

CHALMERS



Rekombinationsstudie för optimering av nanokristallina solceller

LUDVIG BJÖRK, AUGUST GASLANDER,
FELIX HEMMINGSSON, MALIN JOHNSON,
ROBERT PALM & MAGNUS WALANDER

Handledare: Maria Abrahamsson, Melina Gilbert, Joachim Hedberg & Valeria Saavedra
Examinator: Martin Andersson

Institutionen för Kemi- och Bioteknik
CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Göteborg, Sverige 2014
KBTX01-14-07

Sammanfattning

Med tanke på dagens energisituation finns det ett större behov för fler gröna alternativ, bland dessa inkluderas solceller som utnyttjar solens näst intill oändliga energi. I detta projekt har en så kallad färgsensibiliserad solcell (DSSC) studerats, vilken utnyttjar ett färgämne för att kunna nyttiggöra solens ljus. Färgämnet, beläget i en mesoporös TiO_2 -film, absorberar fotoner och exciteras vilket möjliggör elektronöverföring från färgämnet vidare in i en krets, i vilken elektronens energi kan utnyttjas som elektricitet. Denna process försämras dock av "bakåtreaktioner" (rekombination), som gör att elektronens potentiella energi går förlorad som exempelvis värme.

Olika möjligheter att kunna minska bakåtreaktionerna, bland annat genom tillsats av joniska vätskor, undersöks huvudsakligen i denna studie. Studien beskriver även grundläggande teori bakom DSSC samt involverade fotofysikaliska fenomen. I projektet skall det, bland annat genom bestämning av extinktionskoefficient, undersökas om karminsyra har lämpliga egenskaper för att användas som färgämne i en DSSC. Dessutom beskrivs det hur extraktion och i viss utsträckning rening av karminsyra från insekten *Dactylopius coccus* kan ske.

Karminsyras extinktionskoefficient bestämdes, genom en spädningsserie, till $7884.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ vid 497 nm. Rekombinationshastigheten jämfördes för titandioxidfilmer med extraherad respektive syntetisk karminsyra, med tillsats av litiumperklorat löst i acetonitril. Där uppvisade extraherad karminsyra en snabbare rekombinationshastighet vilket är en oönskad egenskap. Samma försök gjordes även med tillsats av fyra olika joniska vätskor. I alla dessa experiment var rekombinationshastigheten hos den extraherade karminsyrans antingen snabbare eller den samma som hos den syntetiska. Av de olika mätningarna gav acetonitril med litiumperklorat och den joniska vätskan 1-butyl-3-metylimidazolium jodid samt endast acetonitril och litiumperklorat långsammast rekombination, både för syntetisk och extraherad karminsyra. Dock behövs djupare studier av fler filmer för att statistiskt säkerställa resultaten.

Karminsyra visade sig vara ett färgämne med goda egenskaper lämpade för DSSC. Dessutom noterades ingen markant skillnad, i fallet med ovan nämnda jonisk vätska, mellan extraherad och syntetisk karminsyra, vilket säger att extraktionen var acceptabel för denna studies syfte.

Abstract

Considering the energy situation of today, the demand for greener energy alternatives, such as solar cells which utilises the seemingly endless energy of the sun, is increasing. In this project, a dye sensitized solar cell (DSSC) has been studied, which uses a dye to harvest the energy of the sunlight. The dye, located in a mesoporous TiO₂-film, absorbs photons and becomes excited which enables electron transfer from the dye into a circuit, in which the energy of the electron is utilised as electricity. However, this process is impeded by "backward reactions" (recombination), where the electron returns to its ground state and potential energy is lost as e.g. heat.

Different possibilities of decreasing the effect of the backward reactions, for example by adding ionic liquids, is mainly investigated in this study. The study also describes basic theory regarding DSSC and related photophysical phenomenons. Carminic acid is investigated, e.g. by determination of the extinction coefficient, to see whether or not it is a suitable dye for usage in a DSSC. Furthermore, the extraction, and to some extent the purification, of carminic acid from *Dactylopius coccus* is described.

