

รายงานผลของโครงการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงไททาเนียมออกไซด์ด้วยอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง
Fabrication of dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells with solid-state electrolyte

- | | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| 1. ผศ.ดร. อุดม ทิพราช | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี |
| 2. รศ.ดร.สุภกร ภู่อเกิด | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี |
| 3. ผศ.สุพล ลำราญ | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี |

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ประจำปีงบประมาณ 2551

ISBN

(ความเห็นในรายงานวิจัยนี้เป็นของผู้วิจัย ม.อบ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณบุคคลต่อไปนี้ที่มีส่วนสำคัญทำให้งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จไปได้ด้วยดี สำนักงานสภาวิจัยแห่งชาติ (วช) งานส่งเสริมการวิจัยฯ สำนักงานอธิการบดี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี คณะวิทยาศาสตร์ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินโดยผ่านทาง senior projects ของนักศึกษาระดับปริญญาตรี-โท-เอก คุณทิพวรรณ สายพิน คุณสุรศักดิ์ แสนทวีสุข คุณทศพร สมพันธ์ นักศึกษาปริญญาเอก มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี คุณจุไรพร สุวรรณเลิศ คุณสังวร วันทวี นักศึกษาปริญญาโท มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี และนักศึกษาปริญญาตรีที่ทำโปรเจกต์กับผู้เขียนทั้ง 12 คน ในปีการศึกษา 2551 ที่ช่วยงานในห้องปฏิบัติการ และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีสำหรับการถ่ายภาพ SEM ผศ.ดร.อรัญญา พิมพ์มงคล สำหรับการถ่ายภาพ SEM ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำหรับการวัด I-V curves ของเซลล์แสงอาทิตย์

บทคัดย่อ

เราได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงด้วยการใช้สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็งที่อยู่บนพื้นฐานของโพลีเมอร์เจลอิเล็กโตรไลต์ 3 ชนิด N-methyl-quinoline iodide, Oligomer polymer gel, และ alkali metal iodide ได้ถูกสังเคราะห์และถูกใช้แทนอิเล็กโตรไลต์ของเหลวที่ระเหยง่ายและไม่มีเสถียรภาพ ขั้วแอโนดหรือขั้วทำงานทำจากแก้วตัวนำโปร่งแสง (TCO) เคลือบด้วยฟิล์มไททาเนียฟลิคนาโน เฟสอานาเทส บริสุทธิ์ ที่ดูดกลืนสีย้อมมาตรฐาน N719 ขั้วเคาเตอร์อิเล็กโตรดแก้วตัวนำโปร่งแสง เคลือบด้วยฟิล์มอนุภาคนาโนของแพลตินัมโดยการใช้กรดโครโรพลาทินิค โพลีเมอร์เจลอิเล็กโตรไลต์แสดงกลไกการนำไฟฟ้าแบบการกระโดดระหว่างโมเลกุล การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนและเสถียรภาพ การทำงานได้ดำเนินการที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน และการทำงานของระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์ช่วงเวลา 63 วัน ตามลำดับ ประสิทธิภาพการผันพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าเป็น 4.5 %, 4.00 % และ 2.08 % ภายใต้แสงตกกระทบ 100 mW/cm^2 สำหรับสารอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง N-methyl-quinoline iodide, Oligomer polymer, และ alkali metal iodide polymer gel electrolyte ตามลำดับ เซลล์แสงอาทิตย์เสถียรภาพทางความร้อนและเสถียรภาพระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์อิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็งเหล่านี้มีเสถียรภาพทางความร้อนและเสถียรภาพระยะยาวมากเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์อิเล็กโตรไลต์ของเหลว ในบรรดาวัสดุทั้งหลายที่เตรียมได้เหล่านี้ อิเล็กโตรไลต์ของแข็ง N-methyl-quinoline iodide เป็นวัสดุที่เหมาะสมกับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง

คำสำคัญ: โพลีเมอร์เจลอิเล็กโตรไลต์, โพลีเมอร์ของแข็ง, เซลล์แสงอาทิตย์, ไททาเนียฟลิคนาโน (TiO_2), เสถียรภาพทางความร้อนและเสถียรภาพระยะยาว, พลังงานทดแทน

Abstract

We have fabricated dye-sensitized solar cells with quasi-solid state electrolytes base on three different polymer gel electrolytes. N-methyl-quinoline iodide, Oligomer polymer gel, and alkali metal iodide polymer gel electrolyte were synthesized and used to substitute volatile liquid electrolytes. The anode or working electrodes were made of transparent conducting oxide (TCO) glasses coated with pure-anatase nanocrystalline TiO_2 film with absorption of standard N719 dye. The counter electrodes were TCO glasses coated with platinum-nanoparticle films using chloroplatinic acid. The polymer electrolytes show the mechanism of ionic conductivity is intermolecular ion hopping. The testes of thermal stability and long-term stability of the cells were carried out at different temperatures and for duration of 63 days, respectively. The conversion efficiencies of the solar cells were 4.5 %, 4.0 % and 2.08 % under incident light of 100 mA/cm^2 for N-methyl-quinoline iodide, Oligomer polymer, and alkali metal iodide polymer gel electrolytes, respectively. The cells with quasi-solid state electrolytes exhibited excellent thermal and long-term stabilities under irradiation of sunlight when compared with the cells with liquid electrolytes. Among the prepared materials, the N-methyl-quinoline iodide polymer electrolyte is materials of choice for dye-sensitized solar cells.

Keywords: polymer gel electrolytes, solid state polymer solar cells, nanocrystalline titania (TiO_2), thermal and long-term stability, renewable energy.

สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ	1
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 เซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิม (Conventional solar cells)	4
2.2 เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง DSSCs (Dye sensitized solar cells)	5
2.3 การพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์ของแข็ง Solid-state DSSCs (hole conductors)	8
3. วิธีดำเนินการทดลอง	9
3.1 การเตรียมอนุภาคนาโนและฟิล์มบาง TiO_2	9
3.2 การสังเคราะห์และพัฒนาสารอิเล็กทรอนิกส์ของแข็ง Solid-state DSSCs (hole conductors)	10
3.3 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์	12
3.4 การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์	13
4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	15
4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธี sol-gel	15
4.2 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้	17
4.3 โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของ polymer electrolytes	19
4.4 การวัด I-V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์	24
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์	29
4.5 เสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์	32
5. สรุปและการอภิปรายผล	34
เอกสารอ้างอิง	36
ภาคผนวก	38

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1. โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิม	4
2. แผนภาพพลังงานและปฏิกิริยาหลักของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง TiO ₂ โครงสร้างนาโน	6
3. การติดเทป 3M บนแผ่นฐานรองแก้ว TCO เพื่อการเคลือบ TiO ₂ โดยวิธี screen printing	10
4. โพลีเมอร์ของแข็ง N-methyl-quinoline iodide (PE1)	11
5. การวัดหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ของวงจรที่ใช้ในการวัด J-V	13
6. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดอย่างง่าย	14
7. X-ray diffraction pattern ของ TiO ₂ เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal ต่าง ๆ กันและ P25 คือ TiO ₂ มาตรฐานทางการค้าของ Degussa, Germany	15
8. ภาพถ่าย SEM ของ TiO ₂ เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal 450 °C	16
9. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ TiO ₂ เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal ที่ 450 °C และ P25	17
10. ภาพ SEM ของ polymer electrolytes (ก) N-methyl-quinoline iodide (PE1),(ข) Oligomer polymer gel electrolyte (PE3) และ (ค) Alkali metal iodide(KI) polymer gel electrolyte (PE3)	18
11. Ionic conductivity ($\sigma \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่แปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T/K) ของ PE1	19
12. Arrhenius plots ของ Ionic conductivity $\ln(\sigma T^{1/2} \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ K}^{1/2})$ ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ($1000/T: \text{K}^{-1/2}$) ของ PE1	20
13. Ionic conductivity ($\sigma \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่แปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T/K) ของ PE2	21
14. Arrhenius plots ของ Ionic conductivity $\ln(\sigma T^{1/2} \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ K}^{1/2})$ ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ($1000/T: \text{K}^{-1/2}$) ของ PE2	21
15. Ionic conductivity ($\sigma \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่แปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T/K) ของ PE3	22
16. Arrhenius plots ของ Ionic conductivity $\ln(\sigma T^{1/2} \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ K}^{1/2})$ ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ($1000/T: \text{K}^{-1/2}$) ของ PE3	22

17. Ionic conductivity ของ polymer electrolytes ที่อุณหภูมิห้อง (25 °C)	23
18. J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE1 electrolyte	24
19. J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE2 electrolyte	25
20. J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE3 electrolyte	26
21. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ polymer electrolyte ทั้ง 3 ชนิด	27
22. ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์กับสภาพนำไฟฟ้าของไอออน ของ polymer electrolyte	27
23. ความสัมพันธ์ของ Fill Factor กับ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ polymer electrolyte ทั้ง 3 ชนิด	28
24. J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE1 electrolyte ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C	29
25. J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE2 electrolyte ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C	30
26. J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE3 electrolyte ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C	31
27. เสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ polymer gel electrolytes ชนิดต่าง ๆ เทียบกับ liquid electrolyte ที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบตลอดช่วง 9 สัปดาห์	32

บทที่ 1 บทนำ

พลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดปัจจัยหนึ่งสำหรับสังคมมนุษย์ในปัจจุบันจนยากที่จะจินตนาการได้ว่าหากปราศจากพลังงานแล้วการดำรงชีพโดยลำพังเพียงปัจจัยสี่ มนุษย์จะมีความเป็นอยู่อย่างยากลำบากขนาดไหน ในปัจจุบัน มนุษย์ได้นำพลังงานซากดึกดำบรรพ์ (fossil fuels) ในรูปแบบของถ่านหิน น้ำมันและก๊าซธรรมชาติ ประมาณ 80 % พลังงานนิวเคลียร์ และพลังงานจากเขื่อนไฟฟ้าพลังน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม และอื่น ๆ อีก 20 % ของพลังงานทั้งหมด มาใช้เป็นพลังงานในการผลิต การขนส่งและกิจกรรมทางสังคมอื่นๆ ของมนุษย์ การใช้พลังงานจากซากดึกดำบรรพ์นอกจากทำให้ทรัพยากรเชื้อเพลิงของโลกที่เก็บสะสมมานานนับล้านปีลดเหลือน้อยลงอย่างรวดเร็วแล้ว ยังก่อให้เกิดปัญหาด้านมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและต่อมนุษย์เป็นอย่างมากและเป็นภัยคุกคามต่อสุขภาพร่างกายของคนเราเนื่องจากได้รับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse gases) อื่นๆ ซึ่งล้วนแล้วแต่เป็นก๊าซที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและก่อให้เกิดปัญหากับบรรยากาศของโลก เช่น ทำให้โลกร้อนขึ้น นักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบลและผู้บุกเบิกด้านนาโนเทคโนโลยี Richard E. Smalley (Smalley, 2005) กล่าวว่าปัญหาที่สำคัญที่สุดของมนุษย์ใน 50 ปีข้างหน้า จะเป็น พลังงาน น้ำ อาหาร สิ่งแวดล้อม ความยากจน การก่อการร้ายและสงคราม เชื้อโรค การศึกษา ประชาธิปไตย ประชากร จะเห็นได้ว่าการขาดแคลนพลังงานเป็นปัญหาที่สำคัญที่สุดและได้คาดว่าความต้องการใช้พลังงานของมนุษย์บนโลกได้ถูกพยากรณ์ว่าจะเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่าภายในปี ค.ศ. 2050 (Grätzel, 2005) เพื่อตอบสนองความต้องการการใช้พลังงานเชื้อเพลิงของประชากรที่มีจำนวนเพิ่มขึ้นและการขยายตัวทางด้านอุตสาหกรรมของแต่ละประเทศทั่วโลก ทรัพยากรซากดึกดำบรรพ์เป็นทรัพยากรมีจำกัดและมีอยู่เฉพาะบางบริเวณของโลกเท่านั้น ในขณะที่ความต้องการใช้ทรัพยากรซากดึกดำบรรพ์ นั้นมีอยู่ทุกหนทุกแห่งทั่วโลก ดังนั้นปัญหาการขาดแคลนพลังงานและปัญหาการเพิ่มขึ้นของราคาพลังงานจึงเป็นปัญหาที่สำคัญที่สุดลำดับที่หนึ่งของโลกและจำเป็นที่จะต้องได้รับการแก้ไขโดยวิจัยและพัฒนาอย่างเร่งด่วนเพื่อทดแทนพลังงานแบบดั้งเดิมที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เช่น พลังงานปิโตรเลียม ถ่านหิน นิวเคลียร์ ที่กำลังจะหมดไป พลังงานทดแทนควรเป็นพลังงานที่ผันกลับได้ (renewable) และใช้ได้ไม่หมดหรือมีความยั่งยืน (sustainable) รวมทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (environmentally friendly)

การค้นหาลงทุนทดแทนอื่นมาใช้แทนพลังงานซากดึกดำบรรพ์เป็นแนวทางแก้ปัญหาหนึ่งแต่ยังไม่เกิดผลขึ้นในเวลาอันสั้น การวิจัยและพัฒนาเป็นสิ่งจำเป็นที่จะต้องดำเนินการก่อนการนำพลังงานทดแทนอื่นมาใช้ เพื่อที่จะให้มั่นใจว่า คุณภาพ ปริมาณและราคาสามารถแข่งขันได้กับพลังงาน

แบบดั้งเดิม (conventional energy) และซากดึกดำบรรพ์และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมีน้อย ส่วนการผลิตพลังงานทดแทนเพื่อทางการค้าจำเป็นต้องพัฒนา infrastructure ที่เหมาะสม แต่ละขั้นตอนจะต้องใช้เวลาค่อนข้างยาวนาน แต่การลงทุนด้านการวิจัยและพัฒนาจะเป็นตัวเร่งให้มีการเปลี่ยนแปลงทางเศรษฐกิจพลังงาน แม้ว่าจะเป็นการศึกษาที่จะทำนายว่าซากดึกดำบรรพ์ จะยังเหลือให้เราใช้อยู่อีกนานเท่าไร หรือการร้อนขึ้นของโลกเนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซที่เป็นมลภาวะอื่นๆจะถึงขั้นรุนแรงเมื่อไร แต่แนวโน้มของความต้องการใช้ ซากดึกดำบรรพ์ และราคาที่เพิ่มมากขึ้นในปัจจุบันเป็นสิ่งที่ชี้ให้เห็นว่าเราจำเป็นต้องเร่งศึกษาวิจัย เพื่อถ่ายโอนไปสู่การใช้พลังงานทางเลือก (alternative energy) ที่ปลอดภัยจากมลภาวะและเป็นพลังงานทดแทนที่ยั่งยืน (sustainable and renewable energy) เพื่อการผลิตพลังงานไฟฟ้า

การผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยวิธีต่างๆ โดยการใช้ทรัพยากรที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (renewable) ได้ถูกเสนอและนำไปสู่การใช้งานจริงไปบ้างแล้ว วิธีที่มีความเป็นไปได้ดีคือ photovoltaic, พลังงานความร้อนใต้พื้นโลก (geothermal) พลังงานชีวมวล (biomass) พลังงานลม (wind turbine) อย่างไรก็ตาม การผันพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นไฟฟ้าโดยตรงโดยใช้คุณสมบัติ photovoltaic ของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมคือขบวนการเปลี่ยนพลังงานที่ชาญฉลาดมากที่สุดอย่างหนึ่ง เนื่องจากการผลิตพลังงานไฟฟ้าวิธีนี้ใช้เพียงแสงอาทิตย์เป็นวัตถุดิบและไม่มีการปลดปล่อยก๊าซพิษใดๆ สู่บรรยากาศ ดังนั้นผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์จึงเป็นการผลิตพลังงานสะอาด ปราศจากมลพิษและเป็นพลังงานยั่งยืน (sustainable energy)

พลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบผิวโลกประมาณ 1000 วัตต์ต่อตารางเมตรคิดเป็น 5×10^{24} J ต่อปีหรือ 1.8×10^{17} W ประมาณ 10,000 เท่าของพลังงานที่ประชากรโลกใช้ในปัจจุบัน The Physics of Semiconductors กล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่า ถ้าเราสามารถนำเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพ 10 % ที่ครอบคลุมพื้นโลก 0.1 % ก็จะได้พลังงานไฟฟ้าที่เพียงพอสำหรับความต้องการของประชากรโลก (Grätzel, 2005)

โดยหลักการแล้วพลังงานทางเลือกควรมีคุณสมบัติ 4 ประการ คือปลอดภัยจากมลภาวะ มีความยั่งยืน เก็บกักได้ และมีความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ เซลล์แสงอาทิตย์มีคุณสมบัติ 3 อย่างแรกใน 4 และเพื่อให้มี คุณสมบัติครบทั้ง 4 ประการ นักวิจัยได้มุ่งเน้นศึกษาวิจัยอย่างต่อเนื่องในช่วงเวลา 2-3 ทศวรรษที่ผ่านมา และกำลังมุ่งมั่นทำการวิจัยค้นคว้าอย่างต่อเนื่องเพื่อให้เซลล์แสงอาทิตย์มีความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ

ในปัจจุบันการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากซิลิกอนมีราคาต้นทุน 8.50 บาทต่อกิโลวัตต์-ชั่วโมง เมื่อเทียบกับการผลิตไฟฟ้าด้วยโรงงานไฟฟ้าถ่านหิน 1.75 บาทต่อกิโลวัตต์-ชั่วโมง

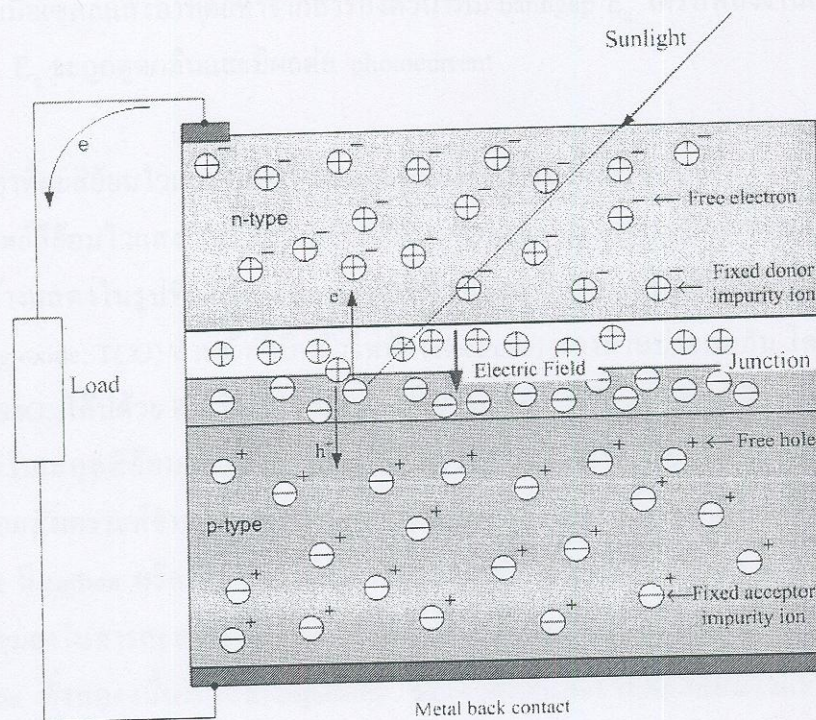
(McConnell, 2002) แต่ราคาค้นทุนการผลิตกำลังลดลงเมื่อมีการผลิตและต้องการเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ยังมีทางเลือกวัสดุชนิดใหม่ที่สามารถผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์มีราคาต่ำลงอีกคือการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์(TiO_2) ผลึกนาโน แม้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงไททาเนียมผลึกนาโน (dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells) มีประสิทธิภาพต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมเล็กน้อย แต่มีราคาถูกกว่ามากและไม่มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ได้กลายมาเป็นอุปกรณ์ photovoltaic ทางเลือกใหม่ที่สามารถผลิตได้ง่ายกว่า มีแนวโน้มให้ผลคุ้มค่าทางเศรษฐกิจมากกว่า (Crabtree, 2004) รวมทั้งใช้วัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (environmentally benign) มากกว่าเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมที่อยู่บนรากฐานของรอยต่อพีเอ็น (p-n junction) ที่ใช้ Si และสารไดโปกที่เป็นพิษกับมนุษย์และสิ่งแวดล้อม จวบจนปัจจุบัน เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงไททาเนียมผลึกนาโนมีประสิทธิภาพประมาณ 10% และกำลังได้รับการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ทำให้มันได้รับความนิยมเนื่องจากความง่ายในขั้นตอนการผลิต ไม่จำเป็นต้องผลิตในระบบสุญญากาศสูงและไม่ต้องการ clean room ใช้วัสดุราคาถูก (TiO_2) ไม่เป็นพิษกับมนุษย์และสิ่งแวดล้อม และใช้น้อยเพราะเซลล์แสงอาทิตย์นี้เป็นฟิล์มบาง ส่วนสีย้อมไวแสงสามารถใช้ได้ทั้ง organic materials ตามธรรมชาติ และ สารสังเคราะห์รวมทั้งมีความสามารถที่จะนำกลับมาใช้ได้อีก (recycle) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้เมื่อหมดอายุการใช้งาน (McConnell, 2002) โดยทั่วไปเป็นที่ยอมรับว่าการถ่ายโอนเทคโนโลยีการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จากห้องปฏิบัติการไปสู่อุตสาหกรรมการผลิตมีปัญหาอยู่ที่การออกแบบเซลล์เพื่อให้มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพนั้น จะต้องมีการแทนที่อิเล็กโทรไลต์ของเหลว (liquid electrolyte) ด้วย อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (solid electrolyte) (Hara and Arakawa, 2003) ด้วยเหตุผลดังกล่าว โครงการวิจัย การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงไททาเนียมผลึกนาโนด้วยอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Fabrication of dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells with solid-state electrolyte) มีวัตถุประสงค์ คือ

1. เพื่อสังเคราะห์ไททาเนียมผลึกนาโนและใช้ในการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงด้วยอิเล็กโทรไลต์ของแข็งประสิทธิภาพสูงที่มีประสิทธิภาพของเซลล์ประมาณ 4.5 %
2. เพื่อสังเคราะห์และศึกษาอิทธิพลของอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่สังเคราะห์ได้ต่อเสถียรภาพและประสิทธิภาพ ของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงไททาเนียมผลึกนาโนด้วยอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง

บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงโดยใช้คุณสมบัติ photovoltaic ของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมเกิดขึ้นครั้งแรกในปี 1539 โดยการค้นพบของนักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส เมื่อเขาพบว่าเมื่อมีศักย์แรงดันไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าสองขั้วที่แยกออกจากกันด้วยอิเล็กโตรไลต์ของเหลว เมื่อถูกแสงอาทิตย์ (Nelson, 2003) ต่อมาในปี 1954 ห้องปฏิบัติการเบล (Bell Laboratories) แห่งสหรัฐอเมริกาได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ด้วยประสิทธิภาพ 6% จากสารกึ่งตัวนำซิลิกอนเป็นครั้งแรก (Yamaguchi, 2001) จากนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็นแหล่งพลังงานหลักสำหรับการให้พลังงานแก่ ดาวเทียม (satellites) และอากาศยาน (spacecrafts) ในปัจจุบัน ได้รับการยอมรับว่าการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงเป็นขบวนการเปลี่ยนพลังงานที่ชาญฉลาดมากที่สุดวิธีหนึ่ง

2.1 เซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิม (Conventional solar cells)



รูปที่ 1. โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิม

เทคโนโลยีการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์ในปัจจุบันเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมซึ่งส่วนใหญ่ผลิตมาจากซิลิคอน (Silicon) หรือสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ เช่น GaAs, CdTe/CdS, CuInGaSe₂ เป็นต้น เซลล์แสงอาทิตย์ประกอบด้วยรอยต่อพี-เอ็น (PN junction) การผลิตการสังเคราะห์รอยต่อทางเคมี การโด๊ปสารหมู่ V เพื่อให้ได้ N-type และ หรือโด๊ปสารหมู่ III เพื่อให้ได้ p-type เพื่อสร้างรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) การผลิตพลังงานอยู่บนพื้นฐานของการแยกประจุของรอยต่อพี-เอ็น ดังแสดงในรูปที่ 1.

