: 3.23

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature

Subfiles: Inorganic

Corrosion

Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 009557

References

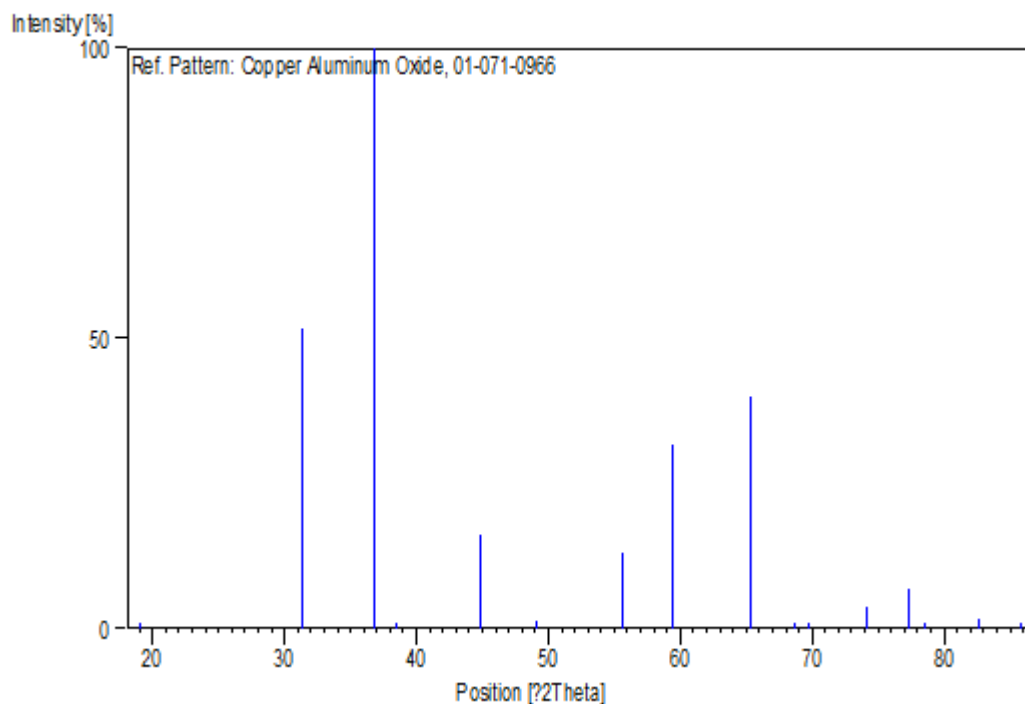
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*

Structure: Cooley, R.F., Reed, J.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 395, (1972)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta (deg)	I (%)
1	1	1	1	4.66384	19.014	1.1
2	2	2	0	2.85600	31.294	51.8
3	3	1	1	2.43561	36.874	100.0
4	2	2	2	2.33192	38.577	0.1
5	4	0	0	2.01950	44.845	16.0
6	3	3	1	1.85322	49.121	1.4
7	4	2	2	1.64891	55.700	13.2
8	5	1	1	1.55461	59.405	31.7
9	4	4	0	1.42800	65.289	39.9
10	5	3	1	1.36543	68.686	0.1
11	4	4	2	1.34633	69.800	0.1
12	6	2	0	1.27724	74.184	3.8
13	5	3	3	1.23188	77.409	6.8
14	6	2	2	1.21780	78.475	0.7
15	4	4	4	1.16596	82.700	1.5
16	5	5	1	1.13115	85.842	0.4

Stick Pattern

**Copper Oxide, JCPDS file number 00-002-1041**

Reference code: 00-002-1041

Mineral name: Tenorite

PDF index name: Copper Oxide

Empirical formula: CuO

Chemical formula: CuO

Crystallographic parameters

Crystal system : Monoclinic

Space group : C2/c

Space group number : 15

a (Å) : 4.6500

b (Å) : 3.4100

c (Å) : 5.1100

Alpha (degree) : 90.0000

Beta (degree) : 99.4800

Gamma (degree) : 90.0000

Measured density (g/cm³): 5.80Volume of cell (10⁶ pm³): 79.92

Z: 4.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Mineral

Quality: Doubtful (O)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS.

Color: Iron gray to black

Optical data: $B=2.63$, $2V=70(15)^{\circ}\text{C}$

Melting point: 1447°C

References

Primary reference: Tunell., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 90, 138, (1935)

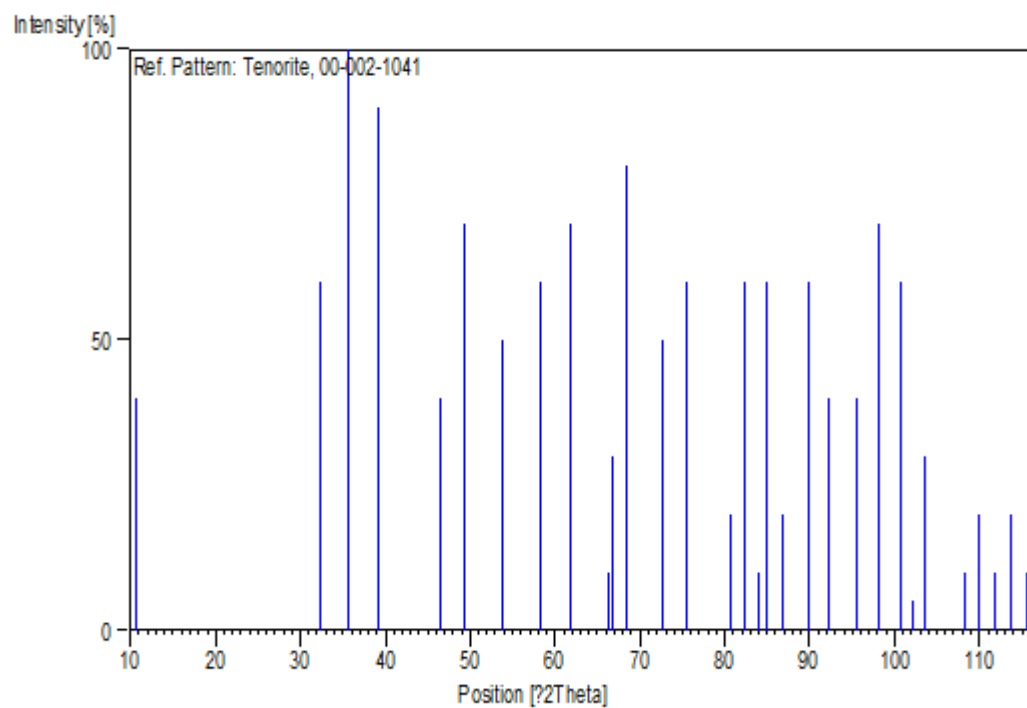
Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta (deg)	I (%)
1				8.25000	10.715	40.0
2	1	1	0	2.76000	32.412	60.0
3	0	0	2	2.52000	35.598	100.0
4	2	0	0	2.30000	39.135	90.0
5	-1	1	2	1.95000	46.535	40.0
6	-2	0	2	1.85000	49.212	70.0
7	0	2	0	1.70000	53.888	50.0
8	2	0	2	1.58000	58.357	60.0
9	-1	1	3	1.50000	61.799	70.0
10	0	2	2	1.41000	66.229	10.0
11	-3	1	1	1.40000	66.763	30.0
12	2	2	0	1.37000	68.425	80.0
13	3	1	1	1.30000	72.675	50.0
14	0	0	4	1.26000	75.374	60.0
15	-2	0	4	1.19000	80.678	20.0
16				1.17000	82.352	60.0

17	3	1	2	1.15000	84.107	10.0
18				1.14000	85.017	60.0
19	-2	2	3	1.12000	86.907	20.0
20	-1	3	1	1.09000	89.934	60.0
21	1	3	1	1.07000	92.094	40.0
22				1.04000	95.578	40.0
23				1.02000	98.085	70.0
24	3	1	3	1.00000	100.762	60.0
25				0.99000	102.170	5.0
26	-1	1	5	0.98000	103.630	30.0
27	-4	2	0	0.95000	108.357	10.0
28	-1	3	3	0.94000	110.063	20.0
29	-4	0	4	0.93000	111.845	10.0
30				0.92000	113.709	20.0
31	-3	3	0	0.91000	115.662	10.0

Stick Pattern



Aluminum Oxide, JCPDS file number 00-001-1296

Reference code: 00-001-1296

Mineral name: Corundum

PDF index name: Aluminum Oxide

Empirical formula: Al_2O_3 Chemical formula: Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system : Rhombohedral

Space group : R-3c

Space group number : 167

a (Å) : 5.0280

b (Å) : 5.0280

c (Å) : 13.7300

Alpha (degree) : 90.0000

Beta (degree) : 90.0000

Gamma (degree) : 120.0000

Measured density (g/cm³): 3.97Volume of cell (10⁶ pm³): 300.60

Z: 2.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: InorganicMineral

Quality:Doubtful (O)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS.

Color: Varied

General comments: Aluminum Research Lab.

Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign=-

Melting point: 2050

Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.420, a=55.28.