The extinction coefficient for carminic acid was determined to be 7884.7 M⁻¹ cm⁻¹ at 497 nm by a dilution serie. The recombination rates between films of titanium dioxide, with extracted respectively synthetic carminic acid, with an addition of lithium perchlorate solved in acetonitrile were compared. A higher rate of recombination were observed for the extracted carminic acid which is a non-desireable property. The same test was performed with the addition of four different ionic liquids. The rates of the recombination for the extracted carminic acid were shown to either be greater than or equal to the synthetic for all of these experiments. Acetonitrile with lithium perchlorate and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium iodide and also only acetonitrile and lithium perchlorate provided the best results, both for extracted and synthetic carminic acid. However further studies are required to statistically ensure the results.

Carminic acid was proven to be a dye with good properties suitable for DSSC. There was no significant difference, in the case with above named ionic liquid, between extracted and synthetic carminic acid. This shows that the extraction was acceptable.

Innehåll

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Inledning | 1 |
| 1.1 | Syfte | 2 |
| 2 | Teori | 3 |
| 2.1 | Den grundläggande principen bakom DSSC | 3 |
| 2.2 | Innebörden av lösningsmedel, redoxpar och additiv i DSSC | 4 |
| 2.3 | Fotofysikaliska principer | 5 |
| 2.3.1 | Absorption av ljus | 5 |
| 2.3.2 | Emission av ljus | 9 |
| 3 | Metod | 10 |
| 3.1 | Framställning av TiO ₂ -filmer | 10 |
| 3.2 | Extraktion och upprensning av extraherad karminsyra från D.coccus | 10 |
| 3.3 | Infärgning av TiO ₂ -filmer | 11 |
| 3.4 | Fotofysikalisk karaktärisering av karminsyra | 11 |
| 3.4.1 | Absorptionsmätningar | 11 |
| 3.4.2 | Steady-state emission | 12 |
| 3.4.3 | Tidsupplöst emission | 13 |
| 3.5 | Bestämning av rekombinationshastigheter | 13 |
| 3.6 | Kemikalielista | 15 |
| 4 | Resultat | 16 |
| 4.1 | Fotofysikalisk karaktärisering av karminsyra | 16 |
| 4.1.1 | Karaktärisering av karminsyra i lösning | 16 |
| 4.1.2 | Steady-state emission och uppskattning av injektion till TiO ₂ | 17 |
| 4.1.3 | Bestämning av livslängd via TC-SPC | 18 |
| 4.2 | Bestämning av rekombinationshastigheter | 19 |
| 4.2.1 | Litiumperklorats påverkan på elektroninjektionen | 19 |
| 4.2.2 | Joniska vätskors påverkan på rekombinationshastigheten | 21 |
| 5 | Analys och diskussion | 23 |
| 5.1 | Karminsyrans karaktärisering | 23 |
| 5.2 | Skillnad mellan extraherad och syntetisk karminsyra | 23 |
| 5.2.1 | Infärgning av filmer | 23 |
| 5.2.2 | TC-SPC | 24 |
| 5.3 | Elektroninjektion till titandioxid | 24 |
| 5.4 | Litiumperkloratets inverkan på karminsyrans | 24 |
| 5.5 | Transientabsorption - rekombination | 24 |
| 5.6 | Slutsatser | 26 |
| 6 | Litteraturförteckning | 27 |
| A | Bilagor | I |
| A.1 | Single photon counting | I |
| A.2 | Emission | II |
| A.3 | Data för avgasad respektive icke-avgasad | IV |

| | | |
|-------|----------------------------------|----|
| A.4 | Bidragsrapport | VI |
| A.4.1 | Informationsinhämtning | VI |
| A.4.2 | Laborationer | VI |
| A.4.3 | Rapportskrivning | VI |
| A.4.4 | Övrigt | VI |

