เซลล์ไฟโตกัลวานิกสำหรับการแปลงพลังงานแสง

นางสาว กรวลัย ประจันตบริบาล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชา เคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2529

ISBN 974-566-948-2

013662

Photogalvanic Cells for Radiant Energy Conversion

Miss Kornvalai Prajuntaboribal

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1986

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title Photogalvanic Cells for Radiant Energy Conversion

By Miss Kornvalai Prajuntaboribal

Department Chemistry

Thesis Advisor Associate Professor Nopadol Chaikum, Ph.D.
Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.

Accepted by the Graduate School Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

S. Bhisalbutra

Associate Professor Sorachai Bhisalbutra, Ph.D.
Acting Associate Dean for Academic Affairs
for
Acting Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Padet Sidisunthorn ---------- Chairman
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

N Chaikum ---------- Member
(Associate Professor Nopadol Chaikum, Ph.D.)

Korbratna Kriausakul ---------- Member
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)

Supawan Tantayanon ---------- Member
(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Laddawan Pdungsap ---------- Member
(Assistant Professor Laddawan Pdungsap, Ph.D.)

copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ เซลล์โฟโตกัลวานิกสำหรับการแปลงพลังงานแสง

ชื่อนิสิต นางสาว กรวลัย ประจันตบริบาล

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.นภดล ไชยคำ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กอบรัตน์ เกรียวสกุล

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2528

เฉลิมพระเกียรติ ๕๐ พรรษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในการค้นหา เซลล์โฟโตกัลวานิกสำหรับการแปลงพลังงานแสงนี้ ได้ศึกษาระบบคู่รีดอกซ์ ซึ่งประกอบด้วยสีย้อมอินทรีย์และตัวรีดิวซ์จำนวน 120 ระบบ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 2 mV จนถึงประมาณมากกว่า 600 mV ในระบบที่สามารถเกิดปรากฏการณ์โฟโตกัลวานิก ซึ่งในที่นี้ระบบของ riboflavin-diethanolamine และ riboflavin-triethanolamineถูกเลือกมาศึกษา

สภาวะที่ทั้งสองระบบจะแสดงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าสูงสุดซึ่งมีค่า 520 mV และ 430 mV ตามลำดับ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นขององค์ประกอบที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดอกซ์ และ pH ของสารละลาย จากการทดลองพบว่าระบบทั้งสองจะให้ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าสูงสุด เมื่อสารละลายเป็นเบสเล็กน้อย ส่วนการแปรความเข้มข้นของสารละลาย เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมนั้นทำได้ในช่วงไม่กว้างนัก เพราะ riboflavin ละลายในน้ำได้น้อยมาก

เซลล์โฟโตกัลวานิกที่ศึกษาจะแสดงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าตาม เวลาและจังหวะการปิด-เปิดของแสงในลักษณะเดียวกับ เซลล์โฟโตกัลวานิกระบบอื่น ๆ คือความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อถูกฉายแสงจนถึงค่าคงที่ค่าหนึ่ง และความแตกต่างลดลง เมื่อหยุดฉายแสง แม้ว่าบางปฏิกิริยาที่ เกิดขึ้นในระบบของ เซลล์โฟโตกัลวานิกจะผันกลับไม่ได้ แต่ก๊าซออกซิเจนมีผลทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถผันกลับได้หมด ถึงอย่างไรก็ตามการผ่านออกซิเจน เข้าในระบบอาจทำให้ เกิดปฏิกิริยาอื่นอันไม่พึงประสงค์ ซึ่งอาจทำให้ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าลดลงในภายหลัง

สำหรับการเปลี่ยนแปลงของกระแสตามเวลาและจังหวะการปิด-เปิดของแสงนั้น หมายถึง กระแสของเซลล์โฟโตกัลวานิกทั้งสองประกอบด้วย 2 ส่วน คือ กระแสค่าลบ (negative response) และกระแสค่าบวก (positive response) ทั้งสองส่วนประกอบนี้ไม่ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างอิเล็กโตรด ซึ่งชี้ให้เห็นว่าสารที่เป็นตัวการทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในเซลล์คือ riboflavin ในส่วนที่มืด และ riboflavin ที่ถูกรีดิวซ์แล้วในส่วนที่สว่าง กระแสค่าลบเกี่ยวข้องกับการถ่ายทอดอิเล็กตรอนจาก riboflavin ที่ถูกรีดิวซ์ไปยังอิเล็กโตรดที่ถูกฉายแสงขณะที่กระแสค่าบวกเกี่ยวข้องกับการถ่ายทอดอิเล็กตรอนจากอิเล็กโตรดในที่มืดไปยัง riboflavin ซึ่งผลการทดลองของก๊าซออกซิเจนได้สนับสนุนข้อสรุปนี้ได้เป็นอย่างดี

ผลของการเพิ่มอุณหภูมิของเซลล์โฟโตกัลวานิกทำให้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าลดลงขณะที่กระแสค่อนข้างคงที่ ซึ่งจากผลการทดลองนี้ชี้แนะว่าการทำงานของเซลล์โฟโตกัลวานิกควรจะกระทำที่อุณหภูมิปกติ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title Photogalvanic Cells for Radiant Energy Conversion

Name Miss Kornvalai Prajuntaboribal

Thesis Advisor Associate Professor Nopadol Chaikum, Ph.D.
Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.

