บทที่ 2
วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เซลล์แสงอาทิตย์สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้า หรือกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง โดยอาศัยปรากฏการณ์โฟโตโวลทาอิก (Photovoltaic Effect) ซึ่งถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1839 โดย Antonie César Becquerel นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส พบว่ามีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นเมื่อมีแสงตกกระทบขั้วไฟฟ้าโลหะของเซลล์อิเล็กโตรไลติก และในปี ค.ศ. 1941 Russel Ohl พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำผลึกเดี่ยวซิลิคอน ณ ห้องปฏิบัติการเบลล์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1954 Chapin และคณะได้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่เป็นรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำซิลิคอน เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานของโครงการอวกาศ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้มีประสิทธิภาพเท่ากับ 4% และได้พัฒนาให้มีประสิทธิภาพเท่ากับ 11% ในเวลาอีกไม่กี่ปีต่อมา หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้อาศัยการเกิดอิเล็กตรอน (Electron, e^-) และโฮล (Hole, h^+) อิสระที่รอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำเมื่อมีแสงตกกระทบ ดังนั้นเมื่อต่อวงจรไฟฟ้าภายนอกเข้ากับเซลล์แสงอาทิตย์ ก็จะเกิดการไหลของอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ เกิดเป็นไฟฟ้ากระแสตรง หรือเก็บสำรองไว้ในแบตเตอรี่ ในปี ค.ศ. 1958 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำถูกนำไปใช้งานจริงเป็นครั้งแรกกับดาวเทียมแวนการ์ด I และปี ค.ศ. 1960 บริษัท Hoffman Electronics สามารถผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงถึง 14% หลังจากนั้นได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ ได้แก่ ก) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดโพลีซิลิคอน เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประเทศไทยนำเข้ามาใช้มากที่สุดในปัจจุบัน ข) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน นิยมใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิคส์ และ ค) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกแกลเลียมอาร์เซไนด์ ใช้ในอุตสาหกรรมอวกาศ เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง แต่มีราคาแพง

แม้ว่าแสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ จะมีประสิทธิภาพในการให้กระแสไฟฟ้าสูงแต่ยังไม่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีราคาแพง มีต้นทุนการผลิตสูง โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน 1 พาเนล 36 เซลล์ มีราคาประมาณ 35,000 บาท นอกจากนี้ ในกระบวนการผลิตยังมีการสร้างก๊าซที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ต่อมาได้มีแนวความคิดสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่อาศัยรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ โดยสร้างรอยต่อสารกึ่งตัวนำกับของเหลวแทน เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อระหว่างสารกึ่งตัวนำ n-CdSe กับสารละลายอิเล็คโตรไลต์ของ $[Fe(CN)6]3^-/4^-$ หรือ poly-chalcogenide เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ประกอบด้วย

ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำบนขั้วเคาน์เตอร์ และสารละลายอิเล็คโตรไลต์ เมื่อแสงตกกระทบเซลล์ สารกึ่งตัวนำจะดูดกลืนแสง ทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปที่แถบการนำ ทำให้เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ ซึ่งจะถูกชดเชยโดยอิเล็กตรอนจากสารละลายอิเล็คโตรไลต์ ในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนในแถบการนำจะเคลื่อนที่ออกสู่วงจรภายนอก และสารละลายอิเล็คโตรไลต์ จะรับอิเล็กตรอนคืนจากเคาน์เตอร์อิเล็กโทรด โดยกระบวนการทั้งหมดทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าครบวงจร

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-Sensitized Solar Cell) ได้ถูกพัฒนามาจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหัวต่อสารกึ่งตัวนำของเหลว (Semiconductor/Liquid Junction Photovoltaic Cell) ส่วนประกอบหลักของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ คือสารกึ่งตัวนำ ขั้วเคาน์เตอร์ และสารละลายอิเล็คโตรไลต์ สารกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้นสารกึ่งตัวนำควรจะมีแถบพลังงาน (Energy Gap) น้อยๆ ประมาณ 1-2 eV ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติดังกล่าวมักประสบปัญหาในเรื่องความทนทานต่ออุณหภูมิสูงๆ ความชื้น และการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอส (pH) ทำให้ประสิทธิภาพเสื่อมได้ง่ายเมื่อโดนแสงอาทิตย์เป็นเวลานาน และสารกึ่งตัวนำบางชนิด เช่น ซิลิกอน (Si) และอินเดียมฟอสไฟด์ (InP) สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำและออกซิเจนเกิดเป็นชั้นออกไซด์บางๆ ซึ่งมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า

จากปัญหาดังกล่าวทำให้มีการใช้สารกึ่งตัวนำประเภทโลหะออกไซด์ที่สามารถทนต่อแสงอาทิตย์และมีความเสถียรมากขึ้น แต่โลหะออกไซด์เหล่านี้มีค่าของแถบพลังงานที่กว้างจึงไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (400-700 nm) เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีการเคลือบโมเลกุลเม็ดสีย้อม (Dye Sensitizer) ลงบนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ซึ่งเม็ดสีย้อมทำหน้าที่ดูดกลืนคลื่นแสงแล้วส่งอิเล็กตรอนให้กับสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ เนื่องจากตัวดูดกลืนแสงคือเม็ดสี (Dye) จึงเรียกเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-Sensitized Solar Cell: DSSC) ในช่วงแรกๆ ของการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะประสบปัญหาในเรื่องของประสิทธิภาพที่ต่ำ เนื่องจากโลหะออกไซด์ที่ใช้มีผลึกขนาดใหญ่และฟิล์มไม่เป็นรูพรุน ทำให้เม็ดสีย้อมเกาะที่สารกึ่งตัวนำได้น้อยจึงดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้น้อย

