

การเตรียมทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์และการประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

Preparation of Zinc Oxide Hollow Spheres and Their Application as Photoanode in Dye Sensitized Solar Cell

นิติธร เคนโยธา และ ปวีณา เหลากุล*

Nititorn Kenyota and Paveena Laokul*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University

Received : 22 January 2019

Revised : 23 May 2019

Accepted : 31 May 2019

บทคัดย่อ

อนุภาคทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD FESEM และ UV-Vis spectroscopy ผลการศึกษาจากเทคนิค XRD พบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ทไซต์และขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ ภาพถ่าย FESEM แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดมีลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมกลวงพื้นผิวขรุขระ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ในช่วง 4.6 – 5.3 ไมโครเมตร ผลการศึกษาด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy พบว่า ค่าร้อยละการสะท้อนแสงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ จากการศึกษาหาค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยอาศัยสเปกตรัมการดูดกลืน พบว่า มีค่าแถบช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างอยู่ในช่วง 3.05 – 3.13 อิเล็กตรอนโวลต์ ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพในการผันแสงไปเป็นไฟฟ้าโดยใช้ระบบจำลองแสงอาทิตย์ความเข้มของการส่องสว่างเท่ากับ AM 1.5 พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ที่โฟโตแอโนดเตรียมจากชั้นฟิล์มทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าประสิทธิภาพสูงสุดเท่ากับ 0.31 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากสารตัวอย่างนี้มีอนุภาคขนาดใหญ่และความพรุนตัวสูง ซึ่งส่งผลต่อการกระเจิงแสงและการเก็บเกี่ยวแสงภายในโครงสร้างแบบกลวงได้ดีขึ้น

คำสำคัญ : ทรงกลมกลวง ZnO, วิธีไฮโดรเทอร์มอล, เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง, การกระเจิงแสง, การเก็บเกี่ยวแสง

*Corresponding author. E-mail : paveena@msu.ac.th

ABSTRACT

ZnO hollow spheres were synthesized by hydrothermal method. The as-prepared samples were characterized by XRD, FESEM and UV-Vis spectroscopy techniques. The XRD results showed that all the samples are hexagonal wurtzite structure and crystallite size increased with increasing calcine temperature. FESEM images exhibited that the calcined samples have a hollow sphere morphology with average diameter in the ranges 4.6 – 5.3 μm . The results from UV-vis spectroscopy technique indicated that the reflectivity percentage tended to increase with increasing calcine temperature. The energy band gap (E_g) of the samples were evaluated using UV-Vis absorption spectra and it was found to be in the range of 3.05 – 3.13 eV. The light-to-electricity conversion efficiency was carried out using the AM 1.5 direct spectrum and the result showed that the ZnO hollow sphere calcined at 600°C film-based dye-sensitized solar cell has the highest efficiency of 0.31%. This result is contributed to the relatively larger particle size and high porosity of the samples.

Keywords : ZnO hollow spheres, hydrothermal method, dye-sensitized solar cell, light scattering, light harvesting

บทนำ

พลังงานไฟฟ้าเป็นปัจจัยที่สำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ เนื่องจากเป็นพลังงานที่สามารถเปลี่ยนไปเป็นพลังงานรูปอื่นได้ง่าย สามารถควบคุมกระบวนการผลิตและใช้งานได้อย่างสะดวก โดยส่วนใหญ่แหล่งพลังงานไฟฟ้าที่ใช้จะได้มาจากแหล่งพลังงานฟอสซิลที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์เป็นเวลานานนับร้อยๆ ปี ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ น้ำมัน ถ่านหิน เป็นต้น ปัจจุบันพบว่าแหล่งพลังงานเหล่านี้มีปริมาณลดลงเรื่อยๆ และกำลังจะหมดไปจากโลก อีกทั้งของเสียที่ปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการผลิตยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นมนุษย์จึงต้องให้ความสนใจในการพัฒนากระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนทางเลือก เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานชีวมวล เป็นต้น เพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนในอนาคต หนึ่งในพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน คือ พลังงานแสงอาทิตย์ เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น เป็นแหล่งพลังงานจากธรรมชาติที่มีพลังงานสูง เป็นพลังงานสะอาดที่ไม่ทำลายทรัพยากรธรรมชาติ และมีอยู่ปริมาณมาก เป็นต้น (Mehmood *et al.*, 2015) การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้านั้นต้องอาศัยกระบวนการโฟโตโวลตาอิก (photovoltaic) ที่เกิดขึ้นในอุปกรณ์สำหรับการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าที่เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ปัจจุบันมีผลงานวิจัยจำนวนมากที่ทำการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ออกมาในหลายรูปแบบ (Guo *et al.*, 2015) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitizer solar cells, DSSCs) จัดเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ที่มีต้นทุนในการผลิตค่อนข้างต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยมีหลักการทำงานคล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชโดยมีวัสดุสารกึ่งตัวนำและโมเลกุลสีย้อมทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสง ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงที่ดีและมีความเสถียรที่เพิ่มมากขึ้น (Sedghi *et al.*, 2014) หลายปีที่ผ่านมาวัสดุสารกึ่งตัวนำกลุ่มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ถูกประยุกต์เป็นขั้วโฟโตแอโนดร่วมกับโมเลกุลสีย้อมในกลุ่มรูทีเนียม เช่น N719, N3 และ C101 ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Ito ได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก TiO_2 โดยใช้โมเลกุลสีย้อม N719 พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมได้สามารถให้ประสิทธิภาพการผันแสงได้สูงถึง 10 เปอร์เซ็นต์ (Ito *et al.*, 2006) นอกเหนือจากการเลือกใช้ชนิดสารกึ่งตัวนำและชนิดของสีย้อมที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของ DSSCs แล้ว ลักษณะพื้นฐานเชิงโครงสร้างที่ส่งผลโดยตรงต่อขนาดพื้นที่ผิว (surface area) ในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมของอนุภาค TiO_2 ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ส่งผลต่อค่าประสิทธิภาพด้วย ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาตัวโฟโตแอโนดของ DSSCs โดยเลือกใช้วัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมและการดูดกลืนแสงซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Deepa *et al.*, 2004)