References

Primary reference: Aluminum Co. of America, New Kensington, PA, USA., *Private Communication*

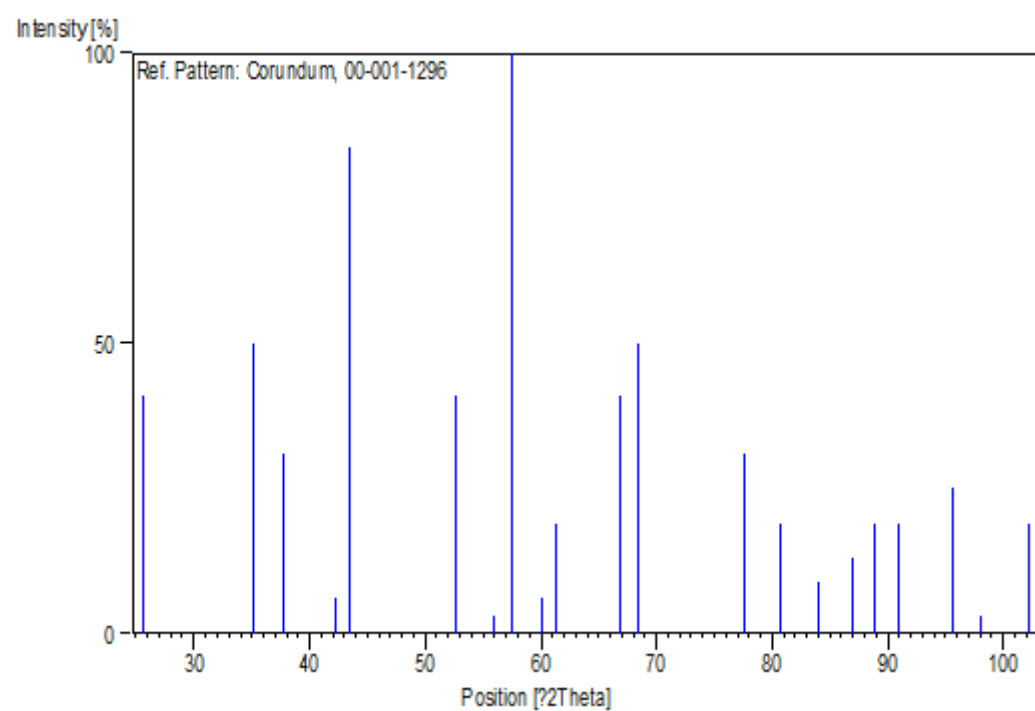
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta (deg)	I (%)
1				3.48000	25.577	41.0
2	1	1	0	2.55000	35.165	50.0
3				2.38000	37.768	31.0
4				2.14000	42.195	6.0
5	2	0	2	2.08000	43.473	84.0
6				1.74000	52.553	41.0
7	2	1	1	1.64000	56.029	3.0
8	1	2	2	1.60000	57.559	100.0
9				1.54000	60.026	6.0
10	2	1	4	1.51000	61.345	19.0
11	1	2	5	1.40000	66.763	41.0
12				1.37000	68.425	50.0
13	3	0	6	1.23000	77.549	31.0
14	3	1	2	1.19000	80.678	19.0
15	0	0	12	1.15000	84.107	9.0
16				1.12000	86.907	13.0
17	2	2	6	1.10000	88.898	19.0
18	0	4	2	1.08000	90.998	19.0
19	1	1	12	1.04000	95.578	25.0
20	1	3	7	1.02000	98.085	3.0
21	2	3	2	0.99000	102.170	19.0

Stick Pattern



ภาคผนวก ข ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) (Camera constants used for the indexing of SAED pattern)

ตารางภาคผนวก ข ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM constants, $L\lambda$) ที่ 200 kV สำหรับการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SAED pattern)

L (cm)	$D_{111}\text{Au}$ (mm)	$r_{111}\text{Au}$ (mm)	$D_{111}\text{Auv}$ (Å)	$L\lambda$ (mm·Å)
40	8.70	4.35	2.355	10.2442
60	13.2	6.60	2.355	15.5430
80	17.2	8.60	2.355	20.2530
100	21.2	10.60	2.355	24.9630
120	25.2	12.60	2.355	29.6730
150	31.5	15.75	2.355	37.0912
200	41.5	20.75	2.355	48.8662
250	51.8	25.90	2.355	60.9945

ภาคผนวก ค การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ/ชาติ

- 3) **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.
- 4) ธีวัช สุริวงษ์ "คุณลักษณะเฉพาะและสมบัติทางแสงของ CuAlO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ" นครศวรวิจัยครั้งที่ 10 : เครือข่ายวิจัยสร้างความรู้สู่อาเซียน (10th Research Networking towards ASEAN Knowledge Development) ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติ 72 พรรษาฯ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 22-23 กรกฎาคม 2557

Thermoelectric properties of delafossite CuAlO_2 synthesized by direct microwave heating

T. Suriwong^{a,e1}, T. Thongtem^{b,e2} and S. Thongtem^{c,e3}

^a School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^{e1}tawats@nu.ac.th, ^{e2}ttptthongtem@yahoo.com, ^{e3}schthongtem@yahoo.com

Abstract

Delafossite CuAlO_2 (CAO) is one of the attractive oxide materials because it is nontoxic, naturally abundant, lightweight, and cheap. It is expected to play a vital role in extensive applications. Generally, most of the techniques used for synthesizing of CAO relate to high energy consumption, high temperature and prolonged reaction time. However, microwave radiation is coherent, polarized and couple effectively with loosely materials, its primary action is very rapid. Atomic materials are able to directly couple with it, causing them to rapidly heat up. Therefore, the present study is to characterize the structure, morphology and optical properties of CAO powder, synthesized by direct microwave heating of new starting raw materials. On the results, a single phase of CAO were produced by a direct reaction of mixture of aluminum nitrate nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) with 1:1 molar ratio of Cu:Al by a 600 W microwave radiation for 20 min. The CAO product was composed of quite distorted plates with 200-350 nm thick. Each was a CAO single crystal. Its atomic vibration presented Al-O and Cu-O bonding, in accordance with the solid phase. 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 increased with the temperature to a maximum value at 1073 K.

Keywords : CuAlO_2 ; Thermoelectric properties; Delafossite; Microwave; Seebeck coefficient

Thai Thermoelectric Society

Certificate of Appreciation

This is to certify that

Dr. Tawat Suriwong

2nd Oral Presentation Award

Thermoelectric properties of delafossite CuAlO_2 synthesized
by direct microwave heating

The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics
22-23 December, 2014
Champasak grand hotel, Pakse, Lao PDR.

T. Seetawan

Assoc. Pro. Dr. Tosawat Seetawan
Thai Thermoelectric Society President





คุณลักษณะเฉพาะและสมบัติทางแสงของ CuAlO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงจากคลื่นไมโครเวฟ ธวัช สุริวงษ์

Characterization and Optical properties of CuAlO_2 synthesized by direct microwave heating

Tawat Suriwong

วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร จ พิชณุโลก.65000

School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

Corresponding author. E-mail: tawats@nu.ac.th

บทคัดย่อ

CuAlO_2 (CAO) เป็นสารประกอบออกไซด์กลุ่ม Delafossite ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวัสดุที่ไม่เป็นพิษ มีมากในธรรมชาติ น้ำหนักเบา และเป็นสารที่มีราคาถูก ด้วยคุณสมบัติดังกล่าว CAO ถูกมองหว่าสามารถมีบทบาทที่สำคัญในการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์สารประกอบ CAO นั้น มีหลายวิธีด้วยกันแต่เทคนิคการสังเคราะห์ส่วนมากมีการใช้อุณหภูมิและต้นทุนในการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างสูง และเวลาในการสังเคราะห์ที่ยาวนาน อย่างไรก็ตามคลื่นไมโครเวฟมีสมบัติที่เรียกว่า coherent และ polarized ซึ่งสามารถ couple กับอะตอมของสารได้ ทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการหาคุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของ CAO ที่สังเคราะห์ด้วยการเกิดความร้อนโดยตรงของสารตั้งต้นจากคลื่นไมโครเวฟ ผลการทดลองพบว่า ผง CAO ที่มีเฟสบริสุทธิ์ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงของส่วนผสมสารตั้งต้นคือ aluminum nitrate nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และ copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:1 ของ Cu:Al โดยทำปฏิกิริยาที่กึ่งคลื่นไมโครเวฟ 600 W เป็นเวลา 20 นาที ผลลัพธ์คือ CAO ที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่น (plate) ที่มีการบิดเบี้ยว มีความหนา 200 – 350 nm และแต่ละแผ่นแสดงการเป็นผลึกเดี่ยวของ CAO การวิเคราะห์การสั่นของของพันธะในโครงสร้าง CAO พบว่ามีการสั่นของพันธะ Al-O และ Cu-O ซึ่งสอดคล้องกับเฟสของแข็งของ CAO คุณสมบัติทางแสงมีการวิเคราะห์หาค่าขอบการดูดกลืนแสง (absorption edge) และแถบช่องว่างพลังงาน (แถบช่องว่างพลังงานแบบตรงและแบบไม่ตรง) สำหรับคุณสมบัติด้านการเรืองแสงของ CAO ที่อุณหภูมิห้องปรากฏ 2 พีค โดยพีคแรกและพีคที่สอง มีค่าการเรืองแสงที่สอดคล้องกับแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง และความบกพร่องที่มีตามธรรมชาติของโครงสร้างผลึก CAO เพื่อแสดงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type native defect) ตามลำดับ

คำสำคัญ: CuAlO_2 สมบัติทางแสง สเปกโทรสโคปี แถบช่องว่างพลังงานแบบตรงและแบบไม่ตรง ไมโครเวฟ

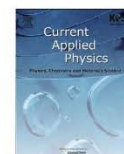
Abstract

Delafossite CuAlO_2 (CAO) is one of the attractive oxide materials because it is nontoxic, naturally abundant, light weight, and cheap. It is expected to play a vital role in extensive applications. Generally, most of the techniques used for synthesizing CAO relate to high energy consumption, high temperature and prolonged reaction time. However, microwave radiation is coherent, polarized and couple effectively with loose materials, its primary action is very rapid. Atomic materials are able to directly couple with it, causing them to rapidly heat up. Therefore, present study is to characterize the structure, morphology and optical properties of CAO powder, synthesized by direct microwave heating of new starting raw materials. In the results, a single phase of CAO were produced by a direct reaction of mixture of aluminum nitrate nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) with 1:1 molar ratio of Cu:Al by a 600 W microwave radiation for 20 min. The CAO product was composed of quite distorted plates with 200–350 nm thick. Each was a CAO single crystal. Its atomic vibration presented Al–O and Cu–O bonding, in accordance with the solid phase. The optical properties were used to determine its absorption edge and energy gap (direct and indirect band gaps). The photoluminescence (PL) at room temperature showed two peaks centered at the first and second peaks corresponding to the indirect band gap and p-type native defect of crystallite of CAO, respectively.

Keywords: CuAlO_2 , Optical properties, Spectroscopy, Direct and indirect Eg, Microwave

ภาคผนวก ง การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ

- 3) **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.
- 4) **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.



Thermoelectric and optical properties of CuAlO_2 synthesized by direct microwave heating



Tawat Suriwong^{a,*}, Titipun Thongtem^b, Somchai Thongtem^{c,d,**}

^a School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^d Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2014

Received in revised form

14 June 2014

Accepted 24 June 2014

Available online 3 July 2014

Keywords:

CuAlO_2

XRD

Spectroscopy

Energy gap

Thermoelectric properties

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.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Delafossite CuAlO_2 (CAO) is known as a p-type transparent conducting oxide (TCO). It has a wide range of applications, such as optoelectronic for solar cells, flat panel displays [1] and thermoelectric (TE) materials [2,3]. CAO is one of the most attractive oxide materials due to its nontoxic, naturally abundant, light weight and inexpensive material. It is expected to play an important role in extensive applications. At present, there are several techniques have been used for synthesizing the oxide: solid state reaction at high temperature [2–5], hydrothermal method [6,7], sol–gel [8,9], ion exchange [10] and DC sputtering [11]. To synthesize crystalline CAO, it is generally related to high energy consumption, high temperature reaction and prolonged reaction time. The most important and attractive development in the synthesis of various inorganic compounds is the use of microwave heating. Microwave radiation is coherent, polarized and effectively made couple with loosely materials. Its primary action is very rapid [12]. Atomic

materials are able to be directly coupled with it, causing the materials to rapidly heat up. Previously, a single phase CAO nanopowder was successfully synthesized by solid state synthesis of nano-boehmite $\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and Cu_2O at 1100 °C in argon atmosphere [5]. Torkian et al. reported on the synthesis of CAO by conventional and also by microwave heating of copper oxide (CuO) and aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) but its optical and electrical properties were not reported [13]. Moreover, photoluminescence (PL), thermal conductivity (κ) and dimensionless figure of merit (ZT) used for calculating the TE properties of CAO are rarely available. Therefore, our motivation is to investigate the structure, morphology and optical properties of CAO crystal synthesized by direct microwave heating of new starting raw materials. In addition, TE properties (electrical properties, thermal conductivity and ZT) of the CAO sample were measured and evaluated ranging from room temperature to 1073 K.

2. Experiment

A single phase of CAO powder was synthesized by direct reaction of mixture of aluminum nitrate nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, Ajax Finechem) and copper acetate hydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%, Ajax Finechem) with 1:1 M ratio of Cu:Al as the starting materials. They were milled into fine powder and mixed in

* Corresponding author. Tel./fax: +66 55 963180.

** Corresponding author. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand. Tel.: +66 53 941924; fax: +66 53 943445.

E-mail addresses: tawats@nu.ac.th, twtsuriwong@gmail.com (T. Suriwong), schthongtem@yahoo.com (S. Thongtem).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2014.06.024>

1567-1739/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

The UV–Vis–NIR absorbance [$A = -\log(I/I_0)$, I_0 and I = intensity of incident and transmitted radiation, respectively] of the CAO at room temperature is shown in Fig. 4(a). The fundamental absorption was used to determine the absorption edge and energy gap, corresponding to the electronic transition from the upper bound of valence band to the lower bound of conduction band. The absorption edge was detected at 320 nm wavelength. In the high energy region of the absorption edge, the absorption is monotonously increased with the increasing of phonon energy, represented by $(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n$ where B , α , h , ν , E_g , and n are the constant, absorbance, Planck constant, photon frequency, Tauc optical band gap and pure number associated with different types of electronic transition. For $n = 1/2$, 2, 3/2 and 3, the transitions are the direct allowed, indirect allowed, direct forbidden and indirect forbidden, respectively [17,18]. By extrapolating the linear portion of the curve to zero absorbance, shown as the plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Fig. 4(b)) for direct allowed transition, and $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (Fig. 4(c))



Fig. 3. SEM and TEM images, and SAED and simulated patterns of CAO product.

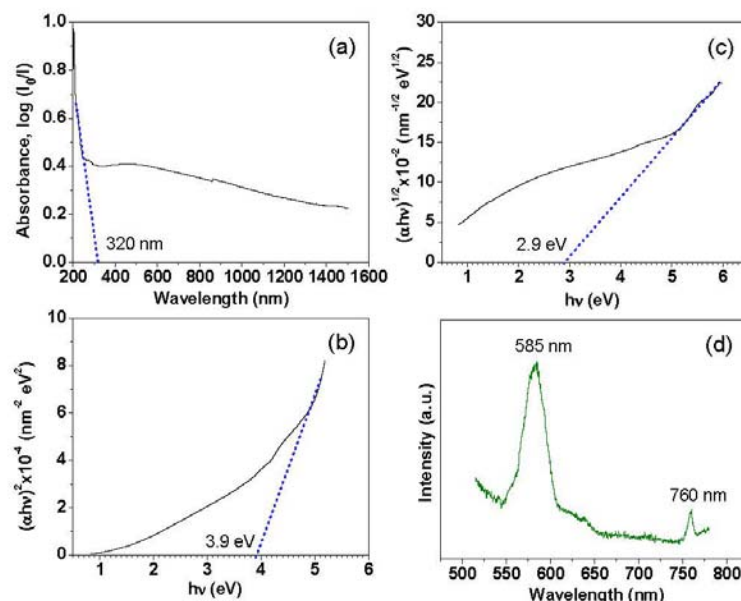


Fig. 4. (a) UV-Vis-NIR absorption spectrum, (b, c) the plots of $(\alpha hv)^2$ and $(\alpha hv)^{1/2}$ vs $h\nu$, and (d) PL emission of the CAO product at room temperature.

for indirect allowed transition. The direct and indirect energy gaps of the CAO are ~ 3.9 and ~ 2.9 eV, very close to the previous reports over the range of 3.4–4.2 eV [1,8,11,19–21] and 2.1–2.99 eV [11,20,21], respectively. PL property was involved in crystal structure of the materials, doping elements and impurities or defects. Fig. 4(d) is a PL spectrum of the CAO sample, excited by 415 nm wavelength at room temperature. It shows two emission peaks centered at 585 nm (2.12 eV) and 760 nm (1.63 eV), with the first peak corresponding to the indirect energy gap. The copper vacancy (V_{Cu}), copper on aluminum site (Cu_{Al} antisite) and oxygen interstitial (O_i) were detected in the relevant native defects of CAO [20–22]. They were the dominant cause of electronic emission relating to defect levels between the valence and conduction bands of the CAO product. Probably, the second emission peak (760 nm) was caused by the native defects of the crystalline CAO, corresponding to two extrinsic defect levels reported by Pellicer-Porres et al. at 0.9 and 1.8 eV [20], and Tate et al. at 0.85 and 1.75 eV [21]. In addition, the second peak was in good accordance with the calculated optical transition levels (OTLs) for p-type native defect in the $(0/-1)$ OTL for Cu_{Al} antisite (1.73 eV) [22].