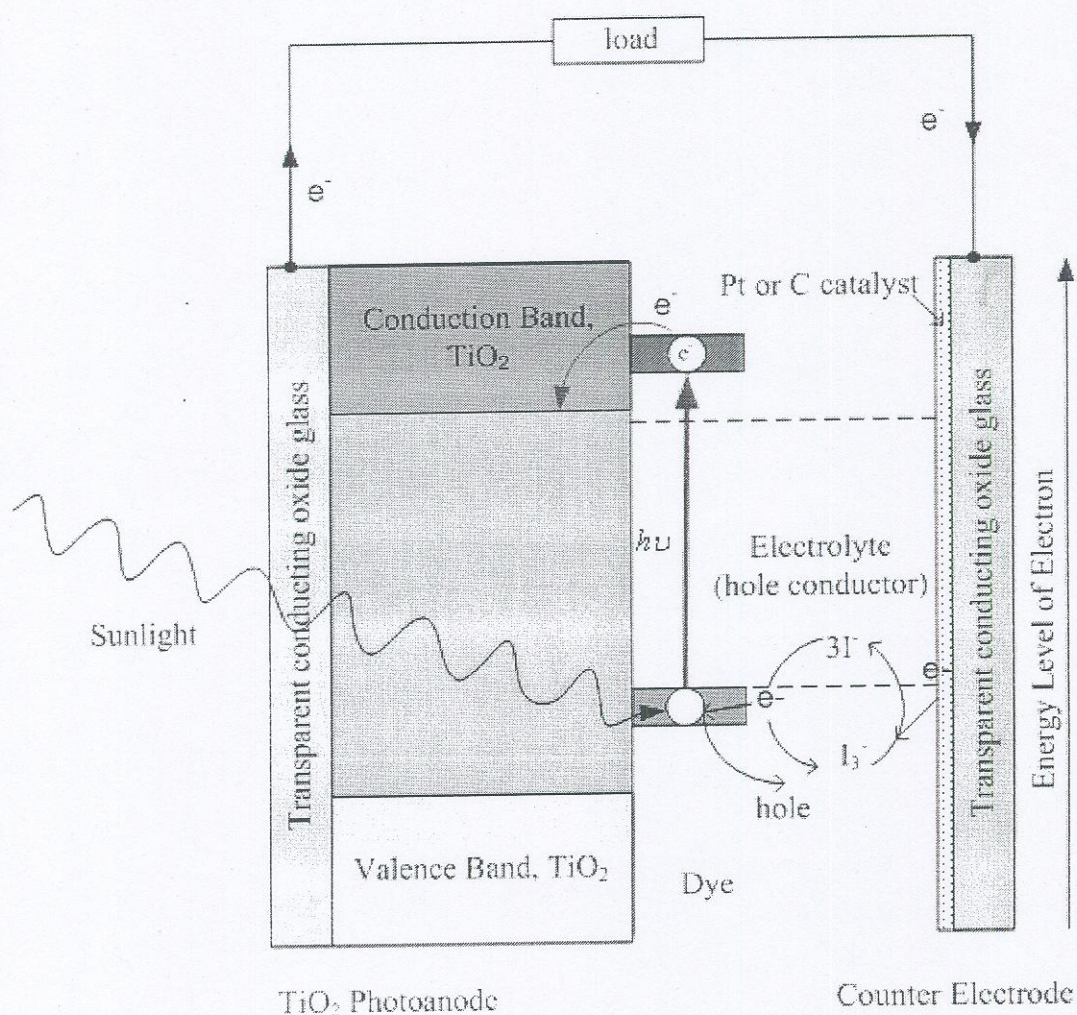
หลักการทำงานอธิบายได้ดังนี้ (Hara and Arakawa, 2003) เมื่อโฟตอน (photon) ของแสงตกกระทบรอยต่อสารกึ่งตัวนำ จะถูกดูดกลืนและทำลายเสถียรภาพของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) ที่รวมกันอยู่ทำให้เกิดการแยกเป็นอิสระออกจากกันของอิเล็กตรอน-โฮล อิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามไฟฟ้าจะถูกขับเคลื่อนด้วยสนามไฟฟ้าของรอยต่อให้เคลื่อนที่ไปยังด้าน p-type ในขณะที่โฮลจะถูกขับเคลื่อนด้วยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ไปยังด้าน n-type การแยกกันของประจุ จะถูกรักษาไว้ด้วยความต่างศักย์ของรอยต่อ พี-เอ็น การที่จะป้องกันการกลับไปรวมตัวของประจุ (recombination) ซิลิคอนจะต้องมีความบริสุทธิ์สูง (high purity) นอกจาก ซิลิคอนที่มีความบริสุทธิ์สูงจะมีราคาแพงแล้ว เซลล์ประเภทนี้จะต้องอาศัยแสงพลังงานสูงตกกระทบเพื่อให้เซลล์มีประสิทธิภาพเพียงพอในการเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า เมื่อเซลล์แสงอาทิตย์ทำจากสารกึ่งตัวนำที่มี bandgap E_g ได้รับพลังงานแสง โฟตอนที่ มีพลังงาน $h\nu \geq E_g$ จะถูกดูดกลืนและมีผลต่อ photocurrent

2.2 เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง DSSCs (Unconventional solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง TiO_2 โครงสร้างนาโน (Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells) มีโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2 (Yamaguchi, 2010) ประกอบด้วยแผ่นแก้วตัวนำโปร่งแสง (transparent conducting oxide, TCO) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า (electrode) สองด้านประกบกัน โดยทั่วไปเป็นแก้วที่เคลือบด้วย SnO_2 โด๊ปด้วย F หรือ In ด้าน working electrode หรือ anode เคลือบด้วย TiO_2 และที่ผิวของ TiO_2 มีโมเลกุลสีย้อมไวแสงเกาะติด สีย้อมไวแสงอาจเป็นสีย้อมธรรมชาติ เช่น anthocyanins หรือ สีย้อมสังเคราะห์จำพวก organometallic molecules เช่น ruthenium dye (N3) เป็นต้น ส่วน counter electrode มี carbon หรือ platinum เคลือบอยู่ทำหน้าที่เป็น catalyst เมื่อเอา electrode ทั้งสองมาประกบกันแล้วจุ่มลงในสารละลาย electrolyte แล้ว สารละลาย electrolyte จะถูกดูดกลืนขึ้นไปแทรกระหว่าง electrode ทั้งสอง เนื่องจาก capillarity จะได้ เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง TiO_2 โครงสร้างนาโน

ภาพที่ 2 แสดงหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงโครงสร้างนาโนมีหลักการทำงานอธิบายสรุปได้ดังนี้ เมื่อแสงตกกระทบโมเลกุลของสีย้อมไวแสงที่ทำหน้าที่ photosensitizer อิเล็กตรอน

ของโมเลกุลจะถูกทำให้ตื่นตัวและถูกฉีด (ejected) สู่อแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ของ TiO_2 อิเล็กตรอนเหล่านี้แพร่สู่แก้วตัวนำโปร่งแสงและไหลผ่านโหลด สีย้อมไวแสงได้รับอิเล็กตรอนจาก electrolyte (I^-) สาร electrolyte (I_3^-) แพร่เข้าสู่ Pt หรือ C ของ counter electrode จากนั้น electrolyte จะถูกรีดิวซ์ I_3^- (ได้รับอิเล็กตรอน) ในขณะที่ hole จะเคลื่อนที่ตรงข้ามกับอิเล็กตรอนในอิเล็กโตรไลต์ จึงเรียกระบบอิเล็กโตรไลต์ว่าเป็น hole conductor ขบวนการเกิดตลอดเวลา (ผลิตไฟฟ้าตลอดเวลา) เมื่อมีแสงตกกระทบ เมื่อพิจารณาขบวนการทั้งหมด การผลิตไฟฟ้า ไม่ใช่เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวร การเปลี่ยนแปลงเมื่อมีแสงตกกระทบเท่านั้น จะกลับสู่สภาวะเดิมเมื่อไม่มีแสงตกกระทบ (Stone, 1993 และ Yamaguchi, 2001)



รูปที่ 2 แผนภาพพลังงานและปฏิกิริยาหลักของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง TiO_2 โครงสร้างนาโน

เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง มีข้อได้เปรียบเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมที่ผลิตมาจากซิลิคอนหลายอย่างเช่น ต้นทุนการผลิตถูกกว่า ไม่จำเป็นต้องอาศัยห้องสะอาด (clean room) ในกระบวนการผลิตวัสดุตั้งต้น TiO_2 เป็นของหาง่าย ราคาถูกและไม่เป็นพิษ ปลอดภัยต่อกระบวนการผลิต และไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่ศาสตร์และเทคโนโลยีของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ยังอยู่ในขั้นเริ่มต้น

ความสำเร็จของเซลล์ชนิดนี้ เริ่มต้นเมื่อ Grätzel (Grätzel, 2005) ได้สังเคราะห์ ได้อย์ N 3 (N 3 dye) รวมทั้ง TiO_2 โครงสร้างนาโน ที่มีพื้นฐานการรับแสงสูง ประสิทธิภาพ 10% มีความเป็นไปได้ (Ito et al, 2008) กลุ่มของ U.Bach และคณะ (Bach, et al., 1998) ได้ประดิษฐ์เซลล์จาก TiO_2 ที่มีรอยต่อพอรุน (mesoporous TiO_2) โดยใช้ Ru (II) L_2 (SCN) $_2$ อิเล็กโตรไลต์ ให้ประสิทธิภาพประมาณ 0.74% และต่อมาได้มีการพัฒนาเรื่อยมา ในปี 2001 กลุ่มของ K.Tennakone (Tennakone et al., 2001) ได้สังเคราะห์เซลล์ โดยแทน TiO_2 ด้วย SnO_2 พบว่าเซลล์ให้ประสิทธิภาพ 6.5 % แต่ไม่เสถียรภาพ ต่อมากลุ่มนี้ ได้ใช้ SnO_2 จับกับ ZnO โครงสร้างนาโน พบว่าทำให้เซลล์มีประสิทธิภาพ 4.9 % มีเสถียรภาพดีขึ้น (Bach, et al., 1998)

โดยสรุปเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงประกอบไปด้วย 3 ส่วนหลักคือ (1) ขั้ว working electrode TCO ที่ให้การยึดเกาะแก่ไททาเนียมไดออกไซด์ (nanocrystalline- TiO_2 layer) ที่ดูดกลืนสีย้อมทำหน้าที่ working electrode (2) สารละลายอิเล็กโตรไลต์ iodide/triiodide redox ที่ทำหน้าที่ชดเชยอิเล็กตรอนให้โมเลกุลสีย้อม และ (3) ขั้ว counter electrode TCO ที่เคลือบด้วย Pt/C แม้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงที่ใช้สารละลายอิเล็กโตรไลต์ของเหลวจะมีประสิทธิภาพสูงประมาณ 10 % แต่เสถียรภาพ ความคงทนของเซลล์ไม่ดีเนื่องจาก อิเล็กโตรไลต์ของเหลวเป็นสารที่ระเหยง่ายหากปิดไม่ดี (improperly sealed) หรือ แม้ปิดอย่างดีการซึมผ่าน (permeation) ของโมเลกุลน้ำกับออกซิเจน เข้าไปทำปฏิกิริยากับอิเล็กโตรไลต์ทำให้ประสิทธิภาพ การทำงานต่ำลง นอกจากนี้ยังเป็นปัญหาสำหรับการผลิตคือการออกแบบเซลล์เพื่อให้ที่มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพนั้นจะต้องมีการแทนที่อิเล็กโตรไลต์ของเหลว (liquid electrolyte) ด้วยอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง (solid electrolyte) (Hara and Arakawa, 2003) เนื่องจากอิเล็กโตรไลต์ของเหลวเป็นวัสดุที่ระเหยได้ง่าย (volatile) และผลิตไปสู่อุตสาหกรรมได้ยาก เพราะการผลิตจริงจะต้องโมดูลของเซลล์แสงอาทิตย์ ต้องประกอบด้วยเซลล์เล็ก ๆ ที่แยกออกจากกันทางเคมี (กล่าวคือแต่ละเซลล์ทำงานแยกอิสระจากกัน) และต่อกันทางไฟฟ้า (ต่อกันแบบอนุกรมเพื่อเพิ่มศักย์แรงดัน ไฟฟ้าและแบบขนานเพื่อเพิ่มกระแสด้วยลวดตัวนำเล็ก ๆ ที่เป็นฟิล์มบาง) เพื่อที่จะได้กำลังไฟฟ้าสูงเพียงพอต่อการใช้งาน จะทำได้ยากมากเมื่อใช้อิเล็กโตรไลต์ของเหลว

2.3 การพัฒนาอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง Solid-state DSSCs (hole conductors)

Hole conductors ที่ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง จัดว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ที่ประกอบด้วย ionic liquid electrolytes และ polymer electrolytes บางที่เรียกว่า Quasi solid-state electrolyte โดยทั่วไป การสังเคราะห์ Hole conductors ควรพิจารณาปัจจัยที่มีสำคัญ ต่อไปนี้

- (1) สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง (Hole conductor) จะต้องสามารถส่งผ่าน holes จากโมเลกุลสีย้อมหลังจากโมเลกุลสีย้อมฉีด (eject) อิเล็กตรอนไปสู่ TiO_2 นั่นคือขอบบนของ valence band ของ p-type semiconductor จะต้องอยู่ที่เหนือ ground state ของโมเลกุลสีย้อมไวแสง
- (2) สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งจะต้องสามารถทำเป็นฟิล์มติดกับ TiO_2 nanocrystalline layer และแก้ว TCO
- (3) วิธีการทำเป็นฟิล์มของ p-type semiconductor จะต้องไม่ทำให้ TiO_2 nanocrystalline layer ละลายหรือเสื่อมคุณภาพ
- (4) สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งจะต้องโปร่งแสงในช่วง visible light หรือถ้าดูดกลืนแสงจะต้องมีประสิทธิภาพในการฉีด (eject) อิเล็กตรอนเหมือนเช่นโมเลกุลสีย้อม

สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง (Hole conductor) อนินทรีย์หลายชนิด เช่น CuI , CuBr หรือ CuSCN (Tennakone et al., 2001) มีสมบัติทั้ง 4 ประการข้างต้น แต่ต้องทำเป็นฟิล์มในสุญญากาศและมีราคาต้นทุนที่แพง ดังนั้น แนวโน้มการพัฒนา polymer electrolyte ที่มีสมบัติและสามารถนำ hole ได้ ซึ่ง polymer electrolyte สามารถทำได้ง่ายและจะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง polymer electrolyte มีราคาค่าต้นทุนที่ถูกลง

บทที่ 3 การทดลอง

วิธีดำเนินการวิจัยในโครงการนี้เป็นงานด้านการทดลองเพื่อสังเคราะห์และพัฒนาสารอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง Solid-state DSSCs (hole conductors) สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ไททาเนียมออกไซด์โครงสร้างนาโน ในงานวิจัยนี้ สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดเป็นเกรดวิจัย วิเคราะห์ (research/analytical grade) โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ การเตรียมฟิล์ม TiO_2 บนแก้วฐานรอง transparent conducting oxide (TCO) สำหรับเป็น active layer หรือ working electrode เตรียมสารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งด้วยวิธีต่าง ๆ การประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์โดยใช้ สีย้อมไวแสงจากการใช้สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งชนิดต่าง ๆ กันและที่ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง การวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สังเคราะห์ได้ และ การสรุปและวิเคราะห์ผล

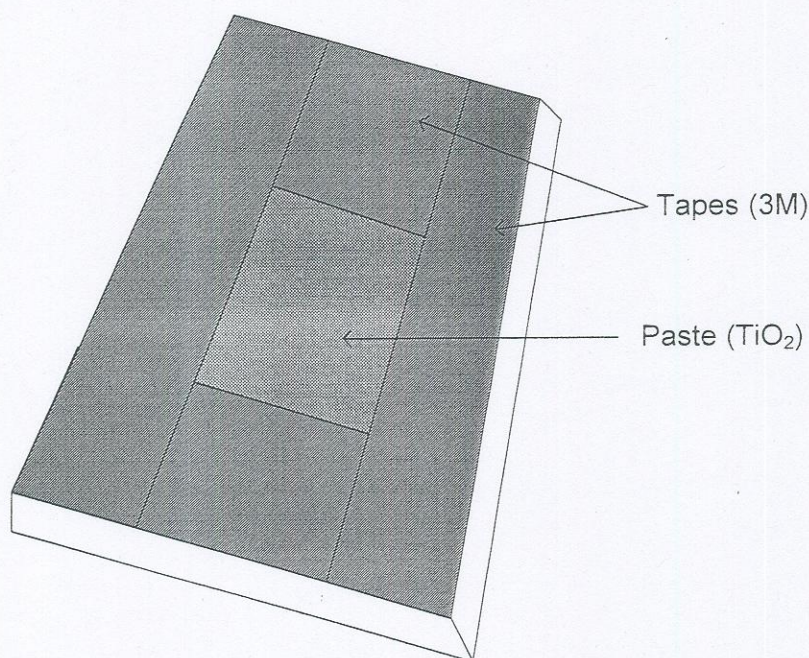
3.1 การเตรียมอนุภาคนาโนและฟิล์มบาง TiO_2

ฟิล์มบางของอนุภาคนาโน TiO_2 ทำโดยวิธี screen printing อนุภาคนาโน TiO_2 ถูกสังเคราะห์โดยวิธี sol-gel ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

เติม titanium isopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ จำนวน 20 ml ลงในกรดไนตริก 0.1 M 400 ml ที่ละหยด การปฏิบัติการณ์นี้ทำในบรรยากาศไนโตรเจน ในขณะเดียวกันก็กวนสารโดยใช้ magnetic stirrer จากนั้นปรับอุณหภูมิเป็น 80°C เป็นเวลาประมาณ 6-10 ชั่วโมง สำหรับ peptization เพื่อเปลี่ยนสภาพ titanium isopropoxide จากสารละลายใส ไม่มีสี ไปเป็นสารละลายที่มีอนุภาค TiO_2 ขนาดนาโนแขวนลอย ซึ่งในขั้นตอนนี้เราจะสังเกตเห็น TiO_2 มีลักษณะเป็นเม็ดสีขาว จากนั้นเติมด้วย polyethylene glycol (PEG ที่มีขนาดโมเลกุล 20,000) เพื่อให้ได้ sol-gel ของ TiO_2 ขนาดนาโนเมตร และ PEG ยังทำหน้าที่เป็นตัวยึด TiO_2 ไว้กับฐานรองอีกด้วย

นำ Sol-gel อนุภาคนาโนของ TiO_2 ที่ได้มาเคลือบบนแก้ว TCO ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วย Ultrasonic แก้ว TCO ที่ได้รับเป็น F-doped SnO_2 ความต้านทาน $20 \Omega/\text{square}$ โดยวิธี screen printing ขั้นตอนแรกเติมไฮโดรคลอริก 3 M บนแผ่นแก้ว TCO ด้านที่เคลือบด้วยชั้น window layer แล้ว (ชั้นที่มี In-SnO_2) รอบๆ เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ประมาณ $1 \text{ cm.} \times 0.5 \text{ cm.}$ ดังรูปที่ 5 จากนั้นเอา TiO_2 sol-gel ป้ายใส่บริเวณสี่เหลี่ยมภายในแล้วกลิ้ง rod coater ไปมาเพื่อกระจาย TiO_2 ให้สม่ำเสมอแล้วแกะเทปไฮโดรคลอริก 3 M ออก สุดท้ายนำฟิล์มไปบำบัดความร้อน (anneal) ในเตาอุณหภูมิ 450°C เป็นเวลาประมาณ 30 นาที ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นฟิล์มหนา นำไปทดสอบด้วย X-ray diffraction technique พบว่าเป็น TiO_2 มีเฟส

เป็น anatase ฟิล์มที่ผ่านการบำบัดความร้อนแล้วจะถูกเก็บไว้ในตู้อบอุณหภูมิ 60-80 °C เพื่อให้แห้ง ปราศจากความชื้น รอกการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ในขั้นตอนที่ 3 ต่อไป



รูปที่ 3 การติดเทป 3M บนแผ่นฐานรองแก้ว TCO เพื่อการเคลือบ TiO_2 โดยวิธี screen printing

3.2 การสังเคราะห์และพัฒนาสารอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง Solid-state DSSCs (hole conductors)

