
REVIEW ARTICLE

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซนเซอร์

พงศธร อมรพิทักษ์สุข¹ และ นราจักษ์ หลีสกุล²

Abstract

Amornpitoksuk, P. and Leesakul, N.
Dye Sensitized Solar Cell, DSSC
Songklanakarin J. Sci. Technol., 2003, 25(4) : 535-551

A dye sensitized solar cell is a new type of solar cell. The operating system of this solar cell type is similar to plant's photosynthesis process. The sensitizer is available for absorption light and transfer electrons to nanocrystalline metal oxide semiconductor. The ruthenium(II) complexes with polypyridyl ligands are usually used as the sensitizers in solar cell. At the present time, the complex of [Ru(2,2',2"-COOH)₃-terpy](NCS)₃] is the most efficient sensitizer. The total photon to current conversion efficiency was approximately 10% at AM = 1.5.

Key words : sensitizer, solar cell

Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

¹วท.ม.(เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์) ²วท.ม.(เคมีอินทรีย์) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

Corresponding e-mail: ampongsa@ratree.psu.ac.th

รับต้นฉบับ 26 มีนาคม 2546 รับlongพิมพ์ 12 พฤษภาคม 2546

บทคัดย่อ

พงศธร อัมรพิทักษ์สุข และ นรารักษ์ หลีสกุล
เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซลล์โซลาร์
ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2546 25(4) : 535-551

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซลล์โซลาร์ เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ที่สร้างขึ้นโดยอาศัยหลักการทำงานพื้นฐานคล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะมีเซนเซอร์ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ เช่นเซลล์โซลาร์ตั้งกล่าวนิยมใช้สารเชิงช้อนของโลหะที่เนี่ยมกับกลีกแนดในกลุ่มโพลีพิวตีน ปัจจุบันพบว่า สารประกอบเชิงช้อน $[Ru(2,2',2''-(COOH)-terpy)(NCS)]_x$ เป็นเซลล์โซลาร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด และทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่า ~10% ที่ AM = 1.5

พลังงานถือได้ว่าเป็นสิ่งที่มีความจำเป็นอันดับแรก ต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นอย่างมาก พลังงานไฟฟ้า เป็นพลังงานรูปหนึ่งที่มนุษย์รู้จักกันดีและถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนไปเป็นพลังงานรูปอื่นได้ง่าย สามารถควบคุมและใช้งานได้สะดวก โดยทั่วไปแล้วการผลิตกระแสไฟฟ้าจะอาศัยทรัพยากรจากแหล่งพลังงาน fosซิล (fossil) อันได้แก่ ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น ปัจจุบันพบว่าแหล่งพลังงานดังกล่าวมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ กำลังจะหมดไปในไม่ช้า และยังก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นมนุษย์จึงให้ความสนใจในการพัฒนาการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานความร้อนใต้พิภพ และพลังงานชีวมวล เป็นต้น

ปัจจุบันการผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น ไม่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือเกิดความร้อนขึ้นระหว่างการผลิตกระแสไฟฟ้า มีค่าใช้จ่ายในการจัดการระบบต่ำ และไม่ทำลายทรัพยากรธรรมชาติ เป็นที่ยอมรับของคนในชุมชน ไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อและขนส่งเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

จนถึงปัจจุบันได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ออกมหาด้วยรูปแบบ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซลล์โซลาร์เคลือบบนสารกึ่งตัวนำ (Dye sensitized Solar Cell, DSSC) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ และมีหลัก

การทำงานคล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะใช้โมเลกุลของเซนเซอร์ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสง และใช้สารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงดีและมีความเสถียรเพิ่มมากขึ้น

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับดวงอาทิตย์และพลังงานแสงอาทิตย์ (Kutal, 1983)

ดวงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตทั้งหลานบนโลก พลังงานจากดวงอาทิตย์เกิดจากปฏิกิริยาเทอร์โมนิวเคลียร์ (thermonuclear reaction) โดยการรวมตัวกันของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อกลายเป็นแก๊สไฮเดรียม ปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลให้มวลของดวงอาทิตย์ลดลงประมาณ 4×10^9 กิโลกรัม/วินาที พร้อมกับมีการปลดปล่อยพลังงานออกมายในอัตรา 3.85×10^{23} กิโลวัตต์/วินาที และมีพลังงานตกกระบบนพื้นผิวโลกในอัตรา 1.79×10^{14} กิโลวัตต์/วินาที นักวิทยาศาสตร์ได้คาดการณ์ว่าอีก 300 ล้านปีข้างหน้า ดวงอาทิตย์จะยังคงให้พลังงานแสงออกมายกเลี้ยงกับปัจจุบัน หรืออาจกล่าวได้ว่าดวงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมดไป

บริเวณผิวของดวงอาทิตย์มีอุณหภูมิประมาณ $5,700^\circ C$ และที่ใจกลางจะมีอุณหภูมิมากกว่า $10^\circ C$ และอาทิตย์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง 200-3000 นาโนเมตร (nm) ในขณะที่แสงอาทิตย์เคลื่อนที่ผ่านชั้นบรรยากาศของโลก ความเข้มของแสงอาทิตย์จะมีค่า

ลดลง อันเนื่องมาจาก

1. กระบวนการกระแส (scattering processes) เกิดเมื่อแสงอาทิตย์ตกรอบโมเลกุลของแก๊สและฝุ่นละอองต่างๆ ในชั้นบรรยากาศของโลก ทำให้เกิดการหักเหทิศทางของแสงอาทิตย์

2. กระบวนการดูดกลืน (absorption processes) กระบวนการนี้เกิดเนื่องจากภายในชั้นบรรยากาศของโลกประกอบไปด้วยกลุ่มแก๊สต่างๆ มากมาย เช่น ออกซิเจนในโตรเจน และโอโซน เป็นต้น นอกจากนี้แล้วยังมีไอ้น้ำ อีกด้วย สิ่งต่างๆ เหล่านี้สามารถดูดกลืนพลังงานจากแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นหนึ่งๆ ได้ เช่น เมื่อแสงอาทิตย์เคลื่อนที่ผ่านชั้นบรรยากาศที่เรียกว่า ไอโอนอสเพียร์ (ionosphere) พลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร จะถูกดูดกลืนเกือบหมด นอกจากนี้แล้วสิ่งต่างๆ ในบรรยากาศ เช่น O, N, O₂, N₂ และ O₃ สามารถดูดกลืนพลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นสั้นได้ (ต่ำกว่า 300 นาโนเมตร) ในขณะที่ไอ้น้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถดูดกลืนพลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นยาว (มากกว่า 700 นาโนเมตร) แต่เป็นการดูดกลืนในบางช่วงความยาวคลื่นเท่านั้น) เป็นต้น

ความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ลดลงเนื่องจากการร่วน การของการกระจายและการดูดกลืนแสงนั้น จะมีค่ามาก หรือน้อย ขึ้นกับระยะทางที่แสงอาทิตย์เดินทางผ่านชั้น

บรรยากาศก่อนตกกระทบบนพื้นผิวโลก สามารถอธิบายได้ในรูปของมวลอากาศ (Air Mass, AM) โดยที่ค่า AM = $1/\sin\theta$ เมื่อ θ คือ มุมระหว่างแสงอาทิตย์ที่ตกรอบกับพื้นผิวโลก ดัง Figure 1

เมื่อดวงอาทิตย์อยู่ตรงศรีษะ (เวลาเที่ยงวัน หรือ $\theta = 90^\circ$) แสงอาทิตย์จะเดินทางผ่านชั้นบรรยากาศของโลกเป็นระยะทางที่สั้นที่สุด ทำให้ AM = 1 ในกรณีที่ $\theta = 30^\circ$ ค่า AM = 2 และค่า AM = 0 เมื่อยุนออกชั้นบรรยากาศของโลก สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่อยุนออกชั้นบรรยากาศและที่ตกรอบกับพื้นผิวโลกที่มุมต่างๆ แสดงดัง Figure 2

จาก Figure 2 พบว่าแสงอาทิตย์ที่ผ่านชั้นบรรยากาศของโลกมากนั้น จะมีความเข้มแสงในช่วงที่ตามองเห็น (400-800 นาโนเมตร หรือ 0.4-0.8 ไมโครเมตร) มากที่สุด

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นตัวเซนซ์ไทเชอร์

เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) คือ อุปกรณ์ทางไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง เซลล์แสงอาทิตย์ถูกพัฒนาขึ้นครั้งแรกที่ห้องปฏิบัติการเบลล์ (Bell laboratories) โดย Chapin และคณะ เมื่อปี ค.ศ.1954 เซลล์แสงอาทิตย์ดังกล่าวสร้างขึ้นจากผลึกเดียวของซิลิคอน (หัวต่อปีอีน, P-N junction) มีประสิทธิภาพเพียงแค่ 6% เท่านั้น ในอดีตที่ผ่านมา หน้าที่

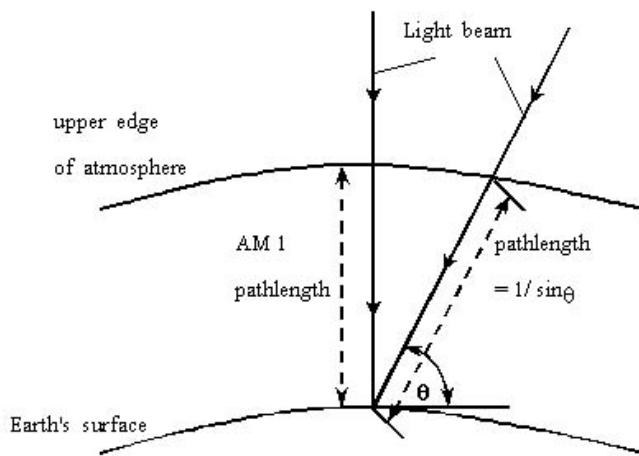


Figure 1 Geometric relationship defining pathlength of a light beam through the atmosphere.