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำอีกประเภทหนึ่งที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย เช่น โฟโตคาตาไลติก (photocatalytic), โฟโตโวลตาอิก เป็นต้น เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) กว้างประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ TiO_2 (3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) มีพลังงานกระตุ้นอิสระ (free excitation energy) สูงประมาณ 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ อีกทั้ง ZnO ยังมีสมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมีที่ดีและมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่สูง (high electron mobility) นอกจากนี้ ZnO เป็นวัสดุที่สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปอนุภาคที่มีโครงสร้างระดับนาโนที่หลากหลาย ได้แก่ กลุ่มอนุภาค (particles) โครงสร้างรูปแท่งนาโน (nanorod) โครงสร้างแบบลวดนาโน (nanowire) โครงสร้างทรงกลมกลวง (hollow sphere) เป็นต้น (Lee *et al.*, 2016) ส่งผลให้สามารถประยุกต์ใช้งานเฉพาะด้านได้อย่างมีประสิทธิภาพ

โดยทั่วไป การปรับปรุงสมบัติของวัสดุเพื่อการประยุกต์ใช้งานเฉพาะด้านนั้นสามารถทำได้โดยการเลือกใช้เทคนิคการเตรียมที่เหมาะสม ซึ่งเทคนิคที่นิยมนำมาใช้นั้นมีอยู่หลายวิธี เช่น กระบวนการเตรียมแบบตกตะกอน (precipitation) (Kanmani and Ramachantran, 2012) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) (Cheng *et al.*, 2014) กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) (Li *et al.*, 2015) เป็นต้น จากการเปรียบเทียบสมบัติของวัสดุผงที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการดังกล่าวพบว่า ไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์ผลึกแบบเสถียรขึ้นในขั้นตอนเดียว วัสดุผงที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง ผลึกขนาดเล็ก มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ (ขนาดเฉลี่ยประมาณ 10-12 นาโนเมตร) และมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีสูง (Bongkarn, 2014) โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะเตรียมอนุภาค ZnO ที่มีลักษณะพื้นฐานเป็นแบบทรงกลมกลวง เนื่องจากอนุภาคที่มีลักษณะพื้นฐานเป็นแบบทรงกลมกลวงนั้นมีพื้นที่ผิวสัมผัสทั้งภายในและภายนอกอนุภาคทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ที่สูง ส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมปริมาณสูง มีความหนาแน่นของการเกาะกลุ่มอนุภาคต่ำ อีกทั้งยังสามารถควบคุมการก่อเกิดโครงสร้างได้ง่าย ซึ่งลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นดังกล่าวถือเป็นปัจจัยหลักที่ช่วยเพิ่มสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสงและเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Bao *et al.*, 2016)

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.00%, Sigma-Aldrich), เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMTA, 99.00%, Sigma-Aldrich), ไตรโซเดียมซิติเรตไดไฮเดรต ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-

Aldrich), พอลิเอทิลีนไกลคอล 400 (PEG 400, Sigma-Aldrich), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, VWR chemicals), เทอร์ฟีนีออล ($C_{10}H_{18}O$, Sigma-Aldrich), เอทิลเซลลูโลส (ethyl cellulose, Sigma-Aldrich) สีย้อมรูทีเนียม (Ru-based dye, N719) น้ำปราศจากไอออน (deionized water) และ เอทานอล (C_2H_4O , AR grade 99.9%, RCI Labscan) สารเคมีทั้งหมดถูกนำมาใช้โดยไม่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มขึ้น ขั้นตอนการทดลองสามารถแบ่งได้ดังต่อไปนี้

1. การเตรียมอนุภาคนาโน ZnO

ชั่ง $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 11.74 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นชั่ง PEG400 ปริมาณ 2.13 กรัม เติมลงในสารละลายซึ่งคั้นในเตรต ภายใต้การคนด้วยเครื่องกวนสารละลายแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) อย่างต่อเนื่อง หลังจากนั้นจึงหยุดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเตรียมจากการละลาย NaOH ปริมาณ 7.63 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร และคนสารละลายด้วย magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำตะกอนสีขาวไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge) ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที นาน 20 นาที และล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 5 รอบ จากนั้นนำตะกอนไปทำให้แห้งโดยใช้เครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (hot plate and magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Lu *et al.*, 2010)

2. การเตรียมอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO

ชั่ง $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 1.19 กรัม $C_6H_{12}N_4$ ปริมาณ 0.56 กรัม และ $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ปริมาณ 0.294 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร ภายใต้การคนด้วย magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที นำสารละลายที่ได้บรรจุในชุด hydrothermal Teflon-lined autoclave reactor ปริมาตรสูงสุด 450 มิลลิลิตร แล้วให้ความร้อนที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารแขวนลอยที่เตรียมได้ไปปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ กรองตะกอนด้วยชุดกรองสุญญากาศ นำตะกอนไปอบให้แห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ (Bao *et al.*, 2016)