Temperature dependence of electrical properties of the polycrystalline CAO sample is shown in Fig. 5. The electrical resistivity (ρ) exhibited a semiconducting behavior and significantly decreased with the increasing temperature over the whole temperature range. The resistivity characteristic was similar to that of single crystalline CAO [3,21]. The Seebeck coefficient (S) is positive for the CAO sample, indicating that the CAO material is a p-type semiconductor, including holes as the majority of charged carriers. The absolute S value of this sample was decreased with the increasing temperature to the lowest at 1073 K. Basically, the ρ and S values are decreased with the increasing in carrier concentration of a semiconductor. The majority of charge carriers in p-type CAO crystal is the native defects for V_{Cu} vacancies and Cu_{Al} antisites [22], which can play an important role in the electrical properties. In addition, the S values over the test temperature range of the CAO

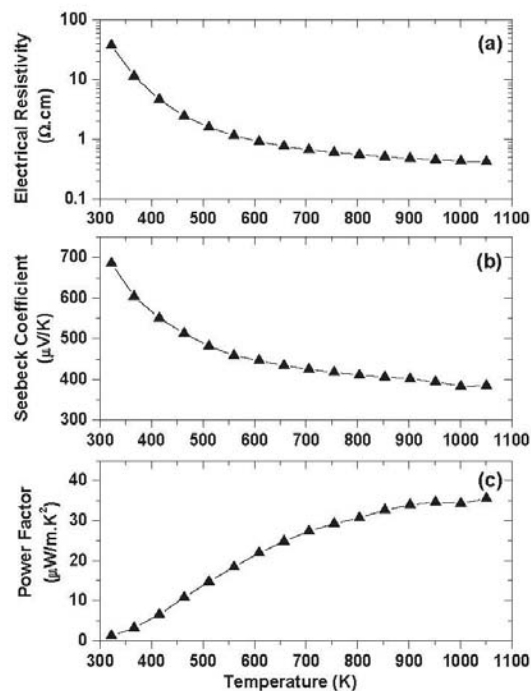


Fig. 5. Temperature dependence of the electrical properties of the polycrystalline CAO: (a) electrical resistivity (ρ), (b) Seebeck coefficient (S) and (c) power factor ($S^2\rho^{-1}$).

sample were very close to those of the related compound such as sintered and annealed CAO [23], nano CAO sample [24] and hot-pressed $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.05) [25]. The power factor ($S^2\rho$) or electrical performance of the TE material was plotted as a function of temperature. It increased with the increasing temperature and reached a maximum value of $35.5 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ at 1073 K. The value was very close to those of the polycrystalline CAO [3], CAO bulk at sintering condition of 1473 K and 98 mPa pressure [2,4], and CAO compact annealed at 1023 K [23]. The maximum power factor of the present sample was lowered, comparing to the single crystalline CAO [3] and the bulk CAO sintered at 1433 K and 1473 K [4] with more power factor of the CAO sample sintered at 1473 K than that of the CAO sample sintered at 1433 K [4]. The thermal conductivity (κ) of the polycrystalline CAO as a function of temperature is shown in Fig. 6(a). The density of the CAO crystal taken from the sintered sample before studying of thermal properties was 4.72 g/cm^3 or 92.8% of the theoretical density (5.09 g/cm^3) [14]. This sample is stable and good mechanical properties at room temperature. The κ value of this sample decreased with the increasing temperature to a minimum value at 1073 K because the typical lattice contribution is predominant in the thermal conductivity of CAO. The thermal conductivity of solids contains two components: the lattice contribution (κ_{lat}) and electronic contribution (κ_{el}). The κ_{el} was calculated using the Wiedemann–Franz relation: $\kappa_{\text{el}} = L\sigma T$, where L , σ and T are the Lorenz number ($L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$ for metals was used for the present calculation), electrical conductivity ($=1/\rho$) and temperature, respectively. The κ_{lat} was obtained by subtracting the κ_{el} from the measured κ value. Thus κ_{lat} is predominant in the CAO crystal over the whole temperature range, approximately 99.9% and 99.8% of the measured κ at room temperature and 1073 K, respectively.

Fig. 6(b) shows the temperature dependence of the dimensionless figure of merit (ZT) of the CAO. The ZT value of the sample significantly increased with the increasing temperature and reached a maximum value of 9×10^{-3} at 1073 K. This value was larger than that of the hot-pressed $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.05) over the whole temperature range [25]. Thus, the CAO is a candidate material for thermoelectric application at high temperature.

4. Conclusions

In the present study, single phase of delafossite CuAlO_2 (CAO) was successfully synthesized by 600 W microwaving of 1:1 M ratio Cu:Al of the mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for 20 min. The CAO crystal was composed of quite distorted plates with 200–350 nm thick. The optical properties were used to determine its direct and indirect energy gaps of 3.9 eV and 2.9 eV, respectively. The photoluminescence (PL) at room temperature exhibited two peaks, corresponding to the indirect energy gap and Cu_{Al} antisite. The electrical resistivity (ρ), thermal conductivity (κ) and Seebeck coefficient (S) of the CAO were decreased with the increasing temperature, indicating a semiconducting behavior and p-type TE crystal. The power factor and figure of merit (ZT) were increased with the temperature to a maximum value at 1073 K.

Acknowledgments

We are grateful to the Thailand Research Fund (TRF), the Thailand's Office of the Higher Education Commission, and Naresuan University, Thailand for providing financial support through the young scholar research grant project (MRC5680103), including the School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Thailand for a general funding, and Yamanaka Lab, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan for measuring the TE properties, including the Thailand's Office of the Higher Education Commission for providing financial support through the National Research University (NRU) Project for Chiang Mai University.

References

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , *Nature* 389 (1997) 939–942.
- [2] K. Park, K.Y. Ko, H.C. Kwon, S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 1–6.
- [3] K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo, Thermoelectric properties of single crystal CuAlO_2 with a layered structure, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 251–252.
- [4] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219–2222.
- [5] K. Vojisljević, B. Malić, M. Senna, S. Drnovšek, M. Kosec, Solid state synthesis of nano-boehmite-derived CuAlO_2 powder and processing of the ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3231–3241.
- [6] D.Y. Shahriari, A. Barnabé, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, A high-yield hydrothermal preparation of CuAlO_2 , *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5734–5735.
- [7] T. Sato, K. Sue, H. Tsumatori, M. Suzuki, S. Tanaka, A. Kawai-Nakamura, K. Saitoh, K. Aida, T. Hiaki, Hydrothermal synthesis of CuAlO_2 with the delafossite structure in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 173–177.
- [8] C.K. Ghosh, S.R. Popuri, T.J. Mahesh, K.K. Chattopadhyay, Preparation of nanocrystalline CuAlO_2 through sol–gel route, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 52 (2009) 75–81.
- [9] J. Ahmed, C.K. Blakely, J. Prakash, S.R. Bruno, M. Yu, Y. Wu, V.V. Poltavets, Scalable synthesis of delafossite CuAlO_2 nanoparticles for p-type dye-sensitized solar cells applications, *J. Alloys Compd.* 591 (2014) 275–279.
- [10] L. Dloczik, Y. Tömm, R. Könenkamp, M.C. Lux-Steiner, Th. Dittrich, CuAlO_2 prepared by ion exchange from LiAlO_2 , *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 116–119.
- [11] A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film by DC sputtering, *Thin Solid Films* 440 (2003) 5–10.
- [12] S. Bhunia, D.N. Bose, Microwave synthesis, single crystal growth and characterization of ZnTe , *J. Cryst. Growth* 186 (1998) 535–542.
- [13] L. Torkian, M.M. Amini, Low temperature synthesis of delafossite (CuAlO_2) using aluminum nitrate, *Mater. Lett.* 63 (2009) 587–588.

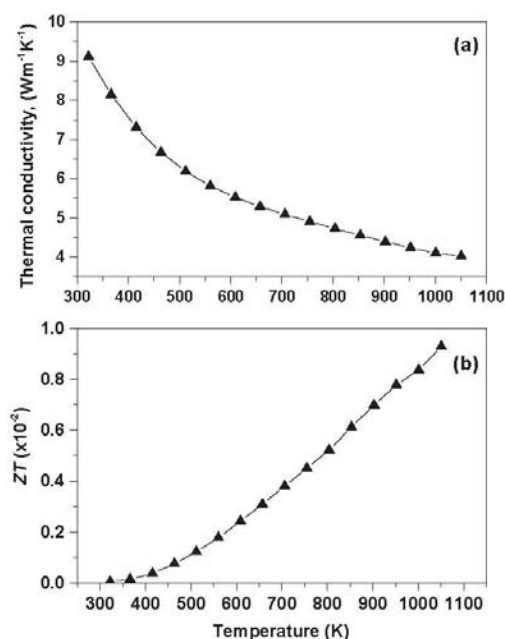


Fig. 6. Temperature dependence of (a) thermal conductivity (κ) and (b) dimensionless figure of merit (ZT) of the polycrystalline CAO sample.