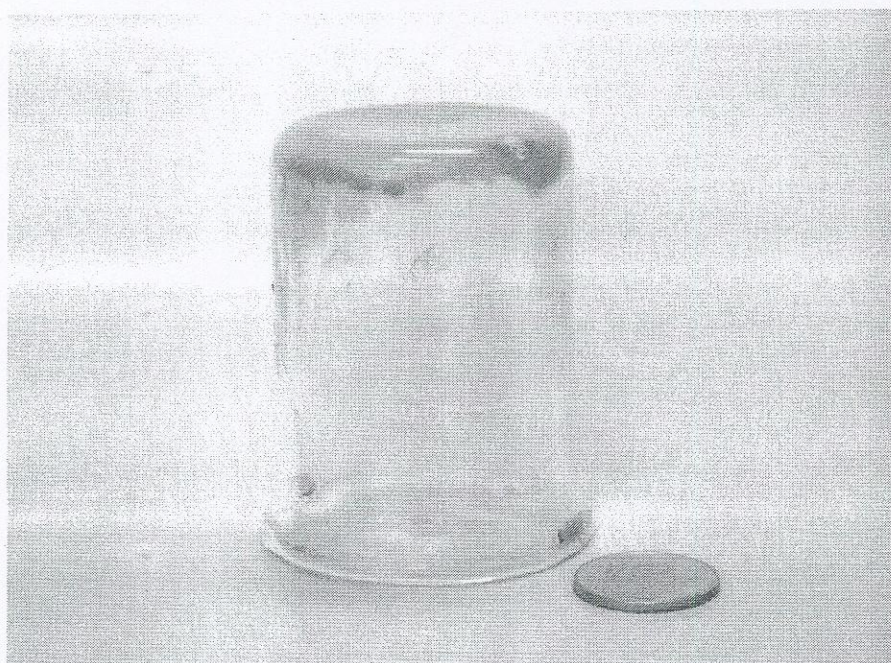
สารอิเล็กโทรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็ง Quasi solid-state polymer (hole conductor) สามารถทำได้ง่ายและจะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงอิเล็กโทรไลต์ของแข็งอินทรีย์ organic polymer electrolyte สามารถทำได้ดังนี้

วิธีที่ 1 การสังเคราะห์ N-methyl-quinoline iodide (Lan et al., 2006 และ Lan, et al., 2007) โพลีเมอร์ของแข็ง polymer gel electrolyte (PE1)

N-methyl-quinoline iodide สังเคราะห์ได้โดยการเติม quinoline 25 ml ลงใน methyl iodide 20 ml ที่กำลังกวนด้วย magnetic stirrer ที่ 75°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะกลายเป็นของแข็ง นำผลิตภัณฑ์ของแข็งไปล้างให้เศษเหลือที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกด้วย anhydrous ethanol และอบให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิประมาณ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Polymer gel electrolyte เตรียมได้โดยผสม N-methyl-quinoline iodide 0.6 M กับ iodine และ 4-tert-butylpyridine (TBP) 0.05 M ในตัวทำละลายสารอินทรีย์ โดยการกวนตลอดเวลาจะได้สารผสมเนื้อเดียว จากนั้นเติม poly(acrylonitrile-co-styrene) 70 % wt (โดยน้ำหนัก) เพื่อเป็น polymer host

สุดท้าย เพิ่มอุณหภูมิประมาณ 80°C เพื่อให้ polymer host ละลาย เมื่อปล่อยให้เย็นตัวลงที่ อุณหภูมิห้องผลิตภัณฑ์สุดท้ายจะกลายเป็น polymer gel electrolyte และเรียกโพลีเมอร์ polymer gel electrolyte นี้ว่า PE1



รูปที่ 4 โพลีเมอร์ของแข็ง N-methyl-quinoline iodide (PE1)

วิธีที่ 2 การสังเคราะห์โพลีเมอร์ของแข็ง Oligomer polymer gel electrolyte (PE2)

เราเตรียม Oligomer polymer electrolyte ได้โดยผสม polymers ดังนี้ poly(ethyleneglycol) bis(carboxymethyl) ether [PEGCME, molecular weight (MW)=600g/mol] และ methoxypolyethylene glycol amine(MPEGA, MW= 750 g/mol) ด้วยสัดส่วนโดยน้ำหนัก 2:1 กับเกลือที่ให้ cations สัดส่วนของ I^- และ I_2 จัดให้มีอยู่ 0.8 and 0.2 M ตามลำดับ โดยการใช้ 1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium iodide และ iodine เป็น cations และมี N-methyl-benzimidazole (NMBI) 0.2 M ผลผลิต Oligomer polymer electrolyte เป็นของแข็งที่อุณหภูมิประมาณ $20-40^{\circ}\text{C}$ เป็นของเหลวที่อุณหภูมิประมาณ $50-90^{\circ}\text{C}$ และเรียกโพลีเมอร์ polymer gel electrolyte นี้ว่า PE2

วิธีที่ 3 การสังเคราะห์โพลีเมอร์ของแข็ง Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3)

ขั้นแรกเตรียมสารละลาย polymer ของ poly(ethylene-oxide) (PEO, molecular weight 1.5×10^6 , 99.9 %) ใน acetonitrile 99.9 % จากนั้นเตรียม liquid ionic KI 1.2×10^{-3} mole กับ iodine 1.2×10^{-4} mole สูดท้ายผสมกับ สารละลาย PEO ที่ได้เตรียมไว้ก่อนแล้ว ในบีกเกอร์ภายใต้การกวนด้วย magnetic stirrer และเรียกโพลีเมอร์ polymer gel electrolyte นี้ว่า PE3

โพลีเมอร์ polymer gel electrolyte ทั้ง 3 ชนิดถูกนำไปวัดสภาพความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวด้วย กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (SEM)

3.3 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์

ขั้นตอนการประดิษฐ์มีดังนี้

1. นำฟิล์มบาง TiO_2 อนุภาคนาโนที่เคลือบบนแก้ว TCO ที่เคลือบด้วยฟิล์ม ตามขั้นตอนที่ 3.1 แล้วมาแช่ในสีย้อมไวแสงมาตรฐาน Ruthenium 535 bis-TBA (หรือ $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$:2 TBA (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid; TBA = tetrabutylammonium) $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Ru}$ หรือชื่อทางการค้า N719) ความเข้มข้น 2×10^{-4} M ใน Acetonitrile ประมาณ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมาล้างเอาเศษ dye ที่ไม่ถูกดูดซับเข้าสู่โครงสร้างของ TiO_2 ออกด้วย ethanol แล้วทิ้งไว้ให้แห้งจะได้ working electrode หรือ working anode โดยทั่วไป เนื่องจาก nano- TiO_2 working electrode มีความพรุนในระดับนาโนจึงมีแนวโน้มที่จะดูดความชื้นในอากาศ เพื่อป้องกันการดูดน้ำจึงต้องเก็บ working electrode ในตู้อบแห้งอุณหภูมิประมาณ 60°C

2. เพื่อทำฟิล์มบางระดับนาโนของ Platinum บนแก้ว TCO เรานำแก้ว TCO อีกแผ่นหนึ่งที่ผ่านการทำความสะอาดด้วย Ultrasonic มาเคลือบ Platinum โดยจุ่มแช่ใน H_2PtCl_6 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปอบร้อน anneal ที่อุณหภูมิประมาณ 450°C เป็นเวลา 30 นาที จะได้ platinum nanoparticles ติดบนแก้ว TCO และ Pt จะทำหน้าที่เป็น catalyst เราเรียก แก้ว TCO นี้ว่า Platinized counter electrode

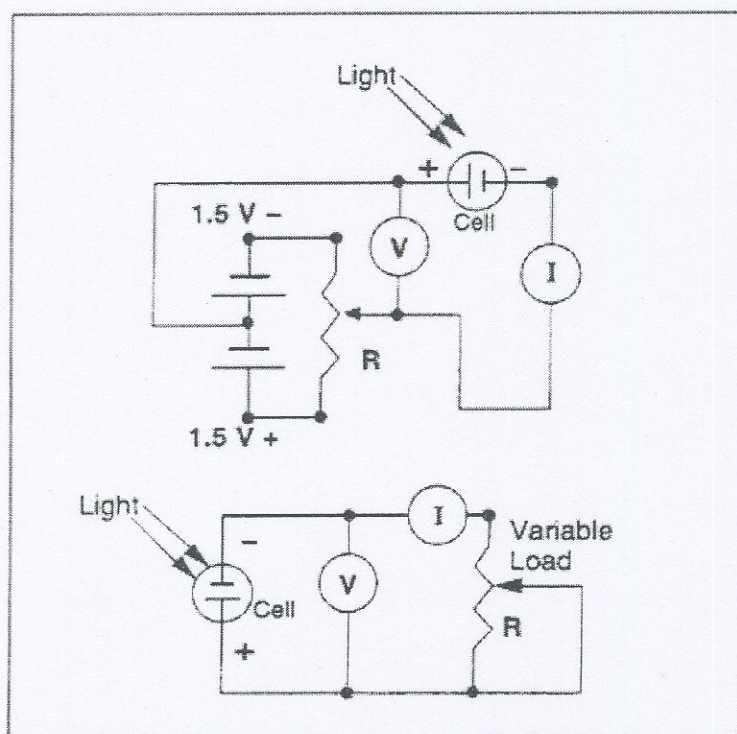
3. หยด polymer electrolyte ละลายด้วย acetonitrile ลงบน TiO_2 working electrode ที่เตรียมไว้แล้วประกบด้วยแก้ว Platinized counter electrode ยึดติดกันชั่วคราวด้วยคลิป จากนั้นทำให้ติดกันด้วย cyanoacrylate adhesives และปิดรอยต่อระหว่าง electrodes ด้วย epoxy resin ทิ้งให้ polymer electrolyte ซึมเข้าไปแทรกพรุนของ TiO_2 เป็นเวลาประมาณ 4 ชั่วโมง จะได้เซลล์แสงอาทิตย์เพื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพและเสถียรภาพต่อไป

3.4 การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์

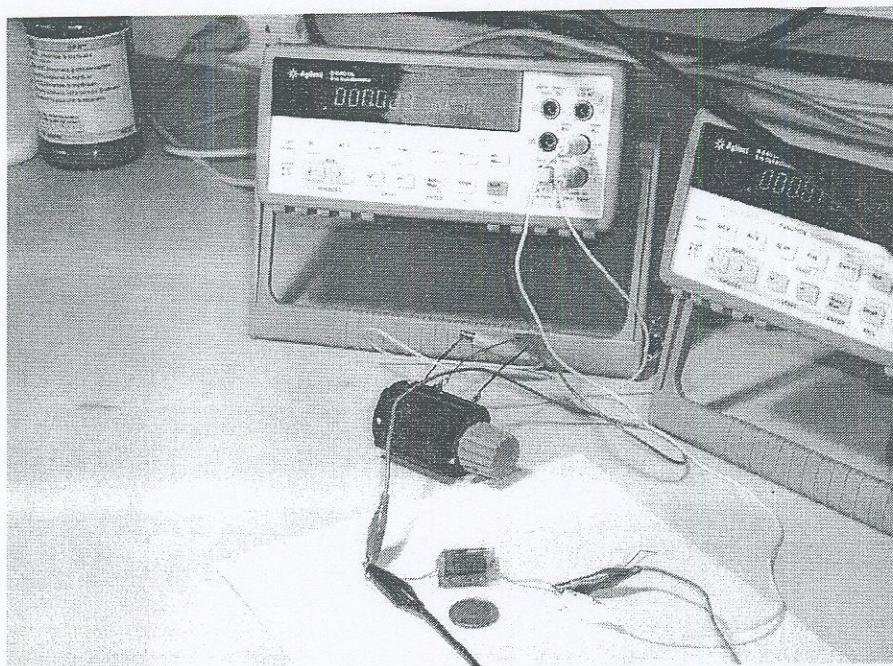
การทดสอบและหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มาตรฐาน ทำได้ 2 วิธี การทดสอบอย่างง่าย และการทดสอบมาตรฐาน

วิธีที่ 1 การทดสอบอย่างง่าย

การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์อย่างง่าย โดยทั่วไปนิยมวัด I-V characteristic หรือ J-V curve การต่อวงจรเพื่อวัด J-V curve แสดงดังรูปที่ 5 ในการทดลองนี้อุปกรณ์ประกอบด้วย เซลล์ที่จะวัด แอมมิเตอร์ โวลต์มิเตอร์ (Agilent 34401A Digital Multimeter) และตัวต้านทานปรับค่าได้ อุปกรณ์จริงแสดงในรูปที่ 5-6 และวงที่ใช้วัดอย่างง่ายแสดงในรูปที่ 8 ตามลำดับ แสงที่ใช้ในการทดสอบเบื้องต้นคือแสงอาทิตย์ ความเข้มแสงคำนวณจากการวัด solar radiation flux density โดยการใช้ Pyranometer Sensor (CM 11, Kipp & Zonen, Netherlands) ที่มีความไว $5.12 \times 10^{-6} \text{ V/Wm}^{-2}$



รูปที่ 5 การวัดหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ของวงจรที่ใช้ในการวัด J-V characteristics ของเซลล์ที่นิยมใช้วัดศักย์แรงไฟฟ้า (V) ถูกวัดด้วย voltmeter ขณะที่ กระแสถูกวัดด้วย ammeter วงจรบนวิธีมาตรฐาน (วัดที่ ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ, MTEC) วงจรล่างเป็นวงจรอย่างง่าย (วัดที่ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี)



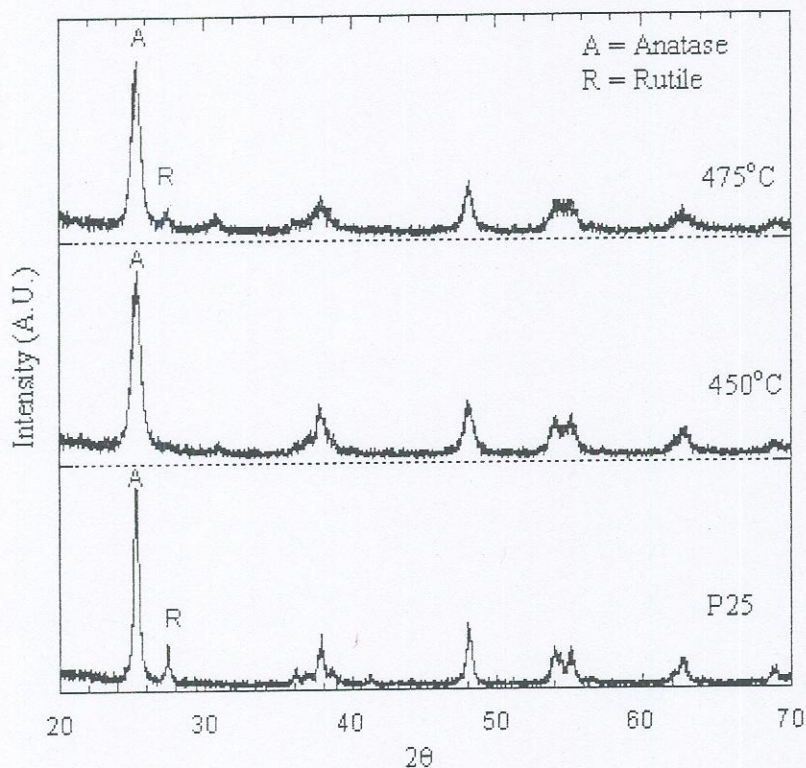
รูปที่ 6 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดอย่างง่าย

วิธีที่ 2 การทดสอบและหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มาตรฐาน โดยทั่วไปนิยมวัด J-V characteristic หรือ J-V curve ประกอบไปด้วยการวัด ศักย์แรงดันวงจเปิด (V_{OC}) ความหนาแน่นกระแส (J_{SC}) หรือ photocurrent ต่อพื้นที่ fill factor (FF) และ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ การวัดกระทำภายใต้เงื่อนไขสมมติฐาน 1 sun ที่ 100mW/cm^2 หรือ AM 1.5 จากหลอดไฟ Xenon 400 วัตต์ อุปกรณ์ควบคุมคือ Source meter ของ Keithley Model 2400 เซลล์แสงอาทิตย์มีขนาด 0.50cm^2 ข้อมูลถูกบันทึกด้วยคอมพิวเตอร์

อุปกรณ์การวัดความเข้มแสงได้รับการปรับเทียบกับมาตรฐานจากโรงงานของผู้ผลิต อุปกรณ์การวัด IV curve ได้รับการปรับเทียบกับมาตรฐานกับเครื่องมือของศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center, MTEC)

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธี sol-gel



รูปที่ 7 X-ray diffraction pattern ของ TiO_2 เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal ต่าง ๆ กันและ P25 คือ TiO_2 มาตรฐานทางการค้าของ Degussa, Germany

รูปที่ 7 แสดง X-ray diffraction pattern ของ TiO_2 เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal 450 และ 475 °C และ P25 คือ TiO_2 มาตรฐานทางการค้าของ Degussa, Germany ข้อมูลนี้แสดงให้เห็นว่า TiO_2 ของเรามีเฟสเดียวเมื่อ anneal ที่ 450 °C ซึ่งดีกว่า TiO_2 มาตรฐานทางการค้าของ Degussa, Germany ที่ประกอบไปด้วย เฟส anatase และ rutile

ผลการวิเคราะห์สารที่สังเคราะห์ได้คือไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น tetragonal และมีเฟสเป็น anatase อยู่ใน space group I41/amd ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค คำนวณได้จาก Scherer's formula (Cullity, 1978),



รูปที่ 8 ภาพถ่าย SEM ของ TiO_2 เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)}$$

โดยที่ d = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$)

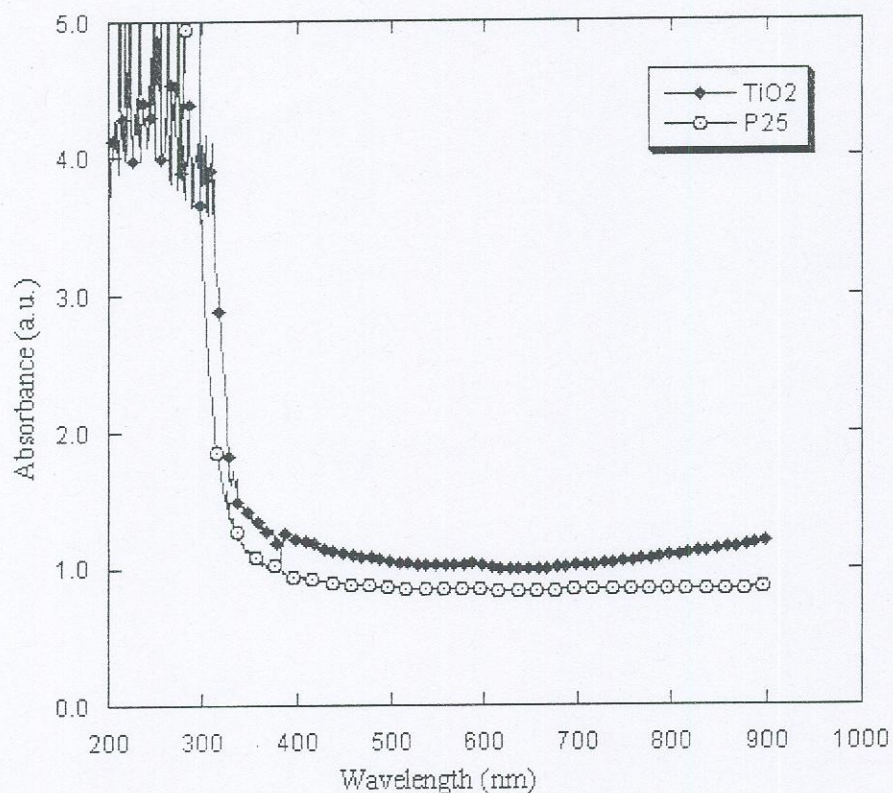
B = ความกว้างของ diffraction line ที่ half of its maximum intensity (FWHM)

2θ = มุมที่ยอด Peak สูงที่สุด

จากกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ $\lambda = 1.54\text{ \AA}$, $B = 1.1^{\circ} = 0.0912$, $2\theta = 25.40^{\circ}$, $\theta = 0.2216\text{ rad}$ พบว่า

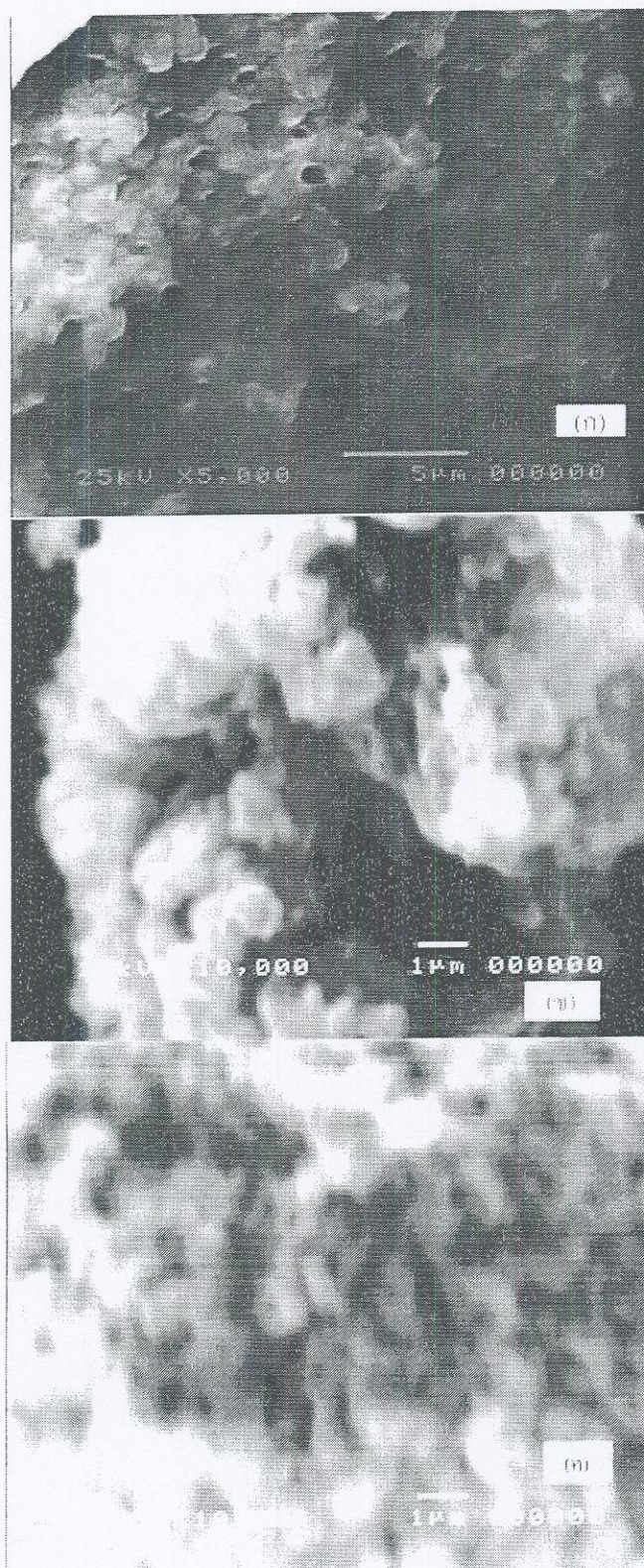
TiO_2 มีขนาดอนุภาคประมาณ 73 nm โดยมี lattice parameters: $a = 3.78\text{ \AA}$, $b = 3.78\text{ \AA}$ และ $c = 9.53\text{ \AA}$