Förkortningar

| | |
|--------|---|
| ACN | Acetonitril, CAS: 75-05-8. |
| CCD | Charge-Coupled Device. |
| DSSC | Dye-Sensitized Solar Cell (på svenska, Färgämnessensibiliserad Solcell). Även känd som Grätzelcell. |
| IL | Ionic Liquid = Jonisk vätska. |
| ILHexa | 1-butyl-3-metylimidazolium hexafluorofosfat, CAS: 174501-64-5. |
| ILJod | 1-butyl-3-metylimidazolium jodid, CAS: 65039-05-6. |
| ILKlor | 1-butyl-3-metylimidazolium klorid, CAS: 79917-90-1. |
| ILTio | 1-butyl-3-metylimidazolium tiocyanat, CAS: 344790-87-0. |
| PMT | Photomultiplier Tube, en detektor för transientabsorption. |
| TC-SPC | Tidskorrelerad singel-foton-räkning (Time Correlated Single Photon Counting), en metod i vilken bland annat ett exciterat tillstånds livslängd kan bestämmas. |

1 Inledning

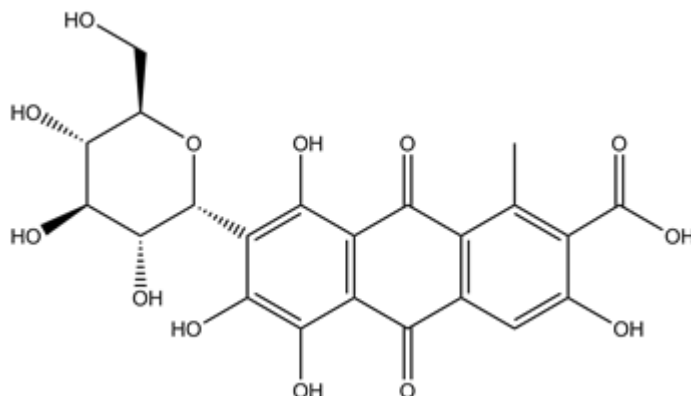
Ett alternativ till dagens fossilbaserade energikällor är användandet av solceller där solens till synes obegränsade tillförsel av energi tas tillvara. Solceller utvecklas ständigt, de finns i många typer och kan vara baserade på flera olika material, allt från de kommersiella solcellerna av monokristallint kisel[1], till böjbara polymersolceller[2].

Rent generellt fungerar en solcell genom att inkommande fotoner (ljus) absorberas av solcellen. Detta frigör elektroner som sedan diffunderar i solcellen genom en krets vilket genererar en ström som kan användas. En Dye Sensitized Solar Cell (hädanefter benämnd som DSSC), även kallad Grätzelcell, är den typ av solcell som kommer att studeras i detta projekt. Dessa skiljer sig från andra solceller då en mesoporös, nanokristallin halvledare täckt med ett färgämne vilket används för att absorbera ljus.[3]

Som färgämne i DSSC används vanligtvis metallkomplex, typiskt ruteniumkomplex, då dessa har breda absorptionspektra i det synliga området och i övrigt goda termodynamiska egenskaper för att kunna fungera i en solcell. Ett alternativ till metallkomplex-baserade färgämnen är organiska färgämnen, vilka är enkla att syntetisera, har goda absorptionsmöjligheter och kan ha fördelaktiga elektriska egenskaper.[3]

DSSC:s är materialsnålare och billigare än andra solceller, exempelvis kisel-solceller, och har därför på senare tid blivit mer aktuell i takt med ökande priser på fossila bränslen.[4] De är för närvarande även ett lovande framtidsprojekt för kommersiell användning, exempelvis vid batteriuppladdning, till skillnad från de stora och i viss mån dyra solceller som vanligtvis används vid större applikationer. DSSC:s upptäcktes av Grätzel och O'Reagan år 1988, och har hittills uppnått en verkningsgrad på ca 15 % [5], jämfört med högst uppnådda i kisel-baserad solcell på 25.6 % [6] och det teoretiska maximumet för DSSC vilket är runt 30 %.[7] Dock begränsas DSSC:s effektivitet av hur dess komponenter är konstruerade, allt från val av elektrolyt till halvledarmaterial. Beroende på vilka komponenter som väljs kan nämligen "bakåtreaktioner" (vilka försämrar solcellens effektivitet) i viss mån främjas eller undvikas. En av dessa bakåtreaktioner är den så kallade *rekombinationen* vilken kan beskrivas som att elektroner tar andra vägar än ut i den yttre kretsen, vilket försämrar solcellens effektivitet. Rekombination bör därför undvikas i så hög grad som möjligt.[3]