Department Chemistry

Academic Year 1985

ABSTRACT

A total of 120 redox systems, each consisting of an organic dye and a reducing agent, were investigated in an attempt to find photogalvanic systems which are potentially useful for radiant energy conversion. For systems exhibiting an observable photogalvanic effect, photopotentials ranging from ca. 2 mV to more than 600 mV were recorded. From these, two, the riboflavin-diethanolamine system and the riboflavin-triethanolamine system, were chosen for further studies.

Conditions under which the two photogalvanic systems gave maximum photopotentials were determined by measuring the cell potential while varying the concentrations of species involved in the redox reactions and the solution pH. While both systems exhibited maximum photopotentials under slightly alkaline conditions, concentration variations were limited by the very low solubility

of the dye riboflavin in water. Under optimum conditions, the photopotentials were, respectively, 500 and 430 mV.

Potential responses of the cells to illumination cycles were typical of all known photogalvanic systems the photopotential increasing to a constant value on illumination and decreasing to a minimum when illumination stopped. The slight irreversibility inherent in the course of reaction could be lifted by introduction of oxygen into the system. However, oxygen could also bring about undesirable reactions reducing the photoinduced potential in subsequent illumination cycles.

The photocurrent-time curve for each system was found to consist of two superimposed components-a fast negative response (i_-), followed by a fast, and slightly smaller, positive response (i_+). The sharpness of the responses and the fact that neither i_- nor i_+ changed significantly with the diffusion length indicated that the species responsible for photocurrent production were riboflavin and reduced riboflavin in the dark and the illuminated compartments, respectively. The negative photocurrent response was attributed to electron transfer from reduced riboflavin to the illuminated electrode while the positive response was attributable to electron transfer from the dark electrode to riboflavin-a con-

clusion supported by changes in i_- and i_+ as a result of oxygen introduction.

Elevation of temperature resulted in a small decrease in photopotential and very little change in photocurrent, suggesting that the cells should be operated at ambient temperature.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere appreciation to her advisor, Dr. Nopadol Chaikum for his suggestions and supervision throughout the course of this research. She is grateful and indebted to Dr. Korbratna Kriausakul, her co-advisor, for her kindness and guidance. Most of the instruments and equipments used in this investigation were made available at the generosity of the Chemistry Department, Mahidol University. The loan of the pyranometer from the Faculty of Energy and Materials, King Mongkut Institute of Technology (Thonburi) is greatly appreciated. The author is grateful to Dr. Laddawan Pdungsap for her advice. She thanks Mr. Anukoon Suthapan for his assistance in UV-spectrophotometric work and also thanks Miss Ladarath Poonmard for the time spent in expertly typing this thesis.

Finally she wishes to thank the thesis committee for their comments. Thanks are also due to her graduate friends both at Chulalongkorn and Mahidol Universities for their readiness to help.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT..... vi

ACKNOWLEDGEMENTS..... ix

LIST OF TABLES..... xiii

LIST OF FIGURES..... xiv

CHAPTER

I. INTRODUCTION..... 1

II. THEORY..... 11

- Principles of Photochemistry..... 11
- Maximum Possible Efficiency for..... 17
  the Photochemical Storage of Solar Energy...
- The Reaction Scheme of Photo galvanic Cell.. 22
- Redox Potentials of Ground and Excited States 24
- Criteria for the Successful Photo galvanic.. 27
  Cell.....