4.2 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ TiO_2 เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal ที่ 450°C และ P25

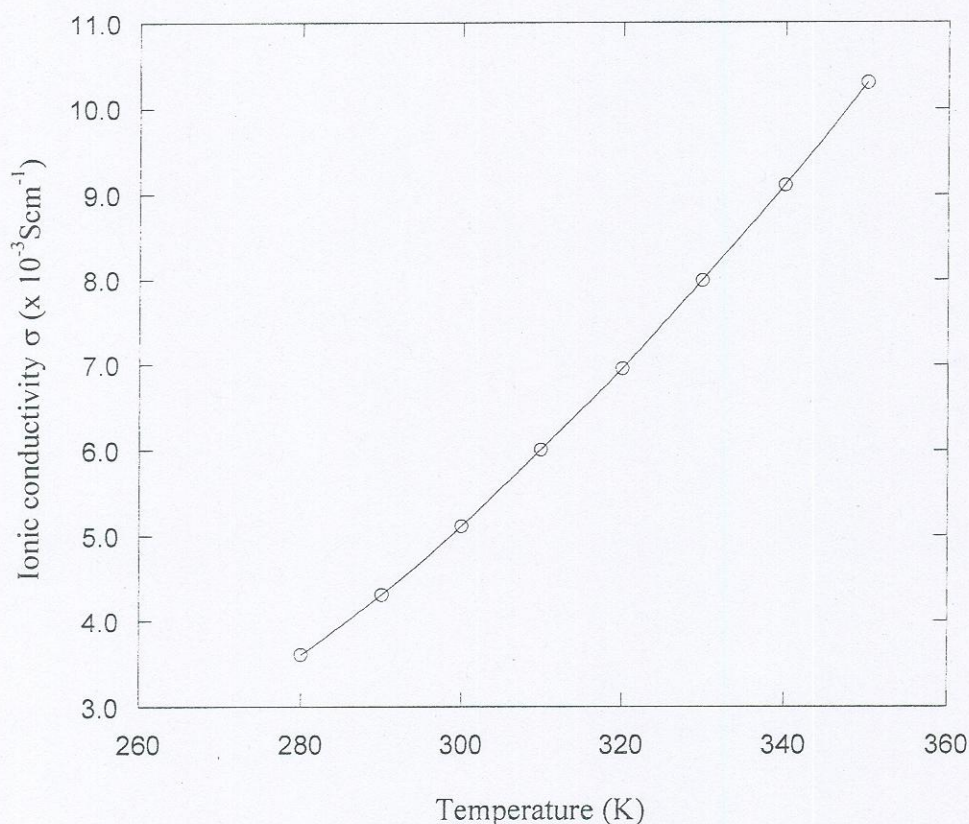
จากรูปที่ 9 แสดงให้เห็นว่า TiO_2 เฟส anatase ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ anneal ที่ 450°C สามารถดูดกลืนแสงได้ดีกว่า P25 ในช่วงความยาวคลื่น เราจึงสรุปได้ว่า ตัวอย่างที่เราสังเคราะห์ได้สามารถ รับเอาพลังงานแสงได้มากกว่า TiO_2 มาตรฐานทางการค้า (P25) อย่างไรก็ตาม การบันทึกการดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นสั้นกว่า 290 nm ที่ได้กราฟมีลักษณะเชิงสุ่ม (random) อาจเกิดจากความคลาดเคลื่อนของตัวตรวจวัดแสง (sensor) ใน spectrometer เมื่อแสงมีพลังงานสูง ๆ หรือที่ความถี่ต่ำ ๆ



รูปที่ 10 ภาพ SEM ของ polymer electrolytes (ก) N-methyl-quinoline iodide (PE1), (ข) Oligomer polymer gel electrolyte (PE3) และ (ค) Alkali metal iodide(KI) polymer gel electrolyte (PE3)

4.3 โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของ polymer electrolytes

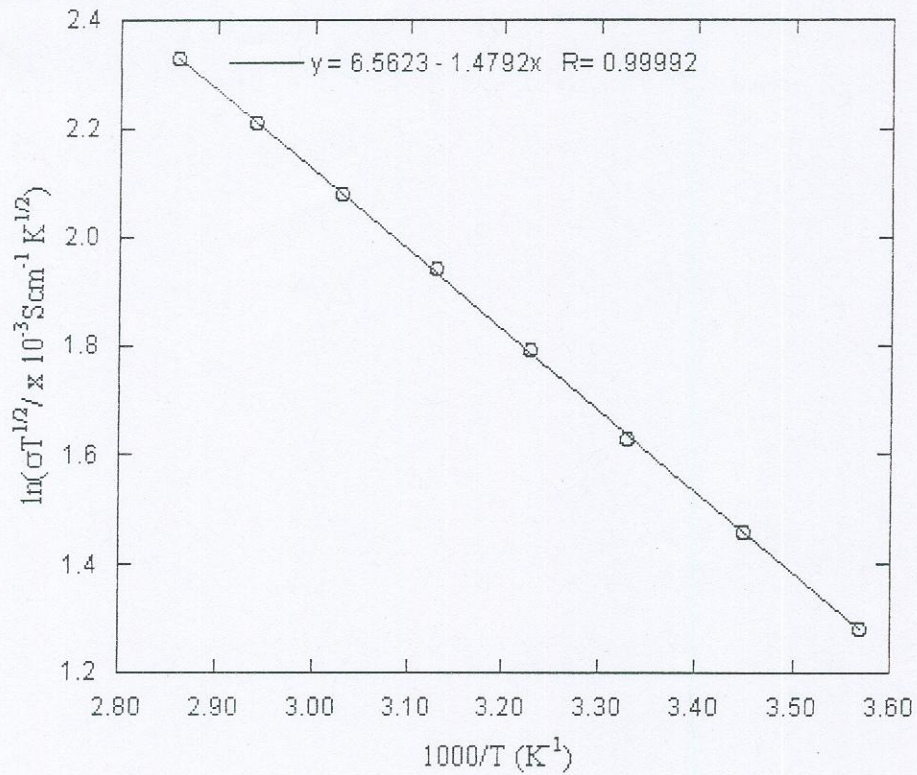
ภาพ SEM ของ polymer electrolytes ทั้ง 3 ชนิดแสดงในรูปที่ 10 คือ N-methyl-quinoline iodide (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE3) และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) มีลักษณะพรุน สามารถนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง ภาพข้างล่างนี้ แสดงกราฟการนำไฟฟ้าที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ



รูปที่ 11 Ionic conductivity ($\sigma \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) ที่แปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T/K) ของ PE1

สภาพนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ของ polymer electrolyte ที่ทำจาก N-methyl-quinoline iodide (PE1) ณ อุณหภูมิสัมบูรณ์ ต่าง ๆ แสดงในรูป 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง สภาพนำไฟฟ้าของไอออนกับอุณหภูมิไม่เป็นเส้นตรง แต่สอดคล้องกับ สมการ Aarhenius ที่ดัดแปลง ดังนี้ (Gray, 1997 และ Li et al., 2006)

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$



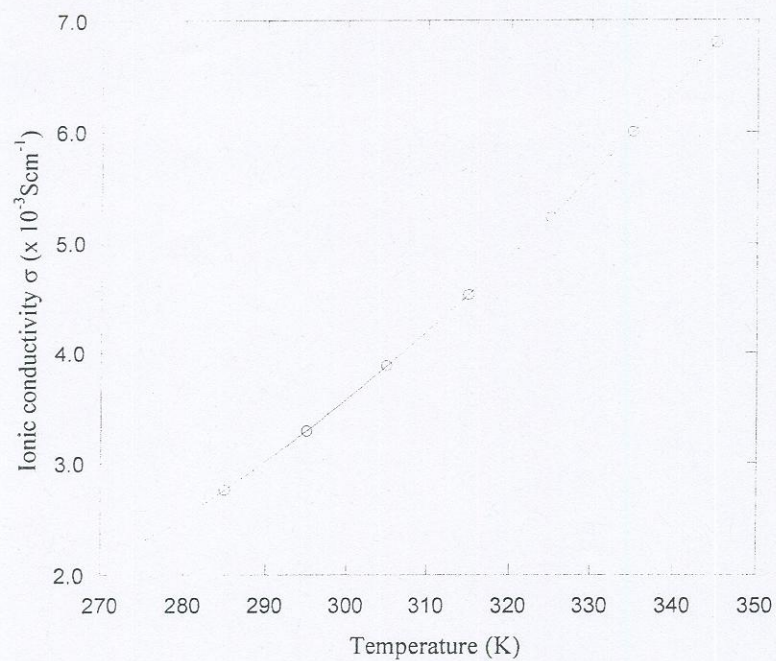
รูปที่ 12. Arrhenius plots ของ Ionic conductivity $\ln(\sigma T^{1/2} / \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ K}^{1/2})$ ที่เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิสัมบูรณ์ ($1000/T: \text{K}^{-1/2}$) ของ PEI

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

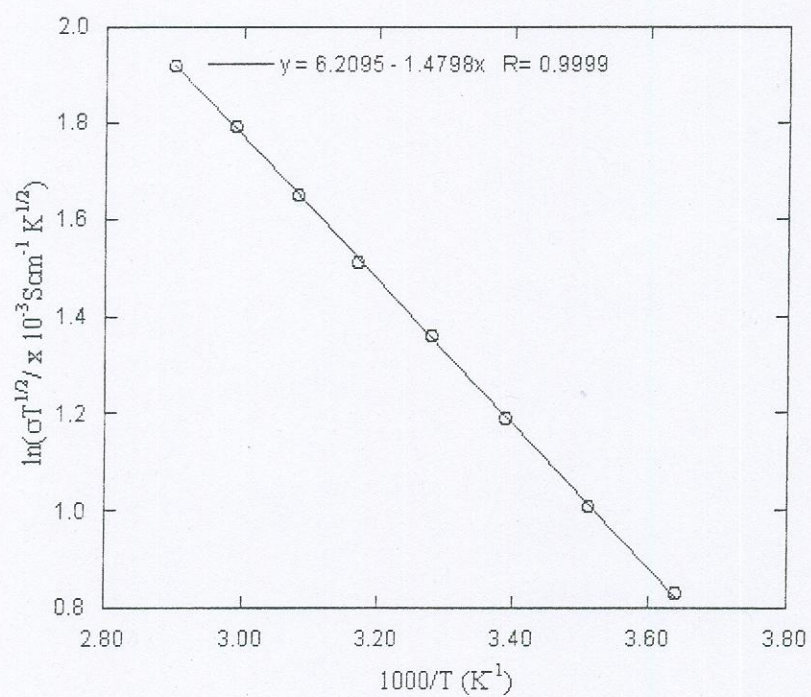
$$\text{หรือ } \sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\text{หรือ } \ln(\sigma T^{1/2}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(\sigma_0),$$

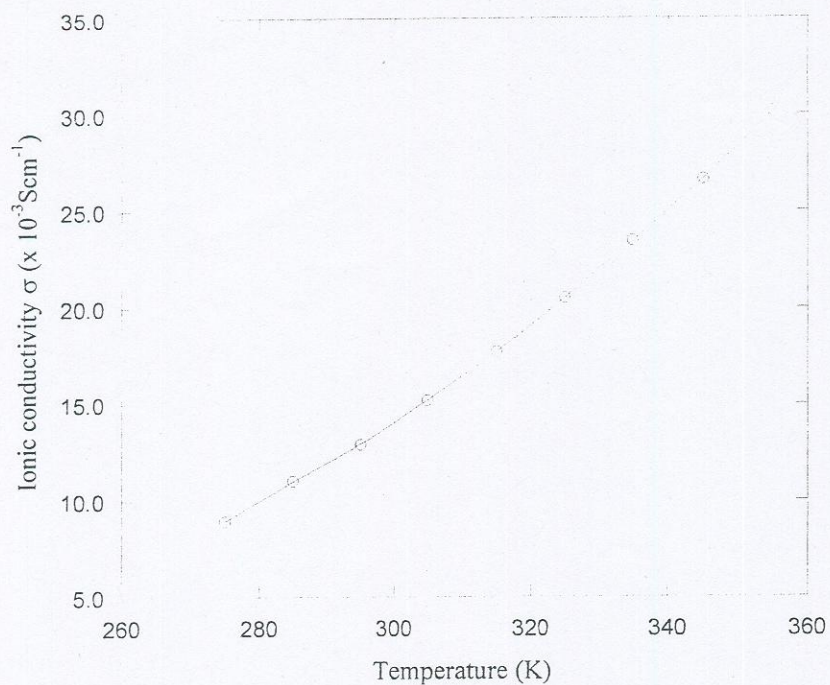
จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้น ความสัมพันธ์เชิงเส้นนี้แสดงในกราฟตามรูปที่ 12 เมื่อ σ คือสภาพนำไฟฟ้าของไอออนที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสัมบูรณ์, T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์, E_a และ R เป็น activation energy และ ค่าคงที่ของกาซ (molar gas constant) ตามลำดับ



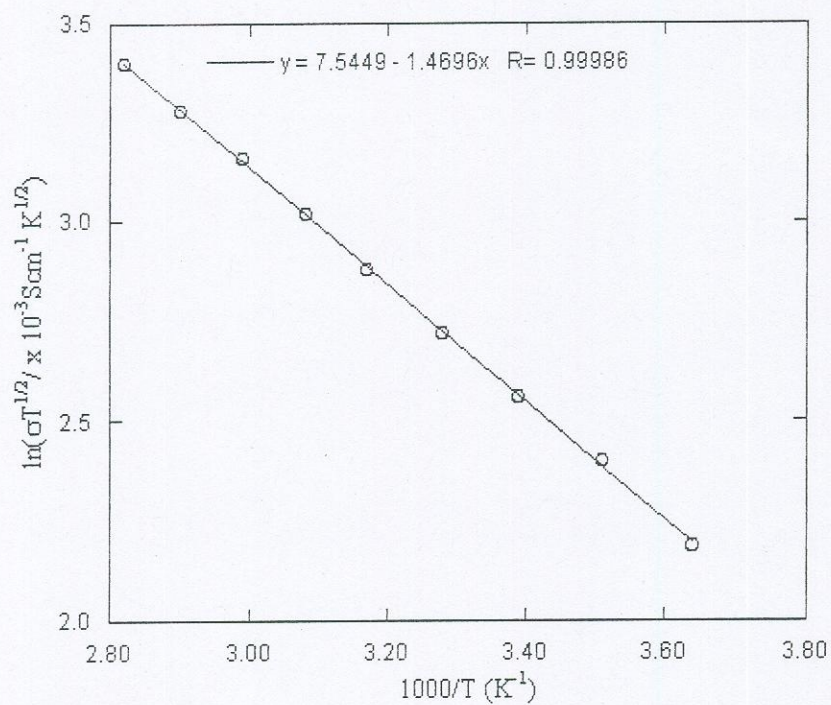
รูปที่ 13 Ionic conductivity ($\sigma/\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ที่แปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T/K) ของ PE2



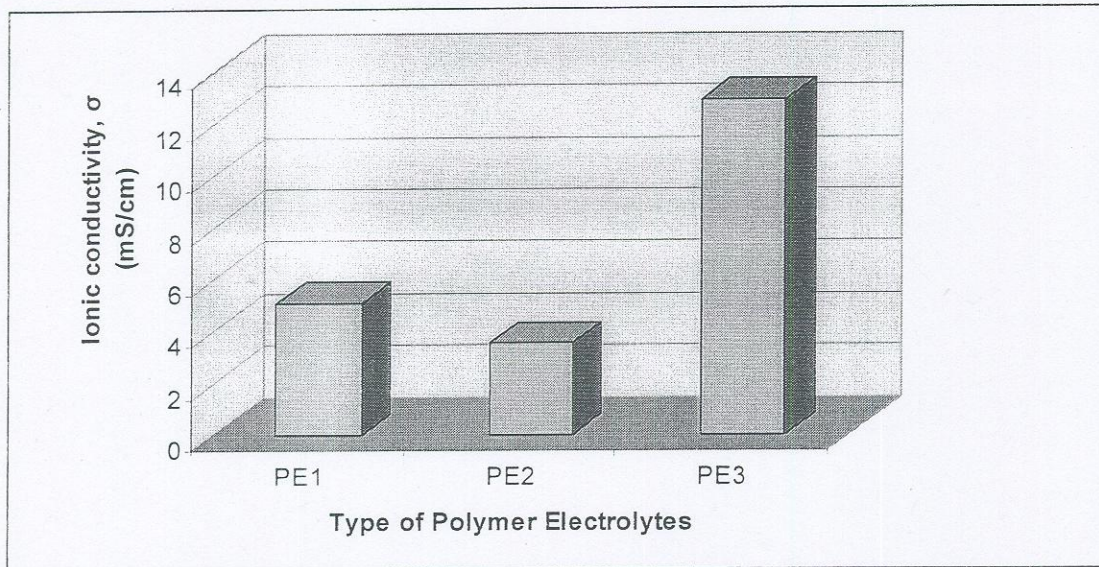
รูปที่ 14. Arrhenius plots ของ Ionic conductivity $\ln(\sigma T^{1/2} / \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} \text{ K}^{1/2})$ ที่เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิสัมบูรณ์ ($1000/T: \text{K}^{-1/2}$) ของ PE2



รูปที่ 15 Ionic conductivity ($\sigma/\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่แปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T/K) ของ PE3



รูปที่ 16. Arrhenius plots ของ Ionic conductivity $\ln(\sigma T^{1/2} / \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ K}^{1/2})$ ที่เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิสัมบูรณ์ ($1000/T: \text{K}^{-1/2}$) ของ PE3



รูปที่ 17. Ionic conductivity ของ polymer electrolytes ที่อุณหภูมิห้อง (25 °C)

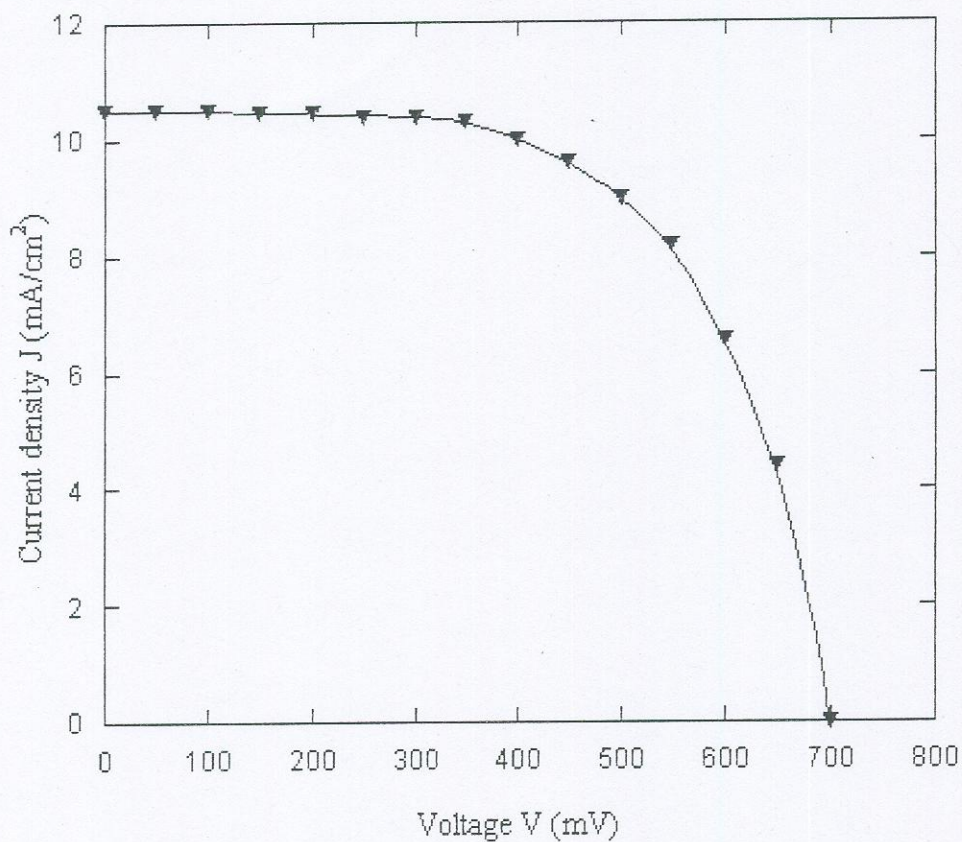
จากการทดลอง จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นของ polymer electrolytes ทั้ง 3 ชนิด ในรูปของ

$$\ln(\sigma T^{1/2}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(\sigma_0) \quad \text{ความชันของกราฟเท่ากับ } -\frac{E_a}{R}$$

เมื่อ ionic electrolytes นำไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับขบวนการส่งผ่านประจุ โดยการกระโดดระหว่างโมเลกุลหรือไอออน (intermolecular ion hopping) และสภาพนำไฟฟ้าของ polymer electrolytes นี้จะเกี่ยวข้องกับ thermal hopping ซึ่งแปรตาม $e^{(-E/kT)}$, $\frac{E}{k} = \frac{E_a}{R}$ เมื่อ kT คือ thermal energy จากข้อมูลความสัมพันธ์เชิงเส้นของ $\ln(\sigma T^{1/2})$ กับ $\frac{1}{T}$ จึงแสดงว่า การนำไฟฟ้าของ polymer electrolytes ที่สังเคราะห์ได้เกิดจาก intermolecular ion hopping ซึ่งเป็นกลไกของ hole conductor [17] ของ solid electrolytes ตามที่เราต้องการ

4.4 การวัด I-V curve ของเซลล์แสงอาทิตย์

ตัวอย่าง PE1 (specimen 1)



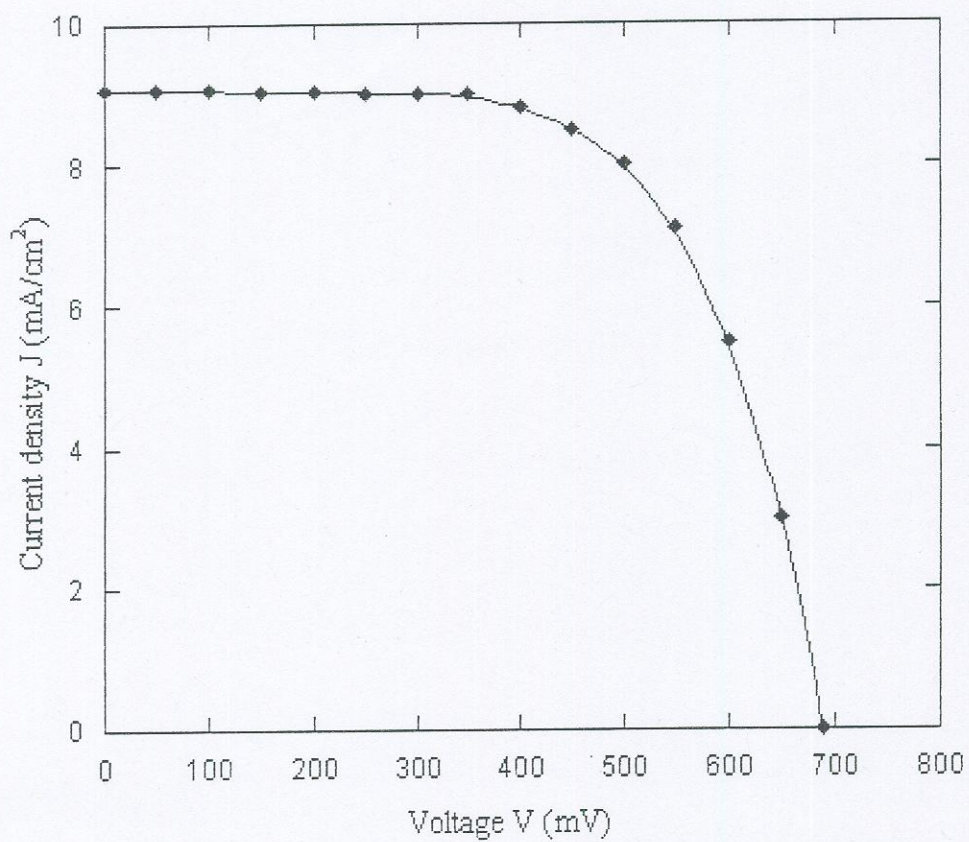
รูปที่ 18 J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE1 electrolyte

ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ คำนวณได้จากสมการ

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 = \frac{(J \times V)_{max}}{P_{light}} \times 100 = \frac{FF \times (J_{sc} \times V_{oc})}{P_{light}} \times 100$$

Conductivity σ ($\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่ 25 °C	5.10
Photocurrent density, J_{sc} (mA/cm ²)	10.50
Open circuit voltage, V_{oc} (mV)	700
Fill Factor (FF)	0.61
Efficiency η (%)	4.50

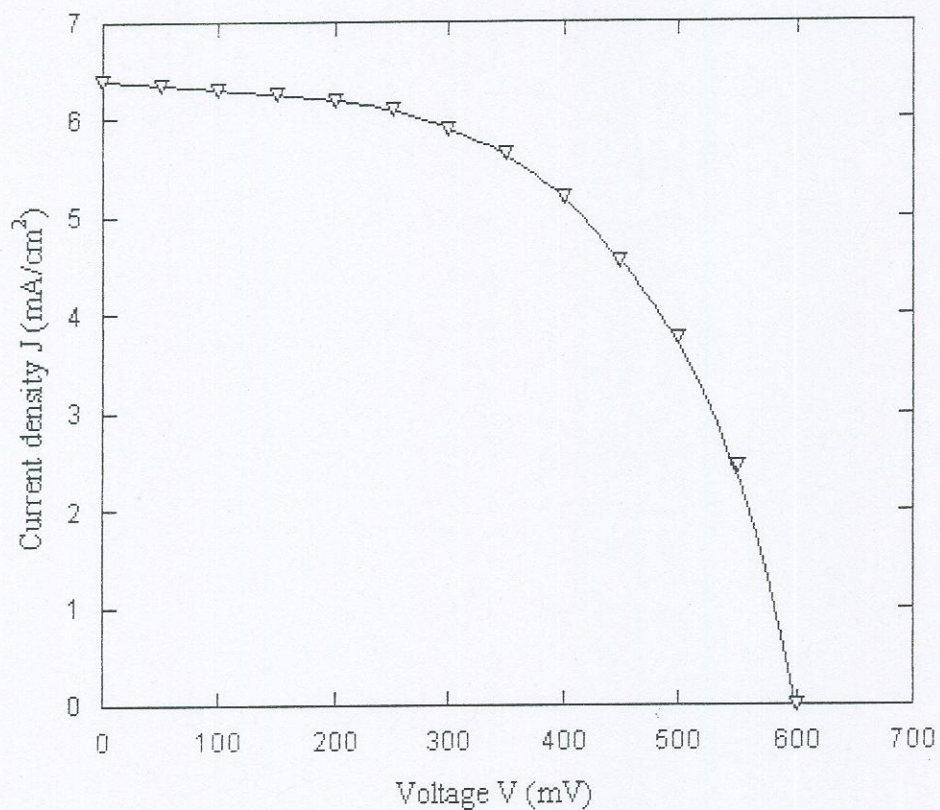
ตัวอย่าง PE2 (specimen 2)



รูปที่ 19 J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE2 electrolyte

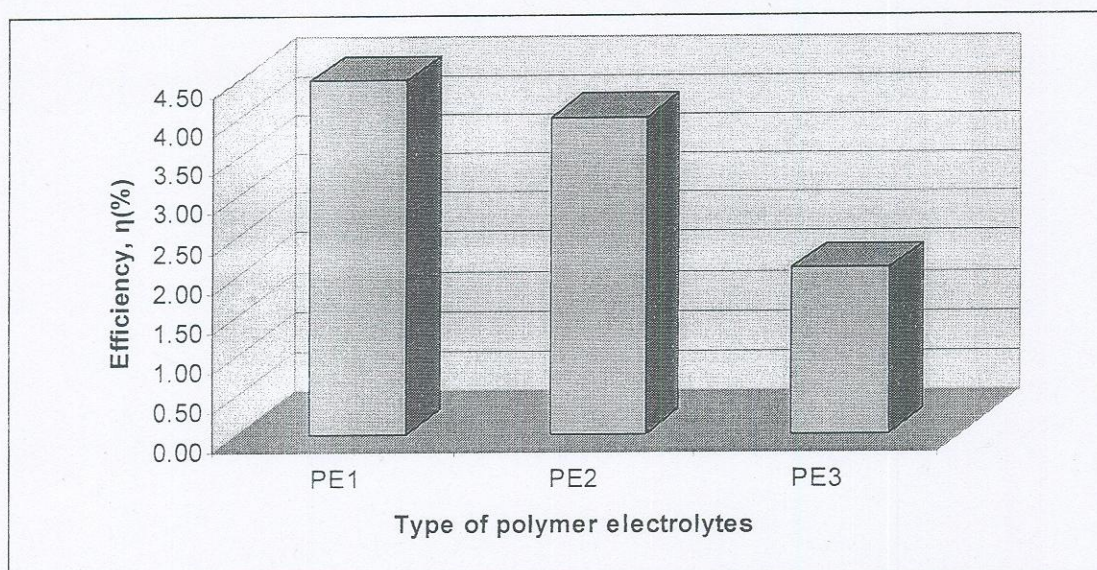
Conductivity σ ($\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่ 25 °C	3.51
Photocurrent density, J_{sc} (mA/cm ²)	9.08
Open circuit voltage, V_{oc} (mV)	690
Fill Factor (FF)	0.63
Efficiency η (%)	4.00

ตัวอย่าง PE3 (specimen 3)

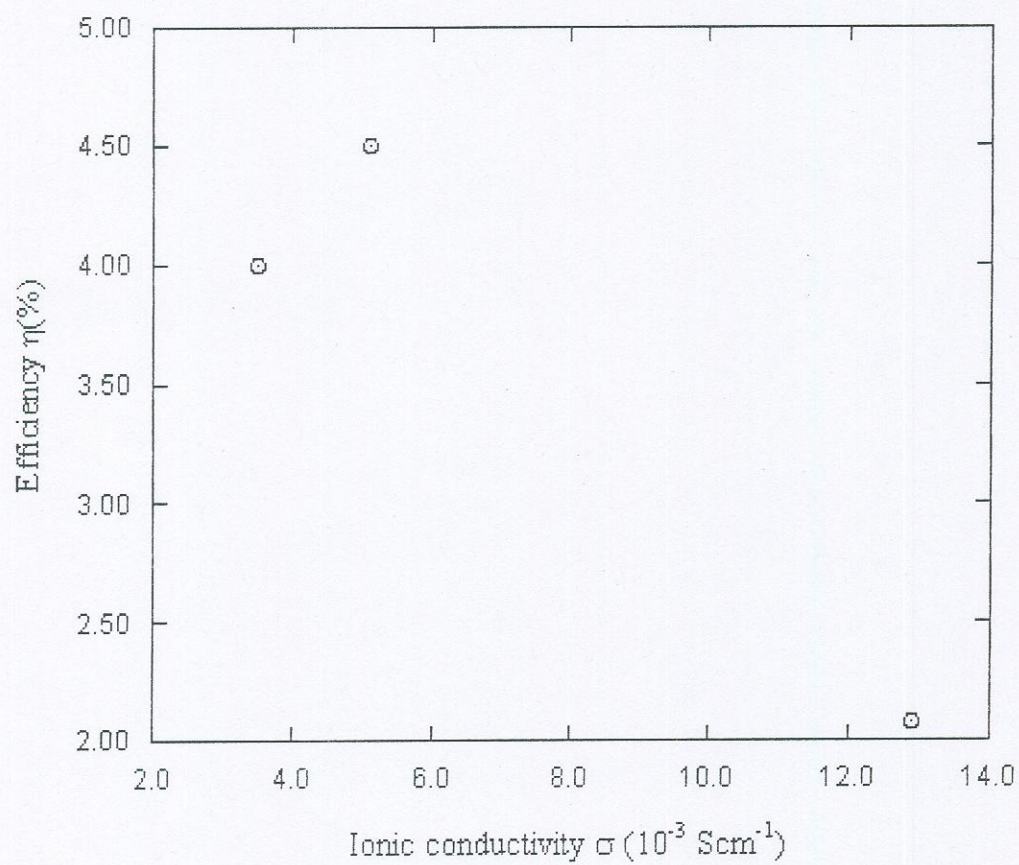


รูปที่ 20 J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE3 electrolyte

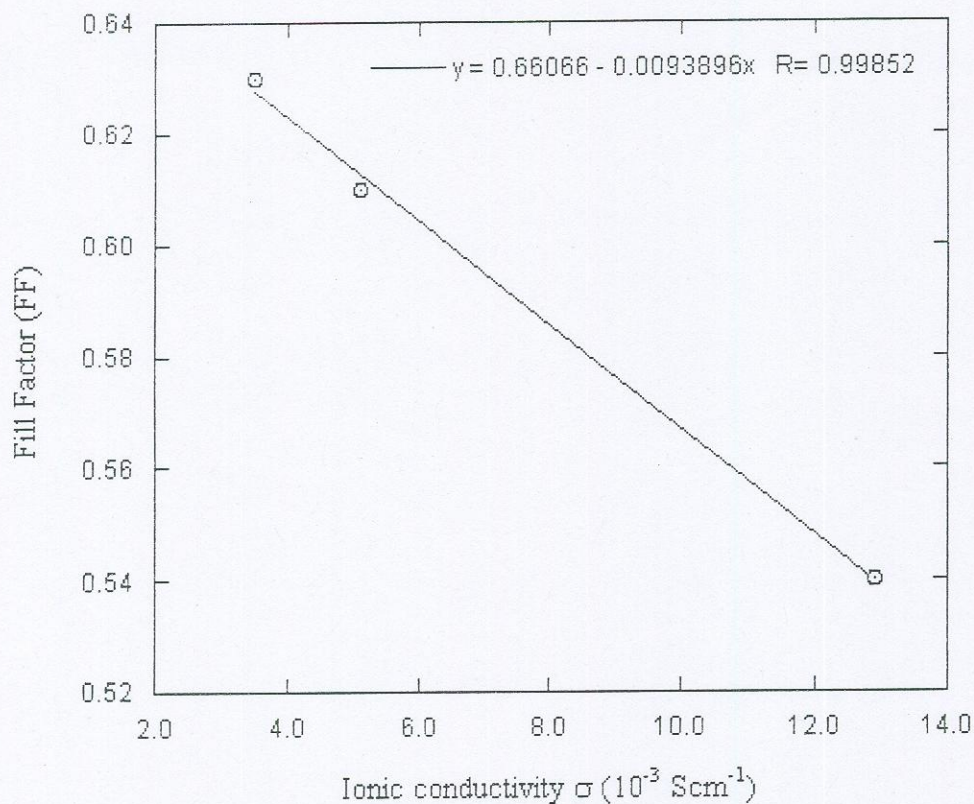
Conductivity σ ($\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ที่ 25 °C	12.90
Photocurrent density, J_{sc} (mA/cm ²)	6.40
Open circuit voltage, V_{oc} (mV)	600
Fill Factor (FF)	0.54
Efficiency η (%)	2.08



รูปที่ 21 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ polymer electrolyte ทั้ง 3 ชนิด



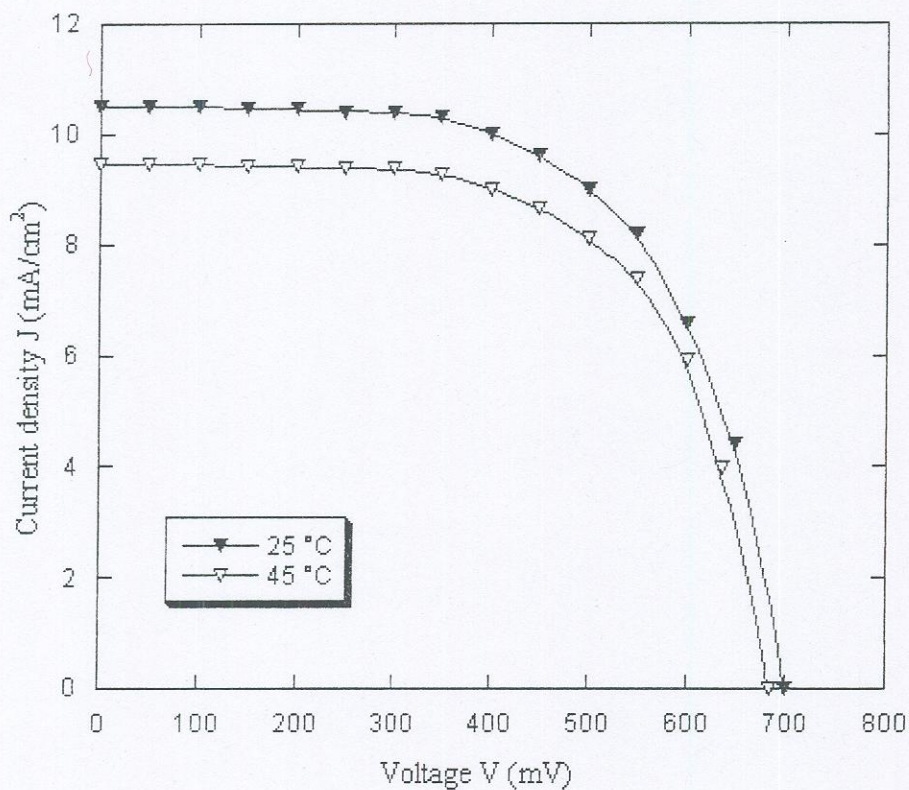
รูปที่ 22 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์กับสภาพนำไฟฟ้าของไอออน ของ polymer electrolyte



รูปที่ 23 ความสัมพันธ์ของ Fill Factor กับสภาพนำไฟฟ้าของไอออนของ polymer electrolyte ทั้ง 3 ชนิด

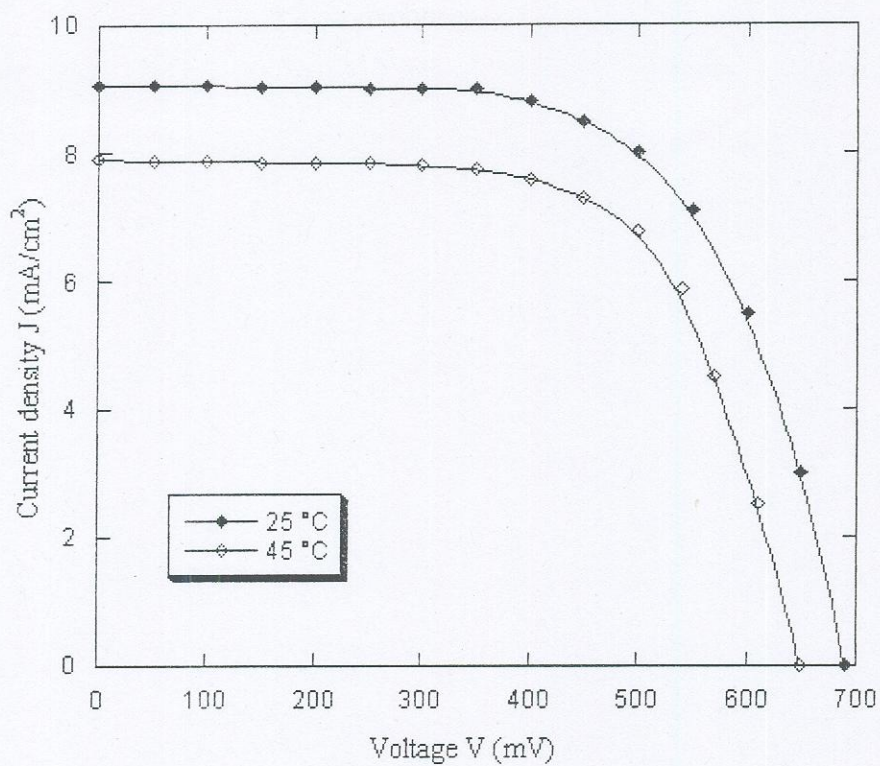
ประสิทธิภาพของตัวอย่างที่ดีที่สุด (specimens) ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากอิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็ง Quasi solid-state polymer (hole conductor) 3 ชนิด N-methyl-quinoline iodide (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) เป็น 4.5 %, 4.00 % และ 2.08 % ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 18, 19, 20 ตามลำดับและสรุปในรูปที่ 21 จากข้อมูลชุดนี้อิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็งที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพสูงสุดคือ N-methyl-quinoline iodide (PE1) จากข้อมูลในรูปที่ 22 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ไม่ขึ้นกับสภาพนำไฟฟ้าของไอออน ของ polymer electrolyte ในขณะที่ข้อมูลในรูปที่ 23 แสดงให้เห็น Fill Factor แปรผกผันกัน กับสภาพนำไฟฟ้าของไอออน ของ polymer electrolyte กล่าวคือ Fill Factor มีค่ามากเมื่อสภาพนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าน้อยและ Fill Factor มีค่าลดลงเมื่อสภาพนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าเพิ่มขึ้น

4.5 ผลของอุณหภูมิต่อการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์



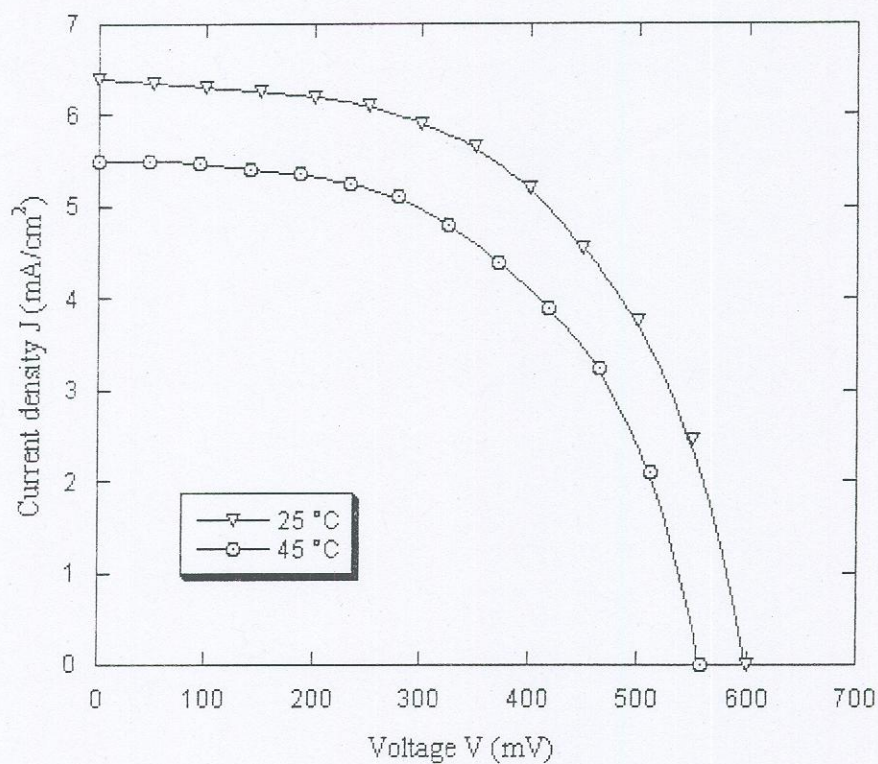
รูปที่ 24 J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE1 electrolyte ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C

	T=25 °C	T=45 °C
Photocurrent density, J_{sc} (mA/cm ²)	10.5	9.5
Open circuit voltage, V_{oc} (mV)	700	690
Fill Factor	0.61	0.59
Efficiency η (%)	4.50	3.9
$\frac{1}{I_{sc}} \left(\frac{dI_{sc}}{dT} \right) (K^{-1})$	0.47 %	
$\frac{1}{V_{oc}} \left(\frac{dV_{oc}}{dT} \right) (K^{-1})$	-0.07 %	
$\frac{1}{\eta} \left(\frac{d\eta}{dT} \right) (K^{-1})$	-0.66 %	



รูปที่ 25 J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE2 electrolyte ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C