- [14] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., 2001.
- [15] K.J. Rao, B. Vaidyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, Synthesis of inorganic solids using microwaves, *Chem. Mater.* 11 (1999) 882–895.
- [16] J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J.C. Chervin, N. Garro, D. Kim, Pressure and temperature dependence of the lattice dynamics of CuAlO_2 investigated by Raman scattering experiments and ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 184301.
- [17] M. Fok, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2001, p. 49.
- [18] T. Suriwong, T. Thongtem, S. Thongtem, Direct energy gap of Sb_2Te_3 synthesised by solid-state microwave plasma, *Micro Nano Lett.* 6 (2011) 170–173.
- [19] D.S. Kim, S.J. Park, E.K. Jeong, H.K. Lee, S.Y. Choi, Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5103–5108.
- [20] J. Pellicer-Porres, A. Segura, A.S. Gilliland, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, et al., On the band gap of CuAlO_2 delafossite, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 181904.
- [21] J. Tate, H.L. Ju, J.C. Moon, A. Zakutayev, A.P. Richard, J. Russell, D.H. McIntyre, Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 , *Phys. Rev. B* 80 (2009) 165206.
- [22] D.O. Scanlon, G.W. Watson, Conductivity limits in CuAlO_2 from screened-hybrid density functional theory, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3195–3199.
- [23] Y. Lu, K. Maeda, K. Sagara, L. Hao, Y. Jin, Improvement of thermoelectric properties of CuAlO_2 by excess oxygen doping in annealing, *Mater. Sci. Forum.* 750 (2013) 134–137.
- [24] O.J. Durá, R. Boada, A. Rivera-Calzada, C. León, E. Bauer, M.A. López de la Torre, J. Chaboy, Transport, electronic, and structural properties of nanocrystalline CuAlO_2 delafossites, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 045202.
- [25] C. Liu, D.T. Morelli, Thermoelectric properties of hot-pressed and PECS-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 678–681.



CuAlO₂ powder dispersed in composite gel electrolyte for application in quasi-solid state dye-sensitized solar cells



Tawat Suriwong^{a,*}, Titipun Thongtem^b, Somchai Thongtem^{c,d,**}

^a School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^d Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

CuAlO₂
Dye-sensitized solar cell
Composite gel electrolyte
Photovoltaic performance

ABSTRACT

The use of delafossite CuAlO₂ (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[−]/I₃[−]) 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.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dye-sensitized solar cell (DSSC) is one of the solar cell types with the new candidate technologies of low-cost photovoltaic devices and easy fabrication. At present, liquid electrolytes are used in DSSCs. Their efficiency has been

achieved as high as 11% although they have several problems such as: leakage of liquid electrolyte (LE) during long term operation, hazardous to human health, desorption of dye, corrosion problem of electrodes and chemical reaction with sealing materials [1–3]. Liquid electrolytes have been replaced by quasi-solid and solid electrolytes for solving the stability problems and preventing the liquid electrolyte evaporation and leakage [3,4]. Comparing with quasi-solid electrolyte, a lower power conversion efficiency of DSSC is obtained when the solid-state electrolyte was used due to the low ionic conductivity and poor penetration through the solids. The quasi-solid electrolyte or gel polymer electrolyte (GPE) was prepared by mixing molten salts, inorganic nanoparticles and organic molecule gels or polymers with liquid electrolytes [3]. Recently, quasi-solid state DSSCs based on a

* Corresponding author at: School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand. Tel.: +66 55 963192; fax: +66 55 963182.

** Corresponding author at: Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand. Tel.: +66 53 941924; fax: +66 53 943445.

E-mail addresses: tawats@nu.ac.th (T. Suriwong), schthongtem@yahoo.com (S. Thongtem).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.010>

1369-8001/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

composite gel electrolyte (CGE) containing dispersed micro- or nano-particles have attracted interest due to their high ionic conductivity and stability. According to previous reports in term of conversion efficiency, different nanoparticles have been dispersed in CGE: TiO_2 [5–8], SiO_2 [9–11], Al_2O_3 [12], AlN [13], α -ZrP [14,15] and nanomica [16]. Furthermore, carbon products have also been used: multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) [5,17,18], single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) [5,17], carbon black [5,19], carbon fibers [5] and graphite [5]. The addition of oxide nanoparticles such as Al_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 to the polymer gel electrolyte has been shown to enhance the photovoltaic performance of DSSCs by increasing the ionic conductivity and charge transfer properties of the I_3^-/I^- redox system [5–12]. The charge transfer performance of CGE in DSSCs has been achieved to a similar level as that of the liquid electrolyte.

Delafossite CuAlO_2 (CAO) has been considered as one of the attractive p-type transparent conducting oxides (TCO) for using in transparent electronic devices due to its low electrical resistivity and high visual light transparency, including the lack of p-type TCO [20–22]. It has various practical applications, such as optoelectronic materials for solar cells, flat panel displays, light emitting diodes (LEDs), gas sensors, thermal photocatalysts and thermoelectric (TE) materials [20–26]. p-type CAO has been reported as hole collectors in dye sensitized solid state solar cells [27] and photocathodic electrode materials in p-DSSC [22,28]. There have been no previous reports on the fabrication of quasi-solid state DSSC using CGE containing dispersed CAO powder. Moreover, the CAO powder was successfully synthesized by direct microwave heating [29].

In the present study, various contents of CAO powder were introduced into CGE for using as electrolyte of quasi-solid state DSSC. The photocurrent density–voltage characteristic (J – V curve) and power conversion efficiency (η) of the cells for different contents of CAO powder were investigated. To the best of our knowledge, there were no reports dealing the use of CAO powder as an additive introduced into CGE of the DSSCs. The effect of CAO powder and other inorganic particles based on the enhancement of energy conversion efficiency of the cells was compared and discussed. Furthermore long-term stability of the cell was also determined in the present study.

2. Experiment

2.1. Preparation of the composite gel electrolyte (CGE)

A liquid electrolyte (LE) was prepared by mixing solid LiI (Fluka), I_2 (Fisher) (10:1 M ratio of $\text{LiI}:\text{I}_2$) and 0.13 M 4-tertbutylpyridine (4-tBP, Aldrich) in 10 ml acetonitrile (CH_3CN , Aldrich). Subsequently, polyethylene glycol (PEG, MW=12,000, Fluka) with 3:7 weight ratio of PEG:LE was also added to the LE to form CGE. Then different contents of CAO powder were added to the mixture. A single phase of CAO powder was synthesized from a mixture of copper acetate hydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and aluminum nitrate nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) with 1:1 M ratio of $\text{Cu}:\text{Al}$ as the starting materials by direct microwave heating at 600 W for 20 min, as previously proposed [29]. The amount of CAO powder was varied at 0.00, 0.01, 0.03, 0.05,

0.07 wt% and added to the CGE. The CGE mixture containing different contents of CAO powder was sonicated for 10 min and stirred at 60 °C for 30 min until a homogeneous quasi-solid state electrolyte was achieved.

2.2. Fabrication of quasi-solid state DSSC

FTO transparent conducting glasses (fluorine-doped tin oxide, Solaronix SA) were used as photoelectrodes. The FTO glass substrates were heated by a hotplate at 450 °C for 15 min. The solution mixture of titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Sigma-Aldrich) and isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Lab Scan) with 1:9 ratio by volume was sprayed for 10 times per 5 min on top surface of the substrates. These substrates were kept at 450 °C constant temperature for 15 min and left to cool down to room temperature. A compact TiO_2 layer was made up on each FTO glass substrate. TiO_2 particles (Aldrich) were mixed with a solution of terpineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$, Sigma-Aldrich) in ethanol. Subsequently, this mixture was coated on a compact TiO_2 layer of the FTO glass substrates by Doctor Blade Technique and followed by 450 °C and 30 min annealing. Each of TiO_2 photoelectrodes with an active area of 0.4 cm^2 was immersed in the solution of Eosin Y dye (POCH, the cheapest dye) in ethanol (1 mM) for 24 h. Subsequently, a Pt counter electrode was prepared by coating a Plasilol T (transparent platinum catalytic paint, Solaronix SA) on FTO glass, and followed by 450 °C heating for 15 min. Quasi-solid state DSSCs were fabricated by sandwiching the CGE between the FTO photoelectrode and Pt counter electrode. The two electrodes were sealed together with thermal adhesive film (Surlyn, Dupont) with 60 μm thick by heating. The CGE was injected into the internal space of the cell holes on the Pt counter electrode. The holes were completely sealed with a sealant. A schematic diagram for the structure and operating principle of CGE containing the dispersed CAO powder in quasi-solid state DSSC is shown in Fig. 1. Under the incident photon flux (sunlight), Eosin Y dye at the TiO_2 surface (anode) are excited from the ground state (S) to the excited state (S^*), leading to the release of electrons into conduction band (CB) of the TiO_2 nanoparticles. The dye molecules are subsequently regenerated by I^-/I_3^- redox system, which itself is regenerated at the Pt counter electrode (cathode) by electrons passed through the external load. The open-circuit voltage (efficiency) of the DSSC corresponds to the difference between the redox potential of the electrolyte and the Fermi level of the TiO_2 semiconductor. CAO powder was randomly dispersed in CGE of the quasi-solid state DSSC.