3. การประดิษฐ์และการประยุกต์ใช้ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูคานาอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ชั่งอนุภาคนาโน ZnO หรืออนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ปริมาณ 1 กรัม ตวงกรดอะซิติกปริมาตร 0.16 มิลลิลิตร น้ำปราศจากไอออนปริมาตร 0.16 มิลลิลิตร เอทานอลปริมาตร 0.16 มิลลิลิตร และเทอร์ฟีนีออลปริมาตร 1.6 มิลลิลิตร บดผสมเข้าด้วยกันด้วยโถร่บดสาร ชั่งเอทิลเซลลูโลส 0.25 กรัม ละลายในเอทานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร นำสารแขวนลอยของ ZnO ที่เตรียมได้ผสมกับสารละลายเอทิลเซลลูโลส คนอย่างต่อเนื่องจนเป็นเนื้อเดียวกัน นำของเหลวชั้นที่ได้เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสงฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (fluorine doped tin oxide, FTO) ด้วยเทคนิคสปินนิ่ง จากนั้นนำฟิล์มที่เคลือบไปเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูคานาอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เตรียมได้และแคโทดอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูคานาอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เข้าด้วยกัน เติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (I/I_3^-) บริเวณตรงกลางระหว่างฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูคานาอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO และแคโทดอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูคานาอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แล้วปิดรูช่องว่างให้สนิท

4. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง

โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD, Bruker D8 Advance, Cu K α) โครงสร้างระดับจุลภาคและลักษณะพื้นฐานของสารตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, FEI/TECNAI G2 20) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM, Focus Ion Beam : FIB) ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและย่านแสงที่ตามองเห็นของสารตัวอย่าง ศึกษาด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy (Shimadzu UV-3101PC)

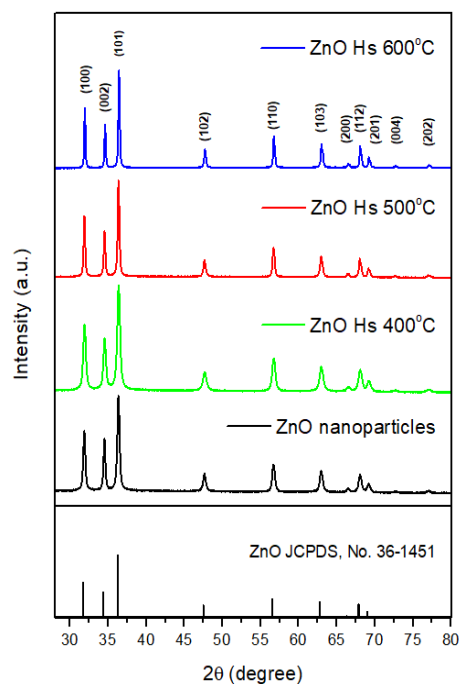
5. การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่เตรียมได้นำไปวัดประสิทธิภาพด้วยเครื่อง Keithley digital source meter (Model 2400) และภายใต้เครื่องจำลองสภาวะแสงอาทิตย์ (Solar simulator) ที่ประกอบด้วยหลอดขึ้นอนขนาด 450 วัตต์ ให้ความเข้มแสง 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (AM 1.5) (Wang *et al.*, 2004)

ผลการวิจัย

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึก

ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของผงอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ JCPDS

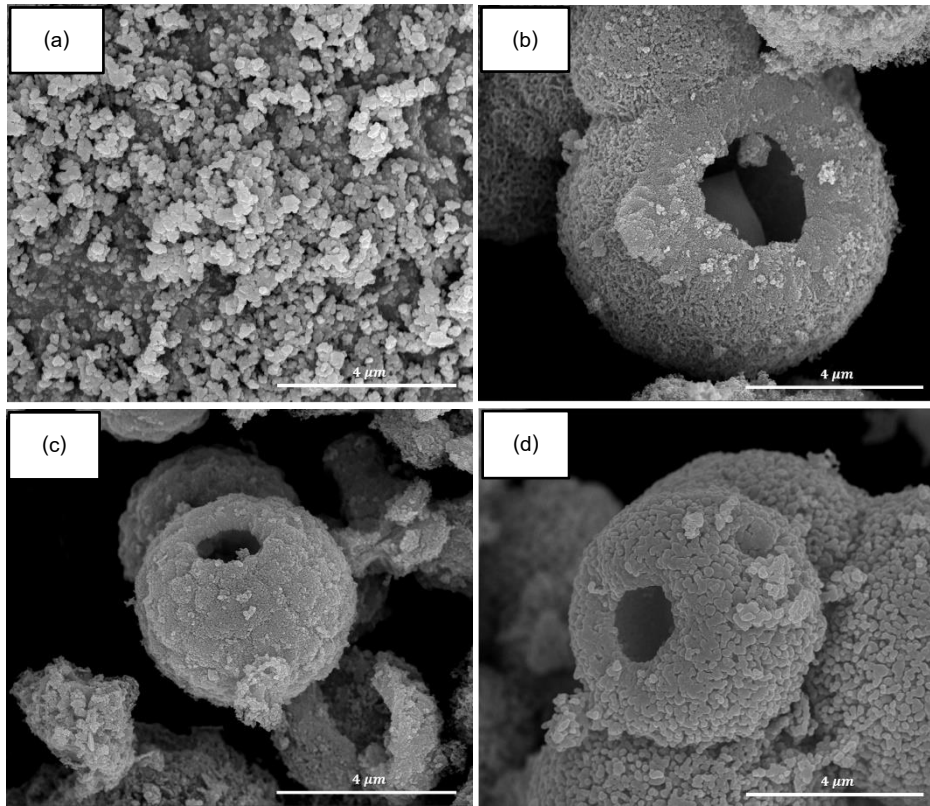
ขนาดผลึก ZnO สามารถวิเคราะห์โดยอาศัยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (Wang *et al.*, 2010) ผลการคำนวณที่ได้แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