Ett exempel på ett organiskt färgämne som är ofarligt både ur hälso- och miljösynpunkt är karminsyra, se figur 1.[8] Karminsyra förekommer naturligt i sköldlöss och används ofta kommersiellt i bland annat kosmetika, mat och läkemedel.[9] Färgämnet är dessutom billigt i jämförelse med metallkomplex och på så sätt att föredra. Karminsyra har även en relativt hög extinktionskoefficient vilket innebär en bra absorptionsförmåga av ljus vilket är en grundförutsättning för alla sorters solceller.[10] Karminsyra är det färgämne som kommer användas i DSSC under projektet.



Figur 1: Molekylstruktur för karminsyra.

1.1 Syfte

Studien har som syfte att studera om karminsyra kan användas som färgämne i en DSSC, då den har lämpliga elektrokemiska egenskaper samt potential att vara ett miljövänligare och mer ekonomiskt fördelaktigt alternativ i jämförelse med många andra färgämnen som används i DSSC.

Ett delmål hos studien är att genom experimentella metoder fastställa joniska vätskors inverkan på rekombinationen för en DSSC med karminsyra som färgämne. Detta mål skall uppnås genom att undersöka rekombinationen med olika joniska vätskor som lösningsmedel samt tillsatser av additiv. Andra faktorer som kan påverka rekombinationens omfattning, till exempel val av ljusabsorberande färgämne och halvledarmaterial, kommer att hållas konstanta under projektet och inte studeras vidare.

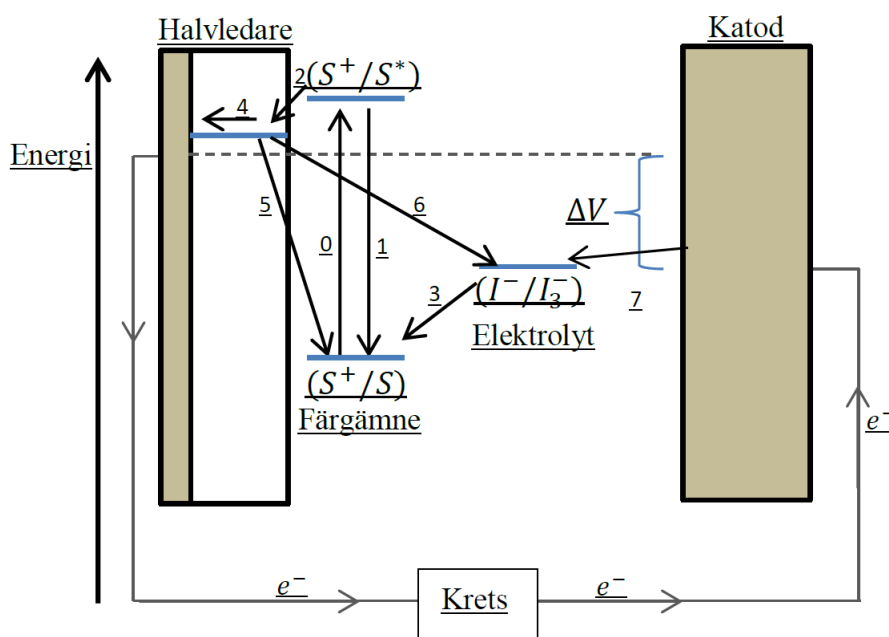
Ett annat delmål är att utföra och optimera extraktion samt infärgning med karminsyra (på TiO_2), utvunnen ur sköldlusen *Dactylopius coccus*. Detta skall jämföras med syntetisk karminsyra för att bedöma huruvida högteknologisk rening är nödvändig.