2.3. Instrumentation

The surface morphology of CAO powder, TiO_2 and Pt film on the FTO electrodes were characterized by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F) operating at 15 kV beam energy. Ionic conductivity of the LE and CGE was measured using a 9 V TOA conductivity meter model CM-11P (TOA Electronics Ltd.) under light illumination at room temperature. The photocurrent density–voltage characteristic (J – V curve) of the quasi-solid state DSSC was measured by Keithley 2611 A

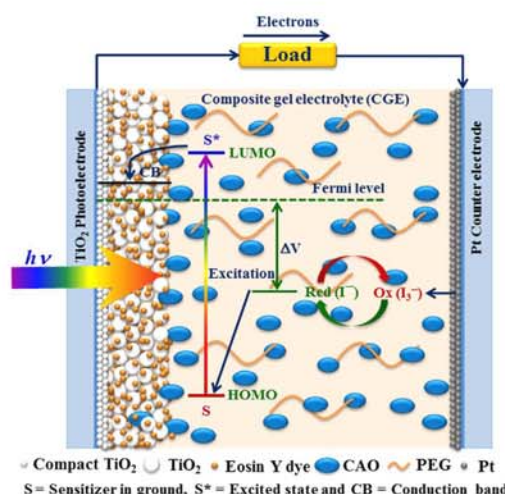


Fig. 1. Operating principle of the quasi-solid state DSSC based on CGE containing CAO powder.

source meter under a 35 W xenon light source (100 mW/cm^2) with 1.5 AM at ambient temperature. The light flux density was calibrated with a second class pyranometer (Hukseflux, LP02). A black mask of 0.5 cm^2 aperture was placed over the active area of the cell during testing for antireflection. In order to investigate the long-term stability of quasi-solid state electrolyte, the cell was kept in a desiccator at room temperature and used to measure the photocurrent density–voltage characteristic every 24 h.

3. Results and discussion

Fig. 2a and b presents low and high magnification FE-SEM images of the CAO particles. The CAO particles were composed of quite distorted plates with 200–350 nm thick, caused by the generation of internal stress. Detail morphology was previously explained [29]. FE-SEM images of the surfaces of TiO_2 photoelectrode (anode) and Pt counter electrode (cathode) are shown in Fig. 2c and d, respectively. In this research, the TiO_2 film on FTO glass substrate contained 15–20 nm TiO_2 nanoparticles with dispersive pores, which indicated a high surface area for absorbing the dye sensitizer and increased the number of fill holes of CGE. Pt coating on the FTO glass consists of Pt nanoparticles with the size of 20–30 nm.

Fig. 3 shows ionic conductivity of CGE in the daytime of ambient surrounding as a function of CAO contents, as compared with that of LE. In this research, the ionic conductivity initially increased with increasing CAO content, reached the highest value of $4.94 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 0.05 wt% CAO, and decreased afterwards. An increase in ionic conductivity with the dispersed CAO containing in the CGE is associated with the generation of free volume at the interface of particles and a solidifying of CGE by interaction within the CAO powder, due to the presence of Al_2O_3 [12] and SiO_2 nanoparticles [30]. When nanoparticles were added to the normal electrolyte, a significant increase in the diffusion number of anions was detected by Kang et al. [7]. The charge

is able to diffuse through free channels of the CGE. There is also a Grotthuss-like exchange mechanism which may be conducive to the effective charge diffusion [12]. It is likely that CAO powder enhances the ionic conductivity of the CGE. Ionic conductivity beyond 0.05 wt% CAO powder content was decreased due to the aggregation of CAO powder by playing the role in blocking the diffusion of charge carriers [12]. It should be noted that the ionic conductivity of CGE containing CAO powder was less than that of the LE.

Under the dark condition of DSSC, electrons diffused through the TiO_2 nanoparticles and reacted with the tri-iodide ions (I_3^-) at photoelectrode (anode). Meanwhile, iodide ions (I^-) transformed into I_3^- at the counter electrode (cathode). In addition, dark current density–voltage characteristic was studied in order to investigate the recombination of electrons and I_3^- or dark current at the dyed TiO_2 photoelectrode/electrolyte interface. The dark current density–voltage characteristic of quasi-solid state DSSC using liquid electrolyte (LE) and CGE containing different contents of CAO powder is shown in Fig. 4. At the same onset of the dark current density of quasi-solid state DSSC containing CGE and LE, the forward bias voltage for the CGE is less than that for the LE. The 0.05 wt% CAO powder-CGE presented the lowest forward bias, indicating that this content permitted the increasing in dark current. It should be noted that the addition of CAO powder in CGE can play the role in increasing of charge recombination at the dyed TiO_2 photoelectrode/electrolyte interface.

Fig. 5 presents the photocurrent density–voltage characteristic (J – V curve) of quasi-solid state DSSC using CGE containing different CAO contents at an irradiation of 1.5 AM (100 mW/cm^2) as compared to that using LE. The quasi-solid state DSSC with 0.05 wt% CAO powder-CGE exhibited the highest short-circuit current density (J_{sc}) and lowest open-circuit voltage (V_{oc}). Photovoltaic performance parameters of quasi-solid state DSSC using CGE containing different contents of the dispersed CAO powder are summarized in Table 1. In general, the photovoltaic performance parameters were significantly improved. The J_{sc} and fill factor (FF) can play the role in increasing the power conversion efficiency (η). The J_{sc} of the 0.01–0.07 wt% CAO was higher than the J_{sc} without the CAO. The J_{sc} was increased by the increase of the CAO powder content in the CGE to the highest value of 1.0555 mA/cm^2 , and was reduced by the excess CAO adding of 0.07 wt%. For the 0.05 wt% CAO powder, J_{sc} is the highest due to the improvement of charge diffusion properties of the redox system (I_3^-/I^- redox couple), including the oxidized Eosin Y dye (the cheapest dye) could be regenerated in the easiest manner. Basically, the J_{sc} of DSSC is controlled by the ionic conductivity of the electrolyte and diffusivity of I^-/I_3^- redox couple. The diffusion coefficient or diffusivity is generally controlled by several factors: diffusing species, diffusion medium, temperature, mass and diffusion path. In addition, the DSSC using CGE containing CAO powder presented the higher J_{sc} than that using the LE although the ionic conductivity of the DSSC using CGE containing the CAO powder was lower than that of the DSSC using the LE (Fig. 3). In previous study, the diffusion coefficient of I_3^- was increased by different inorganic particles containing in the CGE such as TiO_2 [5,6], silica nanoparticles [11], Al_2O_3 [12], AlN [13], $\alpha\text{-ZrP}$ [15], etc. Kang et al. [15] reported that the

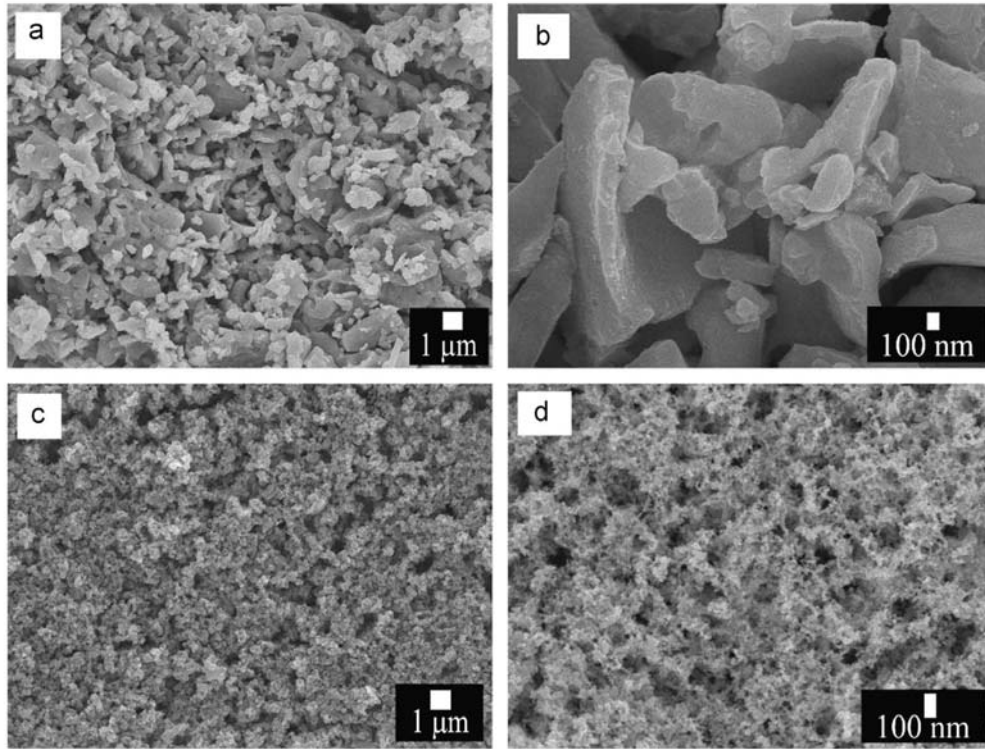


Fig. 2. FE-SEM images of (a, b) CAO powder, (c) TiO_2 photoelectrode and (d) Pt counter electrode.

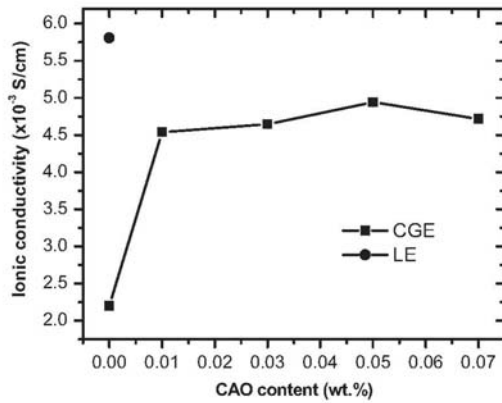


Fig. 3. Ionic conductivity of CGE containing different contents of CAO powder and of LE.

transport number of anion species (I^- and I_3^-) is significantly increased by adding TiO_2 nanoparticles to the CGE. Possibly, the CAO powder dispersed in CGE contributed to enhance the charge transfer properties or diffusivity of I_3^-/I^- redox couple inside the quasi-solid state DSSC.