III. EXPERIMENTAL..... 33

A. Materials..... 33

B. Apparatus..... 34

C. Methods..... 38

1. Selection of Suitable Photo-..... 38
   galvanic Systems

2. Photopotential Measurements..... 38

2.1 Effect of Concentration..... 39

2.2 Effect of pH..... 39

2.3 Effect of Temperature..... 39

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PAGE

2.4 Effect of Oxygen Gas..... 40

2.5 Effect of Organic Solvent..... 40

3. Photocurrent Measurements..... 41

3.1 Effect of Temperature..... 41

3.2 Effect of Oxygen Gas..... 41

3.3 Effect of Diffusion Length..... 41

IV. RESULTS AND DISCUSSION..... 45

4.1 Selection of Appropriate..... 45
Photogalvanic Systems

4.2 The riboflavin-Diethanolamine... 48
System

4.2.1 Photopotential Study..... 48

- Effect of pH..... 48

- Effect of Oxygen Gas... 52

- Effect of Temperature.. 56

- Effect of Organic..... 63
Solvents

4.2.2 Photocurrent Study..... 71

- Effect of Oxygen Gas... 78

- Effect of Temperature.. 80

4.3 The Riboflavin-Triethanolamine.. 86
System

4.3.1 Photopotential Study..... 86

4.3.2 Photocurrent Study..... 101

4.4 Cell Efficiencies..... 112

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

V. CONCLUSION..... 114
REFERENCES..... 118
VITA..... 124

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.	Reversible or irreversible electrode kinetics	28
2.	Characteristic lengths	30
3.	Photoinduced potential of the tested 120 systems	47
4.	The redox potential (E^{o}) of 1 N calomel electrode at different temperature	60
5.	Four cases for proposing the mechanism of the Rb-Dea system	74
6.	Effect of the temperature of the dark compartment on the photocurrent of the Rb-Dea system	81
7.	Effect of the temperature of the illuminated compartment on the photocurrent of the Rb-Dea system	81
8.	Effect of the temperature of both compartments on the photocurrent of the Rb-Dea system	81
9.	Comparison of photocurrent between the Rb-Dea and Rb-Tea photogalvanic systems	103
10.	Effect of the temperature of the dark compartment on the photocurrent of the Rb-Tea system	109
11.	Effect of the temperature of the illuminated compartment on the photocurrent of the Rb-Tea system	109
12.	Effect of the temperature of both compartments on the photocurrent of the Rb-Tea system	109
13.	Cell effeciencies	113

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.	Two types of photogalvanic cells a. semiconductor device b. Homogeneous photogalvanic device	2
2.	Schematic operation of an n-type semiconductor photogalvanic cell	3
3.	Response of a thionine-ferrous solution to light as a function of time	6
4.	Energy profile for a general endergonic photochemical reaction, R P	17
5.	Energy level diagram corresponding to the photochemical reaction R P	19
6.	Solar spectral distribution for AM 1.2	20
7.	Free Energy Cycles for a photochemical electron donor and an acceptor	25
8.	Cell for preliminary investigation of photogalvanic effects	35
9.	The second type of cell for detailed investigation of photogalvanic effects	37
10.	The positions of platinum electrodes for investigation of the temperature and oxygen gas effects on photocurrent	43
11.	The variation of diffusion length between the electrodes	44
12.	The structure of a. Isoalloxazine compound b. Riboflavin	49

FIGURE		PAGE
13.	The absorption spectrum of riboflavin	49
14.	The absorption spectrum of diethanolamine	50
15.	The absorption spectrum of the Pyrex Cell	51
16.	The potential behavior of the photogalvanic Rb-Dea system	52
17.	pH dependence on the photopotential of the Rb-Dea system	55
18.	Effect of the oxygen gas on the photopotential of the Rb-Dea system	
	a. Oxygen bubbled during maximum photopotential was obtained	57
	b. Oxygen bubbled during and after illumination	58
	c. Oxygen bubbled after one illumination cycle was achieved	59
19.	Effect of temperature on the photopotential of the Rb-Dea system	62
20.	Effect of metanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Dea system	65
21.	Effect of ethanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Dea system	66
22.	Effect of isopropanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Dea system	67
23.	Effect of tert-butanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Dea system	68
24.	Effect of isopropanol (10.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Dea system	69

FIGURE		PAGE
25.	Effect of tert-butanol (10.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Dea system	70
26.	Photocurrent behavior of the Rb-Dea system	72
27.	Effect of diffusion length between electrodes on PC_{max} and PC_{eq}	76
28.	Mechanism for photocurrent generation of the Rb-Dea system	77
29.	Effect of the oxygen gas on the photocurrent of the Rb-Dea system	79
	a. Oxygen bubbled through the dark compartment	
	b. Oxygen bubbled through the illuminated compartment	
	c. Oxygen bubbled through both compartments	
30.	Variation of the positive component of the photocurrent with the temperatures	84
31.	Variation of the negative component of the photocurrent with the temperatures	85
32.	The absorption spectrum of triethanolamine	87
33.	The potential behavior of the photogalvanic Rb-Tea system	88
34.	pH dependence on the photopotential of the Rb-Tea system	90

FIGURE		PAGE
35.	Effect of the oxygen gas on the photopotential of the Rb-Tea system	
	a. Oxygen bubbled during maximum photopotential was obtained	92
	b. Oxygen bubbled during and after illumination	93
	c. Oxygen bubbled after one illumination cycle was achieved	94
36.	Effect of temperature on the photopotential of the Rb-Tea system	95
37.	Effect of methanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Tea system	97
38.	Effect of ethanol (1.0 cm^3) on the phototential of the Rb-Tea system	98
39.	Effect of isopropanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Tea system	99
40.	Effect of tert-butanol (1.0 cm^3) on the photopotential of the Rb-Tea system	100
41.	Photocurrent behavior of the Rb-Tea system	102
42.	Effect of diffusion length between electrodes on PC_{max} and PC_{eq}	104
43.	Mechanism for photocurrent generation of the Rb-Tea system	105