	T=25 °C	T=45 °C
Photocurrent density, J_{sc} (mA/cm ²)	9.08	7.90
Open circuit voltage, V_{oc} (mV)	690	665
Fill Factor	0.63	0.62
Efficiency η (%)	4.00	3.30
$\frac{1}{I_{sc}} \left(\frac{dI_{sc}}{dT} \right) (K^{-1})$		-0.65%
$\frac{1}{V_{oc}} \left(\frac{dV_{oc}}{dT} \right) (K^{-1})$		-0.18%
$\frac{1}{\eta} \left(\frac{d\eta}{dT} \right) (K^{-1})$		-0.87 %

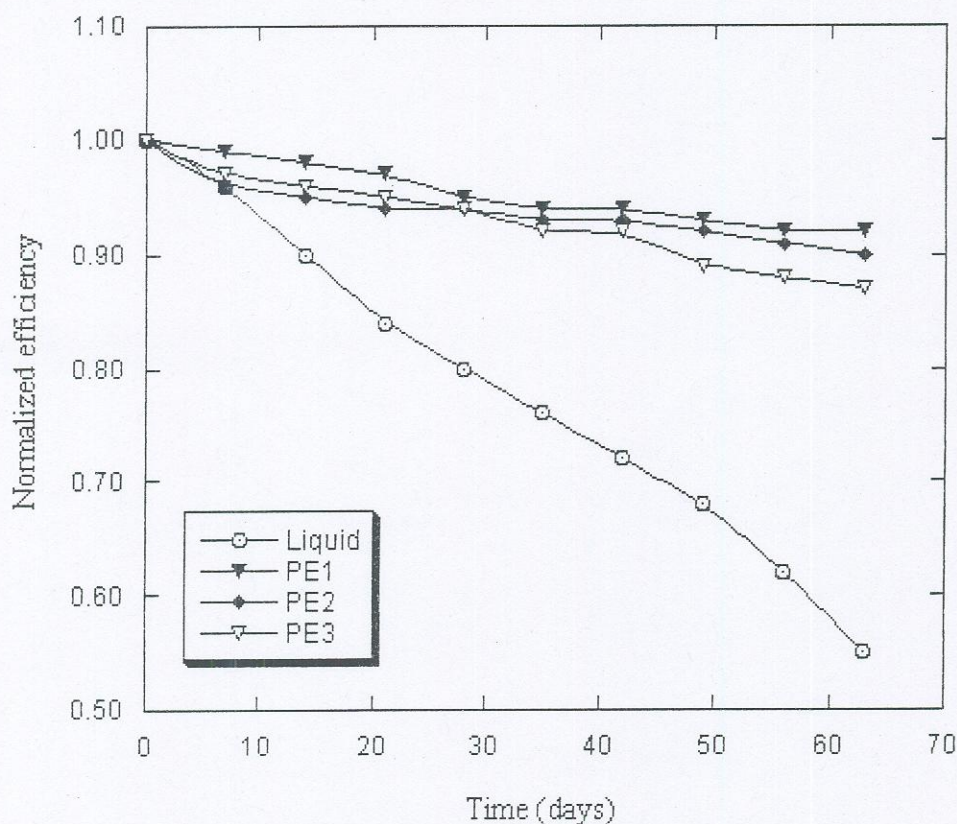


รูปที่ 26 J-V curve ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น โดยใช้ PE3 electrolyte ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C

	T=25 °C	T=45 °C
Photocurrent density, J_{sc} (mA/cm ²)	6.4	5.5
Open circuit voltage, V_{oc} (mV)	600	558
Fill Factor	0.54	0.53
Efficiency η (%)	2.08	1.64
$\frac{1}{I_{sc}} \left(\frac{dI_{sc}}{dT} \right) (K^{-1})$		-0.70 %
$\frac{1}{V_{oc}} \left(\frac{dV_{oc}}{dT} \right) (K^{-1})$		-0.35 %
$\frac{1}{\eta} \left(\frac{d\eta}{dT} \right) (\%/K)$		-1.05 %

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าลดลง ผลการทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ electrolytes 3 ชนิด ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 45 °C พบว่าอัตราการลดลงของประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ $\frac{1}{\eta} \left(\frac{d\eta}{dT} \right)$ คิดเป็น -0.66 %, -0.87 %, และ -1.05 % ต่อเคลวิน (K^{-1}) สำหรับ N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า อัตราการลดลงของประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต่อเคลวินของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1) มีค่าต่ำสุด แสดงว่าที่อุณหภูมิสูง ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต่อเคลวินของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1) มีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าและมีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ดีกว่าชนิดอื่น ๆ

4.6 เสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 27 เสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ polymer gel electrolytes ชนิดต่าง ๆ เทียบกับ liquid electrolyte ที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบตลอดช่วง 9 สัปดาห์

ผลของการทดสอบเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ polymer gel electrolytes ชนิดต่าง ๆ เทียบกับ liquid electrolyte ที่อุณหภูมิห้องตลอดช่วง 9 สัปดาห์ได้แสดงในรูปที่ 27 จะเห็นได้ว่า ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ polymer gel electrolytes ลดลงเล็กน้อยโดย สัปดาห์ที่ 9 มีค่าประมาณ 92 %, 90 % , และ 87 % ของประสิทธิภาพครั้งแรก เมื่อใช้ N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) เป็น electrolyte ตามลำดับ ในขณะที่ liquid electrolyte มี ประสิทธิภาพ ในสัปดาห์ที่ 9 ประมาณ 55 % งานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ J. H. Park และคณะ [18] ของ ประสิทธิภาพครั้งแรก ผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่าเสถียรภาพระยะยาว (long-term stability) ของ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยใช้ polymer gel electrolytes ดีกว่าของ liquid electrolyte และในกลุ่มของ polymer gel electrolytes เราพบว่า N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1) ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ มีเสถียรภาพระยะยาวดีที่สุด

บทที่ 5 สรุปและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้ประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์ สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็ง Quasi solid-state polymer (hole conductor) หรือ polymer gel electrolytes สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สี ย้อมไวแสง ขั้ว anode หรือ working electrode ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโน TiO_2 เฟส anatase บริสุทธิ์ และดูดกลืนสีย้อมมาตรฐาน Ruthenium 535 bis-TBA (หรือ $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 : 2 \text{ TBA}$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid; TBA = tetrabutylammonium) $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Ru}$ หรือชื่อทางการค้า N719) ความเข้มข้น $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ แก้วตัวนำโปร่งแสง TCO ที่ใช้เป็น F-doped SnO_2 ความต้านทาน $20 \text{ } \Omega/\text{square}$ ขั้ว counter electrode ทำด้วยแก้วตัวนำโปร่งแสง TCO ชนิดเดียวกันกับขั้ว anode แต่ได้เคลือบฟิล์มบางระดับนาโนของ Platinum บนแก้ว TCO โดยจุ่มแช่ใน H_2PtCl_6 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปอบร้อน anneal ที่อุณหภูมิประมาณ 450°C เป็นเวลา 30 นาที จะได้ platinum nanoparticles ติดบนแก้ว TCO ทำหน้าที่เป็น catalyst เรียกว่า Platinized counter electrode

เราได้สังเคราะห์ อิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็ง Quasi solid-state polymer (hole conductor) หรือ polymer gel electrolytes ทั้ง 3 ชนิดคือ N-methyl-quinoline iodide (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) เพื่อใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง และศึกษาเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) และ เสถียรภาพระยะยาว (long-term stability) ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้น สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็งมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่เกิดจาก intermolecular ion hopping ซึ่งเป็นกลไกของ hole conductor และมี สภาพนำไฟฟ้าของไอออน ที่อุณหภูมิห้องในระดับขนาด (order of magnitude) $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ เมื่อประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เสร็จแล้ววัดประสิทธิภาพการทำงาน J-V curve ภายใต้แสงตกกระทบ $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (AM 1.5) ได้ประสิทธิภาพการทำงาน ที่ 25°C เป็น 4.5 %, 4.00 % และ 2.08 % สำหรับสารอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง N-methyl-quinoline iodide (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) ตามลำดับ ผลการทดสอบที่อุณหภูมิสูง 45°C พบว่า ประสิทธิภาพลดลง $\frac{1}{\eta} \left(\frac{d\eta}{dT} \right)$ คิดเป็น -0.66 %, -0.87 %, และ -1.05 % ต่อเคลวิน (K^{-1}) สำหรับ N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) ตามลำดับ ในขณะที่ $\frac{1}{\eta} \left(\frac{d\eta}{dT} \right)$ ของ Silicon solar cells เท่ากับ -0.65 % [19] ซึ่งถือว่าใกล้เคียงกัน

เมื่อทิ้งไว้ในอากาศเป็นเวลานาน 9 สัปดาห์ สารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งไม่ซึมระเหยออกมาหรือออกมา น้อยมาก เมื่อเวลาผ่านไป 9 สัปดาห์ ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ คงเหลือ ประมาณ 92 %, 90 % , และ 87 % ของประสิทธิภาพครั้งแรก เมื่อใช้ N-methyl-quinoline iodide electrolyte (PE1), Oligomer polymer gel electrolyte (PE2), และ Alkali metal iodide polymer gel electrolyte (PE3) เป็น electrolyte ตามลำดับ ในขณะที่ liquid electrolyte มี ประสิทธิภาพ ในสัปดาห์ที่ 9 ประมาณ 55 % เมื่อพิจารณาถึงประสิทธิภาพ เสถียรภาพทางความร้อนและเสถียรภาพระยะยาวของ เซลล์แสงอาทิตย์ แล้ว N-methyl-quinoline iodide electrolyte เป็น polymer electrolyte ที่เหมาะสมที่สุดใน บรรดาสารอิเล็กโตรไลต์ของแข็งหรือกึ่งของแข็ง

อย่างไรก็ตาม วิทยานิพนธ์นี้ไม่ได้ศึกษาความเข้มข้นหรือสัดส่วนของ polymer electrolyte กับ iodine ที่ จะมีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากเวลาและงบประมาณจำกัด ผลที่ได้ ประเด็นการศึกษาเพิ่มเติม ดังกล่าวจึงเป็นแนวทางการวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- Bach, U., D. Lupo, P. Comte, J. E Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature*, 395, (1998), 583-585.
- Crabtree, G. W., M. S. Dresselhaus, and M.V. Buchanan, The hydrogen economy, *Physics Today*, Dec. (2004), 40-44.
- Cullity, B.D., Elements of X-ray diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley, California, USA, 1978, p. 102.
- Fiona M. Gray, Polymer Electrolytes, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- Grätzel, M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.*, 44 (20) (2005), 6841 -6851,
- Hara, K. and H. Arakawa, Dye-sensitized solar cells, In: A. Luque and S. Hegedus, Editors, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, Ltd., (2003), 663-700.
- Ito S., Takuro N. Murakami, Pascal Comte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613-4619.
- Lan, Z., Jihuai Wu, Dongbo Wang, Sancun Hao, Jianming Lin and Yunfang Huang, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on a sol-gel organic-inorganic composite electrolyte containing an organic iodide salt, 81(1), (2007), 117-122.
- Lan, Z., Jihuai Wu, Dongbo Wang, Sancun Hao, Jianming Lin, Yunfang Huang, Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on gel polymer electrolyte with poly (acrylonitrile-co-styrene) /NaI+ I_2 , *Solar energy*, 80(11) (2006) 1483-1488.
- Li, B., Liduo Wang, Bonan Kang, Peng Wang and Yong Qiu, Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 549-573.
- McConnell, R.D., Assessment of the dye-sensitized solar cell, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6 (2002), 273-295.
- Nelson, J., The Physics of Solar Cells, Imperial College Press, 2003.

- Park, J. H., Kyu Jin Choi, Sang Wook Kang, Yong Soo Kang, Junkyung Kim, Sang-Soo Lee,
Solid-state oligomer electrolyte with amine–acid interaction for dye-sensitized solar cells,
Journal of Power Sources 183 (2008) 812–816.
- Radziemska, E., The effect of temperature on the power drop in crystalline silicon solar cells,
Renewable Energy 28 (2003) 1–12.
- Smalley, Richard E., Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge, MRS
BULLETIN 30, June 2005, 412–417.
- Stone, J.L., Photovoltaics: Unlimited electrical from the sun, *Physics Today*, Sept. (1993), 22–29.
- Tennakone, K., Jayasundara Bandara, Priyangi Konara Mudiyansele Bandara, Nayanake,
Gammaralalage Rajanya Asoka Kumara and Akinori Konno, Enhanced Efficiency of a Dye-
Sensitized Solar Cell Made from MgO-Coated Nanocrystalline SnO₂, *Jpn. J. Appl. Phys.*
Vol. 40 (2001) L732–L734.
- Wang M., Yuan Lin, Xiaowen Zhou, Xurui Xiao, Lei Yang, Shujing Feng and Xueping Li,
Solidification of liquid electrolyte with imidazole polymers for quasi-solid-state dye-
sensitized solar cells, 107(1) (2008) 61–66.
- Yamaguchi, M., Present status and prospects of photovoltaic technologies in Japan, *Renewable
and Sustainable Energy Reviews*, 5 (2001) 113–135.

ภาคผนวก

Performance and Stability of Dye-sensitized Solar Cells with Quasi-solid State Electrolytes base on N-methyl-quinoline Iodide

S. Wantawee^a, S. Saenthaweesuk^b, S. Pukird^c, T. Saipin^d and U. Tipparach^{e*}

Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, 34190 Thailand

^asangworn77@hotmail.com, ^bs.saen1212@live.com, ^cpsupakor27@yahoo.com,
^dtipss_2@hotmail.com, ^eudomt@hotmail.com

Keywords: Polymer electrolyte, dye-sensitized solar cells (DSSCs), quasi-solid electrolytes

Abstract. We have fabricated dye-sensitized solar cells (DSSCs) with quasi-solid state electrolytes base on N-methyl-quinoline iodide and studied the performance and stability of the cells at different temperatures. The quasi-solid state electrolytes were prepared from polymer gel electrolyte based on N-methyl-quinoline iodide and iodine. Pure-anatase nanocrystalline TiO_2 films with absorption of standard N719 dye were employed as working electrodes. The maximum efficiency of the solar cells was 4.5 % under incident light of 100 mW/cm^2 . The cells also showed excellent stability for several months under irradiation of sunlight. The ionic conductivity of the electrolytes and the performance of the cells at different temperatures were presented.

Introduction

The need of renewable energy with environmentally benign sources of production is a driving force for the search of energy. Due to dramatically growing demand and global warming, the harnessing of solar energy by converting sunlight to electricity using the photovoltaic properties of suitable semiconductor materials is one of the most elegant methods. Fortunately, the earth gains gigantic amount of energy from the sun about $3 \times 10^{24} \text{ J}$ a year or 10,000 times more than that world population currently uses. In other words, if solar cells with an efficiency of 10 % cover 0.1 % of the earth's surface, they will produce electricity enough for our present needs [1].

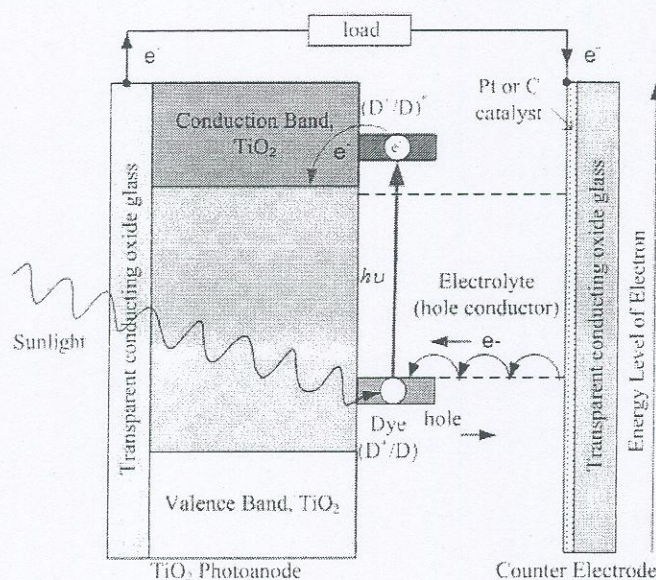


Figure1. Schematic energy diagram and electron-hole transfer processes of DSSCs.

* Corresponding author. Tel: +66 45 433110 ext 4429; Fax: +66 45 288381; E-mail: tudomt@hotmail.com

DSSCs are the photovoltaic devices of choice because of their high efficiency, low production cost, and environmentally friendly TiO_2 semiconductor materials. In general, DSSCs consist of three main components: a dye-covered nanocrystalline- TiO_2 layer on a transparent conducting oxide glass (TCO) substrate serving as working electrode, an iodide/triiodide redox couple in liquid electrolyte, and a platinum-coated TCO glass substrate serving as a counter electrode. A simple energy diagram of DSSCs with electron-hole transfer process is shown in Fig.1. The use of volatile liquid electrolyte causes serious problems such as evaporation and leakage that result in lowering long-term stability. In addition, the liquid electrolytes make the manufacture of multi-cell modules difficult since the cells must be connected electrically but separated chemically, preferably on a single substrate [1]. To overcome these problems, many research groups emphasise on the replacement of liquid electrolyte with solid or quasi solid-state hole conductors [2-4]. Although solid-state electrolytes solve some problems, the cells with solid-state electrolytes provide low energy conversion due to low electron injection efficiency. Quasi-solid-state electrolytes or polymer electrolytes with negligible vapour pressure have some advantages. They have high ionic conductivity, long-term stability, and good contacting and filling properties with nanocrystalline TiO_2 working electrode and counter electrode [5]. In this paper, we present the preparation and performance of DSSCs with Quasi-solid State Electrolytes base on N-methyl-quinoline Iodide.

Experimental

Titanium(IV) isopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ solution (Fluka) was used as received. TCO glass substrates are F-doped SnO_2 thin films with $8 \Omega/\text{sq}$ were purchased from Solaronix SA, Switzerland. Nanocrystalline TiO_2 thin films were synthesized by sol-gel dip-coating method. The procedure of synthesis for sol-gel is described elsewhere [6]. To fabricate working electrodes for desensitized solar cells, we deposited TiO_2 on TCO glass substrates followed by sintering in air at 450°C for 30 min. After cooling down to 80°C , the films were immersed in ruthenium dye sensitizer bis(tetrabutylammonium)-*cis*-di(thiocyanato)-*N,N*-bis(4-carboxylato-4'-carboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) or N719 dye 0.4mM in acetonitrile for 24 hrs. Afterwards, the dye-sensitized TiO_2 electrode was rinsed with ethanol and dried in air. Finally, the working electrodes were dried in an oven and kept in oven at temperature of 80 - 90°C . The crystal structures of the resulting films were identified by X-ray diffraction (XRD) technique with X'Pert-MPD System. To obtain platinized counter electrodes with platinum colloidal nanoparticles, we prepared platinized counter electrodes using electrodeposition method.

N-methyl-quinoline iodide was synthesized by adding 20 ml of quinoline into 18 ml of methyl iodide under vigorous stirring at temperature of about 70 - 80°C until the resultant solution became the solid at room temperature. The process took time about 18 hrs. The solid product was cleaned to remove excess unreacted materials and residue and the kept in an oven at 50 - 60°C for 24 hrs. The polymer based on *N*-methyl-quinoline iodide was produced as following procedures. 0.6 M *N*-methyl-quinoline iodide, 0.05 M iodine, and 0.05 M 4-*tert*-butylpyridine (TBP) were mixed with organic solvents under stirring to form a homogenous liquid electrolyte. This material will provide charge carriers. Then, polymer host poly(acrylonitrile-co-styrene) of 17 % wt was added into the homogenous liquid electrolyte. The resultant was heated up to and maintained at 80°C in a closed flask to dissolve the polymer host. Once the polymer host was completely dissolved, the heater was turned off to cool down to room temperature. Finally, the polymer gel electrolyte was obtained.

Dye-sensitized nonocrystalline solar cells were assembled by following steps. The prepared gel electrolyte was pasted onto the surface of dry-covered TiO_2 working electrode. The platinized counter electrode was pressed on top of the working electrode to form a DSSC. The cells have active areas of 0.25 cm^2 . The current-voltage characteristic curves were measured with Keithley 2400 source meter. The Xenon arc lamp was used as an irradiation source and the intensity of the incident light was 100 mW/cm^2 . The current density was calculated based on the photocurrent and the area of the cells.

Results and Discussion

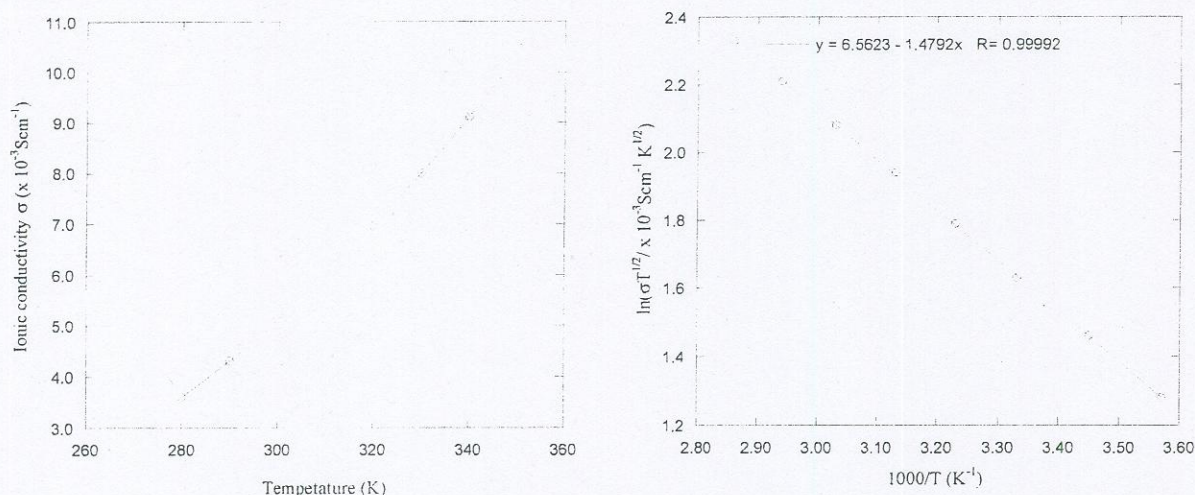


Figure 1. Ionic conductivity plot (left) and semi-log plot (right) of the polymer gel electrolyte.

The variation of ionic conduction as a function of temperature and semi-log plot are shown in Fig 3. The variation of ionic conduction as a function of temperature is not linear, but semi-log plot of $\ln(\sigma T^{1/2})$ and $\frac{1000}{T}$ is linear. The temperature dependence of ionic conductivity may be expressed by the modified Arrhenius equation which are called Vogel-Tammann-Fulcher equation (VTF)[7],

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{or,} \quad \ln(\sigma T^{1/2}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(\sigma_0) \quad (1)$$

where σ_0 is the pre-exponential factor, E_a the activation energy for ionic migration within solid, R is the molar gas constant, and T is the absolute temperature in Kelvin. The ionic conductivity increases as temperature increases. Due to the fact that the plot fits with modified Arrhenius equation, the mechanism of conductivity involves an intermolecular ion hopping as expected.

