POTENTIAL USE OF NANOCLAY IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH NATURAL DYE

Ni-on Saelim

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2012

Thesis Title:	Potential Use of Nanoclay in Dye Sensitized Solar Cell with Natural Dye
By:	Ni-on Saelim
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

..... (Asst. Prof. Pomthong Malakul)

..... (Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

..... (Prof. Sumaeth Chavadej)

..... (Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

..... (Asst. Prof. Vorrada Loryuenyong)

ABSTRACT

5081001063: Petrochemical Technology Program
Ni-on Saelim: Potential Use of Nanoclay in Dye Sensitized Solar Cell with Natural Dye
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Ratanawan Magaraphan 190 pp.
Keywords: Titanium dioxide/ Clay/ Na-bentonite/ Natural dye/ Electrophoretic deposition/ Gel electrolyte

The incorporation of clay in photoelectrode and electrolyte of dye-sensitized solar cell (DSSC) was scrutinized. Extracted red cabbage was found to be the best efficient natural dye in this study. The novel additives for natural dye, i.e. 4-chloro-2,5-difluorobenzoic acid and 4-(chloromethyl)benzoyl chloride alter the photovoltaic properties of DSSCs with the unchanged of overall conversion efficiency. The electrodes were prepared from both P25 TiO_2/bentonite and sol-gel TiO_2/bentonite composites with two kind of bentonite, CTAB-modified bentonite and purified Na-bentonite. The CTAB modified bentonite is better to be incorporated with P25 while purified Na-bentonite reduces crack formation of thick sol-gel TiO_2 and improve cell efficiency when its composite was applied on the top of transparent sol-gel TiO_2 as a scattering layer. To contribute the energy barrier function of bentonite, the electrophoretic deposition (EPD) was selected besides doctor blading to improve the electronic contact between TiO_2 and non-modified bentonite. However, it is too thick of stack bentonites that inhibit the function. Moreover, gel electrolyte prepared by the incorporation of clay particles in liquid electrolyte was studied. The CTAB Na-bentonite was compared to synthetic laponite in terms of photovoltaic properties and stability. Meanwhile, Na-bentonite, inability to solidify electrolyte itself was applied to an aerogel, the support of polymethyl acrylate since clay acts as a solid part, and polymer acts as a liquid cage. The optimal clay and polymer content was determined to obtain the good gel that provides a good DSSC efficiency along with ease of DSSC fabrication.

บทคัดย่อ

นิอร แซ่ลิ้ม : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ (ภาษาไทย) การประยุกต์ใช้แร่ดินเหนียวในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงกับสีย้อมธรรมชาติ (ภาษาอังกฤษ)(Potential Use of Nanoclay in Dye-Sensitized Solar Cell with Natural Dye) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 190 หน้า