2 Teori

I detta avsnitt beskrivs och förklaras först en DSSC:s grundläggande mekanismer. Därefter diskuteras elektrolytens och additivens roll i DSSC:n, samt hur dessa kan påverka solcellens effektivitet. Slutligen följer beskrivningar av viktiga fysikaliska fenomen så som absorption, transientabsorption samt emission.

2.1 Den grundläggande principen bakom DSSC

I en DSSC är ett mesoporöst lager av halvledarmaterial, vanligtvis titandioxid (TiO_2), applicerat på ett transparent och ledande glas. I det mesoporösa TiO_2 -lagret sitter ett färgämne bundet. Den ledande glasskivan är kopplad till en katod via en yttre krets och mellan glasskivan och katoden finns ett redoxpar (vanligtvis I^-/I_3^-) löst i ett lösningsmedel för att sluta kretsen (se figur 2). Den grundläggande principen hos DSSC:n är färgämnets möjlighet att absorbera synligt ljus och med denna energi överföra elektroner genom halvledaren och in i den slutna kretsen, där elektronen kan nyttjas som elektricitet. Principen för denna solcell kräver en elektrolyt för att det inte ska ske någon nettokemi, vilket gör att valet av elektrolytens sammansättning är viktig.[3]



Figur 2: En schematisk bild över en DSSC där de olika komponenternas energinivåer och de åtta vandringsvägar (steg) som elektronen kan ta illustreras. Stegen representeras av pilar med tillhörande numrering. Denna bild har republikerats (med redigeringar) med tillåtelse av *Dye-Sensitized Solar Cells, Chemical Reviews, Vol. 110, No. 11, page 6602*. Copyright (2010) American Chemical Society.[3]

När solljuset träffar färgämnet, vilket är bundet till TiO_2 -lagret, absorberas fotonen (mer om detta i avsnitt 2.3) vilket medför att färgämnet exciteras (se figur 2, steg 0), det vill säga

att en elektron erhåller en högre potentiell energi än vad den har i sitt grundtillstånd. I det ideala fallet injiceras (överförs) den exciterade elektronen från färgämnet, som oxideras, till halvledaren (steg 2) för att sedan transporteras genom en yttre krets (steg 4).[11] Vidare efter kretsen medför elektronöverskottet hos katoden att ett redoxpar (vilket är en komponent i elektrolyten) reduceras (steg 7) och redoxparet reducerar det nu oxiderade färgämnet (steg 3), notera att ordningen på dessa två steg ej är strikt och dessutom okänd. Denna väg (från steg 0 till 3 via den yttre kretsen) kallas ofta för regenerationen. I verkligheten existerar det dock fler elektronvandringar; det är bland annat möjligt att elektronen återgår till färgämnet efter injektionen (steg 5) eller att den reducerar redoxparet (steg 6) istället för att gå via den yttre kretsen. Dessa två vägar kallas vanligen för rekombinationsvägar.[12] Andra komponenter i elektrolyten kan eventuellt interagera med det exciterade färgämnet eller någon annan komponent och på så vis skapa ytterligare en rekombinationsväg. Det är även möjligt att en nettoreaktion erhålls vilket medför att färgämnet förbrukas istället för att regenereras. Alla dessa sidovägar och reaktioner sänker solcellens totala effektivitet och livslängd.[3]

För att injektion ska ske in i TiO_2 måste energinivån för färgämnets exciterade tillstånd ligga högre eller vara lika med energinivån i titandioxidens ledningsband (se figur 2, steg 2). Vid ökande positiv skillnad mellan dessa gynnas injektion framför andra rekombinationsvägar. För att öka injektionen är det alltså önskvärt att sänka ledningsbandet, men bara nödvändigt mycket, eftersom en sänkning av ledningsbandets energinivå minskar den energi som kan utvinnas från elektronen. [13]

En metod för att observera hur snabbt rekombinationen sker är transientabsorption (beskrivs i avsnitt 2.3.1.1) där den tid det tar för färgämnet att återgå till sitt grundtillstånd kan tas fram. En långsam rekombinationshastighet, i jämförelse med regenerationshastigheten, är att föredra eftersom det medför att en större mängd av elektronerna går via den yttre kretsen.[14]