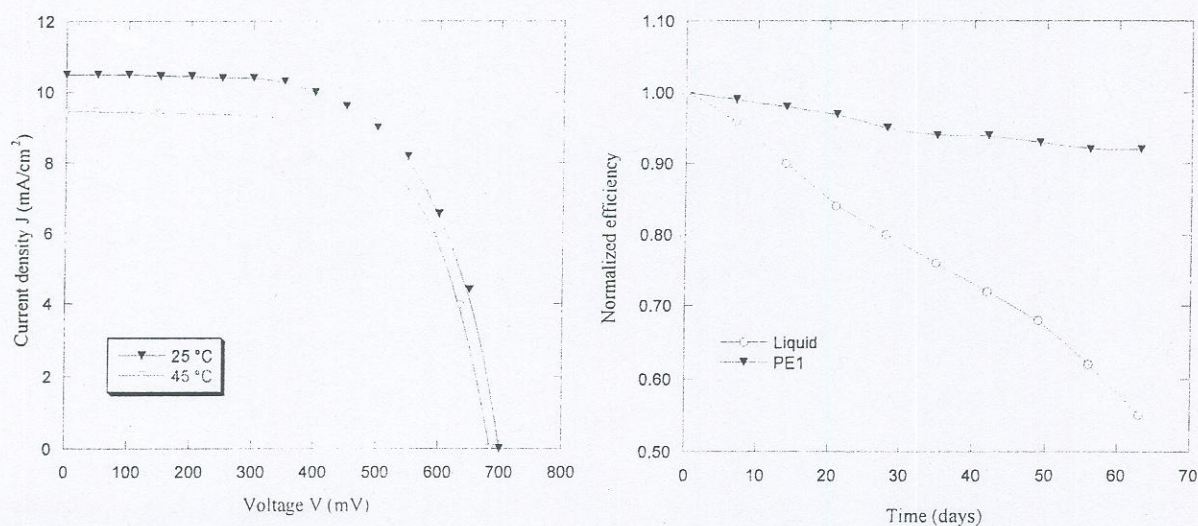


Figure 2. J-V curve of DSSC with the polymer gel electrolyte at different temperatures.

Figure 3. Long-term stability test of DSSC with the polymer gel electrolyte compared with liquid electrolyte

The efficiency of polymer gel electrolyte of DSSC is shown in Fig 2. The highest efficiency of 4.5 % was obtained at operating temperature of 25 °C. When the operating temperature increased to 45 °C the efficiency slightly dropped to 3.9 %. The variations of short circuit current (dI_{sc}/dT) and open circuit voltage (dV_{oc}/dT) with respect to temperature are -0.05 mA/°C and -0.48 mV/°C, respectively while (dI_{sc}/dT) and (dV_{oc}/dT) of the cells with liquid electrolyte are 0.07 mA/°C [8] from -2.0 to -2.8 mV/°C [9] and, respectively. The normalized efficiency with respect to temperature of the cells with polymer electrolyte $\frac{1}{\eta}(\frac{d\eta}{dT})$ is -0.66 % while $\frac{1}{\eta}(\frac{d\eta}{dT})$ of silicon-based solar cells is -0.65 % [10]. This result shows that the performance of DSSCs with liquid electrolyte is comparable with silicon-based solar cells. Based on the duration of 64 days of observation, the long-term stability of DSSC with the polymer gel electrolyte is evidently superior to the DSSC with liquid electrolyte as shown in Fig.3.

Summary

We have succeeded in making polymer gel electrolyte of DSSC based on base on N-methyl-quinoline iodide with the efficiency of 4.5 %. The polymer gel electrolyte has ionic conductivity and exhibits intermolecular ion hopping mechanism. Its long-term stability is better than the liquid electrolyte and the effect of temperature on the power drop in the DSSCs with polymer gel electrolyte is comparable with crystalline silicon solar cells.

Acknowledgements

The authors would like to thank the National Research Council of Thailand and Ubon Ratchathani University for funding.

References

- [1] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006), p.549.
- [2] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Gratzel, Nat. Mater.2 (2003), p. 402.
- [3] E. Stathatos, P. Lianos, A.S. Vuk, B. Orel, Adv. Funct. Mater. 14 (2004), p. 45.
- [4] K. Tennakone, G. Kumara, A.R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha, P.M. Sirimanne, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995), p.1689.
- [5] M. Huang, H. Yang, J. Wu, J. Lin, Z. Lan, P. Li, S. Hao, P. Han, and Q. Jiang, J. Gel Sci Techn 42 (2007) p. 65.
- [6] [9]. M. Sreemany, and S. Sen, Materials Research Bulletin, 42 (2007), p.177.
- [7] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, Nat. Mater. 2 (2003), p. 402.
- [8] T. Saipin, P. Wongwanwattana, T. Sompun, S. Pukird and U. Tipparach, Proc. Solar Energy (SOE 2009), p. 20.
- [9] M. Berginc, U. Opara Krasovec, M. Jankovec, and M. Topic, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) p. 821.
- [10] E. Radziemska, Renewable Energy 28 (2003), p. 1.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE PERFORMANCE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS USING NANOSTRUCTURED TiO_2

Tippawan Saipin, Pakawat Wongwanwattana, Thossaporn Sompun, Supakorn Pukird and Udom Tipparach^{*}
Department of Physics, Ubon Rajathane University, Warinchamrab, Ubon Ratchathani, 34190 Thailand

^{*}Corresponding author Email: udomt@hotmail.com

ABSTRACT

It is realized that the performance of solar cells decreases as temperature increases. In this work, we present the influence of temperature on the electrical parameters and performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The cells consist of nanostructured- TiO_2 film working anodes and sputtered-platinum counter electrodes. TiO_2 Nanocrystalline films were prepared by sol-gel dip-coating method on transparent conducting oxide (TCO) glass substrates. Ultra-thin platinum films were deposited on TCO glass substrates by dc magnetron sputtering to make the counter electrodes. The current (I) and voltage (V) characteristics and the efficiency of the cells were carried out as a function of temperature in the range of 20 – 70 °C. The open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit (I_{sc}) of the cells decrease as temperature increases which results in lowering the efficiency of the cells. The temperature dependence of I_{sc} is very sensitive when compared with conventional solar cells.

KEY WORDS

Temperature dependence, dye-sensitized solar cells, nanostructured TiO_2 , performance, renewable energy

1. Introduction

In recent years, the increase of oil price and realization of the global warming have become continuously serious throughout the world. To cope with the problems, many efforts have been made to search for renewable and clean sources of energy. The harnessing of solar energy to convert sunlight to electricity using appropriate photovoltaic materials is one of the most elegant methods. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are potentially low cost photovoltaic solar conversion devices. Since the discovery of DSSCs in 1991 by M.Grätzel [1], the research and development in the field of DSSCs have been done extensively. To date DSSCs with efficiency over 10 % have been reported [2]. Current research in this field is concentrating on improving nanostructured TiO_2 working electrodes, replacing volatile liquid electrolytes with solid state electrolytes to enhance the lifetime of the cells [3], and synthesising more effective sensitizers to increase the efficiency of the cells.

In general, it is well recognized that the performance of traditional solar cells such as Si and GaAs based solar

cells decrease when temperature increases [4-6]. This phenomenon is well understood [4]. Many reports on efficiency of DSSCs were performed with 1 sun illumination, but the temperature of the DSSCs during its characterization was not specified. Moreover, only a few papers reported temperature dependence on the performance of DSSCs. The paper by M. Berginc et al. [7] studied the effect of temperature on the performance of DSSCs with P25 based on propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte and found that when temperature increases from 4.4 to 41.0 °C the current density increases from 2 mA/cm^2 to 7 mA/cm^2 while the voltage decreases slightly from 0.7 to 0.6 mV. The current decreases if the temperature exceeds 41 °C. The cells gave maximum efficiency of 2.6 % at 41.0 °C. Yet, P.J. Sebastián et al. [8] have studied DSSCs with rutile-phase nanocrystalline TiO_2 and found that at elevated temperatures the current density decreases slightly from 3.4 to 3.3 mA, but the voltage decreases from 0.77 to 0.67 V temperature increases from 30 to 80 °C. The current density of Sebastián's group differs from Berginc's group in that it decreases. In this work, we present the effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells using pure anatase-nanostructured TiO_2 films as working electrodes at different temperatures ranging from 20 to 70°C.

2. Experimental

All chemicals employed were analytical grades of the best available purity. Titanium (IV) isopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ solution was used as received. TCO glass substrates are F-doped SnO_2 thin films with 10 Ω/sq . Nanocrystalline TiO_2 thin films were synthesized by sol-gel dip-coating method. The procedure of synthesis for sol-gel is described elsewhere [9]. To fabricated working electrodes for DSSCs, we deposited TiO_2 on TCO glass substrates followed by sintering in air at temperature about 450°C for 30 min. The crystal structures of the thin films were identified by X-ray diffraction (XRD) technique with X'Pert-MPD System. The thickness of TiO_2 films was increased by means of consecutive dip-coating process. The calcined films were immersed in standard N719 dye for 24 hr. Next, the dye-sensitized TiO_2 electrodes were rinsed with ethanol and dried in an oven at temperature of 80 °C. The counter

electrodes were prepared by following steps. TCO glass substrates were first washed in a liquid detergent solution, then rinsed in deionized water twice, and finally were ultrasonically cleaned again in warm alcohol and acetone mixture of 1:1 volume ratio about 80 °C for another 20 minutes and blown dry in nitrogen gas. Ultra-thin platinum thin films were deposited by DC magnetron sputtering on cleaned TCO glass substrates with thickness about 50-100 nm. The films were annealed in air at temperature about 450 °C.

For DSSC assembly and cell performance measurement, we have used a standard method described in the well-known literature [10] which is simple and feasible. After the electrodes were dried and warm, a drop of the liquid electrolyte (tetrapropylammonium iodide) was dropped onto the surface of the dye-sensitized TiO₂ working electrode. Pt-coated TCO glass substrates serve as counter electrodes were placed above the working electrode. The two electrodes were clipped together and were sealed with silicone to prevent the leak of the electrolyte. The active areas of the samples are 0.25 cm². To measure I-V curve characteristics at different temperatures, we placed LakeShore DT-470 semiconductor diode sensor under the cells. At low temperature, we cooled the cells by placing near liquid nitrogen and at high temperature; we heated the cells by placing the cells over a hot plate. The current-voltage characteristic curves were measured with Keithley 2400 source meter. The current density was calculated based on the current and the area of the cells. The Pyranometer Sensor (CM11, Kipp & Zonen, Netherlands) with sensitivity of 5.12 × 10⁻⁶ V/Wm² was used to measure the intensity of the light. 100 W Xenon arc lamp was used as an irradiation source.

3. Results and Discussion

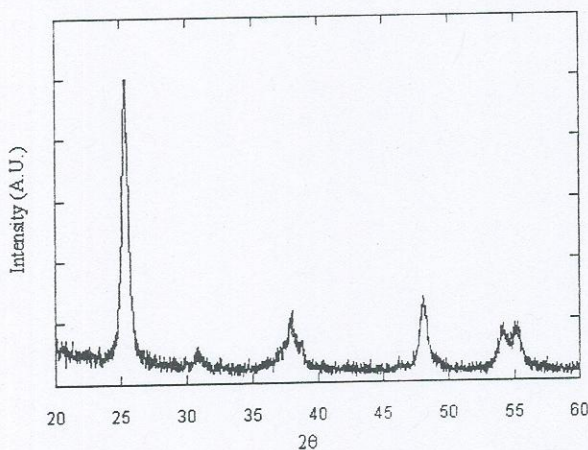


Figure 1. XRD patterns of pure anatase TiO₂ thin films on TCO glass substrate

Fig. 1 shows XRD pattern of the specimen TiO₂ film. The data analysis shows that TiO₂ film is a pure anatase phase.

The crystallite size was estimated by applying the Scherrer's equation to the full width at half maximum (FWHM) of (101) peak,

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where d is the average crystallite size, λ is the X-ray wavelength, β is the broadening of the diffraction line measured as the full width at half maximum intensity (FWHM), and θ is the corresponding diffraction angle. The average of crystallite size is 10 nm in diameter. The Scanning Electron Microscope (SEM) image shows the film is composed of many spherical crystals of TiO₂ and the size is bigger than that of obtained by XRD calculation because nanoparticles of TiO₂ aggregate and become clusters.

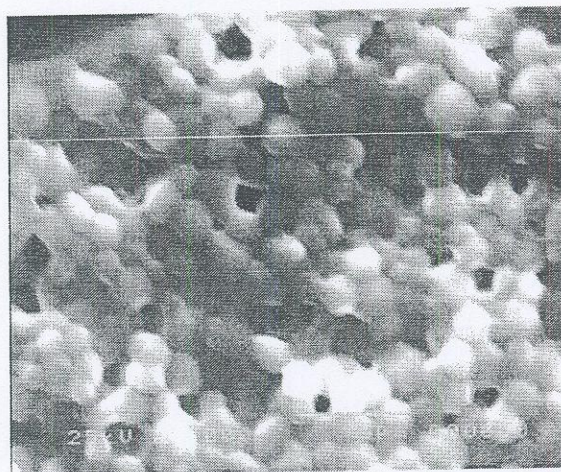


Figure 2. SEM image of TiO₂ film photoanode

We measured the cells which produced IV curves at different temperatures shown in Fig. 3. The photovoltaic parameters for the cells are summarized in Table 1. The light-to-electricity conversion efficiency can be calculated the following equations:

$$\eta = \frac{P_{\text{output}}}{P_{\text{input}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(J \cdot V)_{\text{max}}}{P_{\text{input}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\eta = \frac{(J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}})}{P_{\text{input}}} \times \text{FF} \times 100 \quad (4)$$

where J_{sc} is the short-circuit current density (mA/cm²), V_{oc} is the open-circuit voltage (V), P_{in} is the incident light power (mW/cm²) and $(J \times V)_{\text{max}}$ is the product of the current density and voltage in the IV curve at the point of

maximum power out put. The incident light was sunlight with the power of 100 mW/cm^2 .

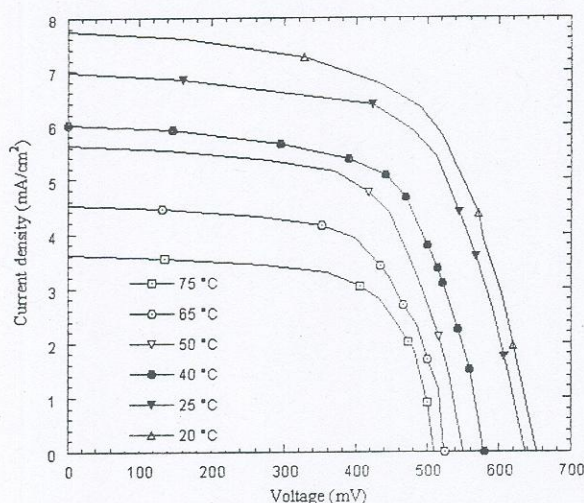


Figure 3. J-V curves of the DSSCs with different temperatures

Table 1
Photovoltaic data of the dye-sensitized solar cells with different temperatures

$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	η (%)	T (°C)
3.60	0.50	0.66	1.20	75
4.75	0.52	0.68	1.68	65
5.60	0.55	0.69	2.13	50
6.00	0.58	0.70	2.43	40
7.00	0.64	0.70	2.46	25
7.75	0.65	0.68	3.43	20

The data show that the open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit (I_{sc}) of the cells decrease as temperature increases as shown in Table 1. The efficiency of the cells decreases as temperature increases as shown in Fig 3 and 4. Our data are different from previous results reported by M. Berginc et al. [7], but are likely similar to the results published by P.J. Sebastián et al. [8]. The average rates of change of V_{oc} and I_{sc} with respect to temperature, dV_{oc}/dT and dI_{sc}/dT are -2.36 and -0.07 , respectively. The decreasing rate with respect to temperature of the open voltage, dV_{oc}/dT , of the cells is similar to the conventional solar cells, but the decreasing rate with respect to temperature of the short circuit, dI_{sc}/dT , is very large when compared with the conventional solar cells [4-6]. These results differ from the previous data [7-8] in that the variation of I_{sc} in temperature our data is very sensitive.

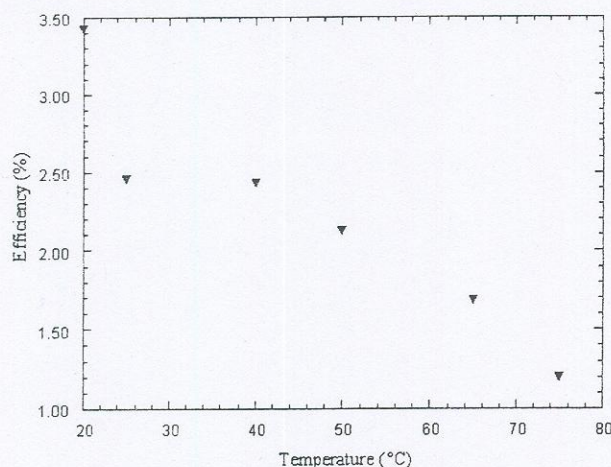


Figure 4. The plot of the efficiency of the cells as a function of temperature

4. Conclusion

We have successfully fabricated pure anatase TiO_2 films on the top of TCO glass substrates and used TCO glass substrates with ultra-thin platinum coating as counter electrodes. As temperature increases from 20°C to 75°C , the short circuit current and open voltage of the cells decrease. The fill factors and performance of the cell also decrease when temperature increases. These results are different from previous reports by other groups. The temperature dependence of V_{oc} dye-sensitized solar cells with nanocrystalline anatase TiO_2 is similar to the conventional solar cells, but the I_{sc} decreases significantly as temperature increases when compared with conventional solar cells.

Acknowledgements

The authors would like to thank Ubon Rachathanee University and National Research Council of Thailand for financial support.

References

- [1] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 2001, 338-344.
- [2] S. Ito, N.T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M.K.Nazeeruddin, and M. Grätzel, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin Solid Films*, 516, 2008 4613-4619.
- [3] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang and Y. Qiu, Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2006, 549-573.

- [4] S.M. Sze, Physics of Semiconductor devices, Second Ed., John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [5] E. Radziemska, The effect of temperature on the power drop in crystalline silicon solar cells, *Renewable Energy*, 28, 2003, 1-12.
- [6] E. Radziemska, Thermal performance of Si and GaAs based solar cells and modules: a review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 2003, 407-424.
- [7] M. Berginc, U.O. Krasovec, M. Jankovec, and M. Topic, The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 2007, 821-828.
- [8] P.J. Sebastian, A. Oleac, J. Camposa, J.A. Toledob, and S.A. Gamboab, Temperature dependence and the oscillatory behavior of the opto-electronic properties of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81, 2004, 349-361.
- [9] M. Sreemany, and S. Sen, Influence of calcination ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO₂ thin films, *Materials Research Bulletin*, 42, 2007, 177-189.
- [10] G. Smestad, and M. Graetzel, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *Journal of Chemical Education*, 75, 1998, 752-756.

Fabrication and Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Using Indium Tin Oxide-Coated Stainless Steels as Counter Electrodes

Tippawan Saipin*, Todsaporn Sompun, Pacharee Krongkitsiri, and Udom Tipparach

*Corresponding author: tipss_2@hotmail.com

Abstract: A new configuration of dye-sensitized solar cells (DSSC) using Indium Tin Oxide (ITO)-coated stainless steel as counter electrodes was proposed and investigated. The purposes of ITO-coated stainless steel replacement for ITO glass counter electrodes are to dissipate heat from the cells and to reduce production cost. The working electrodes are made of natural dye absorbed-TiO₂ nanocrystalline film on the top of transparent tin oxide (TCO) glass. The TiO₂ was prepared by sol-gel dip-coating method. The counter electrodes are ITO-coated stainless steel with Pt coated particles on the top of ITO thin film. The ITO thin film was deposited by DC magnetron sputtering. The ITO thin film on stainless steel can prevent corrosion of stainless steel counter electrodes. The dye-sensitized solar cells exhibit high conversion efficiency of 2.74 % which is comparable to those of prepared by the traditional method namely ITO glasses both working electrodes and counter electrodes.

Keywords: ITO-coated stainless steel, counter electrode, dye-sensitized solar cells, nanocrystalline titania (TiO₂), renewable energy

1. INTRODUCTION

The need of renewable energy sources and environmentally friendly energy is potential driving force for the search of new sources of energy in the 21st century due to dramatically growing demand and global warming. The harnessing of solar energy to convert sunlight to electricity using appropriate semiconductor materials is one of the cleverest methods. Fortunately, the earth gains gigantic amount of energy from the sun about 3×10^{24} J a year or 10,000 times more than that world population currently uses. In other words, if solar cells with an efficiency of 10 % cover 0.1 % of the earth's surface, they will produce electricity enough for our present needs [1]. Dye-sensitized solar cells (DSSC) are devices of choice because their high efficiency, low production cost, and environmentally friendly materials. In general, DSSCs are composed of three main components: (1) a dye absorbing nanocrystalline-TiO₂ layer on a TCO glass substrate as a working electrode, (2) an iodide/triiodide redox couple in an organic solvent or polymer or solid as an electrolyte, and (3) a platinum-coated TCO glass substrate as a counter electrode. Stainless steel substrates were introduced in DSSCs by Kang et al [2] as working electrodes. Our group presented DSSCs using stainless steel sheet counter electrode with an efficiency of 2.7 %. Yet, they could not resist corrosion. They become rusted within months. However, the use of the TCO glass counter electrode may be difficult to dissipate heat from the cells resulting in lowering the cell performance. To transfer heat out of the cells and to protect corrosion, we propose DSSCs with a ITO-coated stainless steel with Pt catalyst as counter electrodes.

