สารประกอบแต่งของไทเทเนียและท่อนาโนคาร์บอนเพื่อการประยุกต์ใช้งานสำหรับเซลล์สุริยะแบบย้อมสีไวแสง

นางสาว พัชราภรณ์ หล่อเถิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TITANIA-CARBON NANOTUBES COMPOSITE FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELL APPLICATION

Ms. Patcharaporn Lorturn

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 2008
Copyright of Chulalongkorn University

511509

Thesis Title	TITANIA-CARBON NANOTUBES COMPOSITE FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELL APPLICATION
By	Ms. Patcharaporn Lorturn
Field of study	Chemical Engineering
Thesis Principal Advisor	Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.
Thesis Co-advisor	Gamolwan Tumcharern, 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
(Associate Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.)

..... Thesis Principle Advisor
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.)

..... Thesis Co-advisor
(Gamolwan Tumcharern, Ph.D.)

..... External Member
(Chanchana Thanachayanont, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

พัชราภรณ์ หล่อเถิน : สารประกอบแต่งของไทเทเนียและท่อนาโนคาร์บอนเพื่อการประยุกต์ใช้งานสำหรับเซลล์สุริยะแบบย้อมสีไวแสง. (TITANIA-CARBON NANOTUBES COMPOSITE FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELL APPLICATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. ธวัชชัย ชริณพาณิชกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. กมลวรรณ ธรรมเจริญ, 79 หน้า.

ในปัจจุบันนี้วิกฤตพลังงานเป็นปัญหาของทุกๆคน จึงมีงานวิจัยอยู่มาก มุ่งเน้นที่จะพัฒนาพลังงานทางเลือก ซึ่งปลอดภัยและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม พลังงานแสงอาทิตย์ถือเป็นอีกแหล่งพลังงานที่น่าสนใจอย่างแพร่หลายเนื่องจากไม่มีต้นทุนในการผลิต เซลล์สุริยะแบบย้อมสีไวแสงเป็นเซลล์สุริยะชนิดหนึ่งที่เปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า และได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์ที่ผลิตจากซิลิกอนมอร์ฟัส และมีกระบวนการผลิตที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์ชนิดนี้โดยการเติมสารประกอบแต่งระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและอนุพันธ์ของไทเทเนียม ซึ่งจะช่วยในการดูดซึมปริมาณสีย้อมและส่งผ่านอิเล็กตรอนภายในเซลล์ สารประกอบแต่งระกว่างสองชนิดนี้จะถูกสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยเลือกสภาวะที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนตและไทเนเนียที่มีลักษณะเป็นเม็ดข้าว หลังจากนั้นสารประกอบแต่งจะถูกเติมลงไปในขั้นตอนการเตรียมฟิมล์ของขั้วอิเล็กโทรด โดยน้ำหนักของสารประกอบแต่งคิดเป็นร้อนละ 0, 0.21, 1.06, 2.1 และ 21 ของไทเทเนียอนาเทส ซึ่งพบว่าสารประกอบแต่งจะให้ประสิทธิภาพที่สูงที่สุดเมื่อเติมลงไปร้อยละ 0.21 และพบว่าสารประกอบแต่งที่ปแระกอบด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ผ่านการทรีตและท่อไทเทเนตนาโนทิวบ์ ให้การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพสูงที่สุดคือเพิ่มขึ้นร้อยละ 21.50 เมื่อเทียบกับการเติมสารประกอบตัวอื่นๆ

ภาควิชา: วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต: พัชราภรณ์ หล่อเถิน

สาขาวิชา: วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ หลัก:

ปีการศึกษา: 2551 ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: กมลวรรณ ธรรมเจริญ

4970466221: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: TITANIA/DYE SENSITIZED SOALR CELL/CARBON NANOTUBES

PATCHARAPORN LORTURN: TITANIA-CARBON NANOTUBES COMPOSITE FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELL THESIS PRINCIPLE ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., THESIS CO-ADVISOR : GAMOLWAN TUMCHARERN ,Ph.D., 79 pp.