2.2 Innebörden av lösningsmedel, redoxpar och additiv i DSSC

För att en färgämnesmolekyl upprepar ska kunna injicera exciterade elektroner i kretsen måste den återfå en elektron, vilken ersätter den som injicerades in i titaniumdioxiden. För detta finns det en elektrolyt mellan katoden och färgämnet, vars roll är att reducera det oxiderade färgämnet. Elektrolyten består av ett redoxpar löst i ett lösningsmedel. I DSSC används vanligen redoxparet I^-/I_3^- löst i ett lösningsmedel vilket oftast är acetonitril, men andra lösningsmedel så som 3-metoxypionitril (MPN) och olika typer av organiska vätskor kan också användas.[3] Ett återkommande problem med redoxpar är dock att de kan interagera med titandioxiden (steg 6) vilket kan minskas genom tillsats av additiv.

De lösningsmedel som oftast väljs är lättflyktiga och försämrar genom avdunstning solcellens effektivitet under långvarigt användande. Detta är en anledning till varför joniska vätskor har introducerats som en möjlig ersättare till de vanliga lösningsmedlen.[15]

Joniska vätskor är vätskor som består till sin helhet av smälta salter, med andra ord anjoner och katjoner. Joniska vätskor verkar lovande som lösningsmedel i DSSCs då dessa är stabila, icke flammbara och har en hög konduktivitet i jämförelse med andra lösningsmedel. Ett problem som behöver tas i beaktning när det gäller joniska vätskor är att de har en hög viskositet, vilket försämrar elektrontransporten i solcellen. Detta kan motverkas genom att ha

hög koncentration av redoxparet och på så sätt minska redoxparets behov av att diffundera runt i lösningsmedlet för att transportera elektronerna.[15]

För att minska rekombinationen i en DSSC kan ämnen tillsättas till lösningen, vilka interagerar med antingen lösningsmedlet eller filmen (den mesoporösa titandioxiden). Dessa ämnen kallas för additiv. Ett exempel på additiv är små katjoner, vilka har liten radie nog för att tränga in i den mesoporösa filmen. Jonerna, tillsammans med elektronerna i ledningsbandet, sänker energinivån för ledningsbandet vilket möjliggör snabbare transport av elektroner från färgämnet genom filmen in i kretsen. Ju snabbare elektronerna transporteras genom titandioxidfilmen desto större är sannolikheten att de når kretsen, och därmed kan utnyttjas som elektricitet.[13][16]

Ett additiv som används i DSSC:s är litiumperklorat, där litiumjonen likt förklarar ovan sänker energinivån för titandioxidens ledningsband. En negativ aspekt med litium är dock att det kan reagera med redoxparet och på så sätt minska cellens spänning. För att förhindra jonens reaktion med redoxparet kan filmen beläggas med ett så kallat Helmholtzlagert. Lagret består exempelvis av imidazoljoner som blockerar den mesoporösa filmens passager, och på så sätt förhindrar kontakt mellan litiumjonerna och redoxparet samt titandioxiden och redoxparet.[13]

2.3 Fotofysikaliska principer

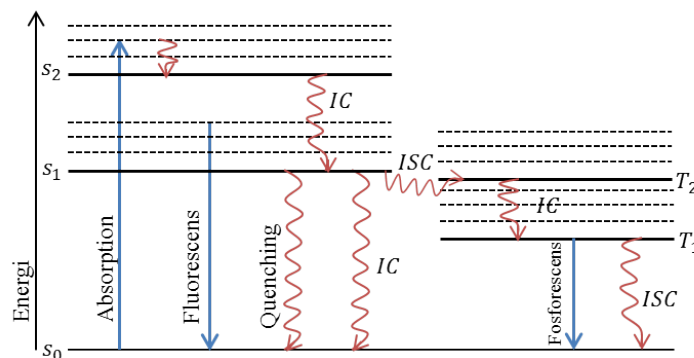
I detta avsnitt beskrivs hur ljus interagerar med molekyler. Figur 3 illustrerar ett Jablonski-diagram med olika fotofysikaliska processer, exempelvis excitation, fluorescens och fosforescens, som kan uppstå när ljus interagerar med molekyler. Exciterade elektroner med bibehållen spinn befinner sig i singlettillstånd medan elektroner som byter spinn vid excitation uppfyller tripplettillstånd. Den exciterade elektronen kan byta spinn, genom *inter system crossing* (ISC), vilket leder till tripplettillstånd.