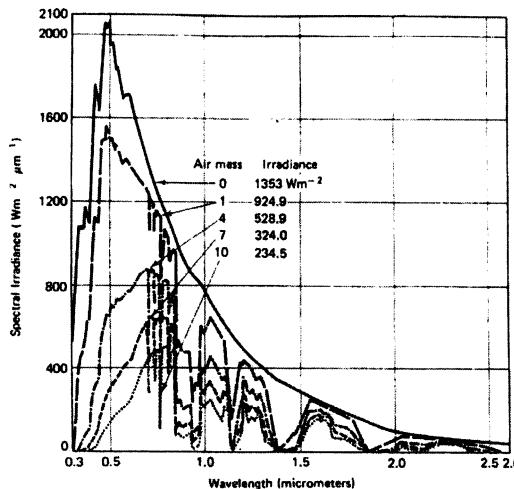


Figure 2 Spectral irradiance as a function of air mass (AM).

หลักของเซลล์แสงอาทิตย์คือ ใช้เป็นแหล่งพลังงานให้กับ ยานอวกาศเท่านั้น แต่ในปัจจุบันนี้ นานาประเทศต่างๆ ให้ ความสนใจในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อใช้เป็นแหล่ง พลังงานบนพื้นโลกมากขึ้น (Goetzberger, 2000)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหัวต่อสารกึ่งตัวนำ-ของเหลว (semiconductor/liquid junction photovoltaic cell) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจ (Hupp, 1997) ส่วนประกอบหลักของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ประกอบด้วย สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เคาน์เตอร์ อิเล็กโทรด (counter electrode, CE) และสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) โดยที่หลักการ ทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้แสดงดัง Figure 3

VB หมายถึง แคนเวเลนซ์ (valence band) ของ สารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นແນບพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่ CB หมายถึง ແນບการนำ (conduction band) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นແນບพลังงานที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ red และ ox หมายถึง สารรีดอกซ์ (redox species) ที่อยู่ในรูปของตัว รีดิวซ์และตัวออกซิเดซ์ ตามลำดับ เมื่อแสงอาทิตย์ตก

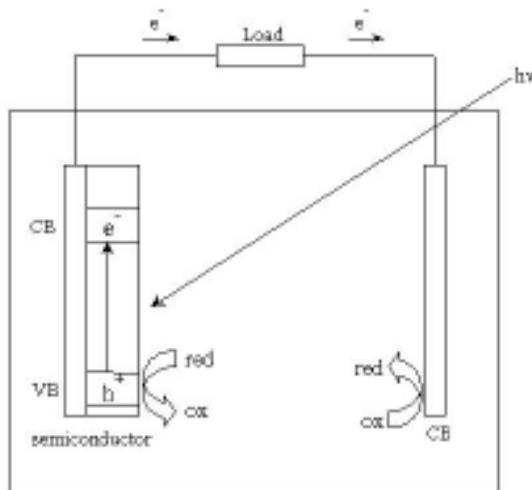


Figure 3 Schematic representation of a semiconductor/liquid junction photovoltaic cell.

กระบวนการเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ อิเล็กตรอนในແບນເວເລັນ໌ ຂອງສາຮກົງຕົວນໍາຈະດູດກືນພັນງານແສງແລ້ວເຄື່ອນທີ່ໄປຢັງ ແນບການນໍາ ທຳໃຫ້ເກີດທີ່ວ່າງ (vacancy) ອີ່ໂຮມ (hole, h^+) ຂຶ້ນໃນແບນເວເລັນ໌ ທີ່ວ່າງດັ່ງກ່າວຈະຄຸກົດເຊຍໂດຍ ອີ່ເລັກຕຽນຈາກຕັວເລີວ໌ (red) ທີ່ອູ່ໃນສາຮລະລາຍອີ່ເລັກ-ໂຕຣໄລ໌ ສ່ວນອີ່ເລັກຕຽນທີ່ອູ່ໃນແນບການນໍາ (CB) ຈະ ເຄື່ອນທີ່ອົກສູງຈະກາຍນອກຕ່ອໄປ ໃນຂະໜີທີ່ຕ້ວອກຊີໄດ້ໜີ (ox) ທີ່ເກີດຂຶ້ນ ຈະມາຮັບອີ່ເລັກຕຽນດີນທີ່ເຄົ່າເຕົວອີ່ເລັກ-ໂຕຣ (CE) ທຳໃຫ້ມີກະແສໄຟຟ້າເກີດຂຶ້ນ

ໃນເเซลັລ໌ແສງອາທິດຍ໌ ສາຮກົງຕົວນໍາຈະທຳນໍາທີ່ ດູດກືນແສງໃນຂ່າວ່າທີ່ຕົມອງເຫັນ ດັ່ງນັ້ນຕ້ອງເລືອກໃຊ້ສາຮກົງຕົວນໍາທີ່ມີຄວາມແຕກຕ່າງຂອງແບນພັນງານ (energy band gap) ນ້ອຍໆ ອີ່ປະມານ $1-2 \text{ eV}$ ທີ່ສາຮກົງຕົວນໍາທີ່ມີຄຸນສົມບັດດັ່ງກ່າວຈຳນວນນັກຈະມີບັນຫາໃນເຮືອງຄວາມຖານາທີ່ອົບອໝວນ ຄວາມຊັ້ນ ແລະການເປັນຍິນແປລ່ງ ພີ-ເອ່ານ (pH) ທຳໃຫ້ຂ່ອງວ່າ ອີ່ໂຮມ h^+ ຖຸກທໍາລາຍໄດ້ຈ່າຍ ເຊັ່ນ CdSe ຈະໄມ່ສາມາຄາທນຕ່ອກກັດກ່ອນໂດຍແສງອາທິດຍ໌ໄດ້ ນອກຈາກນີ້ແລ້ວສາຮກົງຕົວນໍານີ້ອື່ນໆ ເຊັ່ນ Si ແລະ InP ສາມາຄາທຳປົງກິໂຮງກັນນໍາທີ່ອົກຊີເຈນ ເກີດເປັນຂັ້ນບາງໆ ທີ່ມີສົມບັດເປັນຈຸນວນ (Hupp, 1997)

ຈາກບັນຫາດັ່ງກ່າວທີ່ມີກາຮ້າຮັນມາໃຊ້ສາຮກົງຕົວນໍາ ໃນກຸລຸ່ມຂອງໂລໜ່ວອກໄຫຼດທີ່ສາມາຄາທນຕ່ອກກັດກ່ອນຂອງແສງອາທິດຍ໌ແລະມີຄວາມເສດຖາມກຳນົດຫຼັກ ແຕ່ໂລໜ່ວອກໄຫຼດ

ເຫັນນີ້ມີຄວາມແຕກຕ່າງຂອງແບນພັນງານທີ່ກົວງ ທຳໃຫ້ມີສາມາຄຸດກືນແສງໃນຂ່າວ່າທີ່ຕົມອງເຫັນໄດ້ ($400-700 \text{ nm}$) ດັ່ງນັ້ນເພື່ອແກ້ບັນຫາດັ່ງກ່າວຈຳທຳການເຄີ່ອນໂມເລຸກລະເໜ-ຈີໄທເຊອ່ວ (sensitizer) ລົງບນໂລໜ່ວອກໄຫຼດດັ່ງກ່າວ ໂດຍເຊັ່ນຈີໄທເຊອ່ວທີ່ຈະທຳນໍາທີ່ເປັນຕົວດູດກືນແສງແລ້ວສ່ງຜ່ານອີ່ເລັກຕຽນໃຫ້ກັບສາຮກົງຕົວນໍາ ເນື່ອຈາກເຊັ່ນຈີໄທເຊອ່ວທີ່ນີ້ມີໃຊ້ເປັນສາຮໃນກຸລຸ່ມສື່ຍົມ (dye) ຈຶ່ງເຮັດວຽກເສັລົລ໌ແສງອາທິດຍ໌ນີ້ວ່າ ເສັລົລ໌ແສງອາທິດຍ໌ນີ້ໃຊ້ສື່ຍົມເປັນເຊັ່ນຈີໄທເຊອ່ວ (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC) ໂດຍມີຫລັກການທຳງານດັ່ງ Figure 4 (Hupp, 1997)