2.1 องค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงหรือเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกนาโนเม็ดสี ถูกสร้างขึ้นโดยอาศัยหลักการพื้นฐานของกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชโดยมีส่วนประกอบหลักที่สำคัญดังนี้

2.1.1 ขั้วเวิร์กกิ้ง (Working Electrode: WE)

เป็นส่วนที่ต้องรับแสงประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์(Metal-oxide semiconductor) แก้วเคลือบด้วยสารนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Oxide Glass: TCO) และเม็ดสีย้อม (Dye-Sensitizer)

2.1.1.1 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal Oxide Semiconductor)

เป็นกลุ่มของสารกึ่งตัวนำประเภทที่แถบพลังงานกว้าง (Wide Band Gap Semiconductor) และมีลักษณะเป็นรูพรุน (Porous) สูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้น ทำให้เม็ดสีย้อมสามารถเข้าไปเกาะที่พื้นผิวของสารกึ่งตัวนำได้เป็นจำนวนมาก ขอบล่างของแถบการนำ (Conduction Band Edge) ต้องต่ำกว่าพลังงานที่สถานะกระตุ้นของสีย้อม เพื่อให้สามารถรับอิเล็กตรอนจากสีย้อมได้ นอกจากนั้นสารกึ่งตัวนำยังต้องมีค่าคงที่การนำไฟฟ้า (Dielectric Constant) ที่สูง มีความเสถียร ทนความร้อน และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N Type semiconductor) มีอยู่ 3 โครงสร้างคือ รูไทล์ (Rutile), อะนาเทส (Anatase) และ บรูไคท์ (Brookhite) ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อยู่ในรูปของอะนาเทสนิยมใช้มากที่สุดเพราะมีค่า E_g = 3.2 eV ค่าการนำไฟฟ้าที่สูง และค่าดัชนีหักเหแสงที่สูง (n = 2.5) ซึ่งจะทำให้แสงสะท้อนกลับมากขึ้นทำให้เม็ดสีมีโอกาสดูดกลืนแสงได้หลายรอบ รูไทล์และอะนาเทสมีหน่วยเซลล์ (Unit cell) เป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ภายในประกอบไปด้วย ออกตะฮีดอล (Octahedral) ที่มีลักษณะบิดตัว ความยาวพันธะของรูไทล์และอะนาเทสจะคล้ายคลึงกัน แต่อะนาเทสที่เป็นแบบออกตะฮีดอลจะมีการบิดตัวของมุมมากกว่า ดังนั้นอะนาเทสจึงมีโครงสร้างเป็นแบบเปิดมากกว่า (โมลาร์โวลุมสูงกว่า แต่ความหนาแน่นต่ำกว่า)

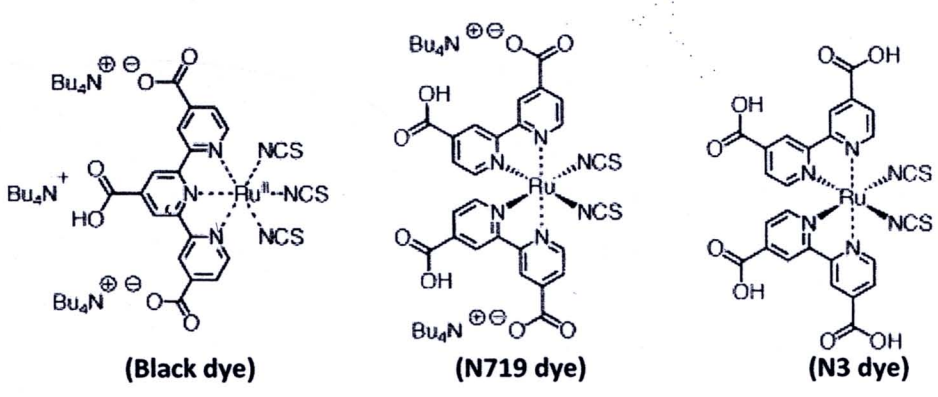
2.1.1.2 แก้วเคลือบสารนำไฟฟ้าโปร่งใส (Transparent Conducting Oxide Glass)

สารนำไฟฟ้าโปร่งใสหรือโปร่งแสงมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้และในขณะเดียวกันก็ยอมให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้มาก โดยทั่วไปมักใช้สารอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide: ITO) แต่เนื่องจาก ITO ไม่เสถียรเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงซึ่งส่งผลให้สภาพความต้านทานมีค่ามากขึ้น เป็นผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง ดังนั้นจึงมีการใช้สารทินออกไซด์ที่ผสมด้วยฟลูออร์ไรด์ (F-SnO_2: FTO) มาใช้แทน ITO เพื่อเพิ่มความเสถียรให้กับการนำไฟฟ้า

2.1.1.3 เม็ดสีย้อมไวแสง (Dye-Sensitizer)

โมเลกุลของเม็ดสีจะเข้าไปเคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคโลหะออกไซด์ ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงอาทิตย์และปล่อยอิเล็กตรอนให้กับสารกึ่งตัวนำ โดยที่เม็ดสีย้อมจะต้องมี

คุณสมบัติ คือ มีความเสถียรในทุกสภาวะ (สภาวะถูกออกซิไดซ์ สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น) มีค่าการดูดกลืนแสงที่สูง และมีราคาถูก ปกติแล้วมักใช้โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูเทเนียม (Ru) กับ ลิแกนด์ (Ligand) ในกลุ่มของพิริดีน (Pyridine) ตัวอย่างสูตรโครงสร้างเม็ดสีย้อมที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูเทเนียม (Ru)



