ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E41045

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีชั้นอิเล็กโทรดชนิด Al_2O_3/TiO_2 หรือ MgO/TiO_2

นางสาวธีรากา ธรรมสนิท

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

b00255464

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีชั้นอิเล็กโตรดชนิด Al_2O_3/TiO_2 หรือ MgO/TiO_2

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E41045

นางสาวจีราภา ธรรมสนิท

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5270244921

DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH Al_2O_3/TiO_2 OR MgO/TiO_2 ELECTRODE LAYER

Miss Jeerapa Tammasanit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2010
Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH Al_2O_3/TiO_2 OR MgO/TiO_2 ELECTRODE LAYER
By	Miss Jeerapa Tammasanit
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Akawat Sirisuk, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Apinan Soottitantawat, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)

.....Examiner
(Assistant Professor Joongjai Panpranot, Ph.D.)

.....External Examiner
(Nattaya Comsup, D. Eng)

จีราภา ธรรมสนิท : เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีชั้นอิเล็กโตรดชนิด Al_2O_3/TiO_2 หรือ MgO/TiO_2 (DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH Al_2O_3/TiO_2 OR MgO/TiO_2 ELECTRODE LAYER) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ.ดร.อัครวัต ศิริสุข, 67 หน้า.

E 41045

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีชั้นอิเล็กโตรดเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เติมด้วยอะลูมินาและแมกนีเซียมออกไซด์ โดยปริมาณในการเติมอะลูมินาและแมกนีเซียมออกไซด์ทำในช่วงร้อยละ 0 ถึง 2 โดยน้ำหนัก สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซล-เจล และพ่นเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยเครื่องพ่นอัลตร้าโซนิค ความหนาของชั้นฟิล์มที่พ่นเคลือบประมาณ 10 ไมโครเมตร เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไว แสงที่ทำการเติมอะลูมินาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ในไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งถูกเผาที่ 400 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดที่ร้อยละ 5.04 จากผลของจุดไอโซอิเล็กทริคที่พีเอชเพิ่มขึ้น การเติมอะลูมินาทำให้จุดไอโซอิเล็กทริคสูงขึ้น ส่งผลให้พื้นผิวดูดซับโมเลกุลสีย้อมได้ดีขึ้น การเพิ่มขึ้นที่นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าลัดวงจร และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดชั้นอิเล็กโตรดที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว ในทางกลับกันการเติมแมกนีเซียมไดออกไซด์ทำให้จุดไอโซอิเล็กทริค มีค่าลดลง ปริมาณการดูดซับสีย้อมลดลง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าลัดวงจรและประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาชั้นอิเล็กโตรดของอะลูมินากับไทเทเนียมไดออกไซด์คอมโพสิต พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์ลดลง เนื่องจากเฟสอนาเทสเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์มากขึ้น และพื้นที่ผิวลดลง จากนั้นทำการศึกษาผลของชั้นฟิล์มอิเล็กโตรดแบบสองชั้น พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 5.50 เมื่อเปรียบเทียบกับชั้นอิเล็กโตรดแบบชั้นเดียว ที่พื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน ชั้นอิเล็กโตรดแบบสองชั้น ทำให้มีการกระเจิงของแสงมากขึ้น ส่งผลให้แสงถูกสะท้อนกลับไปยังชั้นของสีย้อมมากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง

ภาควิชา.... ...วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....จีราภา ธรรมสนิท.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา...2553.....

##5270244921: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEYWORDS: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL/ SPRAY COATING / TiO_2/ SOL-GEL METHOD

JEERAPA TAMMASANIT: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH Al_2O_3/TiO_2 OR MgO/TiO_2 ELECTRODE LAYER. ADVISOR : AKAWAT SIRISUK, Ph.D.,67 pp.

E 41045

This research investigated the performance of dye-sensitized solar cells with composite Al_2O_3/TiO_2 and MgO/TiO_2 electrode layer. The amount of Al_2O_3 or MgO added was in the range of 0 to 2 % (w/w). The composite mixture was synthesized by sol-gel methods and sprayed onto the conducting glass by an ultrasonic spray coater. The thickness of the film was approximately 10 μm. Dye sensitized solar cells with an electrode of 1 % (w/w) Al_2O_3 and TiO_2 that was sintered at 400°C yielded the highest efficiency of 5.04%. The addition of alumina increased an isoelectric point of the mixture, resulting in greater amount of dye molecules being adsorbed on the surface. This increase led to improved short circuit current density and higher efficiency of the cells when compared to cells with pure TiO_2 electrode. On the other hand, the addition of magnesium oxide lowered an isoelectric point of the mixture, thereby decreasing the amount of dye adsorbed. This decrease led to smaller short circuit current density and lower efficiency of the cell. When the sintering temperature of composite Al_2O_3/TiO_2 electrode increased, the efficiency dropped because anatase phase was converted to the rutile phase and surface area was decreased. When a double-layered Al_2O_3/TiO_2 electrode was employed, the efficiency of the solar cell increased to 5.50% when compared to a single-layered Al_2O_3/TiO_2 electrode with similar specific surface area. Double-layered TiO_2 electrode increased the light scattering, resulting in more light reflected back to dye layer, as evident in diffused reflectance spectrum.