In addition, ionic conductivity is controlled by mobilities of both cations and anions in the electrolyte. The total

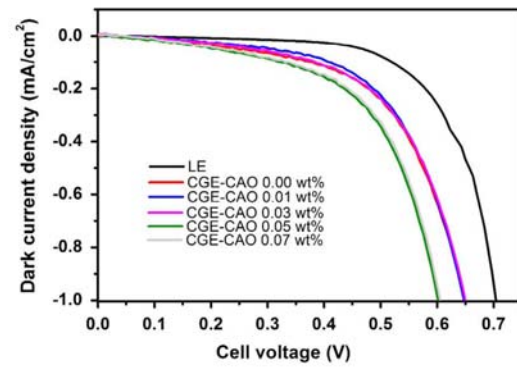


Fig. 4. Dark current density–voltage characteristic curves of the quasi-solid state DSSC based on CGE containing different contents of CAO powder, and on LE.

conductivity (σ) of each can be expressed as follows [7]:

$$\sigma = \sum_i |Z_i| F c_i \mu_i = \sum_i \frac{|Z_i|^2 F c_i q D_i}{kT} \quad (1)$$

where F , $|Z_i|$, c_i , μ_i , D_i , q , T and k are the Faraday constant, ionic charge, concentration, mobility, diffusion coefficient of the i th ionic species, electronic charge, absolute temperature and Boltzmann constant, respectively. Thus this equation is able

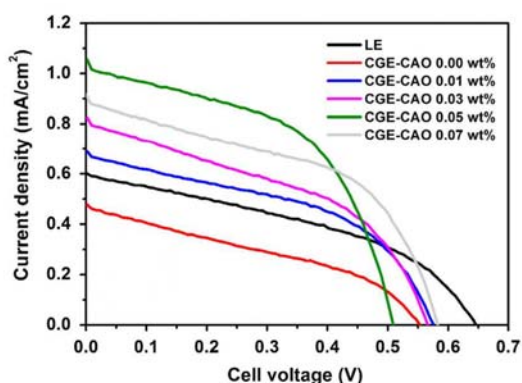


Fig. 5. Photocurrent density-voltage characteristic curves of the quasi-solid state DSSC based on CGE containing different contents of CAO powder, and on LE.

Table 1

Photovoltaic performance of the quasi-solid state DSSC based on CGE containing different contents of CAO powder, and on LE.

	wt% CAO	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF
LE	—	0.6002	0.6491	0.1596	0.4098
CGE-CAO0	0.00	0.4772	0.5545	0.0954	0.3605
CGE-CAO1	0.01	0.6896	0.5764	0.1819	0.4576
CGE-CAO3	0.03	0.8257	0.5691	0.2017	0.4292
CGE-CAO5	0.05	1.0555	0.5036	0.2722	0.5216
CGE-CAO7	0.07	0.9162	0.5823	0.2551	0.4781

to estimate the conductivity of cations and anions in the electrolyte. In this research, the total ionic conductivity is influenced by the diffusion coefficients of I^- and I_3^- ionic species.

The decrease of the J_{sc} beyond the 0.05 wt% CAO powder content attributed to the blocking effect on the charge transfer by the aggregation of the CAO powder, in agreement with the previous reports on various contents of Al_2O_3 [12], TiO_2 [6] and SiO_2 [30]. The increase of J_{sc} with the CAO powder content corresponding to the ionic conductivity of the CGE is the highest at 0.05 wt% CAO (Fig. 3). Fundamentally, V_{oc} of the DSSC corresponds to the energy difference between the redox potential of the electrolyte and Fermi level of electrons in TiO_2 semiconductor. The ionic conductivity of electrolyte slightly affects V_{oc} of the DSSC. The V_{oc} can be expressed by the following equation, as well as p-n junction solar cells [31,32]

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{inj}}{qn_0 k_{et} [I_3^-]} \right) \quad (2)$$

$$I_{inj} = q\Phi I_0 \quad (3)$$

where k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, q is the electronic charge, I_{inj} is the injection electronic current resulting from dye sensitization, n_0 is the electron density in the conduction band of the semiconductor in the dark, k_{et} is the rate constant for the recombination between injected electrons and tri-iodide ions (I_3^-), as shown in the dark reaction: $I_3^- + 2e^- (TiO_2) \rightarrow 3I^-$, $[I_3^-]$ is the concentration of oxidized redox mediator (I_3^-), I_0 is the incident

photonic flux, and Φ is the ratio of absorbed photonic flux to I_0 . According to Eq. (2), V_{oc} of the DSSC decreases with an increase in the current of the dark reaction (k_{et}). Unfortunately, the V_{oc} of all CGE conditions in this study was lower than the V_{oc} of the LE (Fig. 5). The CGE containing the CAO powder significantly provided the increase of recombination between the injected electrons on the TiO_2 film and I_3^- (dark reaction or dark current) in quasi-solid state DSSC due to the decrease of the V_{oc} in the cells, according to the dark current density-voltage characteristic (Fig. 4). The η of the quasi-solid state DSSC was increased by the increasing of the content of CAO powder in the CGE to the highest at 0.05 wt% CAO, and decreased afterwards (Table 1). It should be noted that η of the DSSC using CGE containing CAO powder was higher than that η of the DSSC using LE. In this research, the addition of CAO to CGE had the influence in increasing the J_{sc} more than in decreasing the V_{oc} of the cells. The η of the cells was the highest for 0.05 wt% CAO powder content. It was 1.71 times of the LE and 2.85 times of the CGE with no CAO powder content. In addition, the FF of the cells using CGE containing the CAO powder was relatively higher than those of the cells using LE and CGE with no CAO powder content. When the CAO powder content in the CGE was 0.05 wt%, the FF value of the cells was at the highest (0.5216). Thus in order to achieve the highest conversion energy efficiency, the CAO powder content in the CGE should be optimized to 0.05 wt%.

In order to discuss the influence of dispersed CAO powder in CGE on the η of the cells in more detail, various inorganic particles containing in the CGE in enhancing the η should be compared. Various inorganic particles in the CGE with the photovoltaic performance of DSSCs are summarized in Table 2. Two ratios were defined: η/η_L and η/η_C . The first is the ratio of the power conversion efficiency of the DSSC using the CGE containing inorganic particles (η) to the power conversion efficiency of the DSSC using LE (η_L). The second is the ratio of the power conversion efficiency of the DSSC using the CGE containing inorganic particles (η) to the power conversion efficiency of the DSSC using the CGE without inorganic particles (η_C). It was observed that power conversion of the quasi-solid state DSSC using 0.05 wt% CAO powder-CGE had relatively low efficiency probably due to the attribution of Eosin Y dye (the lowest price). Comparing the cheapest Eosin Y dye with metal-complex sensitizers such as ruthenium dye (Ru) complexes, the Eosin Y dye has lower power conversion efficiency but it is much cheaper than the Ru complexes. The Eosin Y dye reached the highest efficiency of less than 1.0% [33]. Moreover, the η/η_L and η/η_C ratios of the present study were higher than those of the previous reports and are summarized in Table 2. Additionally, the CAO powder was able to enhance the power conversion efficiency of the DSSC by more than twice, similar to the DSSC using α -ZrP particles [14]. Thus it is clear that CAO powder is one of the inorganic particles that are able to improve the power conversion efficiency of the quasi-solid state DSSC.

The long-term stability of the quasi-solid state DSSCs using the CGE containing the dispersed 0.05 wt% CAO powder and the LE was tested in a desiccator at room temperature. Fig. 6 compares the normalized power conversion efficiency of the cells based on the CGE and LE for 10 days. The normalized η of the cell based on the LE sharply

Table 2
Photovoltaic performances of different DSSCs.