ภาพที่ 2.1 ตัวอย่างสูตรโครงสร้างโมเลกุลสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูเทเนียม (Ru) ชนิดต่างๆ (Ruthenium, 2010)

2.1.2 ขั้วเคาน์เตอร์ (Counter Electrode: CE)

ขั้วเคาน์เตอร์เป็นขั้วหนึ่งของเซลล์แสงอาทิตย์ ทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากขั้วเวิร์กกิ้งให้กับสารละลายอิเล็คโตรไลต์ (Electrolyte Solution) โดยที่ขั้วเคาน์เตอร์ต้องมีคุณสมบัติดังนี้ คือ มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี และทนต่อการกัดกร่อน โดยส่วนประกอบของขั้วเคาน์เตอร์คือ แผ่นตัวนำโปร่งแสงเคลือบด้วยโลหะแพลทินัม (Pt) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่เนื่องจาก แพลทินัมมีราคาแพง จึงมีการศึกษาและนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นมาใช้ทดแทนแพลทินัม เช่น กราไฟต์คาร์บอน โพลิเมอร์นำไฟฟ้า เพื่อลดต้นทุนการผลิต ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ท่อนาโนคาร์บอนเพราะมีคุณสมบัติของขั้วเคาน์เตอร์ที่ดีและมีราคาถูกกว่าแพลทินัม

2.1.3 สารละลายอิเล็คโตรไลต์ (Electrolyte Solution)

สารละลายอิเล็คโตรไลต์ ทำหน้าที่ในการส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron Transfer) โดยอาศัยกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Reaction) สารละลายอิเล็คโตรไลต์ที่ดีต้องมีคุณสมบัติดังนี้ ไม่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็น มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย

เพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่เม็ดสีย้อมที่อยู่ในรูปตัวออกซิไดซ์ได้อย่างรวดเร็ว สารละลายอิเล็คโตรไลต์ที่นิยมใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ คือ สารละลายอิเล็คโตรไลต์ในระบบ I^-/I_3^- โดย I^- จะให้อิเล็กตรอนกับเม็ดสีย้อมที่อยู่ในรูปของตัวออกซิไดซ์ที่สถานะพื้นได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในสมการ (1) และในขณะเดียวกัน I_3^- ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อรับอิเล็กตรอนที่ขั้วเคาน์เตอร์ ดังสมการ (2)

$$3I^- - 2e^- \rightarrow I_3^- \qquad (2.1)$$

$$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \qquad (2.2)$$

2.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

หลักการทำงานพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ประกอบไปด้วย 5 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 เม็ดสีย้อม S^0 ดูดกลืนแสงอาทิตย์ ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในเม็ดสีย้อมมีพลังงานสูงขึ้น ซึ่งสถานะนี้อิเล็กตรอนของเม็ดสีย้อมจะอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น (Excited State) แทนสถานะของเม็ดสีย้อมที่ถูกกระตุ้นด้วย S*

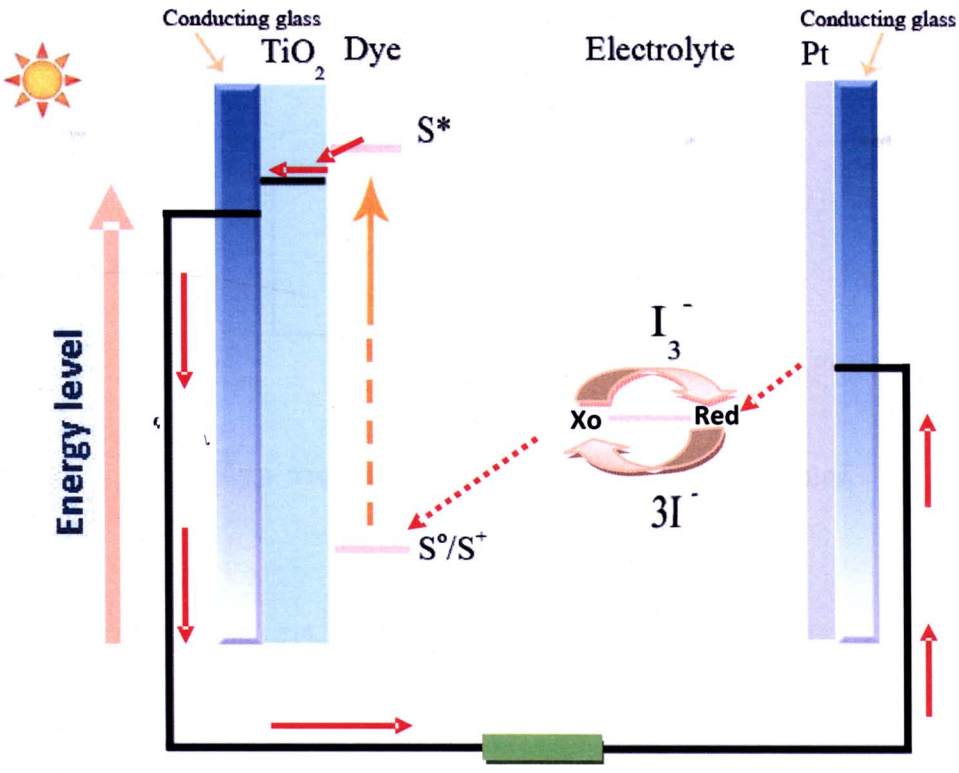
ขั้นที่ 2 อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้นจะถูกฉีด (Injection) เข้าสู่แถบการนำของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (TiO_2)