Department:.....Chemical Engineering.....Student's Signature.....Jeerapa Tammasanit.....
Field of Study:.....Chemical Engineering.....Advisor's Signature.....
Academic Year:.....2010.....

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been possible to complete without the support of the following individuals. Firstly, I would like to express my greatest gratitude to my advisor, Dr. Akawat Sirisuk, for his invaluable guidance during the course of this work. And I am also very grateful to Dr. Apinan Soottitantawat, thesis committee chairman, and other committee members, Assistant Professor Joongjai Panpranot and Dr. Nattaya Comsup, from Pathumwan Institute of Technology.

The author would like to acknowledge the financial support from Higher Education Research promotion and National Research University Project of Thailand, office of the Higher Edecation Commission. (Project Code En 261I)

Many thanks for kind suggestions and useful assistance from scientists at NECTEC for I-V tester measurement and many friends at the Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, who always provide the encouragement and assistance along the study. To the many others, not specifically named, who have provided me with support and encouragement, please be assured that I think of you.

Finally, I also would like to dedicate this thesis to my parents, my brother and my sister, who have always been the source of my support and encouragement.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (THAI)..... iv
ABSTRACT (ENGLISH)..... v
ACKNOWLEDGEMENTS..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF TABLES..... x
LIST OF FIGURES..... xii

CHAPTER
I INTRODUCTION..... 1

II THEORY..... 5
Dye-sensitized solar cell (DSSC)..... 5
2.1 Components of DSSC..... 7
2.1.1 Photosensitized..... 7
2.1.2 TiO_2 electrode film..... 9
2.1.3 Counter electrode performance..... 11
2.2 Structure and operation principles of dye-sensitizer solar cell.... 11

III LITERATURE REVIEWS..... 13
3.1 Modification of TiO_2 electrode with mixed-metal oxides..... 13
3.2 The structure of TiO_2 electrode of the dye-sensitized solar cell.... 16

IV EXPERIMENT..... 17
4.1 Preparation of TiO_2 film and metal oxide dope TiO_2 film..... 17
4.1.1 Preparation of TiO_2 sol..... 17
4.1.2 Preparation of metal oxide dope TiO_2 sol..... 17
4.1.2.1 Preparation of Al_2O_3/TiO_2 sol..... 18
4.1.2.2 Preparation of MgO/TiO_2 sol..... 18

CHAPTER **PAGE**

4.2 Preparation of dye-sensitized solar cell components and the fabrication procedure..... 18
4.2.1 Transparent conducting oxide glass..... 19
4.2.2 Dye sensitized..... 19
4.2.3 Electrolyte..... 19
4.2.4 Counter electrode..... 19
4.2.5 Anode electrode..... 20
4.3 Assembled and tested the DSSC..... 21
4.4 Physical and electrochemical characterization..... 22
4.4.1 X-ray diffractometry (XRD)..... 22
4.4.2 Nitrogen physisorption..... 22
4.4.3 UV-Visible Absorption Spectroscopy (UV-Vis)..... 23
4.4.4 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)..... 23
4.4.5 Zeta potential measurement..... 23
4.4.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)..... 23
4.4.7 Current-Voltage Tester (I-V Tester)..... 24

V RESULTS AND DISSCUSSION..... 25
5.1 Effect of modification of TiO_2 electrode layer..... 25
5.1.1 Modification of TiO_2 electrode layer by adding Al_2O_3..... 25
5.1.2 Modification of TiO_2 electrode layer by adding MgO..... 32
5.2 Effect of calcinations temperature on mixed oxide electrode layer..... 37
5.3 Dye-sensitized solar cell using double-layered conducting glass.. 41

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 45
6.1 Conclusions..... 45
6.2 Recommendations for future studies..... 46
REFERENCES..... 47
APPENDICES..... 51

APPENDIX A: CALCULATION OF THE CRYSTALLITE SIZE... 52
APPENDIX B: CALCULATION OF WEIGHT FRACTION OF ANATASE, RUTILE AND BROOKITE PHASE..... 55

APPENDIX C: DETERMINATION OF THE AMOUNT OF DYE ADSORBED ON TITANIA SURFACE..... 57
APPENDIX D: CALCULATION OF RESULT OF ICP-OES..... 58
APPENDIX E: THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF DYE SENSITIZED SOLAR CELL..... 60
APPENDIX F: THE CRYSTALLITE SIZE AND SURFACE AREA OF 1.0 wt % Al_2O_3/TiO_2 POWDERS AT DIFFERENT CALCINATION TEMPERATURE AND TIME..... 65
VITA..... 67