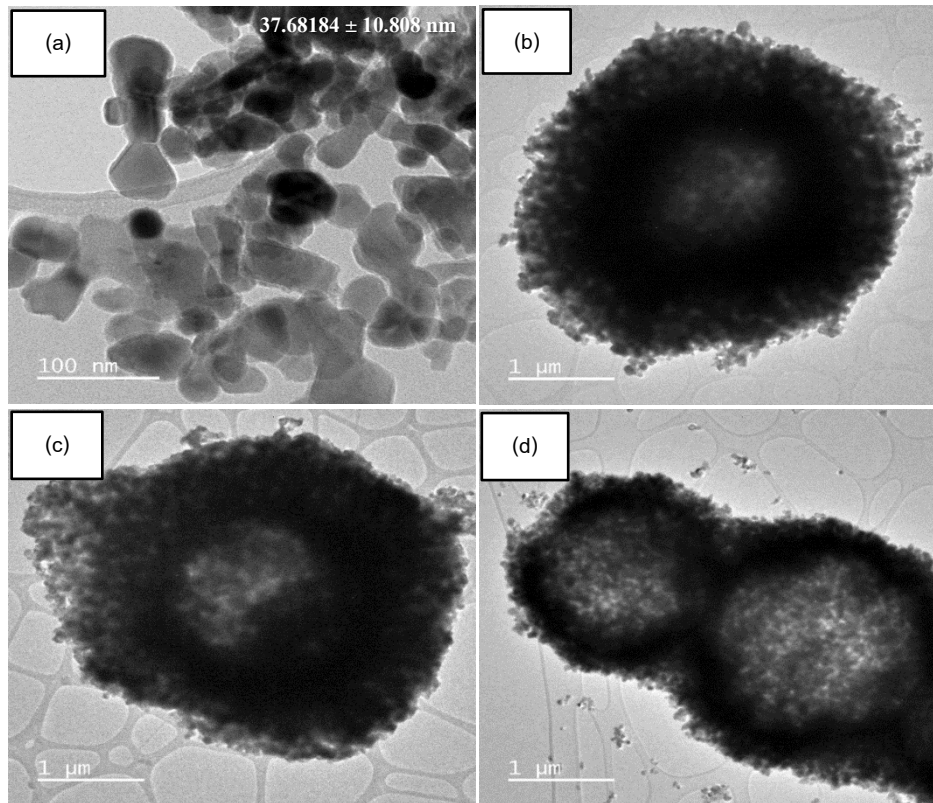
สารตัวอย่าง	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	2θ (°)	FWHM (°)	ขนาดผลึก (nm)
ZnO nanoparticles	400	36.35	0.335	25.72
	400	36.33	0.276	31.41
ZnO Hs	500	36.33	0.216	40.61
	600	36.39	0.197	44.70

2. การศึกษาลักษณะสัณฐานและโครงสร้างระดับจุลภาคของสารตัวอย่าง

ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานและโครงสร้างระดับจุลภาคของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค FESEM และเทคนิค TEM แสดงดังภาพที่ 2 และภาพที่ 3 สำหรับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของเปลือกทรงกลมกลวง ZnO สามารถพิจารณาได้จากขอบเขตของเปลือกทรงกลมแบบสมบรูณ์และทรงกลมที่แตกหักในบริเวณตัวอย่างที่เลือกวิเคราะห์ ค่าเฉลี่ยของปริมาณทั้งสองสามารถเขียนแสดงได้ดังตารางที่ 2



ภาพที่ 2 ภาพถ่าย FESEM ของ (a) อนุภาคนาโน ZnO แคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 400, (c) 500 และ (d) 600 องศาเซลเซียส



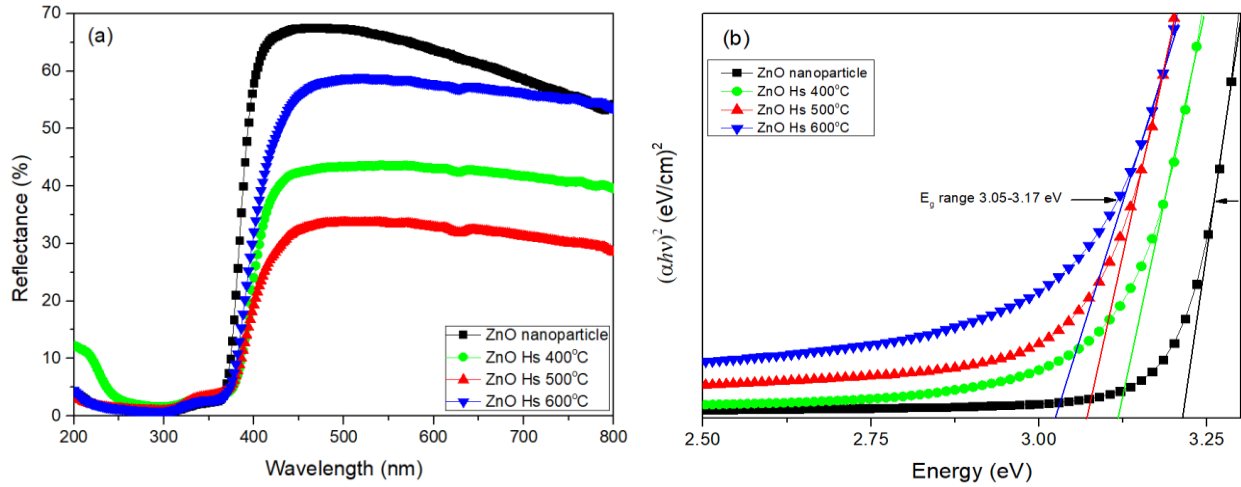
ภาพที่ 3 ภาพถ่าย TEM ของ (a) อนุภาคนาโน ZnO แคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 400, (c) 500 และ (d) 600 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยและความหนาเปลือกของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของทรงกลม (μm)	ความหนาของเปลือกทรงกลมกลวง (μm)
ZnO Hs	400	5.27±0.827	1.14±0.209
	500	4.81±0.896	0.85±0.191
	600	4.63±1.313	0.74±0.280

3. การศึกษาสมบัติทางแสงของของสารตัวอย่าง

ผลการตรวจสอบการสะท้อนแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานในย่านความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4(a) และภาพที่ 4(b) ตามลำดับ



ภาพที่ 4 (a) กราฟแสดงร้อยละการสะท้อนแสงของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนสำหรับคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน

การคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) สามารถทำได้โดยใช้ความสัมพันธ์ของ Tauc (Tauc relation) ตามสมการที่ (1)