ขั้นที่ 3 อิเล็กตรอนจะถูกนำผ่านชั้นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ แล้วเคลื่อนที่มายังชั้นของแก้วเคลือบสารนำไฟฟ้าโปร่งแสง (TCO) และไหลผ่านโหลดมายังขั้วเคาน์เตอร์

ขั้นที่ 4 Tri–iodide (I_3^-) ในอิเล็คโตรไลต์จะเข้าไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วเคาน์เตอร์ เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้ได้ Iodide (I^-)

ขั้นที่ 5 Iodide (I^-) จะนำอิเล็กตรอนไปถ่ายเทให้กับเม็ดสีย้อมที่เสียอิเล็กตรอนไป S^+ เม็ดสีย้อมที่ได้รับอิเล็กตรอนจาก Iodide จะกลับมาอยู่ในสถานะพื้นดังเดิม S^0

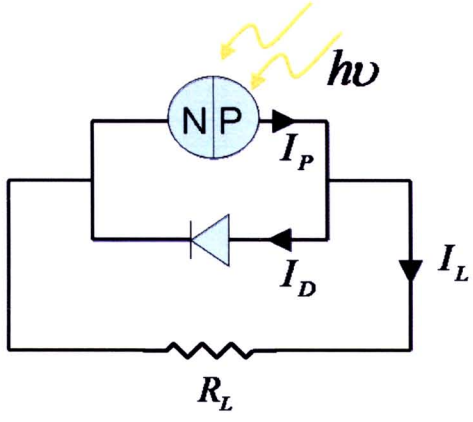
กระบวนการจากขั้นที่ 1 ถึงขั้นที่ 5 จะเกิดต่อเนื่องไปเรื่อยๆ ตราบใดที่ยังมีแสงอาทิตย์มาตกกระทบเซลล์ทำให้สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง



ภาพที่ 2.2 วัฏจักรในการหมุนเวียนอิเล็กตรอนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

2.3 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

เพื่อให้เข้าใจหลักการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เราจะพิจารณาเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็น (PN Junction Solar Cell) แบบง่ายๆ ที่มีการเกิดพาหะส่วนเกินอย่างสม่ำเสมอเมื่อมีแสง (โฟตอน) ตกกระทบ พีเอ็นจะสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮลในบริเวณประจุค้าง ซึ่งจะถูกกวาดออกมาเกิดเป็นกระแสโฟโต้ (Photo Current, I_P) ในขณะเดียวกันรอยต่อพีเอ็นจะเป็นไดโอดต่อขนานกับ P-N Solar Cell ที่สร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านไดโอดเรียกว่ากระแสไดโอด (Diode Current, I_D) จะไหลในทิศสวนทางกับ I_P ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 วงจรเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพี-เอ็น ในอุดมคติ

เมื่อต่อโหลด R_L เข้าไปกับเซลล์แสงอาทิตย์จะมีกระแสที่ไหลผ่านโหลด I_L ทำให้ได้ความสัมพันธ์ของกระแสโฟโต้ ดังสมการด้านล่าง

$$I_P = I_D + I_L \tag{2.3}$$

ดังนั้นกระแสที่ไหลผ่านโหลด I_L เป็นดังสมการ (2.4)

$$I_L = I_P - I_D \tag{2.4}$$

ใช้สมการกระแสผ่านไดโอดในอุดมคติ $I_D = I_0(e^{\frac{qV}{k_BT}} - 1)$ จะได้

$$I_L = I_P - I_0(e^{\frac{qV}{k_BT}} - 1) \tag{2.5}$$

เมื่อ I_0 คือค่าคงที่เฉพาะของวัสดุ q คือประจุไฟฟ้า V คือความต่างศักย์คร่อมโหลด k_B คือค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ T คืออุณหภูมิ ที่กล่าวมานี้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็นในอุดมคติ แต่ในเซลล์แสงอาทิตย์จริงนั้นจะมี Shunt Resistance (R_{sh}) เป็นความต้านทานที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากการรั่วของกระแสผ่านบริเวณรอยต่อในเซลล์ และค่าความต้านที่เป็นผลเนื่องจากค่าความต้านทานของวัสดุที่ใช้ทำเซลล์ซึ่งส่งผลต่อการไหลของกระแส โดยเฉพาะอย่างยิ่งไหลผ่านผิวหน้าไปยังจุดสัมผัสอยู่ที่ขั้วทั้งสองของเซลล์ของวัสดุที่ใช้ทำเซลล์ที่เรียกกันว่า Series Resistance (R_s) แสดงในภาพที่ 2.4 ซึ่งความต้านทานทั้งสองตัวนี้จะมีผลต่อกระแสโฟโต้ ทำให้ได้กระแสโฟโต้ดังสมการ (2.6)

$$I_P = I_D + I_{sh} + I_L \tag{2.6}$$

$$I_L = I_P - I_D - I_{sh}$$

$$I_L = I_P - I_0(e^{\frac{qV}{k_BT}} - 1) - I_{sh} \tag{2.7}$$

เมื่อ $V = V_s + V_L$

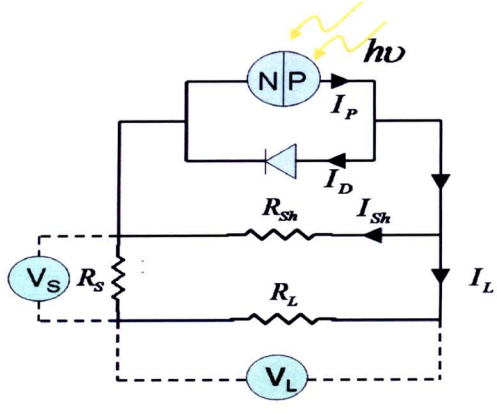
สมการ (2.7) เขียนใหม่ได้เป็น

$$I_L = I_{P_L} - I_0(e^{\frac{q(V_s+V_L)}{k_BT}} - 1) - \frac{V_s + V_L}{R_{sh}}$$