ຫລັກການທຳງານຂອງເສັລົລ໌ແສງອາທິດຍ໌ແບນນີ້ຈະຄລ້າຍຄຶງກັບເສັລົລ໌ແສງອາທິດຍ໌ໃນແບນທີ່ກ່າວມາແລ້ວ ອີ່ເລັກຕຽນໃນສາຮະພັນຂອງເຊັ່ນຈີໄທເຊອ່ວຈະດູດກືນແສງແລ້ວເຄື່ອນທີ່ໄປຢັງສາຮະພັນກະຮະຕຸ້ນທີ່ມີຮະດັບພັນງານສູງຂຶ້ນ ອີ່ເລັກຕຽນໃນສາຮະດັ່ງກ່າວຈຳກະໂໂດດໄປຢັງແນບການນໍາຂອງສາຮກົງຕົວນໍາ (CB) ແລະອົກສູງຈະກາຍນອກຕ່ອໄປ ເນື່ອເຊັ່ນຈີໄທເຊອ່ວສູ່ມີເສີຍອີ່ເລັກຕຽນໄປ ໂມເລຸກລົດດັ່ງກ່າວຈະລົດພັນງານລົງ ສູ່ສາຮະພັນແລະອູ່ໃນຮູບຂອງຕ້ວອກຊີໄດ້ໜີ (D⁺) ທີ່ຈະຮັບອີ່ເລັກຕຽນຈາກສາຮລະລາຍອີ່ເລັກໂຕຣໄລ໌ທີ່ອູ່ໃນຮູບຕົວເລີວ໌ (red)

ໃນຂ່າວ່າແຮງໆ ຂອງກັດພັນນາເສັລົລ໌ແສງອາທິດຍ໌ນີ້ ຈະປະສົບບັນຫາໃນເຮືອງຂອງປະສິທິພິກາພທີ່ຍັງຄົງຕໍ່າອູ່ ຈົນກະຮະທັ້ງ ດ.ສ.1991 ໄດ້ມີນັກວິທະຍາສາສຕ່ຽວສະບັບແລນດໍ

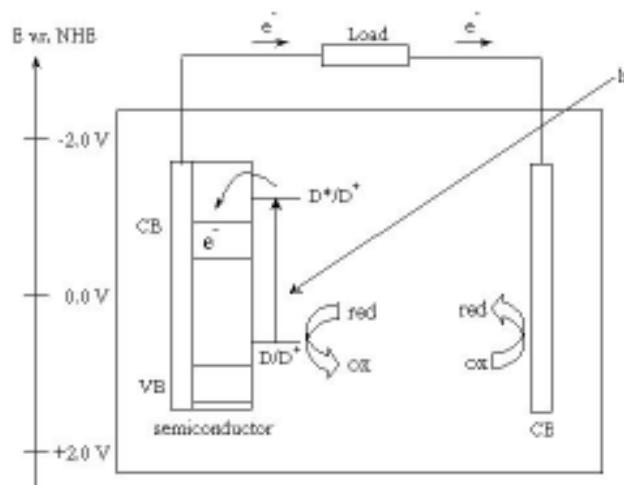


Figure 4 Schematic representation of a dye-sensitized photovoltaic cell where D represents the dye surface-bound.

ชื่อ M. Gratzel ได้ทำการเปลี่ยนลักษณะของสารกึ่งตัวนำจากเดิมที่เป็นลักษณะราบเรียบมาเป็นชนิดขรุขระ ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ดังกล่าวมีค่าเพิ่มขึ้น (Meyer, 1997) โดยที่ลักษณะทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซนซีไทเชอร์หลังการปรับเปลี่ยนลักษณะของสารกึ่งตัวนำแล้วมีลักษณะดัง Figure 5

องค์ประกอบและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซนซีไทเชอร์

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซนซีไทเชอร์ (Figure 5) ถูกสร้างขึ้นโดยอาศัยหลักการพื้นฐานของกระบวนการสังเคราะห์แสงในพืช โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้ (Gratzel, 1996)

1. โฟโตอิเล็ก trode (photoelectrode) ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีความแตกต่างของแบบพลังงานที่กว้างและมีลักษณะความเป็นรูปrun สูงซึ่งถูกเคลือบด้วยเซนซีไทเชอร์ชนิดสี้อมที่สามารถดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็นได้เป็นอย่างดี

1.1 สารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ (metal oxide semiconductor) เนื่องจากต้องการให้ไม่เลกุลของสี้อมดูดกลืนแสงให้ได้มากที่สุด สารกึ่งตัวนำจึงต้องไม่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้เลย ทำให้ต้องเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีความแตกต่างของแบบพลังงานที่กว้าง ($> 3 \text{ eV}$) นอกจากนี้แล้ว ศักย์ไฟฟ้าของแบบการนำของสารกึ่งตัวนำจะต้องมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าที่สถานะกระดันของเซนซีไทเชอร์ เพื่อทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนจากเซนซีไทเชอร์มายังสารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์เกิด

ขึ้นได้

นอกจากสมบัติดังกล่าวแล้ว สารกึ่งตัวนำยังต้องมีค่าคงที่การนำไฟฟ้า (ϵ dielectric constant, ϵ) ที่สูง มีความเสถียร ราคาถูกและไม่เป็นพิษ โดยสารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในรูปของアナ泰ส (anatase) ถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของรูทิล (rutile) จะมีความเสถียรกว่า แต่รูทิลมีค่าความแตกต่างของแบบพลังงาน (E_g) ที่กว้างกว่า (アナ泰ス มีค่า $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ตรงกับค่า $\lambda_g = 400 \text{ nm}$ ในขณะที่รูทิล มีค่า $E_g = 3.0 \text{ eV}$ ตรงกับค่า $\lambda_g = 420 \text{ nm}$) และมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง ($\epsilon = 80$) นอกจากนี้แล้ว アナ泰斯ยังมีค่าดัชนีหักเหแสงที่สูง ($n = 2.5$) ช่วยให้แสงอาทิตย์เกิดการสะท้อนไปมาทำให้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงของสี้อม (Gratzel, 1996)

1.2 เซนซีไทเชอร์ชนิดสี้อม (dye sensitizer) ไม่เลกุลของเซนซีไทเชอร์จะเคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคโลหะออกไซด์ ทำหน้าที่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ต้องมองเห็น โดยที่เซนซีไทเชอร์ชนิดสี้อมดังกล่าวจะต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญดังนี้ (Meyer, 1997)

1) มีความเสถียรเมื่อยูนิในสภาพที่ถูกออกซิเดช์ สถานะพื้น และสถานะกระตุ้น

2) ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลในสถานะกระตุ้น $E^\circ(D^*/D^+)$ จะต้องมีค่าเป็นลบมากกว่าค่าของเขตของแบบการนำของสารกึ่งตัวนำ (Figure 4)

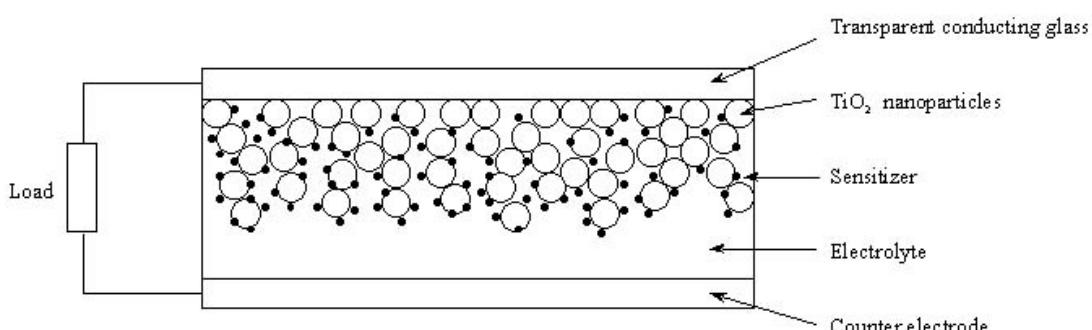


Figure 5 Schematic of a Dye Sensitized Solar Cell (DSSC).

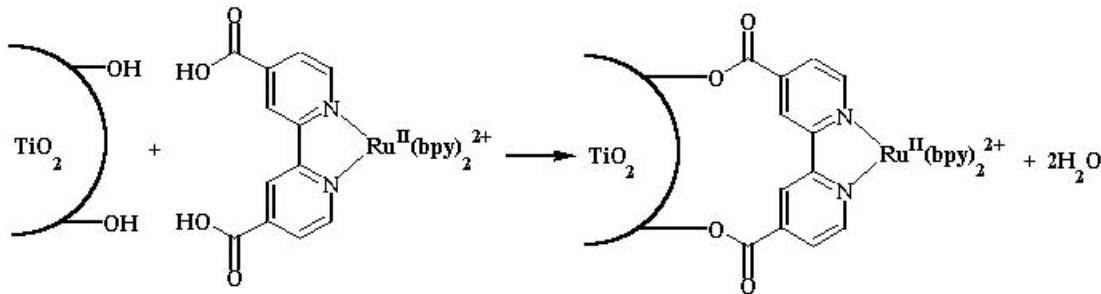


Figure 6 Anchored of sensitizer on semiconductor by ester linkage.

3) ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สถานะพื้น $E^{\circ}(D/D^+)$ จะต้องมีค่าเป็นบวกมากเพื่อสามารถรับอิเล็กตรอนคืนจากสารละลายอิเล็กโตร-ไลท์ได้รวดเร็ว (Figure 4)

- 4) มีค่าการดูดกลืนแสงอาทิตย์ที่สูง
- 5) มีรากคูกู

จากข้อมูลพื้นฐานทางด้านโพโตเคมีและไฟฟ้าเคมีของสารประกอบต่างๆ ในอดีตที่ผ่านมา พบว่า เชนซีไทด์ชนิดสี้อมที่มีคุณสมบัติเหมาะสมมากที่สุดได้แก่ โมเลกุลของสารประกอบเชิงช้อนของโลหะ ruthenium (Ru) กับลิแกนด์ในกลุ่มของโพลีพิริดีน (polypyridine) โดยที่สารประกอบเชิงช้อนดังกล่าว มีการดูดกลืนแสงเป็นแบบถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ (metal to ligand charge transfer, MLCT) ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงที่มีแผนการดูดกลืนแสงที่กว้างในช่วงที่ต้องเห็นและมีค่าสัม-ประสีที่สูงในการดูดกลืนแสงสูง ($\epsilon > 10^3$) นอกจากนี้แล้ว โมเลกุลดังกล่าวที่สถานะกระตุ้น สถานะพื้นและสถานะที่ถูกออกซิเดช์ มีความเสถียรมาก (Meyer, 1997)

ในระยะแรกของการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ได้ใช้โมเลกุล $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ เป็นต้นแบบ และทำการเดิมหมู่คาร์บอซิลิก (-COOH) ลงที่บน 2,2'-bipyridine (bpy) กลาวยเป็น $dcbpy = 4,4'-(COOH)_2-2,2'$ -bipyridine เพื่อใช้หมู่คาร์บอซิลิกทำหน้าที่ในการยึดเกาะโมเลกุลของสารประกอบเชิงช้อนให้อยู่บนอนุภาคนอกห้องโลหะออกไซด์ระดับนาโนเมตร (nanocrystalline) พันธะที่ใช้ในการยึดเกาะระหว่างสารประกอบเชิงช้อนดังกล่าวกับ TiO_2 คือพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) ดัง Figure 6

หลังจากที่ทำการตรึงโมเลกุลเชนซีไทด์ลงบนอนุภาคนอกห้องโลหะออกไซด์แล้ว พบว่าการดูดกลืนแสงของโพโตอิเล็กโตรดในช่วงแสงที่มองเห็นได้ มีค่าเพิ่มขึ้นแสดงดัง Figure 7

2. สารละลายอิเล็กโตรไลท์ (electrolyte solution) คุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโตรไลท์ มีดังนี้ (Meyer, 1997)

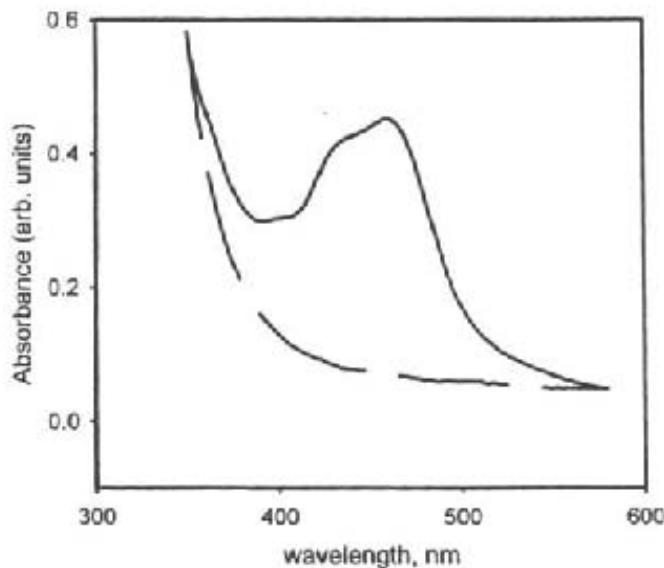
- 2.1 ไม่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็น
- 2.2 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย เพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่เชนซีไทด์ที่อยู่ในรูปตัวออกซิเดช์ได้อย่างรวดเร็ว

สารละลายอิเล็กโตรไลท์ที่นิยมใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือสารละลายอิเล็กโตรไลท์ในระบบ I^-/I_3^- โดย I^- จะมีประสิทธิภาพในการให้อิเล็กตรอนกับเชนซีไทด์ที่อยู่ในรูปของตัวออกซิเดช์ ที่สถานะพื้น ได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในสมการที่ 1 และในขณะเดียวกัน I_3^- ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาดักชัน เพื่อรับอิเล็กตรอนคืนที่เคน์เตอร์อิเล็กโตรดได้ ดังสมการที่ 2



3. เ肯์เตอร์อิเล็กโตรด (counter electrode, CE) เ肯์เตอร์อิเล็กโตรดทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอกกลับเข้าสู่สารละลายอิเล็กโตรไลท์ โดย肯์เตอร์อิเล็กโตรดจะต้องมีคุณสมบัติดังนี้ (Gratzel, 1996)

- 3.1 มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี
- 3.2 มีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overvoltage)



**Figure 7 Electronic absorption spectrum of colloidal TiO_2 sensitized with a RuL_3 dye.
Broken line shows absorbance spectrum without dye.**

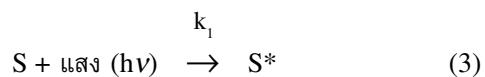
สำหรับการเกิดปฏิกิริยาดักชันของ I_3^- ที่ต่ำ
3.3 มีความเป็นรูป/run สูงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา

จนถึงปัจจุบันพบว่า วัสดุที่นิยมใช้ทำเป็นเคาน์เตอร์อิเล็กโทรดคือ โลหะแพลทินัม (Pt) เนื่องจากแพลทินัมเป็นตัวเร่งที่ดีในปฏิกิริยาดักชันของ I_3^- โดยทำ การตรึงอนุภาคขนาดเล็กของแพลทินัมลงบนวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ เช่น กระจกนำไฟฟ้า (conducting glass) เป็นต้น วิธีการนี้ทำให้ใช้แพลทินัมในปริมาณที่น้อย ($< 0.1 \text{ g/cm}^2$) (Gratzel, 1996)

นอกจากนี้แล้วสามารถใช้คาร์บอน (carbon) แทนแพลทินัมได้ ซึ่งเป็นการลดต้นทุนของเซลล์แสงอาทิตย์ ถือว่าดีกว่าแพลทินัม โดยที่การบอนเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ทนความร้อน ต้านทานการกัดกร่อนได้เป็นอย่างดี และสามารถเร่งปฏิกิริยาดักชันของ I_3^- ได้เช่นเดียวกับแพลทินัม (Gratzel, 1996)

กระบวนการทั้งหมดที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สี้อมเป็นเซนซิไทร์ (DSSC) แสดงดัง Figure 8 เมื่อมีแสงอาทิตย์ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ อิเล็กตรอนที่สถานะพื้นของเซนซิไทร์ (S) เกิดการดูด

กลืนแสง ทำให้เคลื่อนที่ไปยังสถานะgradeตัน (โมเลกุลของเซนซิไทร์อยู่ในสถานะgradeตัน, S^*) เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการการดูดกลืนแสง (absorption process)



อิเล็กตรอนในสถานะgradeตันดังกล่าว (ระดับพลังงานของสถานะgradeตันของตัวเซนซิไทร์จะอยู่สูงกว่าและการนำของสารกั่ง (ตัวนำ) จะกระโดดมายังแผนกการนำ (CB) ของโลหะออกไซด์ (MO) เรียกกระบวนการนี้ว่าการกระโดดของอิเล็กตรอน (electron injection) เมื่อตัวเซนซิไทร์สูญเสียอิเล็กตรอนไป โมเลกุลของตัวเซนซิไทร์จะลงสู่สถานะพื้นและอยู่ในรูปของตัวรีดิวซ์ (S^+)



อิเล็กตรอนในแผนกการนำจะเคลื่อนที่ออกสู่วงจรภายนอกต่อไป



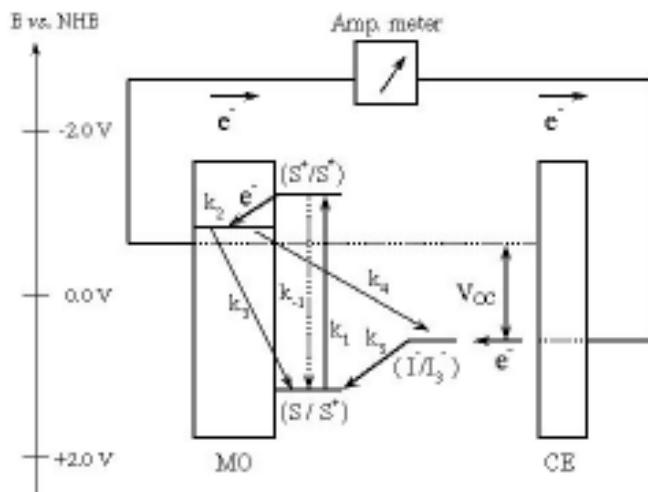
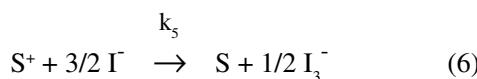
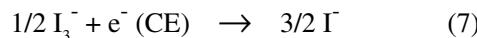


Figure 8 Principle processes of dye sensitized solar cell.