2. METHODOLOGY

All chemicals employed were analytical grades of the best available purity. Titanium (IV) isopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄ solution was used as received. TCO glass substrates are F-doped SnO₂ thin films with 10 Ω /sq. Nanocrystalline TiO₂ thin films were synthesized by sol-gel dip-coating method. The procedure of synthesis for sol-gel is described elsewhere [3]. To fabricated working electrodes for DSSCs, we deposited TiO₂ on TCO glass substrates followed by sintering in air at temperature of 450-500 °C for 30 min. The crystal structures of the thin films were identified by X-ray diffraction (XRD) technique with X'Pert-MPD System. TiO₂ layers on the substrates could be thickened by means of consecutive

dip-coating process. The calcined films were immersed in standard N3 dye for 24 hr. Next, the dye-sensitized TiO₂ electrodes were rinsed with ethanol and dried in an oven at temperature of 80 °C. The counter electrodes were prepared as follows. Stainless steel substrates were first washed in a liquid detergent solution, then rinsed in deionized water twice, and finally were ultrasonically cleaned again in warm alcohol and acetone mixture of 1:1 volume ratio about 80 °C for another 20 minutes and blown dry in nitrogen gas. ITO thin films were deposited by DC magnetron sputtering on the stainless steel foils of about 0.25 mm thickness. The films were annealed in air at different temperatures ranging from 200 to 450 °C. The resultant ITO-coated stainless steel were deposited Pt to make a catalyst. Pt catalyst was deposited on ITO-coated stainless steels by dropping of H₂PtCl₆ solution with repetition of the heat treatment at 400 °C for 30 min.

For DSSC assembly and cell performance measurement, we have used a standard method described in the well-known literature [4] which is simple and feasible. After the electrodes were dried, a drop of the liquid electrolyte (tetrapropylammonium iodide) was dropped onto the surface of the dye-sensitized TiO₂ working electrode. ITO coated stainless steels with Pt catalyst serve as counter electrodes were placed above the working electrode. The two electrodes were clipped together and were sealed with silicone to prevent the leak of the electrolyte.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows XRD pattern of TiO₂ film. The data analysis shows that TiO₂ film is a pure anatase phase. The crystallite size was estimated by applying the Scherrer's equation to the full width at half maximum (FWHM) of (101) peak. The average size is 10 nm in diameter. Fig. 2 shows XRD patterns of ITO films on stainless steel at different annealing temperatures. The lattice parameters of ITO as deposited is slightly increased, but the impurity phases were not observed. We further increased annealing temperatures to 450 °C, but the structure of the films remains the same.

The efficiency of DSSCs in different types of counter electrodes was reported in our previous work [5]. In this work, we compare different DSSC counter electrodes: stainless steel, stainless steel with Pt catalyst, TCO glass with Pt catalyst, and ITO-coated stainless steel with Pt catalyst substrates as counter electrodes.

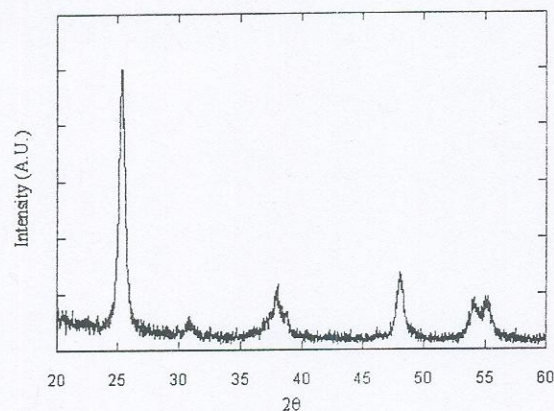


Fig. 1 XRD patterns of pure anatase TiO₂ thin films on TCO glass substrate.

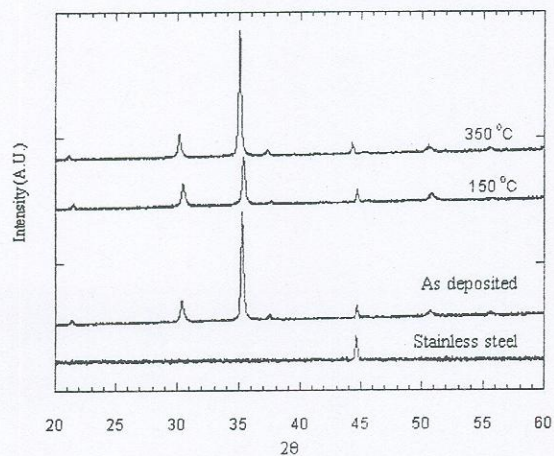


Fig. 2 XRD patterns of ITO thin films on stainless steel with different annealing temperatures.

We measured several cells which produced IV curves resembling those in Figure 2. The photovoltaic parameters for the cells are summarized in Table 1. The IV curves of the best specimens with TiO₂ films with different counter electrodes are shown in Figure 2. The light-to-electricity conversion efficiency can be calculated the following equations:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(J \times V)_{max}}{P_{light}} \times 100 \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(J_{sc} \times V_{oc})}{P_{light}} \times FF \times 100 \quad (3)$$

where J_{sc} is the short-circuit current density (mA/cm²), V_{oc} is the open-circuit voltage (V), P_{in} is the incident light power (mW/cm²) and $(J \times V)_{max}$ is the product of the current density and voltage in the IV curve at the point of maximum power output. The incident light was sunlight with the power of about 80 mW/cm².

Table 1 Photovoltaic data of the dye-sensitized solar cells with different counter electrodes

Type of counter electrodes	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	$\eta\%$
ITC-coated SS with Pt catalyst	6.90	0.53	0.60	2.74
TCO glass with Pt catalyst	6.80	0.54	0.59	2.70
w/o coated SS with Pt catalyst	6.70	0.50	0.50	2.09
SS w/o Pt catalyst	5.90	0.49	0.49	1.73

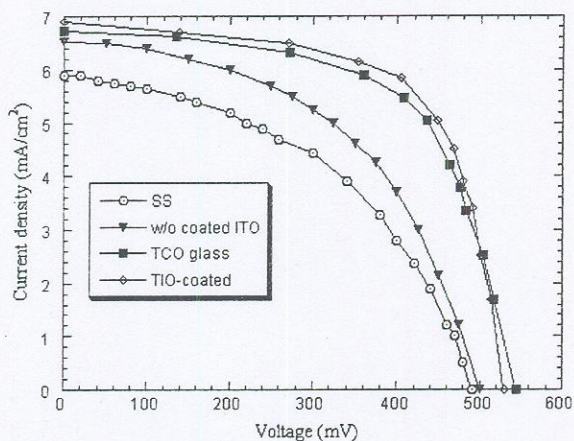


Fig. 3 JV curves of the DSSC with different counter electrodes: stainless steel (SS), stainless steel with Pt catalyst (w/o coated ITO), TCO glass with Pt catalyst (TCO glass), and ITO-coated stainless steel with Pt catalyst (ITO-coated).

The data show that the efficiency of the cells with a stainless steel counter electrode is 1.73 % and the efficiency of the cell with a Pt catalyst stainless steel counter electrode increases slightly to be 2.09 %. This result means that the electron transfer rate at the interface between the electrolyte and the counter electrode increases because of the catalytic activity of the platinum particles deposited on the surface of the stainless steel. However, the efficiencies of the cells with stainless steel and Pt catalyst stainless steel counter electrodes are lower than that of the cell with Pt catalyst TCO counter electrode yielding 2.70 %. The efficiency of DSSC with Pt catalyst ITO-coated stainless steel is 2.74 %. This may result from the interface between stainless steel and TiO_2 is improved by the thin layer of ITO. The fill factors (FF) of the stainless steel and platinum-coated stainless steel counter electrodes are 0.49 and 0.50 respectively which are not significantly different. Fill factor gives important intrinsic information related to the cells such as internal resistance. We also observed that ITO-coated stainless steel can resist corrosion. When ITO-coated stainless steel with Pt catalyst is used as counter electrodes, the internal resistance of the cells is decreased which results in increasing of the fill factors. Therefore, coating ITO on stainless steel can reduce the resistance of interface between stainless steel and semiconductor TiO_2 before coating platinum catalyst.

4. CONCLUSION

We have successfully fabricated pure anatase TiO_2 films on the top of TCO glass substrates and used ITO-coated stainless steel foil with Pt catalyst as a counter electrode. The light-to-electricity conversion efficiencies of the best specimens were 2.84 %, 2.70%, 2.09%, and 1.73 % for Pt catalyst ITO-coated stainless steel, TCO glass with Pt catalyst, stainless steel with Pt catalyst, and stainless steel counter electrodes, respectively. The low efficiencies of the cells with stainless steel derive from high internal resistance of the interface between stainless steel and semiconductor materials, TiO_2 . The cell with Pt catalyst stainless steel counter electrode yields higher efficiency than stainless counter electrode without Pt catalyst because catalytic activity of platinum particles is a crucial factor for performance of the dye-sensitized solar cells. The cell made of ITO-coated stainless steel electrode gives efficiency higher than the cell made of without ITO-coated stainless steel electrode because ITO film reduce internal resistance and improve the contact between TiO_2 and stainless steel.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge National Research Council of Thailand and Ubon Rajathane University for financials support.

6. REFERENCES

- [1] Grätzel, M. (2001), Photoelectrochemical cells, *Nature*, **414**, pp.338-344.
- [2] Kang, M. G., Parka, N.G., Ryua, K. S., Soon, H.C., and Kang J. K., (2006), 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO_2 solar cells using stainless steel substrate. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, pp. 574–581.
- [3] Sreemany, M., and Sen, S. (2007) Influence of calcination ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO_2 thin films, *Materials Research Bulletin*, **42**, pp. 177-189.
- [4] Smestad, G. and Graetzel, M., (1998), Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *Journal of Chemical Education*, **75**, pp. 752-756.
- [5] Tipparach, U., Sompun, T., Wongwanwattana, P., Saipin, T., Samran, S., and Krongkitsiri P., (2009), Fabrication and properties of dye-sensitized solar cells using stainless steel as counter electrodes, *Proceedings on Siam Physics Congress 2008*, pp. (to be published).

Fabrication and properties of dye-sensitized solar cells using stainless steel as counter electrodes

U. Tipparach^{1,*}, I. Thaitae², T. Sompun¹, P. Wongwanwattana¹, T. Saipin¹, S. Samran¹, and P. Krongkitsiri¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Rajathane University, Warinchamrap, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

²Division of Science, Ubon Ratchathani Technical Collage, Ubon Ratchathani 34000, Thailand

We propose the new configuration of dye-sensitized solar cells using a stainless steel (SS) foil as counter electrodes. The working electrodes are composed of natural dye absorbing TiO₂ nano-film on the top of transparent conducting oxide (TCO) glass. The counter electrodes are made of platinum-coated stainless steel. The dye-sensitized solar cells exhibit high conversion efficiency which is comparable to those of prepared by the traditional method namely TCO glasses for both working electrodes and counter electrodes.

1. INTRODUCTION

Due to dramatically growing demand and warming, the need of renewable energy sources and eco-friendly environment energy is considered a potential force for power requirements for the 21st century. The harnessing of solar energy to convert sunlight to electricity using appropriate semiconductor materials is one of the cleverest methods. Fortunately, the earth gains gigantic amount of energy from the sun about 3×10^{24} J a year or 10,000 times more than that world population currently uses. In other words, if solar cells with an efficiency of 10 % cover 0.1 % of the earth's surface, they will produce electricity enough for our present needs [1]. Dye-sensitized solar cells are the photovoltaic devices of choice because their high efficiency, low production cost, and environmentally friendly materials.

In general, dye-sensitized solar cells are composed of three main components: a dye-absorbed nanocrystalline-TiO₂ layer on a transparent conducting oxide glass (TCO) substrate as working electrode, an iodide/triiodide redox couple in an organic solvent or polymer or solid as an electrolyte, and a platinum-coated TCO glass substrate as a counter electrode. To the best of our knowledge, no other research groups used stainless steel as counter electrodes except for working electrodes [2-3]. The use of TCO counter electrodes makes cost of the cells expensive and heavy. Furthermore, the use of the TCO glass counter electrode may be difficult to dissipate heat from the cells resulting in lowering the cell performance. To transfer heat out of the cells, we fabricate the dye-sensitized solar cells with a platinum-coated stainless steel as a counter electrode.

2. EXPERIMENT

Titanium(IV) isopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄ solution was obtained from Fluka and used as received. TCO glass substrates are F-doped SnO₂ thin films with 10 Ω/sq were purchased from Solaronix SA, Switzerland. Nanocrystalline TiO₂ thin films were synthesized by sol-gel dip-coating method. The procedure of synthesis is

described elsewhere [4]. To fabricate working electrodes for desensitized solar cells, we deposited TiO₂ on TCO glass substrates followed by sintering in air at 450-500 °C for 30 min. The crystal structures of the thin films were identified by X-ray diffraction (XRD) technique with X'Pert-MPD System. TiO₂ layers on the substrates could be thickened by means of consecutive dip-coating process. The calcined films were immersed in ruthenium dye, cis-Ru(SCN)₂L₂ (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) for 12 hrs. Afterwards, the dye-sensitized TiO₂ electrode was rinsed with ethanol and dried in air.

Stainless steel foils of about 0.25 mm thickness were used as a counter electrode. The counter electrodes were prepared as follows. Stainless steel substrates were first washed in a liquid detergent solution for 20 minutes, then rinsed in deionized water twice, and finally ultrasonically cleaned again in warm alcohol and acetone mixture of 1:1 volume ratio about 80 °C for another 20 minutes and blown dry in nitrogen gas. Platinum was coated on stainless steels by means of electrodeposition with chloroplatinic acid (H₂PtCl₆) as a source of platinum catalyst.

For dye-sensitized solar cell assembly and cell performance measurement, we have used a standard method described in the well-known literature [5] and briefly described as follows. After the electrodes were dried, a drop of the liquid electrolyte (tetrapropylammonium iodide) was dropped onto the surface of the dye-sensitized TiO₂ working electrode. Pt-coated stainless steel counter electrode was placed above the working electrode. The two electrodes were clipped together and were sealed with silicone to prevent the leak of the electrolyte.

The photovoltaic test of the dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline solar cells with stainless steel counter electrode was carried out by measuring current-voltage characteristic curves under natural sunlight with the power of about 80 mW/cm². The current-voltage characteristic curves were measured with Keithley 2400 source meter. The current density was calculated based on the current and the area of the cells. The Pyranometer Sensor (CM11, Kipp & Zonen, Netherlands) with sensitivity of 5.12×10^{-6} V/Wm⁻² was used to measure the intensity of the sunlight. The heat dissipation from the cells was determined by the reduction of the cell temperatures after blowing with an electric fan.

*Corresponding author. Tel.: + 66 9948 0419; fax: + 66 4528 8381
E-mail: udomt@hotmail.com

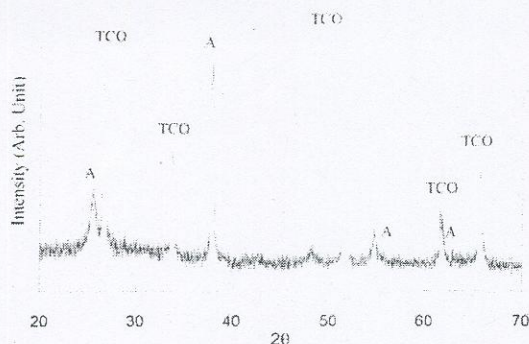


FIGURE 1. XRD pattern of nanocrystalline TiO_2 thin film on TCO glass substrate: A = Anatase TiO_2 and TCO = F:SnO₂ thin film glass substrate.

The temperature of the cells was measured by LakeShore DT-470 silicon diode temperature sensors with 10 μA current source. The sensor was attached at the counter electrode of the cell. The wind speed was measured by MicroPro Digital Anemometer.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

X-ray diffraction patterns of TiO_2 films deposited on TCO glass substrates are shown in Fig. 1. The pattern of calcined (400 °C) TiO_2 corresponds to pure anatase phase. The crystallite size was estimated by applying the Scherrer equation to the full width at half maximum (FWHM) of (101) peak of anatase. The average size is 10 nm in diameter.

We have reported the dye-sensitized solar cells with TCO glass substrates as both electrodes in our previous work [6]. In this work, we compare the dye-sensitized solar cells with a stainless steel substrate as counter electrode. We measured several cells which produced IV curves resembling those in Fig. 2. The IV curves of the best specimens with TiO_2 films with different counter electrodes are shown in Fig. 2. The photovoltaic parameters for the cells are summarized in Table 1. The light-to-electricity conversion efficiency (η) can be calculated by the following equations:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 \\ &= \frac{(J \times V)_{max}}{P_{light}} \times 100 \\ &= \frac{FF \times (J_{sc} \times V_{oc})}{P_{light}} \times 100\end{aligned}$$

where J_{sc} is the short-circuit current density (mA/cm^2), V_{oc} is the open-circuit voltage (V), P_{in} is the incident light power (mW/cm^2) and $(J \times V)_{max}$ is the product of the current density and voltage in the IV curve at the point of maximum power output. The incident light was sunlight with the power of about $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

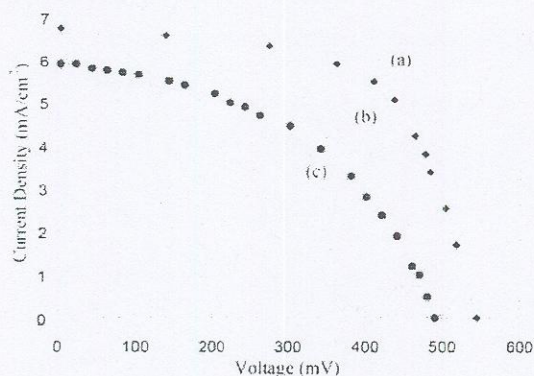


FIGURE 2. IV curves of the dye-sensitized solar cells fabricated by using different substrates as counter electrodes. (a) TCO, (b) Pt-coated stainless steel and (c) stainless steel.

TABLE 1. Photovoltaic data of the dye-sensitized solar cells with different counter electrodes measured at the cell temperature of 30°C.

Counter electrode	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	$\eta\%$
TCO	6.80	0.54	0.59	2.70
SS Pt-coated	6.70	0.50	0.50	2.09
SS	5.90	0.49	0.49	1.73

The sample marked counter electrode TCO stands for the traditional dye-sensitized solar cells made of TCO glass substrates for both working and counter electrodes. The TCO counter electrodes are always coated with platinum-catalyst. Our TCO counter electrodes were also coated with platinum-catalyst. The SS Pt-coated sample represents the sample made of platinum-coated stainless steel counter electrode. And SS sample denotes the sample made of stainless steel counter electrode without platinum catalyst.

The photovoltaic properties of dye-sensitized with different counter electrodes are shown in Table 1 and IV curves are presented in Fig. 2. The data show that the efficiency of the cells with a stainless steel counter electrode is 1.73 % and the efficiency of the cell with a platinum-coated stainless steel counter electrode increases slightly to be 2.09 %. This result means that the electron transfer rate at the interface between the electrolyte and the counter electrode increases because of the catalytic activity of the platinum particles deposited on the surface of the stainless steel. However, the efficiencies of the cells with stainless steel and platinum-coated stainless steel counter electrodes are lower than that of the cell with TCO counter electrode yielding 2.70 %. The fill factors (FF) of the stainless steel and platinum-coated stainless steel counter electrodes are 0.49 and 0.50 respectively which are not significantly different. Fill factor gives important intrinsic information related to the cells such as internal resistance. When the stainless steel and platinum-coated stainless steel are used as counter electrodes, the internal resistances of the cells increase resulting in decreasing of the fill factors. It is possible to reduce the resistance of interface between stainless steel and semiconductor TiO_2 by vacuum deposition of TCO on a stainless steel foil before platinum-coated.

TABLE 2. Photovoltaic data of the dye-sensitized solar cells with different counter electrodes when left in sunlight for 1 hour from 11.00-12.00 o'clock (T_i) and then continuously blown for 1 hour from 12.00-13.00 o'clock (T_f) and $\Delta T = T_i - T_f$.

Counter Electrode	T (°C)	J_{sc}	V_{oc}	FF	$\eta\%$
TCO	$T_i = 51$	5.6	0.50	0.57	1.99
	$T_f = 40$	6.0	0.49	0.58	2.13
SS-Pt coated	$T_i = 50$	6.0	0.47	0.47	1.65
	$T_f = 28$	6.1	0.50	0.51	1.94

When the cells were left in the sunlight for 1 hour from 11.00-12.00 o'clock, we measured the cell temperature and labeled as T_i . Then, the cells were continuously blown for 1 hour from 12.00-13.00 o'clock, we recorded as T_f . We observed that the temperatures of the cells with TCO counter electrode and platinum-coated stainless steel electrode are reduced from 51 to 40 °C and 50 to 28 °C, respectively as shown in Table 2. The differences of the temperatures, $\Delta T = T_i - T_f$, of TCO counter electrode and platinum-coated stainless steel are 9 °C and 22 °C, respectively. These data show that the platinum-coated counter electrode can dissipate heat from the cell better than TCO counter electrode. It was also found that lowering cell temperature results in increasing the efficiency of the cells.

It was observed that the stainless steel electrodes have become rusted. Then, further development will be put to overcome this obstacle by coating thin film of indium-tin-oxide on stainless steel to protect oxidation before covering with platinum catalyst.

4. CONCLUSIONS

We have successfully fabricated nanocrystalline TiO_2 thin films on the top of TCO glass substrates and used stainless steel foil as a counter electrode. The light-to-

electricity conversion efficiencies of the best specimens were 2.70%, 2.09% and 1.73 % for TCO, Platinum-coated stainless steel, and stainless steel counter electrodes, respectively. The low efficiencies of the cells with stainless steel derive from high internal resistance of the interface between stainless steel and semiconductor materials, TiO_2 . The cell with platinum-coated stainless steel counter electrode yields higher efficiency than stainless counter electrode because catalytic activity of platinum particles is a crucial factor for performance of the dye-sensitized solar cells. Although the cell with platinum-coated counter electrode slightly yields lower efficiency than the cells with TCO counter electrode, it provides better heat dissipation that results in enhancing the efficiency of the cell and makes the efficiency comparable to that of the cell with TCO counter electrode.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Division Research, Office of the President, Ubon Rajathanee University under the National Research Council of Thailand Grant of the year 2008.

1. M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
2. M. G. Kang, N. -G. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang and K. -J. Kim, *Solar Energy Materials & Solar cells* **90**, 574 (2006).
3. Y. Jun, J. Kim and M. G. Kang, *Solar Energy Materials & Solar cells* **91**, 779 (2007).
4. P. R. Mishra, P. K. Shukla, A. K. Singh and O. N. Srivastava, *Int. J. of Hydrogen Energy* **28**, 1089 (2003).
5. G. Smestad and M. Graetzel, *J. of Chemical Education* **75**, 752 (1998).
6. U. Tipparach and I. Thaitea, Proceedings in German-Thai Sym. on Nanoscience and Nanotechnology, 27-28 Sept 2007, Chunburi, Thailand.