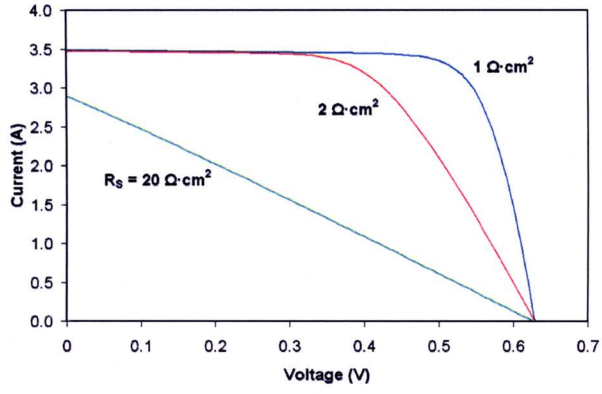
เมื่อ V_s คือความต่างศักย์คร่อม R_s และ V_L คือ ความต่างศักย์คร่อมโหลด

เมื่อ $V_s = I_L R_s$

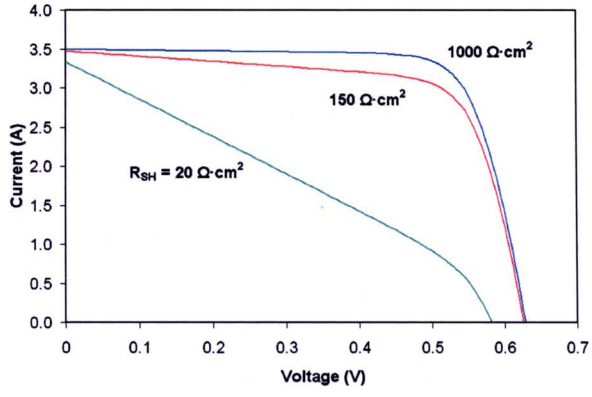
$$I_L = I_P - I_0(e^{\frac{q(V_s+I_L R_s)}{k_BT}} - 1) - \frac{I_L R_s + V_L}{R_{sh}} \tag{2.8}$$



ภาพที่ 2.4 วงจรสมมูลเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็น



ภาพที่ 2.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ เมื่อ R_s ต่างๆ (Solar cell, 2010)



ภาพที่ 2.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ เมื่อ R_{sh} ต่างๆ (Solar cell, 2010)

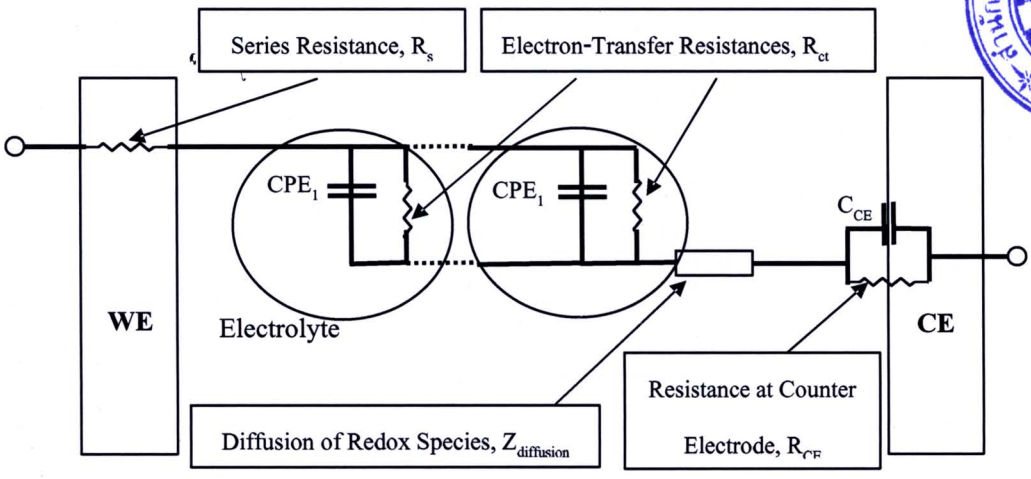
ในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เราต้องการให้ R_s มีค่าน้อยๆ และให้ R_{sh} มีค่ามากๆ เนื่องจากความต้านทานทั้งสองค่านี้จะส่งผลต่อ Fill Factor และประสิทธิภาพของเซลล์ซึ่งจะกล่าวต่อไป

ทำนองเดียวกันถ้าเรามองเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงให้คล้ายเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็นก็จะได้ผลดังที่กล่าวมาข้างต้น โดยมองว่าขั้วเวิร์กกิ้งเป็นเอ็น ขั้วเคาน์เตอร์และสารอิเล็คโตรไลต์เป็นพีดังแสดงในภาพที่ 2.8 เราก็สามารถอธิบายเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยหลักการของพีเอ็น