At present, energy crisis has been the world wide problem. There are many researches which aim at finding other alternative energy sources. Solar energy has been widespread interesting. Dye sensitized solar cells (DSSCs) has been consider as a promising as a primary solar cell which can convert sun light to electricity. This thesis aimed at improving efficiency of DSSCs by using the composite of carbon nanotubes(CNTs) and titanium derivatives. These stragies could enhance dye absorption and electrons transportation within thin film electrode. The CNT/titanate derivatives composites were synthesized by hydrothermal method which under a certain condition for preparing either titanate nanotubes(TNTs) or rice-shaped TiO_2. The composites were added to titania slurry for electrode which varied 0, 0.21, 1.06, 2.1 and 21 %wt of titania. 0.21%wt of treated carbon nanotubes and titanate nanotubes showed the highest increasing efficiency compared with other composites.

Department: Chemical Engineering Student's signature: Patch

Field of study: Chemical Engineering Thesis Principle Advisor's signature: T. Charinpanitkul

Academic Year: 2008 Thesis Co-Advisor's signature: Gamolwan Tumcharern

ACKNOWLEDGEMENT

Firstly, I sincerely wish to thank Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul, thesis advisor, and Dr. Gamolwan Tumcharern, thesis co-advisor, for their introducing this interesting project with the indispensable advice and warmest encouragement. In addition, I am also grateful to Dr. Grerard Grehan and Dr.Sawitree Sangkeaw of complex de recherché interprofessionnel en aerothermalchimie for their on-the-job training, useful guidance, research assistant, deep discussion and kindness during my four-month research in University of Rouen, France, including with, all financial support from Franco-Thai education and research program.

Moreover, I am very grateful to Assoc. Prof. Siriporn Damrongsakkul, Assit. Varong Pavarajarn and Dr. Chanchana Thanachayanont for their simulative comments and participation as my thesis committee.

Next, I would like to acknowledge Nanotechnology Thailand, Institute of Solar Energy Technology Development and Graduate school Chulalongkorn University for financial support and experiment set up.

Further, the author is indeed grateful to Dr. Nawin Virya-empikul for his useful suggestions and encouragement. Moreover, Mr. Chaiyuth Saegung, Mr Sunya Kaewkat, Mr. Akom Haewngen, Mr. Anon Chindaduan, Ms. Thanyarat Sawatsuk are also acknowledged due to their hospitality and encouragement to set up the experimental apparatus.

Likewise, I would like to thank all kindness welcome though 4 months at Complexe de Recherche Interprefessionnel en Aerothermochimie (CORIA),France. As well, I deeply thanks the teachers, research assistants, friends(Nan, Pat, Pae, Ngee, Dome, Nay, Noum, Pui, Naa, Pink, Job, Champ and Noon), brothers and sisters in Center of excellent in Particle Technology, Chulalongkorn University.

Eventually, I would like to express the appreciation to my parents for their supports and understandings in my life throughout the course of education.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Background	1
1.2 Objectives of study	3
1.3 Scope of research	3
1.4 Expected benefits	4
CHAPTER II FUNDAMENTAL KNOWLEDGE AND LITERATURE REVIEW	5
2.1 Solar cell	5
2.2 Dye sensitized solar cell	7
2.3 Carbon nanotubes	9
2.4 Literature Reviews	14
CHAPTER III EXPERIMENTAL	17
3.1 Preparation of well dispersed CNTs	17
3.2 Preparation TNTs, rice-shaped TiO_2	18
3.3 Preparation of the composites	19
3.4 Preparation of titanium slurry for electrode	23
3.4.1 Preparation of titanium slurry	23
3.4.2 Preparation of electrode and counter electrode	24
3.4.3 Fabrication DSSCs	24
3.5 Analytical instruments	24
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS	29
4.1 Investigate and characterization of modified CNTs	29
4.2 Examination of TNTs and rice-shaped TiO_2	31
4.3 Preparation of the composites	41

4.4 Effects of the TNTs, rice-shape TiO_2 and the composites to our DSSCs 46
CHAPTER V CONCLUSIONS & RECOMMENDATIONS 56
5.1 Conclusions 56
5.2 Recommendations 57
REFERENCES 58
APPENDICES 63
Publications Resulting from This Research Work 64
Extinction of solar energy due to the presence of fog droplets emerging close to collector surface 65
VITA 79

LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 The amount of each precursor.....	23
4.1 BET analysis of surface area and pore volume of the composites.....	45
4.2 DSSCs efficiency based on TiO2 electrode containing various additive.....	55