Inorganic particles	Polymer electrolyte	Dye	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF	η/η_L	η/η_G
Nano-SiO ₂ [10]	PEG	Ru 535 N3 dye	11.97	0.54	2.44	—	—	—
Nano-SiO ₂ [9]	PMII-NMBI	Ru dye Z-907	13.20	0.75	6.60	0.68	—	—
TiO ₂ [5]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	11.45	0.68	5.0	0.65	1.19	—
TiO ₂ [6]	PVDF-HEP	Ru dye N719	15.24	0.69	7.18	0.69	1.02	1.26
TiO ₂ [7]	PEGDME-PEO	RuL ₂ (NCS) ₂	17.0	0.64	7.19	—	—	1.41
Al ₂ O ₃ [12]	PEI-PEGDE	Ru 535 N3 dye	14.50	0.75	6.34	—	—	1.29
AlN [13]	PVDF-HEP	Ru dye N719	12.92	0.66	5.27	0.63	—	1.11
α -ZrP [14]	MPIDP	Ru dye N719	11.38	0.56	2.61	0.41	—	2.42
Nanomica [16]	PVDF-HEP	Ru 535 N3 dye	15.63	0.76	7.96	0.69	0.98	1.30
SWCNT [5]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	10.78	0.70	4.60	0.62	1.09	—
SWCNT [17]	Liquid Electrolyte	Ru dye N719	9.01	0.67	3.62	0.61	1.12	—
MWCNT [5]	EMIm-TFSI	Ru535 N3 dye	12.02	0.71	4.79	0.57	1.14	—
MWCNT [17]	Liquid Electrolyte	Ru dye N719	10.23	0.68	4.20	0.60	1.30	—
MWCNT [18]	PMII-EMITFSI	RuL ₂ (NCS) ₂	12.94	0.67	5.74	0.67	—	1.08
Graphite [5]	EMIm-TFSI	Ru535 N3 dye	10.60	0.68	4.57	0.63	1.09	—
Carbon fiber [5]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	11.11	0.69	4.97	0.65	1.18	—
Carbon black [19]	PMII	Ru dye N719	15.33	0.64	6.37	0.65	—	—
Carbon black [5]	EMIm-TFSI	Ru 535 N3 dye	11.02	0.67	4.83	0.65	1.15	—
CuAlO ₂ (Present study)	PEG	Eosin Y	1.06	0.50	0.27	0.52	1.71	2.85

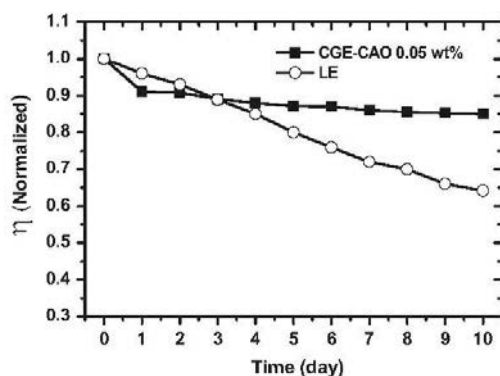


Fig. 6. Normalized power conversion efficiency of the quasi-solid state DSSC based on the CGE containing dispersed 0.05 wt% CAO powder, and on LE.

decreased with a prolonged period of time because of possible LE leakage and evaporation, caused by incomplete sealing of the DSSC. Contrarily, the normalized η of the cell assembled using the 0.05 wt% CAO-CGE slightly decreased with the length of time. The normalized η maintained $\sim 90\%$ of its initial value even for a period of 10-day investigation. This finding indicates that the addition of CAO powder to the CGE could suppress the leakage and evaporation of electrolyte, and that the quasi-solid state DSSC based on dispersed CAO powder in the CGE exhibited practical long-term stability better than the DSSC using LE.

4. Conclusions

The use of CGE containing dispersed CAO powder in the quasi-solid state DSSC was reported. Obviously, the dispersed CAO powder in CGE enhanced the charge diffusion property of the electrolyte. The optimum CAO powder content in the CGE was 0.05 wt% due to the increasing in ionic conductivity

of electrolyte, including the highest J_{sc} , η and FF. Moreover, the addition of CAO to CGE exhibited the decrease of V_{oc} , due to the acceleration of the recombination between injected electrons on the TiO₂ film and I₃⁻ (dark reaction or dark current) in the cells. The highest power conversion efficiency of the quasi-solid state DSSC was found to be at 0.05 wt% CAO powder content. It was 1.71 times of the LE and 2.85 times of the CGE with no CAO powder content. The long-term stability of the quasi-solid state DSSC based on the CGE containing the dispersed CAO powder demonstrated more stable performance than that of the corresponding DSSC containing LE. This research showed that the CAO powder is good alternative particles for adding to CGE in order to enhance the photovoltaic performance and long-term stability of the quasi-solid state DSSC.

Acknowledgments

We are grateful to the Thailand Research Fund (TRF), the Thailand's Office of the Higher Education Commission, and Naresuan University for providing financial support through the Young Scholar Research Grant Project (MRC5680103), the School of Renewable Energy Technology, Naresuan University for a general funding, and the Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support through the National Research University (NRU) Project for Chiang Mai University. We also acknowledge the professional and competent editing of the text in this English language document by Mr. Roy Morien of the Naresuan University Language Centre.

References

- [1] J.R. Durrant, S.A. Haque, *Nat. Mater.* 2 (2003) 362–363.
- [2] M. Grätzel, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 14 (2006) 429–442.
- [3] H. Lin, W.L. Wang, Y.Z. Liu, X. Li, J.B. Li, *Front. Mater. Sci. China* 3 (2009) 345–352.
- [4] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5848–5860.

- [5] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 164 (2004) 97–101.
- [6] Z. Huo, S. Dai, K. Wang, F. Kong, C. Zhang, X. Pan, X. Fang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1959–1965.
- [7] M.-S. Kang, K.-S. Ahn, J.-W. Lee, J. Power Sources 180 (2008) 896–901.
- [8] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 12809–12815.
- [9] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. Fluor. Chem. 125 (2004) 1241–1245.
- [10] K.-C. Huang, R. Vittal, K.-C. Ho, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 675–679.
- [11] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 1166–1167.
- [12] S.J. Lim, Y.S. Kang, D.W. Kim, Electrochim. Acta 56 (2011) 2031–2035.
- [13] K.-C. Huang, P.-Y. Chen, R. Vittal, K.-C. Ho, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 1990–1995.
- [14] N. Wang, H. Lin, J. Li, X. Li, Appl. Phys. Lett. 89 (2006). 194104-3.
- [15] N. Wang, H. Lin, X. Li, C. Lin, L. Zhang, J. Wu, Y. Dou, J. Li, Electrochem. Commun. 8 (2006) 946–950.
- [16] Y.-H. Lai, C.-Y. Lin, J.-G. Chen, C.-C. Wang, K.-C. Huang, K.-Y. Liu, K.-F. Lin, J.-J. Lin, K.-C. Ho, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 668–674.
- [17] S. Uk Lee, W. Seok Choi, B. Hong, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 680–685.
- [18] Y. Zhang, J. Zhao, B. Sun, X. Chen, Q. Li, L. Qiu, F. Yan, Electrochim. Acta 61 (2012) 185–190.
- [19] B.-X. Lei, W.-J. Fang, Y.-F. Hou, J.-Y. Liao, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 216 (2010) 8–14.
- [20] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature 389 (1997) 939–942.
- [21] T.V. Thu, P.D. Thanh, K. Suekuni, N.H. Hai, D. Mott, M. Koyano, S. Maenosono, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 1819–1827.
- [22] J. Ahmed, C.K. Blakely, J. Prakash, S.R. Bruno, M. Yu, Y. Wu, V.V. Poltavets, J. Alloy. Compd. 591 (2014) 275–279.
- [23] B.G. Lewis, D.C. Paine, MRS Bull. 25 (2000) 22–27.
- [24] J.R. Smith, T.H. Van Steenkiste, X.-G. Wang, Phys. Rev. B 79 (2009) 041403.
- [25] X.G. Zheng, K. Taniguchi, A. Takahashi, Y. Liu, C.N. Xu, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1728–1729.
- [26] K. Park, K.Y. Ko, H.C. Kwon, S. Nahm, J. Alloy. Compd. 437 (2007) 1–6.
- [27] J. Bandara, J.P. Yasomane, Semicond. Sci. Technol. 22 (2007) 20–24.
- [28] A. Nattestad, X. Zhang, U. Bach, Y.B. Cheng, J. Photonics Energy 1 (2011) 011103.
- [29] T. Suriwong, T. Thongtem, S. Thongtem, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 1257–1262.
- [30] M.S. Kang, J.H. Kim, J. Won, Y.S. Kang, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 5222–5228.
- [31] K. Hara, H. Arakawa, Dye-sensitized solar cells, in: A. Lueg, S. Hegedus (Eds.), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, England, 2003, pp. 663–699.
- [32] S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2576–2582.
- [33] F. Zhang, F. Shi, W. Ma, F. Gao, Y. Jiao, H. Li, J. Wang, X. Shan, X. Lu, S. Meng, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 14659–14666.

ภาคผนวก จ ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่ได้รับ

ประเภท	ผลงาน	ตัวชี้วัด	ผลสำเร็จ
การตีพิมพ์และเผยแพร่	ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact Factor	1 เรื่อง	2 เรื่อง
	ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact Factor)	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ	0 เรื่อง	1 เรื่อง
	นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ	0 เรื่อง	1 เรื่อง
	บทความวิชาการ ตำรา หนังสือที่มีการรับรองคุณภาพ	0 เรื่อง	0 เรื่อง
การใช้ประโยชน์	ถ่ายทอดผลงานวิจัย / เทคโนโลยีสู่กลุ่มเป้าหมาย และได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	ได้สิ่งประดิษฐ์ อุปกรณ์ เครื่องมือ หรืออื่นๆ เช่น ฐานข้อมูล Software ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไป	0 ผลงาน	0 ผลงาน
การจัดทะเบียนทรัพย์สินทางปัญญา	อนุสิทธิบัตร	0 ผลงาน	0 ผลงาน
	สิทธิบัตร	0 ผลงาน	0 ผลงาน
อื่นๆ	2 nd Oral Presentation Award, Tawat Suriwong , "Thermoelectric properties of delafossite CuAlO ₂ synthesized by direct microwave heating" The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (Thai Thermoelectric Society), Champasak grand hotel, Pakse, Lao PDR, December 22-23, 2014.	-	1 เรื่อง