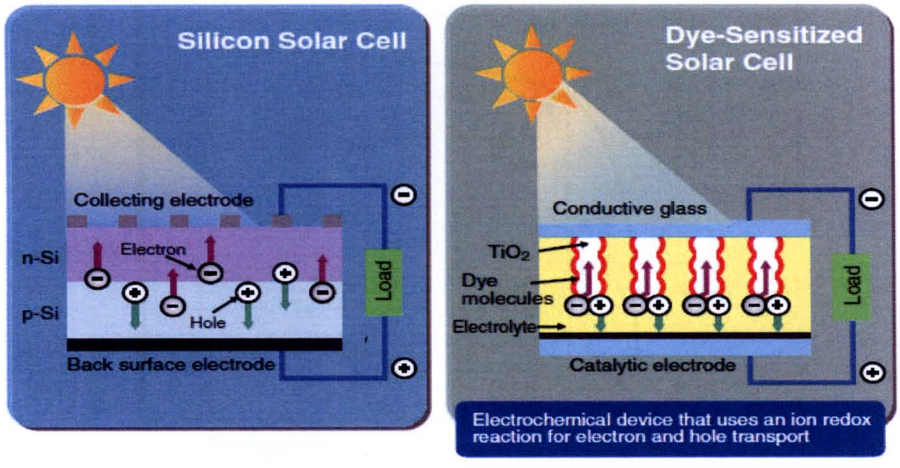
แต่ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนั้นมีวงจรสมมูลแตกต่างจากแบบรอยต่อพีเอ็น จากงานวิจัยของ Zhigang Chen (Chen et al., 2007) ให้วงจรมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังภาพที่ 2.7 ซึ่งประกอบไปด้วย Series Resistance (R_s), ความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอน

(Electron-Transfer Resistances, R_{ct}) ที่ผิวหน้าระหว่าง TiO_2/Dye/Electrolyte, CPE_1 แทนค่า Constant Phase Element ระหว่างผิวหน้าของ TiO_2/Dye/Electrolyte ค่าการแพร่ของไอออนในสารละลายอิเล็คโตรไลต์ (Diffusion of ions in the electrolyte, $Z_{diffusion}$) ความต้านทานที่ขั้วเคาน์เตอร์ (Resistance at Counter Electrode, R_{CE}) และ C_{CE} คือค่า ค่าการเก็บประจุระหว่างผิวหน้าของ Counter Electrode/Electrolyte ดังนั้นการวิเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ควรมีการวัดค่าเหล่านี้ เพื่อที่จะสามารถบอกเหตุผลของการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพได้อย่างชัดเจน

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย



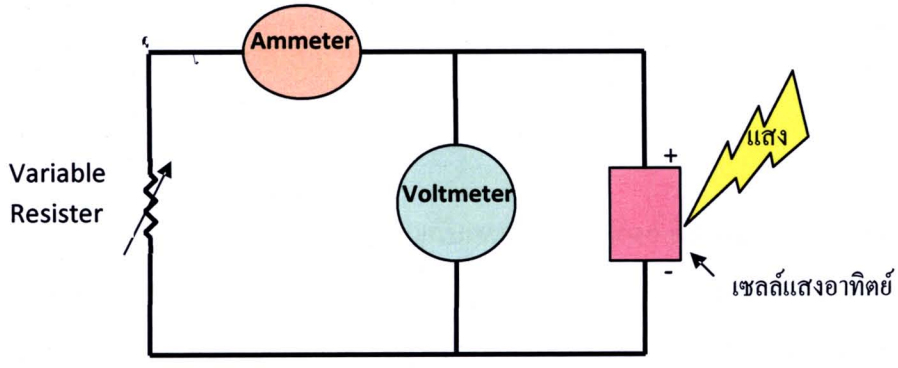
ภาพที่ 2.7 วงจรสมมูลเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



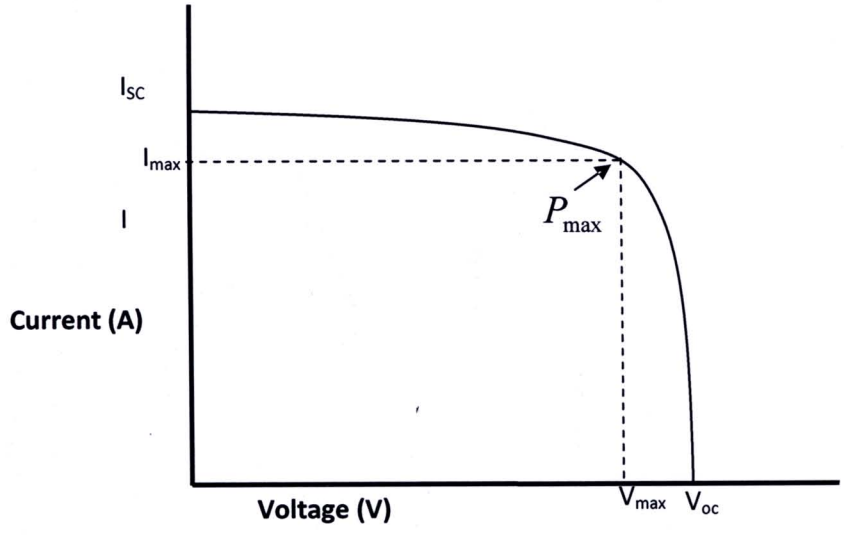
ภาพที่ 2.8 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็น กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Research and Development…, 2010)

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 27 ก.ค. 2555
เลขทะเบียน 245578
เลขเรียกหนังสือ

การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ใช้วงจรอย่างง่ายดังแสดงในภาพที่ 2.9 ซึ่งประกอบไปด้วย เซลล์แสงอาทิตย์ ตัวต้านทานที่ปรับค่าได้ (Variable Resistor) แอมมิเตอร์ (Ammeter) และโวลต์มิเตอร์ (Voltmeter) เมื่อให้แสงที่มีกำลัง (P_{light}) ที่ทราบค่าแน่นอนและคงที่ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ จะเกิดกระแสไหลในวงจรโดยตัวต้านทานปรับค่าได้จะเป็นตัวควบคุมขนาดของกระแสที่ไหลออกจากเซลล์แสงอาทิตย์ โดยเปลี่ยนความต้านทานจาก 0 โอห์ม ไปจนถึงอนันต์ ขณะที่เปลี่ยนความต้านทานนั้นวัดความต่างศักย์และกระแส แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปเขียนกราฟระหว่างความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า จะได้กราฟดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.9 วงจรการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์อย่างง่าย