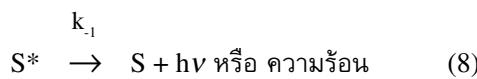
อิเล็กตรอนที่หายไปจากตัวเซนซีไทด์เชอร์ จะถูกชดเชยโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ I^- ในสารละลายนิวเคลียร์อิเล็กโตรไลท์



ส่วน I_3^- ที่เกิดขึ้นสามารถถูกรีดิวิท์ที่เคาน์เตอร์อิเล็กโตรด (CE)

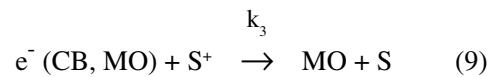


ไม่จำเป็นที่อิเล็กตรอนทุกตัวที่อยู่ในสถานะกระตุ้น จะต้องเกิดการกระโดดไปยังแคนบาร์นำของสารกึ่งตัวนำเหมือนดังสมการที่ (4) เสมอไป โนเมลกุลของเซนซีไทด์เชอร์ที่สถานะกระตุ้น (S^*) อาจลงสู่สถานะพื้นโดยคายพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไป (จากแสงอาทิตย์) ออกมารูปของแสงหรือความร้อน

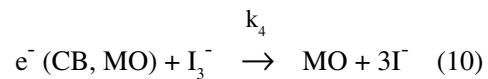


นอกจากนี้แล้วเมื่อเซนซีไทด์เชอร์สูญเสียอิเล็กตรอนไปโนเมลกุลของเซนซีไทด์เชอร์จะลดพลังงานลง สู่สถานะพื้นและอยู่ในรูปของตัวรีดิวิท (S^+) ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำกว่าและ การนำของสารกึ่งตัวนำ (Figure 8) ดังนั้นทำให้อิเล็กตรอน

ในแบบการนำของสารกึ่งตัวนำสามารถถ่ายเทให้กับ S^+ ได้ เรียกกระบวนการนี้ว่า การบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนคืนกลับ (back electron transfer, BET)



นอกจากการเกิดการถ่ายโอนประจุคืนกลับแล้ว อิเล็กตรอนในแบบการนำของสารกึ่งตัวนำสามารถถ่ายโอนให้กับ I_3^- ในสารละลายนิวเคลียร์อิเล็กโตรไลท์ได้ด้วย (เนื่องจากระดับพลังงานของ I_3^- อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานของแบบการนำของสารกึ่งตัวนำ) เรียกกระบวนการนี้ว่า การเกิดกระแสเม็ด (dark current)



กระบวนการทั้ง 3 ขั้นตอนที่เกิดขึ้นนี้ (สมการที่ 7-10) จะเป็นกระบวนการที่ชัดชวาง ไม่ให้อิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอกได้ ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่าลดลง

ตัวแปรที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ จะพิจารณาได้จากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของกระแส-แรงเคืองไฟฟ้า

(IV Characteristic curve) โดยที่เส้นตรงดังกล่าวเป็นการผลอัตราห่วงค่ากระแส (I) ซึ่งไหลผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ และแรงเคลื่อนไฟฟ้า (V) ที่ปลายหัวส่องของเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งวัดผ่าน potentiometer โดยการเปลี่ยนแปลงค่าโนลดในวงจร (Figure 9) (Gratzel and Smestad, 1998)

การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์กับแสงอาทิตย์โดยตรงจะมีปัญหาในเรื่องของการควบคุมทิศทางและความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ตากกระทบ ทำให้การคำนวณประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ไม่สามารถใช้เปรียบเทียบได้ ดังนั้นจึงทำการทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์เบื้องต้นที่สภาวะทดสอบมาตรฐาน (Standard Testing Condition, STC) ที่ AM = 1.5 (ตรงกับมุม $\theta = 37^\circ$) และความเข้มแสงอาทิตย์ = 1,000 W/m² โดยในการสร้างแสงอาทิตย์จำลองที่ AM = 1.5 ทำได้โดยใช้แสงที่ได้จากการหลอดซีนอน (Xe lamp) 450 วัตต์ ผ่านฟิลเตอร์ Schott 133 Tempax ความหนา 3 มิลลิเมตร พบว่าสเปกตรัมที่ได้มีความคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่ AM = 1.5 (Figure 10) ดังนั้นโดยทั่วไปจึงใช้สเปกตรัมแสงอาทิตย์ที่ AM = 1.5 เป็นมาตรฐานในการเปรียบเทียบ (Gratzel, 1993)

เนื่องจากเซนเซอร์มีความสามารถในการดูดกลืนแสงอาทิตย์บางช่วงคลื่น ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า จึงมีค่าไม่เท่ากันทุกความยาวคลื่น ดังนั้นประสิทธิภาพดังกล่าวในแต่ละความยาวคลื่นจะกำหนดโดยค่า ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนพลังงานแสงโมโนクロแมติก เป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Monochromatic Photon to Current Conversion

Efficiency หรือ IPCE) สามารถคำนวณได้จากการ

$$IPCE(\lambda) = \frac{(1.25 \times 10^3) \times i_{sc}}{I_{inc} \times \lambda}$$

โดยที่ i_{sc} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของโพโตอิเล็กโตรด เมื่อทำการลัดวงจร ($\mu A/cm^2$), I_{inc} คือ ความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ตากกระทบต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของโพโตอิเล็กโตรด (W/cm^2) และ λ คือ ความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ที่ตากกระทบ (nm)

นอกจากนี้แล้ว ค่า IPCE สามารถอธิบายในรูปอื่นได้ดังนี้

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda)\phi_{inj}\eta_c$$

เมื่อ LHE (λ) คือประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงซึ่งขึ้นกับความยาวคลื่นแสงที่ตากกระทบ, ϕ_{inj} คือ ควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ใน การ ส่งผ่าน อิเล็กตรอน และ η_c คือ ประสิทธิภาพของการเก็บประจุของตัวเชื่อมต่อหรือ ประสิทธิภาพของการส่งผ่าน อิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ซึ่งพบว่าค่า LHE (λ) เป็นดังสมการ

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\Gamma\sigma(\lambda)}$$

โดยที่ Γ คือ จำนวนโมลของเซนเซอร์ต่อตารางเซนติเมตร (mol/cm^2) และ $\sigma(\lambda)$ คือ พื้นที่หน้าตัดของการดูด

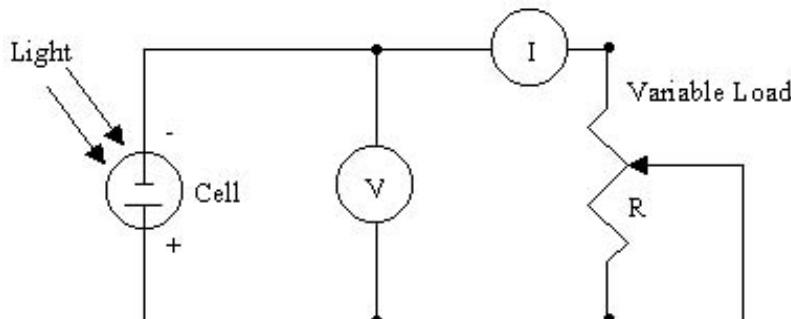


Figure 9 The possible experimental setup for measuring the current-voltage characteristics of the finished device.

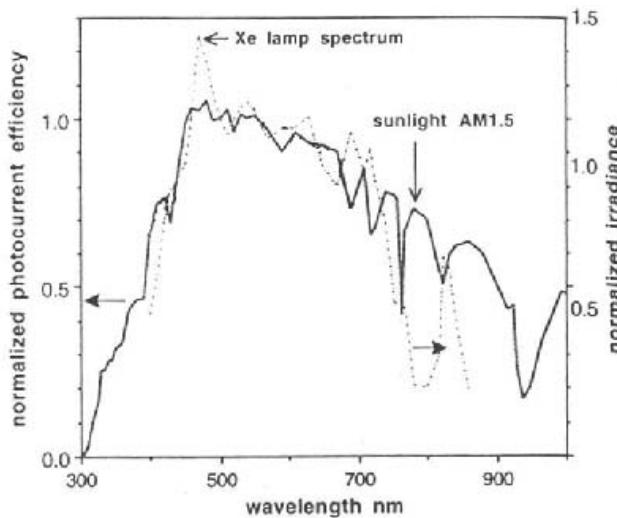


Figure 10 Spectral overlap of Xe lamp emission spectrum and solar irradiation at AM 1.5.

กลืนแสง (cm^2/mol) โดยหาได้จากค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) หารด้วย $1000 \text{ cm}^3/\text{L}$

ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η_{global}) คำนวณได้จากสมการ ดังนี้

$$\eta_{\text{global}} = \frac{i_{sc} \times V_{oc} \times ff}{I_{inc}}$$

เมื่อ i_{sc} คือ ความหนาแน่นของกระแสลั่นวด (mA/cm²), V_{oc} คือ แรงดันไฟฟ้าเมื่อทำการเบิดวงจร (V), I_{inc} คือ ความเข้มแสงที่ต่อกำมะถบ (mW/cm²) และ ff คือ ค่า Fill factor คำนวณได้จาก

$$ff = \frac{P_{max}}{i_{sc} \times V_{oc}}$$

เมื่อ P_{max} คือ กำลังสูงสุดที่หาได้จากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (Figure 11) โดยทำการหาพื้นที่ใต้เส้นโค้งดังกล่าวที่ทำให้ค่ากำลังมีค่าสูงสุด

การพัฒนาประสิทธิภาพของเชนซีไทเซอร์ (Gratzel and Kalyanasundaram, 1998)

เนื่องจากประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้

ขึ้นกับความสามารถในการดูดกลืนแสงและการส่งผ่านอิเล็กตรอนของเชนซีไทเซอร์เป็นอย่างมาก การพัฒนาเชนซีไทเซอร์ให้มีคุณสมบัติตามที่กล่าวมาแล้วนั้น จึงเป็นสิ่งที่ยากและท้าทายต่อนักวิทยาศาสตร์เรื่อยมา สารประกอบ เชิงชั้นส่วนมากจะดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้น การเปลี่ยนพลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงนี้จึงไม่ค่อยเป็นปัญหา แต่จากสเปกตรัมของแสงอาทิตย์พบว่า นอกจากแสงในช่วงที่ตามองเห็นแล้ว แสงอาทิตย์จะยังมีความเข้มค่อนข้างสูงในช่วงต้นของย่านรังสีอินฟราเรด (infrared) ด้วย ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงชั้นหรือเชนซีไทเซอร์ ให้สามารถดูดกลืนแสงได้ครอบคลุมถึงช่วงต้นของย่านรังสีอินฟราเรด โดยทำการเติมลิแกนต์ตัวอื่นๆ ลงไป โดยทั่วไปจะคงลิแกนต์ dc bpy ไว้ เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวยึดเกาะและดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น

เนื่องจากการดูดกลืนแสงของเชนซีไทเซอร์ในช่วงที่ตามองเห็นจะมาจาก การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุนที่ต่ำที่สุด $[\text{Ru}(t_{2g}) \rightarrow \text{dc bpy}(\pi^*)]$ ที่เรียกว่า การถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนต์ ดังนั้นการทำให้เชนซีไทเซอร์ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น จะต้องทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนนั้นใช้พลังงานต่ำลง หรือลดระดับพลังงานของลิแกนต์ (π^*) หรือเพิ่มระดับพลังงานของโลหะ (t_{2g}) ให้มีค่าสูงขึ้น

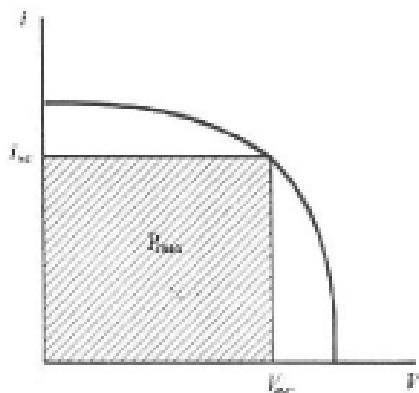


Figure 11 I-V characteristic of an illuminated solar cell. The maximum power rectangle is shaded.

การทำให้ระดับพลังงานของ t_{2g} ออร์บิทัล ของโลหะ มีค่าสูงขึ้น สามารถทำได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นประจุที่โลหะอะตอมกลาง โดยการเพิ่มหมู่ไฮดีกตรอน (เช่น -NMe₂ หรือ -OMe เป็นต้น เมื่อ Me = CH₃) บนวงแหวน พอลีพิริดีน (polypyridine ring) ทำให้พลังงานที่ใช้ในการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์มีค่าลดลง เช่น พลังงานในการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ของ [Ru(dcbpy)₃]²⁺, [Ru(dcbpy)₂(DEA-bpy)]²⁺ และ [Ru(dcbpy)₂(ph-py)]²⁺ มีค่าลดลงตามลำดับ เนื่องจาก

ph-py เป็นลิแกนด์ที่มีความหนาแน่นประจุสูงกว่า DEA-bpy และ dcbpy ดังนั้นการดูดกลืนแสงจึงเคลื่อนไปยังด้านที่มีพลังงานต่ำกว่า (Figure 12 a)

นอกจากการเพิ่มความหนาแน่นประจุที่โลหะอะตอมกลางแล้ว การใช้ลิแกนด์ที่มีระดับพลังงานของ π^* ที่ต่ำ จะทำให้เซนซ์ไซเซอร์สามารถดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น พลังงานในการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ของ [Ru(dcbpy)₂(dcbiq)]²⁺ มีค่าน้อยกว่า [Ru(dcbpy)₃]²⁺ เนื่องจากผลของการเปลี่ยnlิแกนด์จาก dcbpy มาเป็น

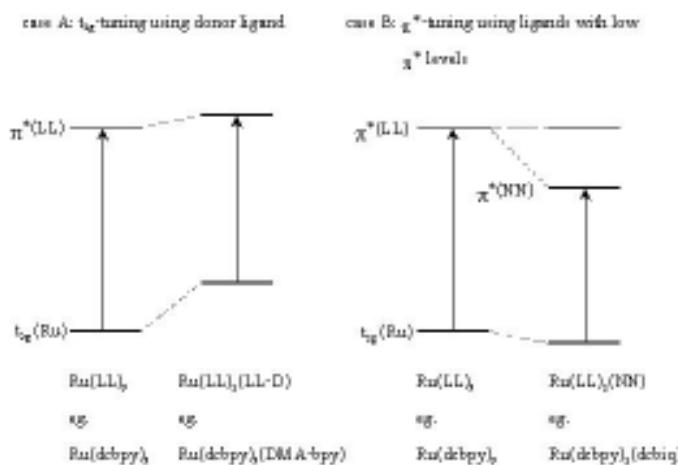


Figure 12 A schematic representation of t_{2g} and π^* tuning of polypyridine complexes. (A) Replacement of an acceptor group by a donor group (4,4'-dimethylamino) in one of the bipyridine ligand in [Ru(dcbpy)₃]. (B) Replacement of a carboxy-biquinoline ligand by dicarboxy-biquinoline in [Ru(dcbpy)₃].

Table 1. Examples of Ru-polypyridine complexes that have been studied as photosensitizers in nanocrystalline TiO_2 -based solar cells. (Gratzel and Kalyanasundaram, 1998)

Ru-complex	λ_{max} (nm) in EtOH
[M(LL) ₂ (NN)] type	
[Ru(dmbpy) ₂ (dcbpy)]	462(11.7)
[Ru(dmbpy) ₂ (CH ₂) ₃ -cbpy)]	462(10.4)
[Ru(dmbpy) ₂ (acac-bpy)]	462(12.2)
[M(LL-A) ₂ (X) ₂] type	
Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂	534(9.6)
Ru(dcbpy) ₂ Br ₂	530(8.4)
Ru(dcbpy) ₂ I ₂	536(6.8)
Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	534(14.2)
Ru(dcbpy) ₂ (H ₂ O) ₂	500(11.9)
Ru(dcbpy) ₂ (CN) ₂	493(14.5)
[M(LLL)(LL-A)(X)] type	
Ru(bmipy)(dcbpy)(N(CN) ₂)	492(13.8)
Ru(bmipy)(dcbpy)(Cl ₃ -pcyd)	502(13.0)
Ru(bmipy)(dcbpy)(H-pcyd)	506(12.6)
Ru(bmipy)(dcbpy)(4Cl-pcyd)	506(12.7)
Ru(bmipy)(dcbpy)(2Cl-pcyd)	506(12.7)
Ru(bmipy)(4PO ₃ H-bpy)(NCS)	496(11.3)
Ru(bmipy)(Hdcby)(OH)	528(10.5)
Ru(bmipy)(Hdcby)(NCS)	502(14.0)
Ru(bmipy)(Hdcby)(CN)	486(13.5)
Ru(bhipy)(Hdcby)(NCS)	500(1.3)
Ru(bmipy)(Hdcbiq)(NCS)	580(9.7)
[M(LLL-A)(X) ₃]	
Ru(tc-terpy)(NCS) ₃	620(6.5)
[M(LLL-A)(LL)(X)]	
Ru(Hphos-terpy)(Me ₂ -bpy)(NCS)	506(9.0)

dcbiq จะทำให้ระดับพลังงาน π^* ของลิแกนด์มีค่าลดลง (Figure 12 b) โดยตัวอย่างบางส่วนของตัวเซนซีไทเซอร์ที่ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ แสดงดัง Table 1

นอกจากการดัดแปลงเซนซีไทเซอร์โดยการใช้ลิแกนด์ผสมหรือการเพิ่มส่วนของการดูดกลืนแสงลงบนลิแกนด์ตัวเดิมแล้ว ยังสามารถทำการเพิ่มหน่วยในการดูดกลืนแสง (มีลักษณะกว่า 1 ตัว ในโมเลกุล) โดยหน่วยในการดูดกลืนแสงเหล่านี้จะต่อ กันด้วยหน่วยสะพาน (bridging unit) หน่วยสะพานทำหน้าที่ในการเชื่อมหน่วยในการ

ดูดกลืนแสงเข้าด้วยกัน จะใช้ลิแกนด์พาก amphidentate เช่น CN⁻ และ SCN⁻ เป็นต้น อันเนื่องจากลิแกนด์พากนี้สามารถเกิดพันธะกับโลหะได้ 2 ด้าน ประสิทธิภาพของการส่งผ่านอิเล็กตรอนผ่านหน่วยสะพานเหล่านี้ ขึ้นกับประสิทธิภาพของการซ่อนหักกันของระดับพลังงานของหน่วยในการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกัน สารประกอบเชิงช้อนเหล่านี้ เช่น [(X)(LL)₂(M₁-CN-M₂(NN)-M₂(LL)₂(X)] เมื่อ M₁, M₂ = Ru, Os โดยที่ LL, NN = bpy, dcbpy และ X = Cl⁻, H₂O, CN⁻ เป็นต้น แต่การออกแบบโมเลกุลประเภทนี้ไม่ง่ายนัก โดยประสิทธิภาพของตัวเซนซีไทเซอร์บางส่วนแสดงดัง Table 2

จากการศึกษาจนถึงปัจจุบันพบว่า ตัวเซนซีไทเซอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าคือ [Ru(2,2',2''-(COOH)₃-terpy)(NCS)₃] เมื่อนำสารประกอบเชิงช้อนดังกล่าวมาใช้ในเซลล์ทดสอบพบว่ามีค่า $i_{sc} \sim 18-22 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} \sim 0.65 \text{ V}$, $ff = 0.7$ และ $\eta_{global} \sim 10\%$ (Gratzel and Kalyanasundaram, 1998)

การลดการเกิดกระแสเม็ด

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนคืนกลับและการเกิดกระแสเม็ด (สมการที่ 9 และ 10 ตามลำดับ) ถือได้ว่าเป็นอุปสรรคที่สำคัญต่อการถ่ายโอนอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก แต่อัตราของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนคืนกลับจะมีค่าน้อยเนื่องจากผลของให้อิเล็กตรอนของ I⁻ ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลท์ โดยสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของตัวเซนซีไทเซอร์ที่อยู่ในรูปตัวเรticula กับเวลา (Figure 13)

ในโพโตอิเล็กโทรดที่ใช้ Ru(II)L₂(5-Cl-phen) เป็นตัวเซนซีไทเซอร์ เมื่อเกิดการกระแสโดยของอิเล็กตรอนแล้ว จะเกิด Ru(III)L₂(5-Cl-phen) ขึ้น ในกรณีที่ไม่มีการเติม I⁻ (Figure 13 a) การเปลี่ยนแปลงของ Ru(III) ไปเป็น Ru(II) จะเกิดขึ้นได้ช้ากว่าเมื่อมีการเติม I⁻ ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลท์ (Figure 13 b) อันเนื่องจากผลของการเกิดปฏิกิริยาเรตักชันของ Ru(III) โดย I⁻ (Hupp, 1997)

กระแสเม็ด เกิดจากอิเล็กตรอนในกระบวนการนำของสารกึ่งตัวนำ (ที่กระโดดมาจากเซนซีไทเซอร์) เคลื่อนที่ไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลท์ แทนที่จะเคลื่อนที่ออกสู่วงจร

Table 2. Performance characteristics of nanocrystalline of TiO₂ solar cells sensitized by Ru-polypyridine complexes

Complex	<i>i</i> _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	ff	IPCE (%)	η _{global} (%)	Reference
Ru(LL) ₂ (X) ₂						
Ru(dcphe _n) ₂ (NCS) ₂	9.5	0.55	0.57		3.0	Arakawa, 2001
Ru(mcphen) ₂ (NCS) ₂	6.1	0.56	0.71		2.4	Arakawa, 2001
Ru(dtphen) ₂ (NCS) ₂	12.2	0.70	0.68		5.8	Durr, 2000
Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂	2.6	0.57	0.38		2.1	Durr, 2000
Ru(ds bpy) ₂ Cl ₂	1.3	0.51	0.42		1.1	Durr, 2000
Ru(dcphen) ₂ Cl ₂	2.0	0.55	0.42		1.7	Durr, 2000
Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	6.4	0.61	0.42		6.1	Durr, 2000
Ru(ds bpy) ₂ (NCS) ₂	0.5	0.52	0.36		0.4	Durr, 2000
Ru(dcphen) ₂ (NCS) ₂	3.9	0.60	0.43		3.8	Durr, 2000
Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	15.0	0.70	0.74		7.8	Sugihara, 2001
[Ru(LL)(NNN)(X)] ⁺						
[Ru(dcbpy)(terpy)Cl] ⁺	11.8	0.56	0.75	28	5	Maruthamuthu, 1999
[Ru(dcbpy)(terpy)SCN] ⁺	4.7	0.65	0.73	11	2	Maruthamuthu, 1999
[Ru(dcbpy)(terpy)CN] ⁺	4.3	0.42	0.73	11	1	Maruthamuthu, 1999
[Ru(LL) ₂ (NN) ²⁻]						
Ru(dcbpy) ₂ (qdt)	11.1	0.595	0.70		3.7	Sugihara, 2001
Ru(dcphen) ₂ (qdt)	10.0	0.595	0.67		3.2	Sugihara, 2001
Ru(dcbpy) ₂ (ecda)	5.4	0.580	0.65		2.0	Sugihara, 2001
Ru(dcphen) ₂ (ecda)	5.0	0.490	0.69		1.6	Sugihara, 2001
Ru(dcbpy) ₂ (bdt)	2.1	0.540	0.66		0.7	Sugihara, 2001
Ru(dcbpy) ₂ (tdt)	1.1	0.504	0.70		0.4	Sugihara, 2001
Ru(dcphen) ₂ (tdt)	0.4	0.470	0.60		0.2	Sugihara, 2001
[Ru(NN) ₂ (LL)] ²⁺						
[Ru(bpy) ₂ (mlmcbpy)] ²⁺	0.83	0.245		34		Grennberg, 2000
[Ru(bpy) ₂ (mdlmcby)] ²⁺	2.55	0.400		45		Grennberg, 2000
[Ru(bpy) ₂ (dlmcbpy)] ²⁺	3.00	0.380		48		Grennberg, 2000
[Ru(dmbpy) ₂ (dcbpy)] ²⁺	1.2	0.540	0.39		1.0	Durr, 2000
[Ru(dmbpy) ₂ (ds bpy)] ²⁺	1.3	0.530	0.37		0.9	Durr, 2000
[Ru(dmbpy) ₂ (dcphen)] ²⁺	1.3	0.550	0.45		1.2	Durr, 2000
[Ru(dmbpy) ₂ (dcbpdz)] ²⁺	0.4	0.460	0.30		0.2	Durr, 2000
Ru(LL)(NN)(X) ₂						
Ru(dcphen)(phen)(NCS) ₂	8.8	0.61	0.68		3.7	Arakawa, 2001
Ru(mcphen)(phen)(NCS) ₂	4.5	0.55	0.65		1.6	Arakawa, 2001
[Ru(LL) ₃] ²⁺						
[Ru(dcbpy) ₃] ²⁺	1.0	0.52	0.37		0.7	Durr, 2000
[Ru(ds bpy) ₃] ²⁺	1.4	0.52	0.34		0.9	Durr, 2000
[Ru(dcphen) ₃] ²⁺	1.1	0.51	0.37		0.8	Durr, 2000
[Ru(dcbpdz) ₃] ²⁺	0.2	0.12	0.30		0.03	Durr, 2000

Table 2. (Continued)

Complex	i_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff	IPCE (%)	η_{global} (%)	Reference
Suparmolecule						
Ru(dcbpy) ₂ [μ-(CN)Ru(CN)(bpy) ₂] ₂				84		Falaras, 1998

bpy = 2,2'-bipyridine; dcbpy = 4,4'-(COOH)₂-bpy; phen = 1,10-phenanthroline; dcphen = 4,7-(COOH)₂-phen; mcphe = 4-(COOH)-phen; dlmcbpy = 4,4'-(1,1-dilithium carboxymethyl)-2,2'-bipyridine; mdlmcbpy = 4-(1,1-dilithium carboxymethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine; mlmcby = 4,-(lithium carboxymethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine; dtbpy = 4,4'-(COOTBA)₂-bpy; dsbpy = 2,2'-bipyridine-4,4'-disulphonic acid; dcbspdz = 3,3'-bipyridazine-5,5'-dicarboxylic acid; qdt = quinoxaline-2,3-dithiol; ecda = ethyl-2-cyano-3,3-dimercapto-acrylate; bdt = 1,2-benzenedithiol and tdt = 3,4-toluenedithiol.

ผ่านนอก (สมการที่ 10) ซึ่งการเกิดประกายการณ์นี้จะทำให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าสูงสุดของเชลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่าลดลงดังสมการ

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_{et} [I_3^-]} \right)$$

เมื่อ I_{inj} คือ พลังชี้ของประจุที่มาจากเซนซีไทด์, n_{cb} คือ ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ และ k_{et} คือ ค่าคงที่อัตราของการเกิดกระบวนการรีดักชัน

ของ I_3^- ถ้าสามารถลดความเข้มข้นของ I_3^- ได้ จะทำให้ค่ากระแสเม็ดลดลงด้วย ดังนั้นจึงได้มีการเติม 4-*tert*-butyl-pyridine ลงไปในสารละลายนิล็อกโตรีเล็กน้อย (Gratzel, 1993) อันเนื่องมาจาก 4-*tert*-butylpyridine เป็นสารในกลุ่มเดียวกับ พิริดีน (pyridine, PY) จากข้อมูลที่มีผู้คนศึกษา ก่อนหน้านี้ พบว่า พิริดีน เป็นสารมีค่า Donor Number (DN) ที่สูง (~33) และสามารถทำปฏิกิริยาับกับ I_3^- กลยุบเป็นสารประกอบเชิงช้อน PYI⁺ ซึ่งเป็นสเปชีสที่เสถียรในตัวที่ละลายตั้งกล่าว ดังสมการ

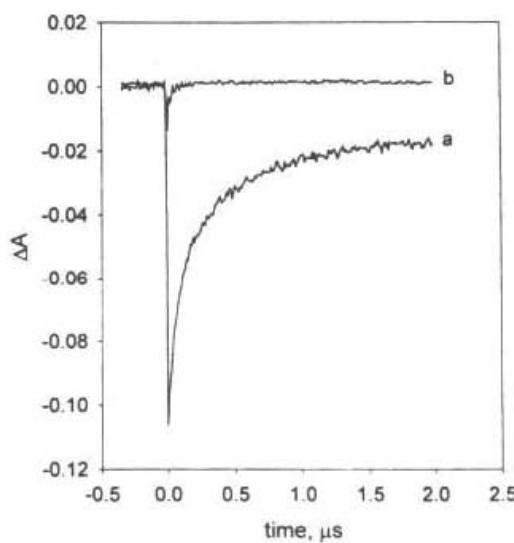
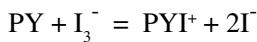


Figure 13 Transient absorbance signal for TiO₂ colloid sensitized with Ru(II)L₂(5-Cl-phen) without added I⁻ (curve a) and with added I⁻ (curve b). The short half-life observed in curve b is due to the rapid reduction of Ru(III)L₂(5-Cl-phen) by I⁻.



PYI^+ ที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้ต่ำกว่า I_3^- ดังนั้นทำให้ค่า k_{et} มีค่าลดลง และเนื่องจาก 4-*tert*-butylpyridine เป็นสารในกลุ่มเดียวกับพิริดีน ดังนั้นกลไกการยับยั้งการเกิดกระแสเม็ดของ 4-*tert*-butylpyridine น่าจะเหมือนกับพิริดีน (Lindquist, 1999)

ผลการเติม 4-*tert*-butylpyridine ลงในสารละลายน้ำอิเล็กโทรไลท์ ทำให้ประสิทธิภาพโดยรวม (η_{global}) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ที่ใช้ *cis*-[Ru(dcbpy)₂(NCS)₂]⁺ 2H₂O เป็นตัวценซิไทเซอร์ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.7 เป็น 8.5 เนื่องจาก 4-*tert*-butylpyridine ไปยับยั้งการเกิดกระแสเม็ดดังที่ได้กล่าวมาแล้ว (Gratzel, 1993)

บทสรุป

จากที่กล่าวมาทั้งหมด แสดงให้เห็นถึงความสามารถของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีข้อมเป็นเซนซิไทเซอร์ในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีการส่งอิเล็กตรอนเป็นทอดๆ คล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงในพืช และปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดการแข็งขันกับปฏิกิริยาอื่นๆ ที่ขัดขวางการส่งผ่านอิเล็กตรอน ดังนั้นจำเป็นต้องอาศัยการพัฒนาและออกแบบโมเลกุลเซนซิไทเซอร์ที่มีประสิทธิภาพ ตลอดจนเลือกใช้สุดที่เหมาะสม เพื่อให้กระบวนการส่งผ่านอิเล็กตรอนเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด อันเป็นผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สูงขึ้นตามไปด้วย

โมเลกุลเซนซิไทเซอร์มีความสำคัญและมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้เป็นอย่างมาก การออกแบบโมเลกุลเซนซิไทเซอร์ให้สามารถดูดกลืนแสงได้ครอบคลุมスペกตรัมของแสงอาทิตย์ถือเป็นข้อได้เปรียบที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่นไม่สามารถทำได้ บัญญับพบว่าสารประกอบเชิงช้อน [Ru(2,2',2''-(COOH)₃-terpy)(NCS)₃] เป็นเซนซิไทเซอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด และทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่า ~ 10% ที่ AM = 1.5 ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพดังกล่าวจะไม่เทียบเท่า

กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิโคน (~ 30%) แต่เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีองค์ประกอบที่ไม่ซุ่มยากสามารถประกอบขึ้นมาได้ง่าย ราคาถูก วัสดุที่ใช้ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีความเสถียรสูง นอกจานี้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดดังกล่าวพึงอยู่ในช่วงต้นของการพัฒนา ทำให้นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรให้ความสนใจในการพัฒนาและแก้ไขข้อบกพร่องของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ เพื่อให้สามารถผลิตออกมายในเชิงพาณิชย์ได้

เอกสารอ้างอิง

- Arakawa H., Hara K., Sugihara H., Singh L.P., Isiam A., Katoh R., Yanagida M., Sayama K., Murata S. 2001. New Ru(II) phenanthroline complex photosensitizers having different number of carboxyl groups for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. and Photobio A: Chem.* 145: 117-122.
- Durr H., Schwarz O., Loyen D.V., Jockusch S., Turro N.J. 2000. Preparation and application of new ruthenium(II) polypyridyl complexes as sensitizers of nanocrystalline TiO₂. *J. Photochem. and Photobio A: Chem.* 132: 91-98.
- Falars P. 1998. Synergetic effect of carboxylic acid functional group and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 53: 163-175.
- Goetzberger A. and Hebling C. 2000. Photovoltaic material, past, present, future. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 62: 1-19.
- Gratzel M., Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Muller E., Liska P., Vlachopoulos N. 1993. Conversion of light to electricity by *cis*-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 115: 6382-6390.
- Gratzel M. and Kay A. 1996. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon power. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 44: 99-117.

- Gratzel M. and Kalyanasundaram K. 1998. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* 77: 347-414.
- Gratzel M. and Smestad G.P. 1998. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A nature dye-sensitized nanocrystalline energy converter. *J. Chem. Educ.* 75: 752-756.
- Grennberg H., Aranyos V., Tingry S., Lindquist S.E., Hagfeldt A. 2000. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of new carboxylato-bipyridine(bis-bipyridine)ruthenium(II) complexes for dye-sensitized TiO_2 electrodes. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 64: 97-114.
- Hupp J.T., Yan S.G., Lyon L.A., Lemon B.J., Preiskorn J.S. 1997. Energy conversion chemistry: Mechanisms of charge transfer at metal-oxide semiconductor/solution interfaces. *J. Chem. Educ.* 74: 657-662.
- Kutal C. 1983. Photochemical conversion and storage of solar energy. *J. Chem. Educ.* 60: 882-887.
- Lindquist S.E. and Kebede Z. 1999. Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I_2 to I_3^- , and its implication in dye sensitized solar cell. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 57: 259-275.
- Maruthamuthu P. and Anandan S. 1999. Synthesis, characterization and photoconversion study of $[Ru(II)(dc bpy)(terpy)Cl]Cl \cdot 3H_2O$, $[Ru(II)(dc bpy)(terpy)SCN]SCN \cdot 3H_2O$ and $[Ru(II)(dc bpy)(terpy)CN]CN \cdot 3H_2O$ systems. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 59: 199-209.
- Maruthamuthu P., Anandan S., Latha S. 2002. Syntheses of mixed ligands complexes of Ru(II) with 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine and substituted pteridinedione and the use of these complexes in electrochemical photovoltaic cells. *J. Photochem. and Photobio A: Chem.* 150: 167-175.
- Meyer G.J. 1997. Efficient light-to-electron energy conversion: Nanocrystalline TiO_2 films modified with inorganic sensitizers. *J. Chem. Educ.* 74: 652-656.
- Sugihara H., Arakawa H., Hara K., Singh L.P., Isiam A., Katoh R., Yanagida M., Sayama K., Murata S. 2001. Sensitization of nanocrystalline TiO_2 film by ruthenium(II) diimine dithiolate complexes. *J. Photochem. and Photobio A: Chem.* 145: 135-141.