แร่ดินเหนียวถูกนำมาประยุกต์ใช้ในแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยเติมลงในส่วนที่เป็นสารกึ่งตัวนำขั้วลบและในของเหลวอิเล็กโทรไลต์และใช้สีย้อมจากธรรมชาติเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับเซลล์ ในบรรดาสีธรรมชาติที่ศึกษาในงานวิจัยนี้พบว่าสีย้อมจากกระหล่ำม่วงให้ประสิทธิภาพสูงสุด ขณะเดียวกันสารตัวเติมใหม่ในการทดลองนี้ของสีย้อมจำพวกเบนโซอิก แอซิด และ เบนโซอิลคลอไรด์ ที่ใช้เป็นตัวดูดซับร่วมกับสีย้อม ให้ผลของสมบัติทางแสงเปลี่ยนเป็นไฟฟ้าที่ต่างกัน แต่ยังคงให้ประสิทธิภาพรวมไม่ต่างกันและไม่ต่างจากเซลล์ที่ไม่ใส่สารตัวเติม อิเล็กโทรดที่ใช้นั้นเตรียมได้จากทั้งคอมโพสิตของทิเทเนียมไดออกไซด์ P-25และจากโซล-เจลทิเทเนียมไดออกไซด์ผสมกับแร่ดินเหนียวสองชนิดคือ เบนโทไนต์ชนิดตัดแปลงอินทรีย์ชนิดซีแท็ปและโซเดียมเบนโทไนต์ เบนโทไนต์ชนิดตัดแปลงอินทรีย์ชนิดซีแท็ปสามารถรวมตัวกับ P-25 ได้ดีกว่า ขณะที่โซเดียมเบนโทไนต์ลดการเกิดรอยแตกของชั้นโซล-เจลทิเทเนียมไดออกไซด์ที่หนาและเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์เมื่อเมื่อคอมโพสิตเคลือบอยู่บนชั้นโซล-เจลทิเทเนียมไดออกไซด์ที่โปร่งใสโดยทำหน้าที่เป็นชั้นกระเจิงแสง เพื่อให้มีส่วนในการทำหน้าที่เป็นระดับพลังงานกั้นของเบนโทไนต์ เทคนิคการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีทางไฟฟ้า ได้นำมาใช้นอกเหนือจากวิธีการปาดแบบดอกเตอร์ ซึ่งคาดหวังว่าจะช่วยเพิ่มการสัมผัสระหว่างพื้นผิวและอนุภาคระหว่างเจลทิเทเนียมไดออกไซด์และโซเดียมเบนโทไนต์แต่ชั้นเบนโทไนต์ที่หนาเกินไปทำให้ไม่สามารถทำหน้าที่ดังกล่าวได้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเตรียมเจลอิเล็กโทรไลต์ที่ได้จากการผสมกันระหว่างแร่ดินเหนียวและของเหลวอิเล็กโทรไลต์ โดยที่เบนโทไนต์ชนิดตัดแปลงอินทรีย์ชนิดซีแท็ปนำมาเปรียบเทียบกับแร่ดิเหนียวสังเคราะห์ลาโปไนต์ในเทอมของสมบัติทางแสงไฟฟ้าและความเสถียรของเซลล์ ขณะที่โซเดียมเบนโทไนต์ที่ไม่สามารถทำให้เกิดเจลอิเล็กโทรไลต์ได้ก็ถูกนำมาทำให้มีโครงสร้างแบบแอโรเจลและเป็นที่ยึดอยู่ของพอลิเมทธิลอะคริเลต โดยที่เบนโทไนต์จะทำหน้าที่เป็นของแข็งและพอลิเมอร์ช่วยกักเก็บของเหลวไว้ภายในคอมโพสิต ทั้งนี้สัดส่วนของแร่ดินเหนียวและพอลิเมอร์และสัดส่วนของคอมโพสิตที่เหมาะสมจะช่วยให้ได้เจลที่ให้ประสิทธิภาพของเซลล์ดีและง่ายต่อการประกอบเซลล์

ACKNOWLEDGEMENTS

First the author gratefully acknowledges Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, my advisor from The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing valuable guidance, inspiration, encouragement, and opportunities. Also, my gratefully acknowledgement is given to Asst. Prof. Thammanoon Srithawong for his advice, encouragement, and assistance.

I would like to express my appreciation to Prof. Michael Grätzel, and his research associates, Dr. Shaik Mohammad Zakeeruddin, and Dr. Paul Liska from Laboratory of Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) for their contribution, advices, and opportunities that gave me worth experiences in the DSSC research field.

I would like to appreciate all faculty members and staffs at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their knowledge and assistance, especially Prof. Suwabun Chirachanchai and Prof. Anuvat Sirivat for the kind support of a potentiostat and a rheometer, respectively. In addition, my appreciation is given to Asst. Prof. Sojipong Chattraporn from the department of Physics, Chulalongkorn University for the kind support of I-V measuring instrument.

Moreover, I would like to give my special thanks to all members in my research group both from the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and from Laboratory of Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL), as well as all of my friends for their friendship, encouragement, and kind assistance.