ภาพที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (I) กับความต่างศักย์ (V) ในการวัดความต่างศักย์และกระแสที่ไหลในวงจรมีสองกรณีที่น่าสนใจคือ

กรณีที่หนึ่ง การลัดวงจรจะเกิดขึ้นเมื่อ R=0 โอห์ม ดังนั้น V= 0 โวลต์ กระแสในกรณีนี้เรียกว่า กระแสลัดวงจร (Short-Circuit Current, I_{sc})

$$I_L = I_{sc}$$

กรณีที่สอง การเปิดวงจรจะเกิดขึ้นเมื่อ R$\rightarrow$ ∞ กระแสสุทธิจะเป็นศูนย์ และแรงดันที่เกิดขึ้นคือ แรงดันเปิดวงจร (Open-Circuit Voltage, V_{oc}) กระแสโฟโต้จะเท่ากับกระแสรอยต่อไบอัสไปข้างหน้า (กระแสไดโอด)

$$I_L = 0 = I_P - I_0\left[\exp(\frac{qV}{k_BT}) - 1\right]$$

เราสามารถ์เขียนแรงดันเปิดวงจร V_{oc} ได้ดังนี้

$V_{oc} = V_t \ln(1 + \frac{I_P}{I_0})$ เมื่อ V_t คือ Thermal Voltage

พารามิเตอร์ตัวหนึ่งที่มีความสำคัญกับเซลล์แสงอาทิตย์ คือ Fill Factorใช้ตัวย่อ FF ซึ่งสามารถหาได้จากลักษณะกราฟ I - V โดยเซลล์แสงอาทิตย์ในอุดมคติมีค่า Fill Factor เท่ากับหนึ่ง Fill Factor นิยามว่าคือ อัตราส่วนระหว่างกำลังไฟฟ้าสูงสุดต่อผลคูณของแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดและ กระแสไฟฟ้าลัดวงจร นอกจากนั้นยังหมายถึงความเป็นสี่เหลี่ยมของกราฟระหว่าง I และ V ด้วย

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_{\max}V_{\max}}{I_{sc}V_{oc}} \qquad (2.9)$$

โดยที่ $I_{\max}$ คือ ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด

$V_{\max}$ คือ ค่าแรงดันไฟฟ้าสูงสุด

I_{sc} คือ กระแสไฟฟ้าลัดวงจร

V_{oc} คือ แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด

$P_{\max}$ คือ กำลังไฟฟ้าสูงสุด

นอกจากนี้ พารามิเตอร์ที่สำคัญอีกตัวหนึ่งคือ "ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน" (Energy Conversion Efficiency: η) ซึ่งบางครั้งเรียกว่า "ประสิทธิภาพเซลล์อาทิตย์" (Solar Cell Efficiency) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของกำลังงานไฟฟ้าที่เซลล์จ่ายออกมา (P_{out}) ต่อกำลังงานที่เซลล์ได้รับ (P_{in})

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100\% \qquad (2.10)$$

ในที่นี้กำลังงานไฟฟ้าที่เซลล์จ่ายออกมาเท่ากับกำลังไฟฟ้าสูงสุด ได้สมการเป็น

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \times 100\%$$

เมื่อเขียนใหม่ในเทอมของ Fill Factor จะได้ว่า

$$\eta = \frac{I_{\max} V_{\max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \times 100\% \qquad (2.11)$$

โดยทั่วไปนิยมวัดกระแสต่อพื้นที่ (A) นั้นก็คือความหนาแน่นกระแส (J) และ P_{in} จะเท่ากับกำลังงานของแสงที่ตกกระทบผิวหน้าเซลล์ (P_{light}) ดังนั้นสมการ (2.10) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\eta = \frac{J_{sc} A V_{oc} FF}{P_{light}} \times 100\% \qquad (2.12)$$

โดยที่ η คือ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell efficiency)

J_{sc} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร

V_{oc} คือ แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด

FF คือ Fill Factor

A คือ พื้นที่รับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

P_{light} คือ กำลังของแสงที่ตกกระทบเซลล์

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Grätzel และคณะ (1991) เป็นกลุ่มวิจัยที่ประสบผลสำเร็จอย่างมากในการศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยในปี ค.ศ. 1991 O'Regan และ Grätzel ได้ใช้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุน (Porous) ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยา และยังทำให้เพิ่มปริมาณตัวดูดกลืนแสงเข้าไปอยู่บนสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มากขึ้นซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนและประสิทธิภาพการดูดกลืนแสง นอกจากนั้นยังใช้เม็ดสีย้อมที่เป็น Ruthenium(II)polypyridyl complex เป็นตัวดูดแสง ทำให้ได้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มากถึง 7% และในปัจจุบันทีมของ Grätzel ได้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพสูงมากถึง 11.18% (O'Regan, Grätzel, 1991)