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \tag{1}$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของของแข็ง h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ A คือ ค่าคงที่ v คือ ค่าความถี่ของแสง n คือ ค่าดัชนีที่ขึ้นอยู่กับกลไกการเปลี่ยนแปลงของพาหะประจุ โดย $n = 2$ สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนโดยทางอ้อม (indirect transition) และ $n = 1/2$ สำหรับการเปลี่ยนแปลงโดยทางตรง (direct transition) สำหรับ ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไฮท์ อิเล็กตรอนมีพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานแบบทางตรง (Khannam *et al.*, 2017) โดยค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างหาได้จากจุดตัดบนแกน x ของเส้นสัมผัส ดังแสดงไว้ในภาพที่ 4(b)

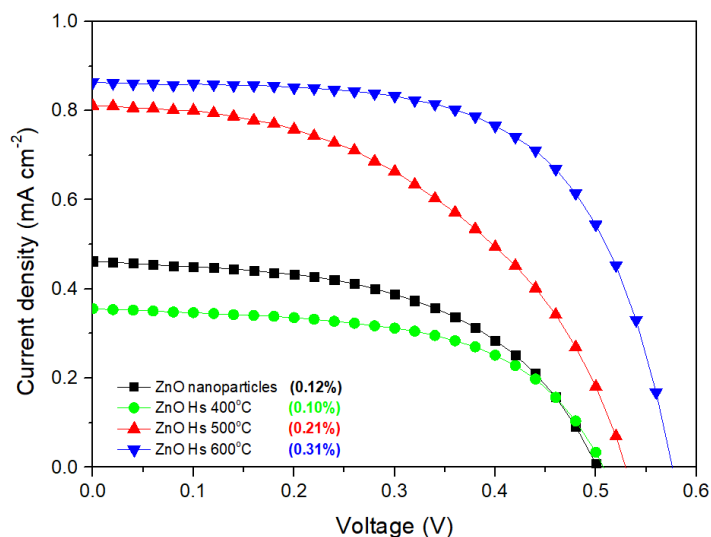
4. การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมขั้วโฟโตแอโนดโดยใช้วัสดุที่มีลักษณะพื้นฐานแตกต่างกันสองชนิดได้แก่ ZnO แบบทรงกลมกลวงและอนุภาคระดับนาโนเมตร เพื่อแสดงให้เห็นว่าโฟโตแอโนดที่ประดิษฐ์ขึ้นจากชั้นฟิล์มทรงกลมกลวง ZnO จะส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการผันแสงเป็นไฟฟ้า หลังจากประกอบเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ทำจากอนุภาค ZnO ทั้งสองแบบ ประสิทธิภาพของเซลล์ทั้งหมดถูกทดสอบด้วยเครื่อง Keithley digital source meter (Model 2400) ภายใต้เครื่อง

จำลองสภาวะแสงอาทิตย์ (Solar simulator) ที่ประกอบด้วยหลอดขึ้นอนขนาด 450 วัตต์ ให้ความเข้มแสง 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (A.M. 1.5) ซึ่งผลการวัดประสิทธิภาพแสดงดังตารางที่ 3 และกราฟเส้นโค้ง $J-V$ แสดงดังภาพที่ 5

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ประดิษฐ์จากชั้นฟิล์ม ZnO แบบทรงกลมกลวง เปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน ZnO

เซลล์ตัวอย่าง	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	$J_{sc}/mAcm^{-2}$	V_{oc}/V	FF	η (%)
ZnO nanoparticles	400	0.46	0.50	0.52	0.12
ZnO Hs	400	0.35	0.49	0.56	0.10
	500	0.81	0.52	0.47	0.21
	600	0.86	0.57	0.62	0.31



ภาพที่ 5 เส้นโค้ง $J-V$ ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO

วิจารณ์ผลการวิจัย

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึก

จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่า เกิดพีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ประมาณ 32.0, 34.5, 36.0, 47.5, 56.8, 63.0, 66.5, 68.0, 69.0, 72.5 และ 75.5 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) (201) (004) และ (202) ตามลำดับ ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างมีความบริสุทธิ์และมีลักษณะเป็นผลึกที่สมบูรณ์ โดยตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นชี้ให้เห็นถึงลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างที่มีโครงสร้างผลึกแบบ

เฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ของ ZnO โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 (Wang *et al.*, 2015) สำหรับการวิเคราะห์ขนาดของผลึก ZnO ในงานวิจัยนี้ พิจารณาจากค่าความกว้างที่กึ่งกลางของพีคการเลี้ยวเบน (full width at half maximum, FWHM) ที่สอดคล้องกับระนาบหลักของโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ทไซต์ คือ ระนาบ (101) เนื่องจากเป็นพีคของการกระจายข้อมูลแบบลอเรนซ์ (Lorentzian distribution) ที่มีความสมมาตรสูง มีมุมการเลี้ยวเบน 2θ ประมาณ 36 องศา ผลการคำนวณขนาดผลึกที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 จากตารางจะเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นขนาดผลึกของทรงกลมกลวง ZnO มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ผลการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกมีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในภาพที่ 1 นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิเคลสไชน์เพิ่มขึ้น ค่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้นและค่า FWHM ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อวัสดุได้รับพลังงานความร้อนสูงขึ้นจะทำให้เกิดการแพร่ (diffusion) ของอะตอมที่บริเวณขอบเกรน ทำให้เกรนของอนุภาคเดี่ยวมีขนาดใหญ่อขึ้นซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า การเติบโตของเกรน (grain growth) นอกจากนี้ อุณหภูมิที่สูงขึ้นยังส่งผลต่อความเป็นระเบียบของแลตทิซภายในโครงสร้างผลึก และส่งผลให้ความสมบูรณ์ของผลึก (crystallinity) มีค่าสูงขึ้น (Singh *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2017)

