หัวข้อดุษฎีนิพนธ์	การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยออกซิเดชันเชิงความร้อนที่ใช้ไมโครเวฟช่วยสำหรับการประยุกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง
ผู้เขียน	นางสาวการะเกด แก้วใหญ่
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงมณี ว่องรัตนะไพศาล อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุภาพ ชูพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. อัจฉราวรรณ กาศเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO และ Cu_2O) เป็นสารกึ่งตัวนำที่น่าสนใจในการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าซึ่งทำหน้าที่แปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง (photovoltaic) เนื่องจากสารชนิดนี้มีค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่สูง เป็นตัวนำที่ดี ง่ายต่อการสังเคราะห์เป็นรูปร่างต่างๆ และมีราคาถูก ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้มีการประยุกต์ใช้คอปเปอร์ออกไซด์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSCs) อย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันนี้ DSSCs ยังคงมีประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้วิธีการใหม่ๆ เพื่อพัฒนาเซลล์ชนิดนี้ให้ดีขึ้น และสามารถแข่งขันกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่นได้ การใช้สารคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตรเป็นวิธีการใหม่อีกวิธีหนึ่งที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพของ DSSCs ได้ ในงานวิจัยนี้ โครงสร้างนาโนที่เกิดจากการรวมตัวกันของคอปเปอร์ออกไซด์สองชนิด คือ CuO และ Cu_2O ทั้งเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ และ อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นอย่างง่ายดายโดยใช้วิธีออกซิเดชันเชิงความร้อนที่ใช้ไมโครเวฟเป็นตัวช่วย เริ่มด้วยการสังเคราะห์เส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ โดยการใช้ผงคอปเปอร์บริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นภายใต้พลังงานจากไมโครเวฟ ที่ระดับความดันบรรยากาศปกติ ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสม โดยปรับเปลี่ยนมวลของผงคอปเปอร์ ตั้งแต่ 0.1 ถึง 1.6 กรัม และให้ความร้อนที่เวลาแตกต่างกัน ตั้งแต่ 1 ถึง 11 นาที เวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ โดยการเติมเอทานอลลงในผงคอปเปอร์บริสุทธิ์ ในปริมาณที่แตกต่างกัน คือ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

0.2, 0.3, และ 0.4 มิลลิลิตร เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ มีการศึกษาเพื่อหาลักษณะเฉพาะของทั้งเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ และอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยใช้ FE-SEM, XRD, TEM, และ RAMAN เส้นใยนาโนมีลักษณะรูปร่างทรงกระบอกที่มีขนาดและความยาวโดยเฉลี่ย 500 ถึง 5,500 นาโนเมตร และ 2.5 เซนติเมตร ตามลำดับ ในขณะที่อนุภาคนาโนมีรูปร่างทรงกลม ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 80 ถึง 120 นาโนเมตร

ถัดมา ได้ศึกษากลไกการเกิดของเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ และผลของเอทานอลที่มีต่อการเกิดอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ถ้าไม่มีเอทานอลในการสังเคราะห์ ผงคอปเปอร์ได้ดูดซับคลื่นไมโครเวฟในสนามแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้เกิดความร้อน ซึ่งความร้อนส่วนใหญ่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างคลื่นไมโครเวฟและผงคอปเปอร์ ที่ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานเนื่องจากการนำความร้อนที่บริเวณผิวของอนุภาคคอปเปอร์ ความร้อนที่บริเวณผิวที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้ค่าความดันไอของคอปเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น จึงนำไปสู่การเกิดเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ในขณะที่ หากมีการเติมเอทานอลลงในผงคอปเปอร์บริสุทธิ์สามารถก่อให้เกิดการสูญเสียทางไฟฟ้า (dielectric loss) อันเนื่องมาจากการสั่นของไดโพลไฟฟ้า (electric dipoles) ในเอทานอลส่งผลให้ความร้อนโดยรวมและค่าความดันไอยวดยิ่งในระบบมีค่าสูงขึ้น ทำให้การใช้พลังงานกระตุ้นในการเกิดนิวเคลียสน้อยลง นอกจากนี้ เอทานอลยังเป็นตัวเร่งความเร็วในกระบวนการจัดเรียงตัวเองเพื่อสร้างเป็นอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ในรูปทรงกลมอีกด้วย

สุดท้ายนี้ เส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ได้ถูกประยุกต์ใช้เป็นชั้นที่เพิ่มขึ้นมาในโฟโตอิเล็กโทรดของ DSSCs ที่มีซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน (ZnO DSSCs) ในการเตรียมเส้นใยนาโนที่มีปริมาณมวลแตกต่างกัน (1.14, 2.28, 3.42, 4.56, และ 5.70 มิลลิกรัม) ในรูปของสารละลายที่มีความหนืด และเคลือบลงบนชั้นของซิงก์ออกไซด์ ในขณะที่อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ถูกเตรียมในรูปของสารละลายที่มีความเข้มข้นที่แตกต่างกันในช่วง 2-8 มิลลิโมลต่อลิตร จากนั้นจึงนำมาเคลือบลงบนชั้นของซิงก์ออกไซด์ใน DSSCs จากนั้น ZnO DSSCs ที่มีชั้นเส้นใยนาโน และ ZnO DSSCs ที่มีชั้นอนุภาคนาโนได้ถูกนำไปวัดภายใต้เครื่องจำลองพลังงานแสงอาทิตย์และเครื่องอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของการประยุกต์ทั้งสองแบบได้ถูกตรวจสอบและนำมาเปรียบเทียบกับ DSSCs ที่มีเฉพาะชั้นซิงก์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว

สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการเพิ่มประสิทธิภาพของ ZnO DSSCs ที่เคลือบด้วยชั้นเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์สัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของประจุตัวนำที่เร็วกว่าอัตราการ

รวมประจุ ประสิทธิภาพที่สูงขึ้นนี้ถูกอธิบายได้โดยพื้นผิวภายในขนาดใหญ่สำหรับการดูดกลืนสีย้อมไวแสงและช่วงการดูดซึมโฟตอนที่กว้าง ในขณะที่ชั้นอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มการเก็บเกี่ยวแสงใน ZnO DSSCs โดยอาศัยอนุภาคที่มีขนาดใหญ่สม่ำเสมอ เพื่อปรับปรุงการกระเจิงของแสง สมบัติในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของสารคอปเปอร์ออกไซด์ ยังสามารถเพิ่มความกว้างในการดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ชั้นซิงก์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานสูงขึ้น ดังนั้นการประยุกต์ใช้โครงสร้างระดับนาโนเมตรทั้งสองแบบเพื่อเป็นชั้นที่เพิ่มขึ้นมาสามารถทำให้มีการกระตุ้นในการเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าใน DSSCs มากขึ้น และนี่เป็นวิธีการที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชั้นเดียว (a single structure electrode) สำหรับการปรับปรุงประสิทธิภาพของ ZnO DSSCs

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Dissertation Title	Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanostructures by Microwave-assisted Thermal Oxidation for Dye-sensitized Solar Cell Applications	
Author	Miss Karakade Kaewyai	
Degree	Doctor of Philosophy (Applied Physics)	
Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Duangmanee Wongratanaphisan	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Supab Choopun	Co-advisor
	Dr. Atcharawon Gardchareon	Co-advisor

ABSTRACT

Copper oxides, CuO and Cu_2O, are an attractive semiconductors to apply in photovoltaic devices due to their high absorption coefficients, good carrier, easy preparation in several shapes and low cost. These lead to application of copper oxides used in dye-sensitized solar cell (DSSCs). Nowadays, the DSSCs are still low efficiency. Therefore, several new ways are purposed to enhance the efficiency and competitiveness with other solar cell types. The copper oxide nanostructures used in the DSSCs showing a novel method to improve the enhancement. In this work, copper oxide nanostructures, were quickly and easily synthesized by microwave-assisted thermal oxidation technique. They were in mixed phases of CuO-Cu_2O structures. Both structures were obtained in two forms, CuO-Cu_2O nanofibers and CuO-Cu_2O nanoparticles. First, the CuO-Cu_2O nanofibers were fabricated by using only pure copper powders as a precursor under microwave radiation under a normal atmosphere at a room temperature. Masses of copper powders (0.1 - 1.6 g) were varied at different heating times (1-11 min). The optimum parameters were obtained and were then applied to fabricate CuO-Cu_2O nanoparticles by using ethanol addition at different quantities of 0.2, 0.3, and 0.4 mL. Both of copper oxide nanofibers and nanoparticles were characterized by FE-SEM, XRD, TEM, and RAMAN. The nanofibers showed a cylindrical shape with average sizes and length of 500-5,500 nm and 2.5 cm,

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

respectively. While, the nanoparticles showed a spherical shape in the diameter range of 80-120 nm.

Next, the formation mechanism of CuO-Cu_2O nanofibers and the influence of ethanol on CuO-Cu_2O nanoparticle formation were investigated. Without ethanol addition, wave absorption of copper powders in electromagnetic field provides a major heating of microwave-Cu interaction resulting in conduction loss at the Cu surface. Then, the localized heating resulted in high vapor pressure of copper oxides leading to the formation of copper oxide nanofibers. Whereas, ethanol addition in pure Cu can generate a dielectric loss by vibration of electric dipoles leading to the higher total heating and higher supersaturation vapor pressure in the system causing a lower of activation barrier for nucleation. Moreover, the ethanol, also, accelerated self-organization process to form copper oxide nanoparticles in spherical shape.

Finally, CuO-Cu_2O nanofibers were applied as an additional layer in photoelectrodes of ZnO based dye-sensitized solar cell (ZnO DSSCs). The nanofibers were prepared in viscous solution form at different masses (1.14, 2.28, 3.42, 4.56, and 5.70 mg) and coated on the ZnO layer. Whereas, CuO-Cu_2O nanoparticles were prepared in various concentrations, 2-8 mM, followed by coating on ZnO layer in the DSSCs. Then, both application, ZnO DSSCs with a nanofiber layer and ZnO DSSCs with a nanoparticle layer, were measured under a solar simulator and UV-vis spectrometer. The electric and optical properties of the both application were investigated and compared with pure ZnO layer in DSSCs. It clearly observed that the efficiency enhancement of the ZnO DSSCs coating by the CuO-Cu_2O nanofiber layer is related to an increase of charge carrier density that faster than charge recombination rate. The high performance can be clarified by the large internal surface area for dye adsorption and by the wide photon absorption range. While, the using CuO-Cu_2O nanoparticle layer increased the light-harvesting in the ZnO DSSCs due to the larger homogenous size of CuO-Cu_2O nanoparticles compared to that of ZnO. This resulted in improving a light scattering. Also, the photovoltaic properties of the CuO-Cu_2O can improve a wide absorbance in the visible light region comparing to a pure ZnO layer resulting in the higher power conversion efficiency. Therefore, application of the both

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

nanostructures as an additional layer in the DSSCs can provide more photovoltaic activation. So far, this is the best approach compared to a single structure electrode for improving the cell efficiency of ZnO.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved