

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซีไทเซอร์

พงศธร อมรพิทักษ์สุข¹ และ นรารักษ์ 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 รับลงพิมพ์ 12 พฤษภาคม 2546

บทคัดย่อ

พงศธร อมรพิทักษ์สุข และ นรารักษ์ หลีสกุล
เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซิไทเซอร์

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2546 25(4) : 535-551

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซิไทเซอร์ เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ที่สร้างขึ้นโดยอาศัยหลักการทำงานพื้นฐานคล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะมีเซนซิไทเซอร์ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังสารกึ่งตัวนำของโลหะออกไซด์ เซนซิไทเซอร์ดังกล่าวนิยมใช้สารเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมกับลิแกนด์ในกลุ่มโพลีไพริดีน ปัจจุบันพบว่า สารประกอบเชิงซ้อน $[Ru(2,2',2''-(COOH)_3-terpy)(NCS)]$ เป็นเซนซิไทเซอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด และทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่า $\sim 10\%$ ที่ $AM = 1.5$

พลังงานถือได้ว่าเป็นสิ่งที่มีความจำเป็นอันดับแรกต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นอย่างมาก พลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานรูปหนึ่งที่มีมนุษย์รู้จักกันดีและถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนไปเป็นพลังงานรูปอื่นได้ง่าย สามารถควบคุมและใช้งานได้สะดวกโดยทั่วไปแล้วการผลิตกระแสไฟฟ้าจะอาศัยทรัพยากรจากแหล่งพลังงานฟอสซิล (fossil) อันได้แก่ ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น ปัจจุบันพบว่าแหล่งพลังงานดังกล่าวมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ กำลังจะหมดไปไม่ช้า และยิ่งก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นมนุษย์จึงให้ความสนใจในการพัฒนาการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานความร้อนใต้พิภพ และพลังงานชีวมวล เป็นต้น

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

จนถึงปัจจุบันได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ออกมามากหลายรูปแบบ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซิไทเซอร์เคลือบบนสารกึ่งตัวนำ (Dye sensitized Solar Cell, DSSC) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ และมีหลัก

การทำงานคล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะใช้โมเลกุลของเซนซิไทเซอร์ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสง และใช้สารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงดีและมีความเสถียรเพิ่มมากขึ้น

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับดวงอาทิตย์และพลังงานแสงอาทิตย์ (Kutal, 1983)

ดวงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตทั้งหลายบนโลก พลังงานจากดวงอาทิตย์เกิดจากปฏิกิริยาเทอร์โมนิวเคลียร์ (thermonuclear reaction) โดยการรวมตัวกันของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อกลายเป็นแก๊สฮีเลียม ปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลให้มวลของดวงอาทิตย์ลดลงประมาณ 4×10^9 กิโลกรัม/วินาที พร้อมกับมีการปลดปล่อยพลังงานออกมาในอัตรา 3.85×10^{23} กิโลวัตต์/วินาที และมีพลังงานตกกระทบบนพื้นผิวโลกในอัตรา 1.79×10^{14} กิโลวัตต์/วินาที นักวิทยาศาสตร์ได้คาดการณ์ว่าอีก 300 ล้านปีข้างหน้า ดวงอาทิตย์จะยังคงให้พลังงานแสงออกมาใกล้เคียงกับปัจจุบัน หรืออาจกล่าวได้ว่าดวงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมดไป

บริเวณผิวของดวงอาทิตย์มีอุณหภูมิประมาณ $5,700^\circ C$ และที่ใจกลางจะมีอุณหภูมิมากกว่า $10^6^\circ C$ แสงอาทิตย์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง 200-3000 นาโนเมตร (nm) ในขณะที่แสงอาทิตย์เคลื่อนที่ผ่านชั้นบรรยากาศของโลก ความเข้มของแสงอาทิตย์จะมีค่า

ลดลง อันเนื่องมาจาก

1. กระบวนการกระเจิง (scattering processes) เกิดเมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบโมเลกุลของแก๊สและฝุ่นละอองต่างๆ ในชั้นบรรยากาศของโลก ทำให้เกิดการหักเหทิศทางของแสงอาทิตย์

2. กระบวนการดูดกลืน (absorption processes) กระบวนการนี้เกิดเนื่องจากภายในชั้นบรรยากาศของโลก ประกอบไปด้วยกลุ่มแก๊สต่างๆ มากมาย เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และโอโซน เป็นต้น นอกจากนี้แล้วยังมีไอน้ำอีกด้วย สิ่งต่างๆ เหล่านี้สามารถดูดกลืนพลังงานจากแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นหนึ่งๆ ได้ เช่น เมื่อแสงอาทิตย์เคลื่อนที่ผ่านชั้นบรรยากาศที่เรียกว่า ไอโอโนสเฟียร์ (ionosphere) พลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร จะถูกดูดกลืนเกือบหมด นอกจากนี้แล้วสิ่งต่างๆ ในบรรยากาศ เช่น O, N, O₂, N₂ และ O₃ สามารถดูดกลืนพลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นสั้นได้ (ต่ำกว่า 300 นาโนเมตร) ในขณะที่ไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถดูดกลืนพลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นยาว (มากกว่า 700 นาโนเมตร แต่เป็นการดูดกลืนในบางช่วงความยาวคลื่นเท่านั้น) เป็นต้น

ความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ลดลงเนื่องจากกระบวนการของการกระเจิงและการดูดกลืนแสงนั้น จะมีค่ามากหรือน้อย ขึ้นกับระยะทางที่แสงอาทิตย์เดินทางผ่านชั้น

บรรยากาศก่อนตกกระทบบนพื้นผิวโลก สามารถอธิบายได้ในรูปของมวลอากาศ (Air Mass, AM) โดยที่ค่า AM = 1/sinθ เมื่อ θ คือ มุมระหว่างแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบกับพื้นผิวโลก ดัง Figure 1

เมื่อดวงอาทิตย์อยู่ตรงศีรษะ (เวลาเที่ยงวัน หรือ θ = 90°) แสงอาทิตย์จะเดินทางผ่านชั้นบรรยากาศของโลก เป็นระยะทางที่สั้นที่สุด ทำให้ AM = 1 ในกรณีที่ θ = 30° ค่า AM = 2 และค่า AM = 0 เมื่ออยู่นอกชั้นบรรยากาศของโลก สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่อยู่นอกชั้นบรรยากาศและที่ตกกระทบกับพื้นผิวโลกที่มุมต่างๆ แสดงดัง Figure 2

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

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นตัวเซนซีไทเซอร์

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

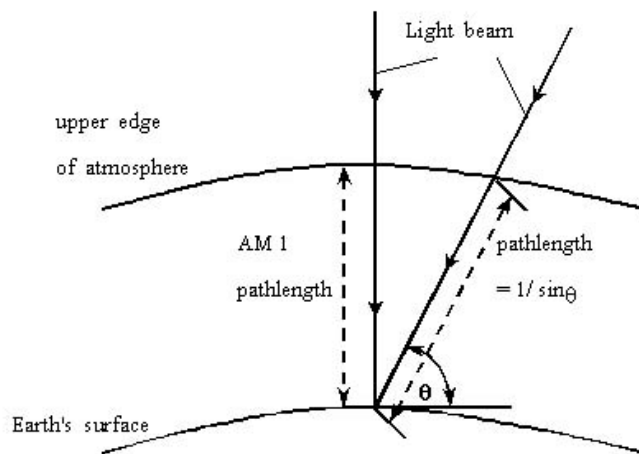


Figure 1 Geometric relationship defining pathlength of a light beam through the atmosphere.

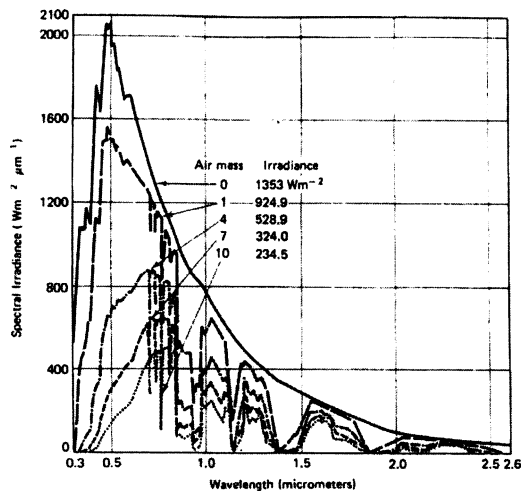


Figure 2 Spectral irradiance as a function of air mass (AM).

หลักของเซลล์แสงอาทิตย์คือ ใช้เป็นแหล่งพลังงานให้กับยานอวกาศเท่านั้น แต่ในปัจจุบันนี้ นานาประเทศต่างๆ ให้ความสนใจในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานบนพื้นโลกมากขึ้น (Goetzberger, 2000)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหัวต่อสารกึ่งตัวนำ-ของเหลว (semiconductor/liquid junction photovoltaic cell) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่มีความสนใจ (Hupp, 1997) ส่วนประกอบหลักของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ประกอบด้วย สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เคาน์เตอร์

อิเล็กโทรด (counter electrode, CE) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) โดยที่หลักการทํางานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้แสดงดัง Figure 3

VB หมายถึง แถบเวเลนซ์ (valence band) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่, CB หมายถึง แถบการนำ (conduction band) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นแถบพลังงานที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่, red และ ox หมายถึง สารรีดอกซ์ (redox species) ที่อยู่ในรูปของตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์ ตามลำดับ เมื่อแสงอาทิตย์ตก

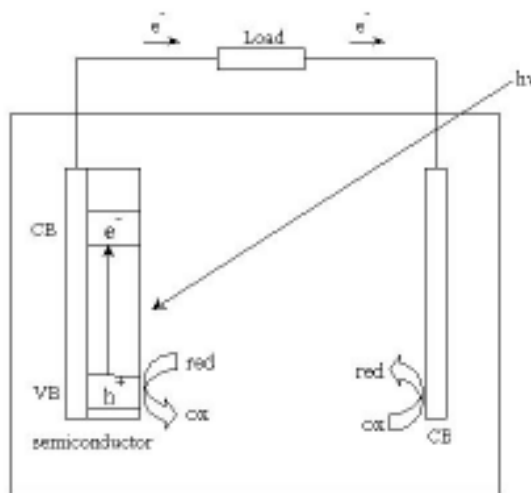


Figure 3 Schematic representation of a semiconductor/liquid junction photovoltaic cell.

กระทบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำจะดูดกลืนพลังงานแสงแล้วเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ทำให้เกิดที่ว่าง (vacancy) หรือ หลุม (hole, h^+) ขึ้นในแถบเวเลนซ์ ที่ว่างดังกล่าวจะถูกชดเชยโดยอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์ (red) ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบการนำ (CB) จะเคลื่อนที่ออกสู่วงจรภายนอกต่อไป ในขณะที่ตัวออกซิไดซ์ (ox) ที่เกิดขึ้น จะมารับอิเล็กตรอนคืนที่แคโทดรีดิวซ์ (CE) ทำให้มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ สารกึ่งตัวนำจะทำหน้าที่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้นต้องเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีความแตกต่างของแถบพลังงาน (energy band gap) น้อยๆ หรือประมาณ 1-2 eV ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติดังกล่าวจำนวนมากมักจะมีปัญหาในเรื่องความทนทานต่ออุณหภูมิ ความชื้น และการเปลี่ยนแปลง พีเอช (pH) ทำให้ช่องว่าง หรือ h^+ ถูกทำลายได้ง่าย เช่น CdSe จะไม่สามารถทนต่อการกัดกร่อนโดยแสงอาทิตย์ได้ นอกจากนี้แล้วสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ เช่น Si และ InP สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำหรือออกซิเจน เกิดเป็นชั้นบางๆ ที่มีสมบัติเป็นฉนวน (Hupp, 1997)

จากปัญหาดังกล่าวทำให้มีการหันมาใช้สารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่สามารถทนต่อการกัดกร่อนของแสงอาทิตย์และมีความเสถียรมากขึ้น แต่โลหะออกไซด์

เหล่านี้มีความแตกต่างของแถบพลังงานที่กว้าง ทำให้ไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (400-700 nm) ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงทำการเคลือบโมเลกุลเซนซีไทเซอร์ (sensitizer) ลงบนโลหะออกไซด์ดังกล่าว โดยเซนซีไทเซอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสงแล้วส่งผ่านอิเล็กตรอนให้กับสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากเซนซีไทเซอร์ที่นิยมใช้เป็นสารในกลุ่มสีย้อม (dye) จึงเรียกเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซีไทเซอร์ (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC) โดยมีหลักการทำงานดัง Figure 4 (Hupp, 1997)

หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบนี้จะคล้ายคลึงกับเซลล์แสงอาทิตย์ในแบบที่กล่าวมาแล้ว อิเล็กตรอนในสถานะพื้นของเซนซีไทเซอร์จะดูดกลืนแสงแล้วเคลื่อนที่ไปยังสถานะกระตุ้นที่มีระดับพลังงานสูงขึ้น อิเล็กตรอนในสถานะดังกล่าวจะกระโดดไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ (CB) และออกสู่วงจรภายนอกต่อไป เมื่อเซนซีไทเซอร์สูญเสียอิเล็กตรอนไป โมเลกุลดังกล่าวจะลดพลังงานลงสู่สถานะพื้นและอยู่ในรูปของตัวออกซิไดซ์ (D^+) ซึ่งจะรับอิเล็กตรอนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ในรูปตัวรีดิวซ์ (red)

ในช่วงแรกๆ ของการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ จะประสบปัญหาในเรื่องของประสิทธิภาพที่ยังคงต่ำอยู่ จนกระทั่ง ค.ศ.1991 ได้มีนักวิทยาศาสตร์ชาวสวิสเซอร์แลนด์

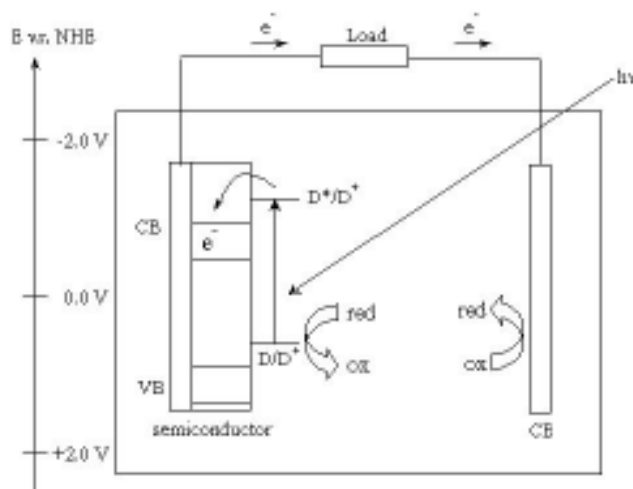


Figure 4 Schematic representation of a dye-sensitized photovoltaic cell were D represents the dye surface-bound.

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

องค์ประกอบและหลักการการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซิไทเซอร์

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

1. โฟโตอิเล็กโทรด (photoelectrode) ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีความแตกต่างของแถบพลังงานที่กว้างและมีลักษณะความเป็นรูพรุนสูงซึ่งถูกเคลือบด้วยเซนซิไทเซอร์ชนิดสีย้อมที่สามารถดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็นได้เป็นอย่างดี

1.1 สารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ (metal oxide semiconductor) เนื่องจากต้องการให้โมเลกุลของสีย้อมดูดกลืนแสงให้ได้มากที่สุด สารกึ่งตัวนำจึงต้องไม่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้เลย ทำให้ต้องเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีความแตกต่างของแถบพลังงานที่กว้าง (> 3 eV) นอกจากนี้แล้ว ศักย์ไฟฟ้าของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำจะต้องมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าที่สถานะกระตุ้นของเซนซิไทเซอร์ เพื่อให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนจากเซนซิไทเซอร์มายังสารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์เกิดขึ้นได้

ขึ้นได้

นอกจากสมบัติดังกล่าวแล้ว สารกึ่งตัวนำยังต้องมีค่าคงที่การนำไฟฟ้า (dielectric constant, ϵ) ที่สูง มีความเสถียร ราคาถูกและไม่เป็นพิษ โดยสารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในรูปของอานาเทส (anatase) ถึงแม้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของรูไทล์ (rutile) จะมีความเสถียรกว่า แต่รูไทล์มีค่าความแตกต่างของแถบพลังงาน (E_g) ที่กว้างกว่า (อานาเทส มีค่า $E_g = 3.2$ eV ตรงกับค่าขอบเขตของการดูดกลืนแสง, absorption edge; $\lambda_g = 400$ nm ในขณะที่รูไทล์ มีค่า $E_g = 3.0$ eV ตรงกับค่า $\lambda_g = 420$ nm) และมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง ($\epsilon = 80$) นอกจากนี้แล้ว อานาเทสยังมีค่าดัชนีหักเหแสงที่สูง ($n = 2.5$) ช่วยให้แสงอาทิตย์เกิดการสะท้อนไปมาทำให้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงของสีย้อม (Gratzel, 1996)

1.2 เซนซิไทเซอร์ชนิดสีย้อม (dye sensitizer) โมเลกุลของเซนซิไทเซอร์จะเคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคโลหะออกไซด์ ทำหน้าที่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็น โดยที่เซนซิไทเซอร์ชนิดสีย้อมดังกล่าวจะต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญดังนี้ (Meyer, 1997)

- 1) มีความเสถียรเมื่ออยู่ในสภาวะที่ถูกออกซิไดซ์ สถานะพื้น และสถานะกระตุ้น
- 2) ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลในสถานะกระตุ้น $E^0(D^*/D^+)$ จะต้องเป็นลบมากกว่าค่าขอบเขตของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ (Figure 4)

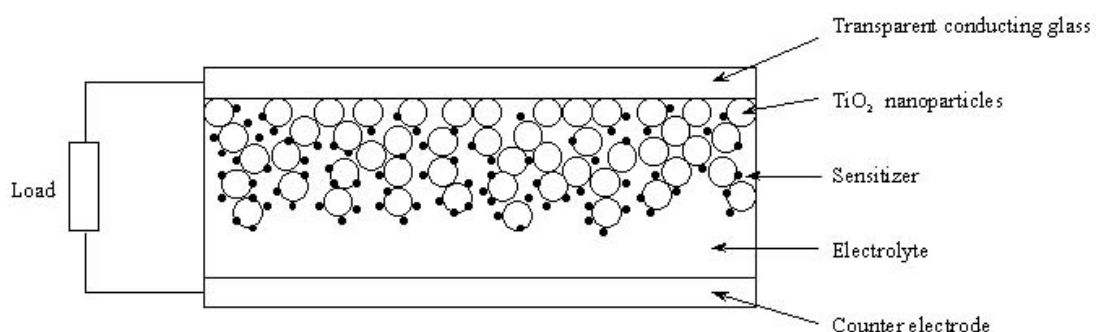


Figure 5 Schematic of a Dye Sensitized Solar Cell (DSSC).

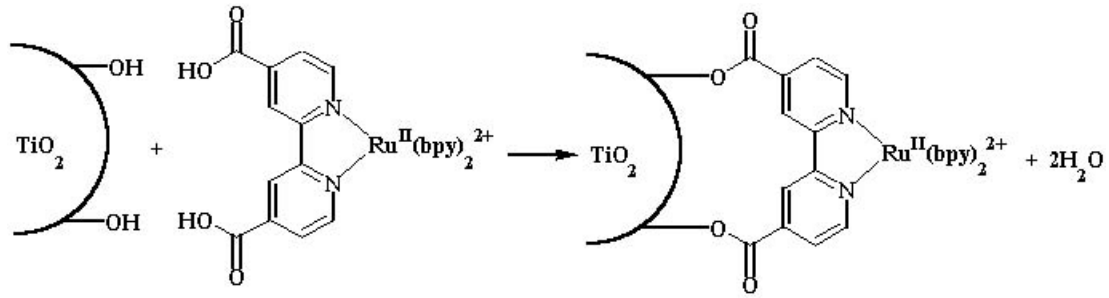


Figure 6 Anchored of sensitizer on semiconductor by ester linkage.

3) ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สถานะพื้น $E^0(D/D^+)$ จะต้องมีค่าเป็นบวกมากเพื่อสามารถรับอิเล็กตรอนคืนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้รวดเร็ว (Figure 4)

4) มีค่าการดูดกลืนแสงอาทิตย์ที่สูง

5) มีราคาถูก

จากข้อมูลพื้นฐานทางด้านโฟโตเคมีและไฟฟ้าเคมีของสารประกอบต่างๆ ในอดีตที่ผ่านมา พบว่าเซนซีไทเซอร์ชนิดสีย้อมที่มีคุณสมบัติเหมาะสมมากที่สุดได้แก่ โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียม (Ru) กับลิแกนด์ในกลุ่มของโพลีไพริดีน (polypyridine) โดยที่สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว มีการดูดกลืนแสงเป็นแบบถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ (metal to ligand charge transfer, MLCT) ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงที่มีแถบการดูดกลืนแสงที่กว้างในช่วงที่ตามองเห็นและมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสงสูง ($\epsilon > 10^3$) นอกจากนี้แล้ว โมเลกุลดังกล่าวที่สถานะกระตุ้น สถานะพื้นและสถานะที่ถูกออกซิไดซ์ มีความเสถียรมาก (Meyer, 1997)

ในระยะแรกของการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ได้ใช้โมเลกุล $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ เป็นต้นแบบและทำการเติมหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) ลงไปบน 2,2'-bipyridine (bpy) กลายเป็น dcbpy = 4,4'-(COOH)₂-2,2'-bipyridine เพื่อใช้หมู่คาร์บอกซิลิกทำหน้าที่ในการยึดเกาะโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนให้อยู่บนอนุภาคของโลหะออกไซด์ระดับนาโนเมตร (nanocrystalline) พันธะที่ใช้ในการยึดเกาะระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวกับ TiO_2 คือพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) ดัง Figure 6

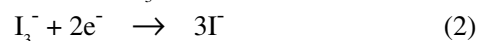
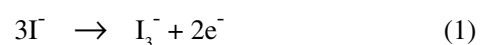
หลังจากที่ทำการตรึงโมเลกุลเซนซีไทเซอร์ลงบนอนุภาคของโลหะออกไซด์แล้ว พบว่าการดูดกลืนแสงของโฟโตอิเล็กโทรดในช่วงแสงที่มองเห็นได้ มีค่าเพิ่มขึ้นแสดงดัง Figure 7

2. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) คุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีดังนี้ (Meyer, 1997)

2.1 ไม่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงที่ตามองเห็น

2.2 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย เพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่เซนซีไทเซอร์ที่อยู่ในรูปตัวออกซิไดซ์ได้อย่างรวดเร็ว

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในระบบ I^-/I_3^- โดย I^- จะมีประสิทธิภาพในการให้อิเล็กตรอนกับเซนซีไทเซอร์ที่อยู่ในรูปของตัวออกซิไดซ์ ที่สถานะพื้น ได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในสมการที่ 1 และในขณะเดียวกัน I_3^- ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อรับอิเล็กตรอนคืนที่แคโทดอิเล็กโทรดได้ ดังสมการที่ 2



3. แคโทดอิเล็กโทรด (counter electrode, CE) แคโทดอิเล็กโทรดทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอกกลับเข้าสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยแคโทดอิเล็กโทรดจะต้องมีคุณสมบัติดังนี้ (Gratzel, 1996)

3.1 มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี

3.2 มีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overvoltage)

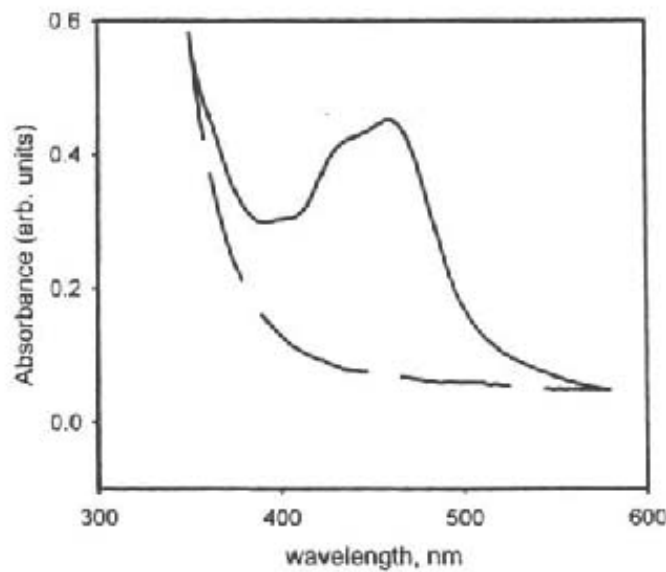


Figure 7 Electronic absorption spectrum of colloidal TiO₂ sensitized with a RuL₃ dye. Broken line shows absorbance spectrum without dye.

สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ I₃⁻ ที่ต่ำ

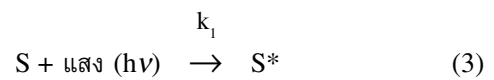
3.3 มีความเป็นรูพรุนสูงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา

จนถึงปัจจุบันพบว่า วัสดุที่นิยมใช้ทำเป็นแคโทดอิเล็กโทรดคือ โลหะแพลทินัม (Pt) เนื่องจากแพลทินัมเป็นตัวเร่งที่ดีในปฏิกิริยารีดักชันของ I₃⁻ โดยทำการตรึงอนุภาคขนาดเล็กของแพลทินัมลงบนวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ เช่น กระจกนำไฟฟ้า (conducting glass) เป็นต้น วิธีการนี้ทำให้ใช้แพลทินัมในปริมาณที่น้อย (< 0.1 g/cm²) (Gratzel, 1996)

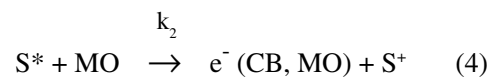
นอกจากนี้แล้วสามารถใช้คาร์บอน (carbon) แทนแพลทินัมได้ ซึ่งเป็นการลดต้นทุนของเซลล์แสงอาทิตย์อีกทางหนึ่ง โดยที่คาร์บอนเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ทนความร้อน ด้านทานการกัดกร่อนได้เป็นอย่างดี และสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ I₃⁻ ได้เช่นเดียวกับแพลทินัม (Gratzel, 1996)

กระบวนการทั้งหมดที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซีไทเซออร์ (DSSC) แสดงดัง Figure 8 เมื่อมีแสงอาทิตย์ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ อิเล็กตรอนที่สถานะพื้นของเซนซีไทเซออร์ (S) เกิดการดูด

กลืนแสง ทำให้เคลื่อนที่ไปยังสถานะกระตุ้น (โมเลกุลของเซนซีไทเซออร์อยู่ในสถานะกระตุ้น, S*) เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการดูดกลืนแสง (absorption process)



อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นดังกล่าว (ระดับพลังงานของสถานะกระตุ้นของตัวเซนซีไทเซออร์จะอยู่สูงกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ) จะกระโดดมายังแถบการนำ (CB) ของโลหะออกไซด์ (MO) เรียกกระบวนการนี้ว่าการกระโดดของอิเล็กตรอน (electron injection) เมื่อตัวเซนซีไทเซออร์สูญเสียอิเล็กตรอนไป โมเลกุลของตัวเซนซีไทเซออร์จะลงสู่สถานะพื้นและอยู่ในรูปของตัวรีดิวซ์ (S⁺)



อิเล็กตรอนในแถบการนำจะเคลื่อนที่ออกสู่วงจรภายนอกต่อไป



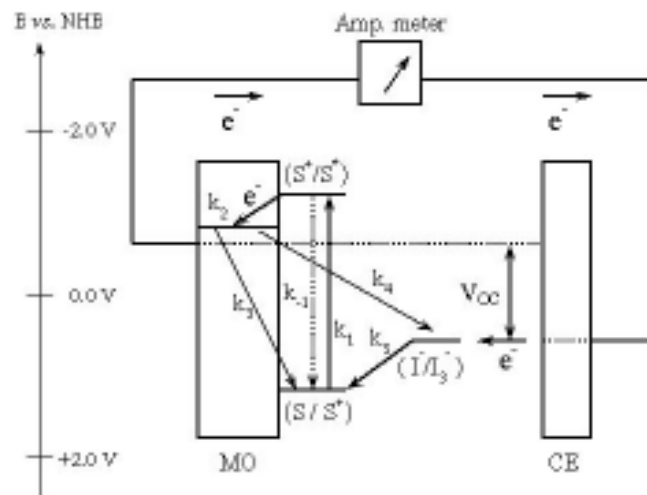
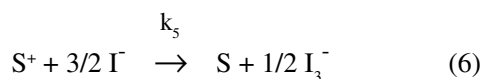
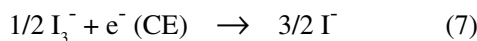


Figure 8 Principle processes of dye sensitized solar cell.

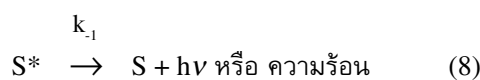
อิเล็กตรอนที่หายไปจากตัวเซนซีไทเซออร์ จะถูกชดเชยโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ I^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์



ส่วน I_3^- ที่เกิดขึ้นสามารถถูกรีดิวซ์ที่แคโทดอิเล็กโทรด (CE)

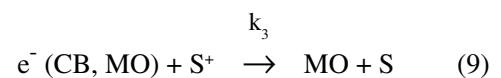


ไม่จำเป็นที่อิเล็กตรอนทุกตัวที่อยู่ในสถานะกระตุ้น จะต้องเกิดการกระโดดไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำเหมือนดังสมการที่ (4) เสมอไป โมเลกุลของเซนซีไทเซออร์ที่สถานะกระตุ้น (S^*) อาจลงสู่สถานะพื้นโดยคายพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไป (จากแสงอาทิตย์) ออกมาในรูปของแสงหรือความร้อน

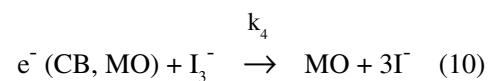


นอกจากนี้แล้วเมื่อเซนซีไทเซออร์สูญเสียอิเล็กตรอนไป โมเลกุลของเซนซีไทเซออร์จะลดพลังงานลง สู่สถานะพื้นและอยู่ในรูปของตัวรีดิวซ์ (S^+) ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ (Figure 8) ดังนั้นทำให้อิเล็กตรอน

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



นอกจากการเกิดการถ่ายโอนประจุคืนกลับแล้ว อิเล็กตรอนในแถบการนำของสารกึ่งตัวนำสามารถถ่ายโอนให้กับ I_3^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ด้วย (เนื่องจากระดับพลังงานของ I_3^- อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ) เรียกกระบวนการนี้ว่า การเกิดกระแสมืด (dark current)



กระบวนการทั้ง 3 ขั้นตอนที่เกิดขึ้นนี้ (สมการที่ 7-10) จะเป็นกระบวนการที่ขัดขวางไม่ให้อิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอกได้ ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่าลดลง

ตัวแปรที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ จะพิจารณาได้จากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของกระแส-แรงเคลื่อนไฟฟ้า

(IV Characteristic curve) โดยที่เส้นโค้งดังกล่าวเป็นการพลอตระหว่างค่ากระแส (I) ซึ่งไหลผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ และแรงเคลื่อนไฟฟ้า (V) ที่ปลายทั้งสองของเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งวัดผ่าน potentiometer โดยการเปลี่ยนแปลงค่าโพลดในวงจร (Figure 9) (Gratzel and Smestad, 1998)

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

เนื่องจากเซนซิไทเซอร์มีความสามารถในการดูดกลืนแสงอาทิตย์บางช่วงคลื่น ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า จึงมีค่าไม่เท่ากันทุกความยาวคลื่น ดังนั้นประสิทธิภาพดังกล่าวในแต่ละความยาวคลื่นจะกำหนดโดยค่า ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนพลังงานแสงโมโนโครแมติก เป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Monochromatic Photon to Current Conversion

Efficiency หรือ IPCE) สามารถคำนวณได้จากสมการ

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

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

นอกจากนี้แล้ว ค่า IPCE สามารถอธิบายในรูปอื่นได้ดังนี้

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

เมื่อ LHE (λ) คือประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงซึ่งขึ้นกับความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบ, ϕ_{inj} คือ ควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ในการส่งผ่านอิเล็กตรอน และ η_c คือ ประสิทธิภาพของการเก็บประจุของตัวเชื่อมต่อหรือประสิทธิภาพของการส่งผ่านอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ซึ่งพบว่าค่า LHE (λ) เป็นดังสมการ

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

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

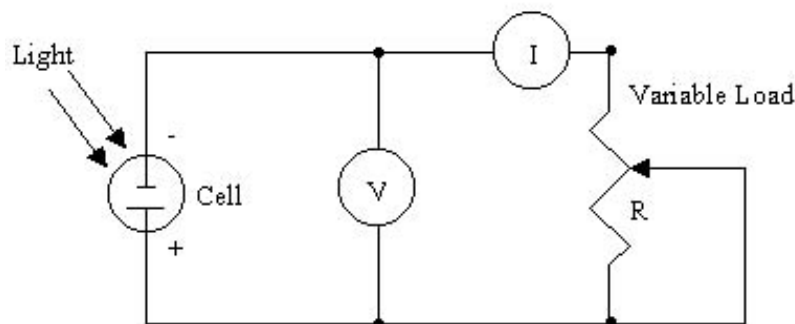


Figure 9 The possible experimental setup for measuring the current-voltage characteristics of the finished device.

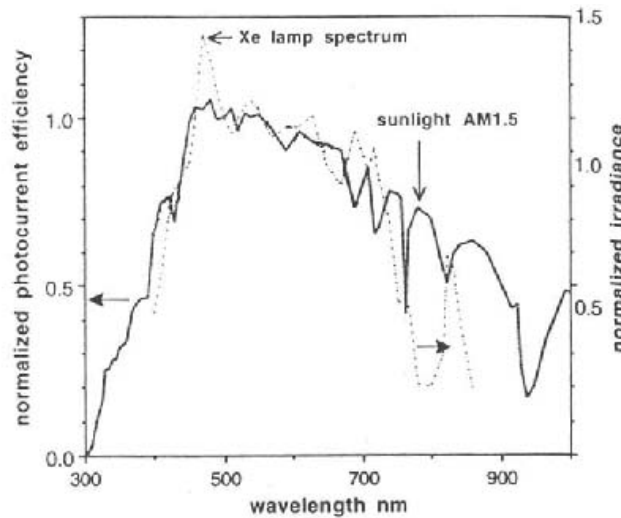


Figure 10 Spectral overlap of Xe lamp emission spectrum and solar irradiation at AM 1.5.

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

ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η_{global}) คำนวณได้จากสมการ ดังนี้

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

เมื่อ i_{sc} คือ ความหนาแน่นของกระแสลัดวงจร (mA/cm^2), V_{oc} คือ แรงเคลื่อนไฟฟ้าเมื่อทำการเปิดวงจร (V), I_{inc} คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบ (mW/cm^2) และ ff คือ ค่า Fill factor คำนวณได้จาก

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

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

การพัฒนาประสิทธิภาพของเซนซีไทเซอร์ (Gratzel and Kalyanasundaram, 1998)

เนื่องจากประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้

ขึ้นกับความสามารถในการดูดกลืนแสงและการส่งผ่านอิเล็กตรอนของเซนซีไทเซอร์เป็นอย่างมาก การพัฒนาเซนซีไทเซอร์ให้มีคุณสมบัติตามที่กล่าวมาแล้วนั้น จึงเป็นสิ่งที่ยากและท้าทายต่อนักวิทยาศาสตร์เรื่อยมา สารประกอบเชิงซ้อนส่วนมากจะดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้นการเปลี่ยนพลังงานของแสงอาทิตย์ในช่วงนี้จึงไม่ค่อยเป็นปัญหา แต่จากสเปกตรัมของแสงอาทิตย์พบว่า นอกจากแสงในช่วงที่ตามองเห็นแล้ว แสงอาทิตย์จะยังมีความเข้มค่อนข้างสูงในช่วงต้นของย่านรังสีอินฟราเรด (infrared) ด้วย ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนหรือเซนซีไทเซอร์ให้สามารถดูดกลืนแสงได้ครอบคลุมถึงช่วงต้นของย่านรังสีอินฟราเรด โดยทำการเติมลิแกนด์ตัวอื่นๆ ลงไป โดยทั่วไปจะคงลิแกนด์ dcbpy ไว้ เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวยึดเกาะและดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น

เนื่องจากการดูดกลืนแสงของเซนซีไทเซอร์ในช่วงที่ตามองเห็นจะมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นที่ต่ำที่สุด $[\text{Ru}(t_2g) \rightarrow \text{dcbpy}(\pi^*)]$ ที่เรียกว่า การถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ ดังนั้นการทำให้เซนซีไทเซอร์ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น จะต้องทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนนั้นใช้พลังงานต่ำลง หรือลดระดับพลังงานของลิแกนด์ (π^*) หรือเพิ่มระดับพลังงานของโลหะ (t_2g) ให้มีค่าสูงขึ้น

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

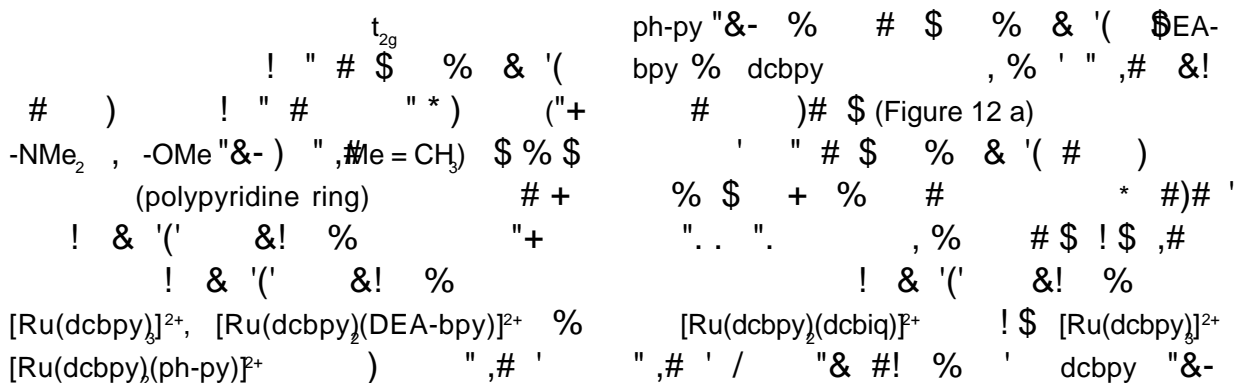


Figure 12 A schematic representation of t_{2g} and * tuning of polypyridine complexes. (A) Replacement of an acceptor group by a donor group (4-dimethylamino) in one of the bipyridine ligand in [Ru(dcbpy)₃]. (B) Replacement of a carboxy-bipyridine ligand by dicarboxy-biquinoline in [Ru(dcbpy)₃].

Table 1. Examples of Ru-polypyridine complexes that have been studied as photosensitizers in nanocrystalline TiO₂-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(LL)(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)(Hdcbpy)(OH)	528(10.5)
Ru(bmipy)(Hdcbpy)(NCS)	502(14.0)
Ru(bmipy)(Hdcbpy)(CN)	486(13.5)
Ru(bhipy)(Hdcbpy)(NCS)	500(1.3)
Ru(bmipy)(Hdcbiq)(NCS)	580(9.7)
[M(LLA)(X) ₃]	
Ru(tc-terpy)(NCS) ₃	620(6.5)
[M(LLA)(LL)(X)]	
Ru(Hphos-terpy)(Me ₂ -bpy)(NCS)	506(9.0)

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

นอกจากการดัดแปลงเซนซีไทเซอร์โดยการใช้ลิแกนด์ผสมหรือการเพิ่มส่วนของการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ตัวเดิมแล้ว ยังสามารถทำการเพิ่มหน่วยในการดูดกลืนแสง (มีโลหะมากกว่า 1 ตัว ในโมเลกุล) โดยหน่วยในการดูดกลืนแสงเหล่านี้จะต่อกันด้วยหน่วยสะพาน (bridging unit) หน่วยสะพานทำหน้าที่ในการเชื่อมหน่วยในการ

ดูดกลืนแสงเข้าด้วยกัน จะใช้ลิแกนด์พวก amphidentate เช่น CN⁻ และ SCN⁻ เป็นต้น อันเนื่องจากลิแกนด์พวกนี้สามารถเกิดพันธะกับโลหะได้ 2 ตำแหน่ง ประสิทธิภาพของการส่งผ่านอิเล็กตรอนผ่านหน่วยสะพานเหล่านี้ ขึ้นกับประสิทธิภาพของการซ้อนทับกันของระดับพลังงานของหน่วยในการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกัน สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ เช่น [(X)(LL)₂(M₁-CN-M₂(NN)₂-M₂(LL)₂(X)] เมื่อ M₁, M₂ = Ru, Os โดยที่ LL, NN = bpy, dcbpy และ X = Cl⁻, H₂O, CN⁻ เป็นต้น แต่การออกแบบโมเลกุลประเภทนี้ไม่ย่ายนัก โดยประสิทธิภาพของตัวเซนซีไทเซอร์บางส่วนแสดงดัง Table 2

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

การลดการเกิดกระแสมืด

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนคืนกลับและการเกิดกระแสมืด (สมการที่ 9 และ 10 ตามลำดับ) ถือได้ว่าเป็นอุปสรรคที่สำคัญต่อการถ่ายโอนอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก แต่อัตราของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนคืนกลับจะมีค่าน้อยเนื่องจากผลของให้อิเล็กตรอนของ I⁻ ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของตัวเซนซีไทเซอร์ที่อยู่ในรูปตัวรีดอกซ์กับเวลา (Figure 13)

ในโฟโตอิเล็กโทรดที่ใช้ Ru(II)L₂(5-Cl-phen) เป็นตัวเซนซีไทเซอร์ เมื่อเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนแล้วจะเกิด Ru(III)L₂(5-Cl-phen) ขึ้น ในกรณีที่ไม่มีไอเดียม I⁻ (Figure 13 a) การเปลี่ยนแปลงของ Ru(III) ไปเป็น Ru(II) จะเกิดขึ้นได้ช้ากว่าเมื่อมีการเติม I⁻ ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Figure 13 b) อันเนื่องจากผลของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ru(III) โดย I⁻ (Hupp, 1997)

กระแสมืด เกิดจากอิเล็กตรอนในแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ (ที่กระตุ้นมาจากเซนซีไทเซอร์) เคลื่อนที่ไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แทนที่จะเคลื่อนที่ออกสู่วงจร

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

Complex	i_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff	IPCE (%)	η_{global} (%)	Reference
Ru(LL) ₂ (X) ₂						
Ru(dcphe) ₂ (NCS) ₂	9.5	0.55	0.57		3.0	Arakawa, 2001
Ru(mcphe) ₂ (NCS) ₂	6.1	0.56	0.71		2.4	Arakawa, 2001
Ru(dtphe) 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(dcphe) 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(dcphe) 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(dcphe) 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(dcphe) 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(dcphe) 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 (mdlmcbpy)] 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 (dcphe)] 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(dcphe)(phen)(NCS) ₂	8.8	0.61	0.68		3.7	Arakawa, 2001
Ru(mcphe)(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(dcphe) 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
Supramolecule 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; mcphen = 4-(COOH)-phen; dlmc bpy = 4,4'-(1,1-dilithium carboxymethyl)-2,2'-bipyridine; mdlmc bpy = 4-(1,1-dilithium carboxymethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine; mlmc bpy = 4-(lithium carboxymethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine; dtbpy = 4,4'-(COOTBA)₂-bpy; dsbpy = 2,2'-bipyridine-4,4'-disulphonic acid; dcbpdz = 3,3'-bipyridazine-5,5'-dicarboxylic acid; qdt = quinoxaline-2,3-dithiol; ecda = ethyl-2-cyano-3,3-dimercaptoacrylate; bdt = 1,2-benzenedithiol and tdt = 3,4-toluenedithiol.

ผ่านนอก (สมการที่ 10) ซึ่งการเกิดปรากฏการณ์นี้จะทำให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีค่าลดลง ดังสมการ

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

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

ของ I_3^- ถ้าสามารถลดความเข้มข้นของ I_3^- ได้ จะทำให้ค่ากระแสมีลดลงด้วย ดังนั้นจึงได้มีการเติม 4-tert-butylpyridine ลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เล็กน้อย (Gratzel, 1993) อันเนื่องมาจาก 4-tert-butylpyridine เป็นสารในกลุ่มเดียวกับ พิริดีน (pyridine, PY) จากข้อมูลที่มีผู้คนศึกษาก่อนหน้านี้ พบว่า พิริดีน เป็นสารมีค่า Donor Number (DN) ที่สูง (~33) และสามารถทำปฏิกิริยากับ I_3^- กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน PYI_3^+ ซึ่งเป็นสปีชีส์ที่เสถียรในตัวทำละลายดังกล่าว ดังสมการ

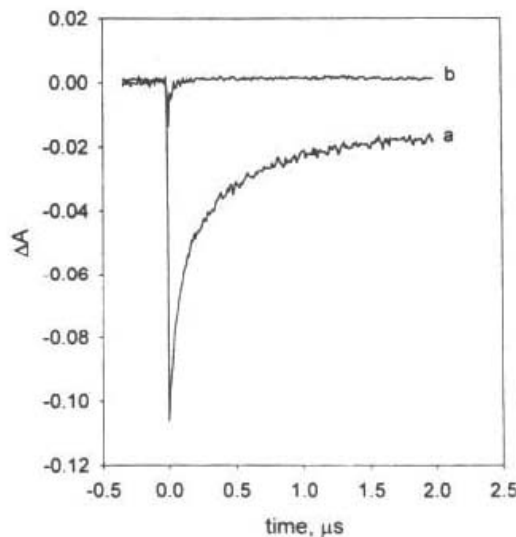
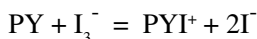


Figure 13 Transient absorbance signal for TiO₂ colloid sensitized with Ru(II)L₂(5-Cl-phen) without added I⁻ (curve a) and with added I⁻ (curve b). The short half-life observed in curve b is due to the rapid reduction of Ru(III)L₂(5-Cl-phen) by I⁻.



PYI⁺ ที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้ต่ำกว่า I₃⁻ ดังนั้นทำให้ค่า k_{et} มีค่าลดลง และเนื่องจาก 4-*tert*-butylpyridine เป็นสารในกลุ่มเดียวกับพิริดีน ดังนั้นกลไกการยับยั้งการเกิดกระแสมีดของ 4-*tert*-butylpyridine น่าจะเหมือนกับพิริดีน (Lindquist, 1999)

ผลการเติม 4-*tert*-butylpyridine ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ประสิทธิภาพโดยรวม (η_{global}) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ที่ใช้ *cis*-[Ru(dcbpy)₂(NCS)₂]·2H₂O เป็นตัวเซนซิไทเซอร์ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.7 เป็น 8.5 เนื่องจาก 4-*tert*-butylpyridine ไปยับยั้งการเกิดกระแสมีดดังที่ได้กล่าวมาแล้ว (Gratzel, 1993)

บทสรุป

จากที่กล่าวมาทั้งหมด แสดงให้เห็นถึงความสามารถของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซิไทเซอร์ในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีการส่งอิเล็กตรอนเป็นทอด ๆ คล้ายคลึงกับกระบวนการสังเคราะห์แสงในพืช และปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดการแข่งขันทับปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ขัดขวางการส่งผ่านอิเล็กตรอน ดังนั้นจำเป็นต้องอาศัยการพัฒนาและออกแบบโมเลกุลเซนซิไทเซอร์ที่มีประสิทธิภาพ ตลอดจนเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสม เพื่อให้กระบวนการส่งผ่านอิเล็กตรอนเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด อันเป็นผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สูงขึ้นตามไปด้วย

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

กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน (~ 30%) แต่เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีองค์ประกอบที่ไม่ยุ่งยากสามารถประกอบขึ้นมาได้ง่าย ราคาถูก วัสดุที่ใช้ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีความเสถียรสูง นอกจากนี้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดดังกล่าวตั้งอยู่ในช่วงต้นของการพัฒนา ทำให้นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรให้ความสนใจในการพัฒนาและแก้ไขข้อบกพร่องของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ เพื่อให้สามารถผลิตออกมาในเชิงพาณิชย์ได้

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., Hummphy-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 carboxylatobipyridine(bis-bipyridine)ruthenium(II) complexes for dye-sensitized TiO₂ 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 I₂ to I₃⁻, and its implication in dye sensitized solar cell. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 57: 259-275.
- Maruthamuthu P. and Anadan S. 1999. Synthesis, characterization and photoconversion study of [Ru(II)(dcbpy)(terpy)Cl]Cl.3H₂O, [Ru(II)(dcbpy)(terpy)SCN]SCN.3H₂O and [Ru(II)(dcbpy)(terpy)CN]CN.3H₂O 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 Photobiology A: Chem.* 150: 167-175.
- Meyer G.J. 1997. Efficient light-to-electron energy conversion: Nanocrystalline TiO₂ 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 TiO₂ film by ruthenium(II) diimine dithiolate complexes. *J. Photochem. and Photobiology A: Chem.* 145: 135-141.