Kay และ Grätzel (1996) ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแผงขนาดใหญ่หรือเรียกว่าโมดูล (Modules) ให้มีราคาถูกลงโดยใช้สารผสมคาร์บอนแบล็ก (Carbon Black) และกราไฟต์ (Graphite) เป็นขั้วเคาน์เตอร์แทนโลหะแพลทินัม (Pt) โดยกราไฟต์จะช่วยในการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคาน์เตอร์ ส่วนคาร์บอนแบล็กนั้นทำให้ฟิล์มมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับอิเล็คโตรไลต์ได้มากขึ้น ประสิทธิภาพที่ได้คือ 6.7% (Kay, Grätzel, 1996)

Kitamura และคณะ (2001) ทำการเปรียบเทียบระหว่าง Pt-Sputtered บน FTO-glass กับ Carbon Black เคลือบบน FTO-glass เป็นขั้วเคาน์เตอร์ใน Solid-State DSSCs โดยใช้ Polypyrrole เป็น Hole-Transport Material (HTM) ซึ่งสามารถปรับปรุง Fill Factor และประสิทธิภาพให้เพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูพรุนของคาร์บอนทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่าง Polypyrrole กับขั้วเคาน์เตอร์ทำให้การแลกเปลี่ยนประจุมีมากขึ้น (Kitamura et al., 2001)

Saito และคณะ (2002) ได้ใช้โพลิเมอร์นำไฟฟ้า Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ผสมด้วย *p*-toluenesulfonate (PEDOT-TsO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วเคาน์เตอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยเคลือบฟิล์มด้วยวิธี Spin Coating บนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง ITO ประสิทธิภาพที่ได้ ~4.60% (Saito et al., 2002)

Suzuki และคณะ (2003) นำท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว (Single-Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs) มาใช้เป็นขั้วเคาน์เตอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยเคลือบ SWCNTs บนวัสดุสองชนิดคือ FTO-glass และ Teflon Membrane ซึ่งได้ประสิทธิภาพเป็น 3.5% และ 4.5% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนนี้มีคุณสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายอิเล็คโตรไลต์ได้ (Suzuki et al., 2003)

Ma และคณะ (2004) ประดิษฐ์ขั้วเคาน์เตอร์โดยเคลือบ Pt บนพลาสติกนำไฟฟ้า Indium Tin Oxide Coated Poly(Ethylene Naphthalate) (ITO-PEN) ด้วยวิธี Sputtering ที่อุณหภูมิห้อง ประสิทธิภาพที่ได้คือ 5.39% (Ma et al., 2004)

Ito และคณะ (2006) ได้ทดลองโดยเคลือบ Pt โดยวิธี Electrochemical Deposition โดยใช้สาร H_2PtCl_6 ในน้ำเคลือบบนฐานรอง ITO-PEN เป็นขั้วเคาน์เตอร์ใน Flexible DSSCs โดยผลที่ได้คือ Jsc 13.6 mA Voc 780 mV Fill Factor 0.68 และประสิทธิภาพ 7.2% (Ito et al., 2006)

Wei และคณะ (2006) ได้สังเคราะห์ Polyvinylrrolidone Capped Platinum (PVP-Capped Pt) และเคลือบบน ITO-glass โดยวิธีแช่ใน Suspension ของ PVP-Capped Pt และทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 °C แล้วนำไปใช้เป็นขั้วเคาน์เตอร์ใน DSSCs ซึ่งประสิทธิภาพที่ได้คือ 2.84% (Wei et al., 2006)

Li และคณะ (2008) ประดิษฐ์ DSSCs โดยใช้ Polyaniline (PANi) ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 100 nm เป็นฟิล์มเคาน์เตอร์ ซึ่ง PANi มีคุณสมบัติคือ Transfer Resistance ต่ำ และ Electrocatalytic Activity สำหรับ I_3^-/I^- ปฏิกิริยารีดือกที่สูง และทำการเคลือบฟิล์มด้วยวิธี Dip-Tugging ที่อุณหภูมิห้องและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 150 °C (Li et al., 2008)

Jihuai และคณะ (2008) ใช้ Polypyrrole (PPy) ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้า (FTO-glass) เพื่อใช้เป็นขั้วเคาน์เตอร์ใน DSSCs อนุภาคของโพลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กมากนี้จะช่วยให้พื้นที่ของการเกิดปฏิกิริยาของ I_3^- ในสารละลายอิเล็คโตรไลต์กับผิวฟิล์มเคาน์เตอร์มีมากขึ้น ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้คือ 7.66% (Jihuai et al., 2008)

Nam และคณะ (2009) ทำการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์โดยการใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นขั้วเคาน์เตอร์ซึ่งเตรียมด้วยสองวิธีการที่แตกต่างกัน วิธีแรกคือ Screen Printing วิธีที่สองคือ Chemical Vapor Deposition (CVD) พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่ใช้ขั้วเคาน์เตอร์จากวิธี CVD ให้ประสิทธิภาพสูงถึง 10.04% ส่วนจากวิธี Screen Printing ให้ประสิทธิภาพ 8.03% (Nam et al., 2009)

Chen และคณะ (2010) ศึกษา Flexible DSSCs โดยทำการเปลี่ยนปริมาณของ Pt โหลดในขั้วเคาน์เตอร์ ซึ่งเคลือบด้วยวิธี Chemical Reduced บน Flexible Indium-Doped Tin Oxide Coated Polyethylene Naphthalate (ITO-PEN) และเปรียบเทียบกับวิธี Screen Printing โดยใช้สาร $H_2PtCl_6.6H_2O$ ในสารละลาย Terpineol และหลังจากทำให้แห้งแล้วนำไป Treating ในสาร $NaBH_4$ ที่อุณหภูมิ 100 °C ผลการศึกษาพบว่าวิธีแรกได้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ 5.62% วิธีที่สองได้ 5.41% (Chen et al., 2010)