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Basic features of photovoltaic conversion. The check valve prevent backflow electrons	6
2.2 Process of nature photosynthesis. Two photosystems are seen to be involved. Again, a check valve is involved to stop blackflow	6
2.3 Principle of operation of the dye-sensitized nanocrystalline solar cell	8
2.4 Multi-wall carbon nanotubes discovered in 1991	9
2.5 Multi-wall carbon nanotubes	10
2.6 The central cavity of a nanotube is traversed by graphitic layers	11
2.7 The resistance per unit length (1 mm) of individual purified MWNTs. shows the experimental data of resistance per unit length (1mm) along the long axis of purified MWNTs	12
2.8 The current-voltage curves of four individual purified MWNTs at high voltage. The length of four MWNTs was 4, 6, 9 and 10 μm	13
3.1 Schematic model of preparation TrCNTs	17
3.2 Schematic model of preparation TNTs	18
3.3 Schematic model of preparation rice-shaped TiO_2	19
3.4 Schematic model of preparation composites CNT-TNT and TrCNT-TNT	21
3.5 Schematic model of preparation composites CNT-rice-shaped TiO_2 and TrCNT-rice-shaped TiO_2	22
3.6 Fourier Transform Infrared Spectoscopy	25
3.7 Transmission Electron Microscopy (TEM)	25
3.8 Copper grid for Transmission Electron Microscopy	26
3.9 X-Ray Diffraction (XRD)	26
3.10 BET surface area analyzer	27
3.11 IV Tester	28
4.1 FT-IR analysis of a) virging CNTs b) TrCNTs	30
4.2 Suspension of CNTs a) 0 day b) 7day	30
4.3 TEM image of rutile TiO_2 a) low magnification image b) high magnification image	32

Figure **Page**

4.4 TEM image of TNTs after first hydrothermala) low magnification image b) high magnification image..... 33

4.5 XRD spectra of a) rutile TiO_2 commercial, b) TNTs and c) rice-shape TiO_2..... 33

4.6 TEM images of secondary hydrothermal TNTs in NaOH a) low magnification image b) high magnification image..... 34

4.7 XRD spectra of a) secondary hydrothermal TNTs in NaOH b) secondary hydrothermal TNTs in water with oxygen anion c) secondary hydrothermal TNTs in deionized water and d) commercial anatase TiO_2..... 35

4.8 TEM images of secondary hydrothermal TNTs in water with oxygen anion a) low magnification image b) high magnification image..... 36

4.9 TEM images of secondary hydrothermal TNTs in deionized water a) low magnification image b) high magnification image..... 37

4.10 TEM images of secondary hydrothermal TNTs in deionized water for 12 hr a) low magnification image b) high magnification image 38

4.11 TEM images of secondary hydrothermal TNTs in deionized water for 48 hr a) low magnification image b) high magnification image..... 39

4.12 XRD spectra of a)primary TNTs, b) secondary hydrothermal at 12 hr a) secondary hydrothermal at 48 hr d) secondary hydrothermal at 72 hr 40

4.13 TEM image of CNT-TNT composite 41

4.14 TEM image of TrCNT-TNT composite 42

4.15 TEM image of CNT- rice-shaped TiO_2..... 43

4.16 TEM image of composite TrCNT- rice-shaped TiO_2..... 43

4.17 XRD spectra of a) TNTs, b) CNT-TNT composite c) TrCNT-TNT composite, d) CNT - rice-shaped TiO_2 composite e) TrCNT - rice-shaped TiO_2 composite and e) rice-shaped TiO_2..... 44

4.18 Thin film of electrode DSSCs, consisting of 0.21% of TNTs 46

4.19 film of electrode DSSCs, consisting of 0.21% of rice-shape TiO_2..... 46

4.20 Dependence of DSSCs efficiency on amount of TNTs..... 48

4.21 Dependence of DSSC efficiency on amount of CNT-TNT composite..... 49

4.22 Dependence of DSSC efficiency on amount of TrCNT-TNT composite..... 50

4.23 Dependence of DSSC efficiency on amount of rice-shaped TiO_2 51

Figure Page

4.25 Dependence of DSSCs efficiency on amount of TrCNT - rice-shaped TiO_2 composite 52

4.26 FESEM image of TiO_2 film 53

4.27 FESEM image of TiO_2 film containing 0.21 %wt TNTs 54

4.28 FESEM image of TiO_2 film containing 0.21 %wt rice-shape 54