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
5.1	Crystal size, surface area and weight fraction of anatase and rutile of Al_2O_3/TiO_2 powders sintered at 400°C for 120 minutes.....	26
5.2	The isoelectric point (IEP) of TiO_2 and Al_2O_3/TiO_2 at various percentage of Al/Ti.....	28
5.3	The quantity of Carboxylate acid group on surface of TiO_2 and Al_2O_3/TiO_2 at various percentage of Al/Ti.....	30
5.4	Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of Al_2O_3/TiO_2 electrode calcined at 400°C with 500 coats.....	31
5.5	Crystal size, surface area and weight fraction of anatase and rutile of MgO/TiO_2 powders sintered at 400°C for 120 minute.....	33
5.6	The isoelectric point (IEP) of TiO_2 and MgO/TiO_2 at various percentage of Mg/Ti.....	34
5.7	The quantity of Carboxylate acid group on surface of TiO_2 and MgO/TiO_2 at various percentage of Al/Ti.....	36
5.8	Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of MgO/TiO_2 electrode calcined at 400°C with 500 coats.....	37
5.9	Crystal size, surface area and weight fraction of anatase and rutile phase of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 powders at different temperature for 120 minutes.....	39
5.10	Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 electrode calcined at various temperatures for 120 minutes, the thickness of Al_2O_3/TiO_2 film about 10.5 μm.....	40
5.11	The specific surface area of TiO_2 powders sintered at various temperatures.....	43
5.12	DSSC performance of single and double layers electrode.....	44

TABLE **PAGE**

E.1 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 60

E.2 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 0.25 wt % of Al_2O_3/TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 61

E.3 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 61

E.4 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 2.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 62

E.5 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 0.25 wt % of MgO/TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 62

E.6 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 1.0 wt % of MgO/TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 63

E.7 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of 2.0 wt % of MgO/TiO_2 electrode calcined at 400°C for 120 minutes, the thickness of TiO_2 film about 10.5 μm..... 63

E.8 Electrochemical properties of dye sensitized solar cell of double-layers electrode the thickness of Al_2O_3/TiO_2 film about 10.5 μm..... 64

F.1 Crystal size, surface area of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 powders calcined for 30 minutes..... 65

F.2 Crystal size, surface area of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 powders calcined for 60 minutes..... 65

F.3 Crystal size, surface area of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 powders calcined for 120 minutes..... 66

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic diagram of dye sensitized solar cells.....	6
2.2	Chemical structure of the N3 ruthenium complex used as a charge transfer sensitizer in dye-sensitized solar cells.....	8
2.3	Inefficient electron injection into metal oxide arises from misalignment and higher degree of protonation in N3 dye.....	9
2.4	Schematic diagram of band structure including interfacial charge-transfer processes occurring at TiO_2|dye|electrolyte interface in dye-sensitized solar cells.....	12
3.1	Illustration of the interfacial charge transfer processes occurring at the TiO_2|dye|electrolyte of a DSSC. Also shown is the Al_2O_3 overlayer as developed in this study.....	14
3.2	Three types of TiO_2 electrode onto SnO_2:F glass prepared for dye-sensitized solar cells.....	16
4.1	Show counter electrode before sputtering.....	20
4.2	Show anode electrode before spray coating.....	20
4.3	Cross-section of assembled dye solar cell showing sealing rim.....	21
4.4	Fabrication of dye-sensitized solar cell assembly for testing.....	22
5.1	XRD patterns of Al_2O_3/TiO_2 powders at various percentage of Al/Ti.....	26
5.2	Zeta potentials of TiO2 modified with various Al_2O_3 contents.....	27
5.3	Relationship between concentrations of dye with various contents of Al/Ti.....	29
5.4	FTIR spectra of modified TiO_2 with various Al_2O_3 contents (a) 0 wt %, (b) 0.25 wt %, (c) 1.0 wt % and (d) 2.0 wt %.....	29
5.5	XRD patterns of MgO/TiO_2 powders at various percentage of Mg/Ti.....	32
5.6	Zeta potentials of TiO_2 modified with various MgO contents	33
5.7	Relationship between concentrations of dye with various contents of Mg/Ti.....	34

FIGURE **PAGE**

5.9	XRD patterns of 1.0% (wt %) of Al_2O_3/TiO_2 powders calcined at different temperature for 120 minutes.....	38
5.10	Relationship between concentrations of dye and calcined temperatures with 500 coats of 1.0 wt % of Al_2O_3/TiO_2 for 120 minutes.....	39
5.11	The efficiency of 1.0% (wt %) of Al_2O_3/TiO_2 at different calcined temperatures for 120 minutes.....	41
5.12	Type of the mixed oxide electrode on conducting glass prepared for DSSC (a) Single-layer and (b) Double-layers.....	43
5.13	Diffused reflection of single-layered and double-layered (a) Single-layer and (b) Double-layer.....	44
A.1	The (101) diffraction peak of titania for calculation of the crystallite size.....	54
C.1	The calibration curve of the concentration of dye adsorbed on titania.....	57