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของอนุภาคนาโน ZnO ที่ผ่านการเคลสไชน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่า ขนาดผลึกของอนุภาคนาโนมีค่าน้อยกว่าทรงกลมกลวงที่ผ่านการเคลสไชน์ที่อุณหภูมิเดียวกัน ความแตกต่างดังกล่าวเป็นผลเนื่องมาจาก ณ อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง การก่อเกิดผลึกในระบบไฮโดรเทอร์มอลอยู่ภายใต้ความดันไอสูง จึงส่งผลให้กระบวนการก่อเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของผลึกมีอัตราเร็วมากกว่า (Vlazan *et al.*, 2015) เมื่อเปรียบเทียบกับการตกผลึกของอนุภาคนาโน ZnO ด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) ที่บรรยากาศปกติ

2. การศึกษาลักษณะพื้นฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของสารตัวอย่าง

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เคลสไชน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2 จากภาพที่ 2(a) จะเห็นได้ว่า อนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ โดยมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร และเมื่อพิจารณาภาพที่ 2(b) ถึงภาพที่ 2(d) จะเห็นได้ว่า สารตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมได้มีลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมกลวงพื้นผิวเปลือกทรงกลมมีลักษณะขรุขระและประกอบขึ้นจากอนุภาคนาโน ZnO ขนาดเล็กโดยมีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวของทรงกลมเป็นจำนวนมาก เมื่อพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิเคลสไชน์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของทรงกลม พบว่า อุณหภูมิเคลสไชน์ที่เพิ่มขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมมีขนาดเล็กลง และขอบเขตเกรน (grain boundary) ของอนุภาคเดี่ยวมีลักษณะที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2(d) การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการการแพร่ของอะตอมระหว่างเกรนที่อยู่ติดกัน โดยในช่วงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 400 ไปเป็น 500 องศาเซลเซียส พลังงานความร้อนส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและทำให้อนุภาคบนเปลือกของทรงกลมเกิดการแน่นตัวเนื่องจากการหดตัวของรูพรุนที่แทรกอยู่ระหว่างเกรน (Bao *et al.*, 2016) ดังที่สังเกตเห็นได้จากภาพที่ 2(c) รูพรุนบนพื้นผิวด้านนอกของทรงกลมมีปริมาณลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 600 องศาเซลเซียส พลังงานความร้อนที่สูงขึ้นถึงระดับนี้จะส่งผลให้เกิดการเติบโตของเกรนวัสดุ ทำให้เกรนของอนุภาคเดี่ยวบนเปลือกทรงกลมมีขนาดใหญ่อขึ้น ขอบเกรนมีปริมาณเพิ่มขึ้น และส่งผลให้สามารถสังเกตเห็นรูพรุนที่อยู่ระหว่างเกรนบนพื้นผิวด้านนอกของทรงกลมได้ชัดเจนขึ้นด้วย (Fabregat *et al.*, 2005; Bisquet *et al.*, 2004) นอกจากนี้เมื่อพิจารณา

ความหนาของเปลือกทรงกลมยังพบว่า ความหนาของเปลือกทรงกลมมีแนวโน้มลดลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงทำให้สามารถตีความได้ว่า การเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของเปลือกอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแคลไซน์ของวัสดุ

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคของอนุภาคนาโน ZnO และทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค TEM ดังในภาพที่ 3 จากภาพที่ 3(a) แสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน ZnO มีลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมและรูปทรงหลายเหลี่ยม (polygon) ขนาดเล็ก มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคเดี่ยว 37.68 ± 10.81 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของตัวอย่างด้วยเทคนิค FESEM ดังภาพที่ 2(a) และเมื่อพิจารณาภาพที่ 3(b) ถึงภาพที่ 3(d) พบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะเป็นทรงกลมกลวง บริเวณเปลือกของทรงกลมประกอบด้วยอนุภาคเดี่ยวนาโน ZnO ขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 30-50 นาโนเมตร เกาะอยู่เป็นจำนวนมาก เมื่อพิจารณาภาพถ่าย TEM จะเห็นว่าบริเวณกึ่งกลางและบริเวณขอบของเปลือกทรงกลมมีความเข้มระดับสีเทาที่แตกต่างกันแสดงให้เห็นโครงสร้างภายในทรงกลมที่มีโพรงขนาดใหญ่ตรงกลางของอนุภาค โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอุณหภูมิแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงๆ ปริมาตรของโพรงมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและทำให้ความหนาของเปลือกมีลักษณะที่บางลง นอกจากนี้ ภาพถ่าย TEM ยังแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นและการกระจายของรูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวของเปลือกทรงกลม ZnO ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FESEM

3. การศึกษาสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง

ภาพที่ 3 แสดงผลการวิเคราะห์หรือรายละเอียดการสะท้อนแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานในย่านความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ของอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ภาพที่ 3 (a) แสดงให้เห็นว่า ในย่านแสงที่ตามองเห็นนั้นอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการสะท้อนแสงที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ เป็นผลเนื่องมาจากขนาดเกรนของอนุภาคที่โตขึ้นส่งผลให้เกิดการกระเจิงแสงจากโครงสร้างที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับอนุภาคที่มีขนาดเล็ก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Xu ที่ได้ศึกษาพฤติกรรมทางแสงเปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่าง ZnO ลักษณะพื้นฐานแบบดอกไม้และอนุภาคนาโน ZnO แล้วพบว่า อนุภาค ZnO ลักษณะพื้นฐานแบบดอกไม้ที่มีโครงสร้างซับซ้อนและขนาดอนุภาคใหญ่ประมาณ 5 ไมโครเมตร มีค่าร้อยละการสะท้อนแสงที่สูงกว่าอนุภาคนาโน ZnO ที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร (Xu *et al.*, 2014) ดังนั้นจึงคาดได้ว่า การกระเจิงแสงภายในโครงสร้างของอนุภาคขนาดใหญ่และพื้นผิวมีรูพรุนจำนวนมากของทรงกลมกลวง ZnO เป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บเกี่ยวแสงโดยอาศัยการเพิ่มเส้นทางของแสงที่เกิดการกระเจิงในโครงสร้างมีระยะทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) ที่ยาวนานขึ้น (Fan *et al.*, 2011) สำหรับค่าช่องว่างแถบพลังงานของตัวอย่างที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ถูกประมาณค่าโดยการหาจุดตัดแกนของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน แสดงดังภาพที่ 3 (b) โดยพบว่า ค่าช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคนาโน ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส มีค่าเป็น 3.17 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับทรงกลมกลวง ZnO นั้นพบว่า เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 400 ไปเป็น 600°C ค่าช่องว่างแถบพลังงานมีแนวโน้มลดลง โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็น 3.13, 3.09 และ 3.05 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับอนุภาคทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของอนุภาคนาโนและทรงกลมกลวง ZnO กับค่าช่องว่างแถบพลังงาน