I am grateful for the financial support provided by the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program; Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Unit, the Rachadapisek Sompoch Endowment; National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand; the Petroleum and Petrochemical College; and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

Finally, I wish to express my deep gratitude to my family for their love, understanding and encouragement during all these years spent for my Ph.D. study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

CHAPTER VII

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VIII

CHAPTER IX

ABBREVIATIONS

Al_2O_3	Aluminium oxide
AMII	1-Allyl-3-methylimidazolium iodide
BAU	Business as usual
BMII	1-Butyl-3-methylimidazolium iodide
Br^-	Bromide
Br_2	Bromine
$CaCO_3$	Calcium carbonate
CdS	Cadmium sulfide
CdSe	Cadmium selanide
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromide
CuI	Copper iodide
CuSCN	Copper thiocyanate
DMF	N,N-dimethylformamide
DMII	Dimethylimidazoliumiodide
DMSO	Dimethylsulfoxide
D–π–A	Electron donor-conjugate spacer-electron acceptor
DPA	1-Decylphosphonic acid
DSSC	Dye-sensitized solar cell
DSC	Dye-sensitized solar cell
DYSC	Dye-sensitized solar cell
ELD	Electrolytic deposition
EMIDCN	1-Methyl-3-ethylimidazolium dicyanamides
EMII	1-Ethyl-3-methylimidazolium iodide
EMINCS	1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate
EMITCM	1-Ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide
EMITCB	1-Ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate
EPD	Electrophoretic deposition
FF	Fill factor
FTO	Fluorine-doped tin oxide
GBA	4-guanidinobutyric acid

GuNCS	Guanidine thiocyanate
HCl	Hydrochloric acid
HDMA	Hexadecylmalonic acid
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HMII	1-Hexyl-3-methylimidazoulium iodide
HTM	Hole transport material
I^-	Iodide
I_2	Iodine
I_3^-	Triiodide
IL	Ionic liquid
IPCE	Incident photon to current conversion efficiency
KI	Potasium iodide
LHE	Light harvesting efficiecy
LiI	Lithium iodide
LMCT	Ligan to metal charge transfer
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MgO	Magnesium oxide
MLCT	Metal to ligan charge transfer
MO	Molecular orbital
MMT	Montmorillonite
MPN	3-Methoxypropionitrile
Nb_2O_5	Niobium pentoxide
NBB	N-butylbenzimidazole
NCS	Thiocyanate group
NHE	Normal hydrogen elcctrode
NMBI	N-methyl benzimidazole
NMB	N-methyl benzimidazole
NMP	N-methyl-2-pyrolidone
PAA	Polyacrylic acid
PAM	Polyacrylamide
PAN	Polyacrylonitrile
PEO	Polyethylene oxide

PMMA	Polymethyl methacrylate
PMII	1-Propyl-3-methylimidazolium iodide
PNIPAAm	Poly (n-isopropylacrylamide)
PPA	3-Phenylpropionic acid
PV	Photovoltaic
PVDF-HFP	Polyvinylidenefloride-co-hexafluoropropylene
PVP	Polyvinylpiridine
P(VP-co-AN)	Poly(vinylpyridine-co-acrylonitrile)
RTIL	Room temperature ionic liquid
Ru	Rutinium
SCN^-	Thiociyanate
$(SCN)_2$	Thiocyanogen
$SeCN^-$	Selanium cyanate
$(SeCN)_2$	Selanium cyanogen
SiO_2	Silica oxide
SnO_2	Tin oxide
SrO	Strontuium oxide
STC	Standard Test Condition
$SrTiO_3$	Strontium titanate
Ta_2O_5	Tantalum pentoxide
TBP	4-tert-butylpiridine
TCO	Transparent conductive oxide
THF	Tetrahydrofulan
$TiCl_4$	Titanium tetrachloride
TiO_2	Titanium dioxide
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
WEO	World Energy Outlook
WO_3	Tungsten oxide
ZnO	Zinc oxide
ZrO_2	Zircronium oxide

LIST OF SYMBOLS

E_{cb}	conduction-band edge
E_{redox}	redox electrolyte energy
E_f	Fermi level
C_{ss}	surface state capacity
C_H	Helmholtz layer capacity
J	Photo densities
J_m	Maximum-current point
J_{sc}	Shot circuit current
V	Voltage
V_{oc}	Open circuit voltage
V_m	Maximum-voltage point
P	Power density
η	Conversion efficiency
R_s	Series resistance
R_{sh}	Shunt resistance
e	Electron
Φ_{inj}	Quantum yield of charge injection
η_c	Efficiency of collecting the injected charge at the back contact
ε_{max}	Molar extinction coefficient