จะเห็นได้ว่า ขนาดช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเล็กลงเมื่อผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากการกีดกันทางควอนตัม (quantum confinement) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุที่มีอนุภาคระดับนาโน โดยพบว่าในผลึกขนาดเล็กที่มีจำนวนอะตอมอยู่อย่างจำกัด ระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละอะตอมแยกออกจากกันคล้ายกับระดับพลังงานของอะตอมเดี่ยว ในขณะที่ถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนจึงเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับวาเลนซ์ (valence) ไปยังระดับการนำ (conduction) ได้ยาก ทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดการเคลื่อนที่ในปริมาตรแบบสามมิติของอนุภาควัสดุ ในทางตรงกันข้ามสำหรับผลึกที่มีขนาดใหญ่ที่มีจำนวนอะตอมจำนวนมาก ระดับพลังงานของแต่ละอะตอมมีการซ้อนทับและเหลื่อมกัน ทำให้ผลต่างของชั้นพลังงานสูงสุดของระดับวาเลนซ์และพลังงานต่ำสุดของระดับการนำมีค่าลดลงและส่งผลให้ค่าช่องว่างพลังงานของวัสดุลดลงด้วย (Rajendran *et al.*, 2012)

4. การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO

จากภาพที่ 4 เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ทำมาจาก ZnO พบว่า อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าประสิทธิภาพในการผันแสงสูงที่สุดเท่ากับ 0.31 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยมีค่าประสิทธิภาพในการผันแสงเท่ากับ 0.12 เปอร์เซ็นต์ 0.10 เปอร์เซ็นต์ และ 0.21 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ทำมาจากอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่า อนุภาคนาโน ZnO มีค่าประสิทธิภาพในการผันแสงที่สูงกว่าอนุภาคทรงกลมกลวง อธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากอนุภาคนาโน ZnO มีการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอและไม่อัดตัวกันแน่นทำให้การดูดซับสีย้อมบนพื้นผิวอนุภาคและการซึมผ่านของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้นได้ดีซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้เร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่เปลือกของทรงกลมค่อนข้างหนาและมีการเกาะกลุ่มของอนุภาคที่หนาแน่นกว่า (Jung M. H., 2017) เพื่อเป็นการยืนยันว่าลักษณะทางสัณฐานของวัสดุเป็นปัจจัยสำคัญที่ควบคุมปริมาตรการดูดซับสีย้อมบนพื้นผิวฟิล์มอิเล็กโทรดของเซลล์ที่เตรียมจากอนุภาคนาโนและทรงกลมกลวง ZnO จึงถูกนำไปใช้ในสารละลายไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายที่มีสัดส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำปราศจากไอออนกับเอทานอล เท่ากับ 1 : 1 และนำไปตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy เพื่อหาความเข้มข้นของสีย้อมที่ถูกดูดซับโดยอาศัยกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert law) ซึ่งพบว่า ความเข้มข้นของสีย้อมที่ถูกดูดซับในชั้นฟิล์มมีค่าเป็น 3.2×10^{-7} , 2.9×10^{-7} , 5.0×10^{-7} และ 5.7×10^{-7} โมล/ตารางเซนติเมตร สำหรับอิเล็กโทรดที่ทำจากอนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับและสมบัติทางแสงทำให้สามารถอธิบายได้ว่า ปัจจัยที่ทำให้อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าประสิทธิภาพสูงที่สุดนั้นอาจเป็นผลเนื่องมาจากลักษณะสัณฐานเฉพาะของสารตัวอย่างเอง กล่าวคือ มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ZnO ที่มีเกรนขนาดใหญ่ ประกอบกับการที่อนุภาคมีโพรงเปิดขนาดใหญ่ในบริเวณแกนกลางของโครงสร้างและรูพรุนที่มีอยู่จำนวนมากบนพื้นผิวนั้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมบนอนุภาคและเพิ่มอัตราการแลกเปลี่ยนประจุบริเวณพื้นผิวของอนุภาคให้สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่า อนุภาคทรงกลมที่มี

ขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตรมีบทบาทสำคัญที่ส่งผลต่อการกระเจิงแสงภายในโครงสร้างของสารตัวอย่างและนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ (Chauhan *et al.*, 2016) จากผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้พบว่ามีค่าสอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ลักษณะพื้นฐานด้วยเทคนิค FESEM และ TEM รวมไปถึงสมบัติทางแสงจากเทคนิค UV-Visible spectroscopy

สรุปผลการวิจัย

อนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ถูกเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเคลือบที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า อนุภาคนาโน ZnO และอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ทไซต์ ขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิเคลือบสูงขึ้น ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของอนุภาคด้วยเทคนิค FESEM แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างมีลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมกลวงและและมีพื้นผิวที่ขรุขระ ผลที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy พบว่า ค่าช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคทรงกลมกลวงมีความสัมพันธ์กับขนาดของผลึก โดยค่าแถบช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเคลือบเพิ่มขึ้นหรือขนาดผลึกโตขึ้น จากการวัดประสิทธิภาพการผันแสงพบว่า ประสิทธิภาพในการผันแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีค่าขึ้นกับลักษณะพื้นฐานและขนาดเกรนของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO โดยโครงสร้างทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางและเกรนขนาดใหญ่จะช่วยเพิ่มการกระเจิงแสงภายในโครงสร้าง รูพรุนและโพรงเปิดบนผิวของทรงกลมจะช่วยเพิ่มพื้นที่ในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมและช่วยเพิ่มอัตราการแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO เคลือบที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ค่าประสิทธิภาพในการผันแสงได้สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างอื่น โดยมีค่าประสิทธิภาพเท่ากับ 0.31 เปอร์เซ็นต์

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการ Advanced Material Physics Laboratory (AMP) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้เครื่องมือในการเตรียมสารตัวอย่าง โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ ประจำปี 2562 มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

เอกสารอ้างอิง

- Bao, Y., Wang, C., & Ma, J.Z. (2016). A two-step hydrothermal route for synthesis hollow urchin-like ZnO microspheres. *Ceramics International*, 42(8), 10289–10296.
- Bisquert, J., Zaban, A., Greenshtein, M., & Ser, I.M. (2004). Determination of rate constants for charge transfer and distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 13550–13559.
- Bongkarn, T. (2014). *Dielectric Ceramic and Capacitors*. Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University. (in Thai)

- Cheng, C., Amini, A., Zhu, C., Xu, Z., Song, H., Wang, N. (2014). Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, *Scientific Report*, 4, 4181.
- Chauhan, R., Shinde, M., Kumar, A., Gosavi, S., & Amalnerkar, D.P. (2016). Hierarchical zinc oxide pomegranate and hollow sphere structures as efficient photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 201-208.
- Deepa, M., Kar, M., & Agnihotry, S.A. (2004). Electrodeposited tungsten oxide films: Annealing effects on structure and electrochromic performance. *Thin Solid Films*, 468(1-2), 32-42.
- Fan, K., Zhang, W., Peng, T., Chen, J., & Yang, F. (2011). Application of TiO₂ fusiform nanorods for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency. *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 17213-17219.
- Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2005). Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Material. Solar Cells*, 87, 117-131.
- Guo, W., Li, X., Qin, H., & Wang, Z. (2015). PEG-20000 assisted hydrothermal synthesis of hierarchical ZnO flowers: Structure, growth and gas sensor properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 73, 163-168.
- Ito, S., Nazeeruddin, M.K., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Pechy, P., Jirousek, M., Kay, A., Zakeeruddin, S.M., & Gratzel, M. (2006). Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: Effect of device masking on conversion efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 14, 589-601.
- Jiang, J., Zhang, K., Chen, X., Zhao, F., Xie, T., Wang, D., & Lin, Y. (2017). Porous Ce-doped ZnO hollow sphere with enhanced photodegradation activity for artificial waste water. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 907-913.
- Jung, M. H. (2017). High efficiency dye-sensitized solar cells based on the ZnO nanoparticle aggregation sphere. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 234-244.
- Kanmani, S.S., Ramachantran, K. (2012). Synthesis and characterization of TiO₂/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications, *Renewable Energy*, 43, 149-156.
- Khannam, M., & Dolui, S.K. (2017). Cerium doped TiO₂ photoanode for an efficient quasi-solid state dye sensitized solar cells based on polyethylene oxide/multiwalled carbon nanotube/polyaniline gel electrolyte. *Solar Energy*, 150, 55-65.
- Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., & Juan, J.C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428-448.

- Li, Y., Li, D.L., Liu, J.C. (2015). Optical and gas sensing properties of mesoporous hollow ZnO microspheres fabricated via a solvothermal method. *Chinese Chemical Letters*, 26, 304–308.
- Lu, L., Li, R., Fan, K., & Peng, T. (2010). Effects of annealing conditions on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with ZnO nanoparticles. *Solar Energy*, 84, 844–853.
- Mehmood, U., Hussein, I.A., Harrabi, K., Mekki, M.B., Ahmed, S., & Tabet, N. (2015). Hybrid TiO₂-multiwall carbon nanotube (MWCNTs) photoanodes for efficient dye sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy Material and Solar Cells*, 140, 174–179.
- Rajendran, V., & Anandan, K. (2012). Size, morphology and optical properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by facile surfactant-assisted solvothermal processing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, 393-400.
- Sedghi, A., & Nourmohammadi Miankushki, H. (2014). Effect of multi walled carbon nanotubes as counter electrode on dye sensitized solar cells. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 2029–2037.
- Singh, R.P.P., Hudhara, I.S., & Rana, S.B. (2016). Effect of calcination temperature on the structural, optical and magnetic properties of pure and Fe-doped ZnO nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 34(2), 451-459.
- Vlazan, P., Ursu, D. H., Irina-Moisescu, C., Miron, I., Sfirloaga, P., & Rusu, E. (2015). Structural and electrical properties of TiO₂/ZnO core-shell nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Materials Characterization*, 101, 153–158.
- Wang, C., Ao, Y., Wang, P., Hou, J., & Qian, J. (2010). Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ hollow spheres. *Applied Surface Science*, 257, 227–231.
- Wang, Z.S., Kawauchi, H., Kashima, T., & Arakawa, H. (2004). Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1381–1389.
- Wang, L., Ma, C., Ru, X., Zheng Guo, Z., Wu, D., Zhang, S., Yu, G., Hu, Y., & Wang, J. (2015). Facile synthesis of ZnO hollow microspheres and their high performance in photocatalytic degradation and dye sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 57-62.
- Xu, J., Fan, K., Shi, W., Li, K., & Peng, T. (2014). Application of ZnO micro-flowers as scattering layer for ZnO-based dye-sensitized solar cells with enhanced conversion efficiency. *Solar Energy*, 101, 150–159.