Den distinkta skillnaden mellan fotofysikaliska processer och fotokemiska processer är att fotofysikaliska processer, så som absorption, sker inom molekylen medan fotokemiska processer, exempelvis injektion till TiO_2 , flyttar elektroner mellan molekyler. [17]

2.3.1 Absorption av ljus

Absorption är en av de vanligaste spektrofotometriska analysmetoderna och används bland annat för karakterisering av ett ämnes optiska egenskaper.[19] Metoden utnyttjar fenomenet att ett ämne kan absorbera ljus av olika våglängder för att bli exciterat, det vill säga uppnå en högre energinivå. Vilken våglängd som absorberas beror på energiskillnaden mellan molekylen olika diskreta energinivåer (se figur 3). Om ljusets energi, $h\nu$, är densamma som energiskillnaden mellan molekylen grundtillstånd och något av dess högre energinivåer kan molekylen absorbera fotonen vilket medför att molekylen övergår till ett exciterat tillstånd.[19]

Genom att låta ljus av en viss våglängd passera provet kan ämnets absorptions bestämmas genom att jämföra ljusets intensitet före, I_{in} , och efter provet, I_{ut} , enligt ekvation.(1)



Figur 3: Jablonskidiagram i vilket absorption och emission, den sistnämnda i form av fluorescens och fosforescens, illustreras. S_i motsvarar singlettillstånd medan T_i motsvarar triplettillstånd. De raka pilarna illustrerar absorption eller emission av ljus medan de vågiga pilarna indikerar på icke-radiativa processer så som *internal conversion* (IC), *inter system crossing* (ISC) eller *quenching*. [18]

$$A = \log \left(\frac{I_{in}}{I_{ut}} \right) \quad (1)$$

Ett ofta använt samband inom absorptionsspektrofotometri är Lambert-Beers lag, ekvation (2)

$$A = \varepsilon \times l \times c \quad (2)$$

där l är längden hos ljusets väg genom provet, c är koncentrationen och ε är ämnets extinktionskoefficient (ämnets absorptionsförmåga per molar och cm vid en specifik våglängd). Om extinktionskoefficient är känd kan därmed absorbansen användas för koncentrationbestämning. Flera ämnens inverkan på absorption behandlas enligt Lambert-Beers lag som en linjärkombination, vilket enkelt möjliggör elimination av lösningsmedlets och andra omkringliggande komponenters egna absorption från den totala uppmätta absorptionen. På så vis kan absorbansen från det undersökta ämnet bestämmas, samt information om interaktion mellan prov och lösningsmedel kan fås, se ekvation 3. Då ekvation 3 stämmer förekommer ingen interaktion mellan lösningsmedel och prov. Dock ger denna linjära uppskattning ett acceptabelt fel endast inom intervallet $0.3 < A < 2$ [20].

$$(A_1 + A_2)_{\text{individuellt}} = (A_1 + A_2)_{\text{tillsammans}} \quad (3)$$

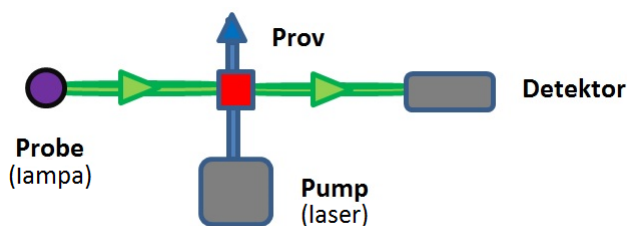
Där index 1 respektive 2 representerar två olika komponenter.

2.3.1.1 Transientabsorption

En spektrofotometrisk metod för att analysera det exciterade tillståndets livslängd är transientabsorption, med vilken exempelvis rekombinationshastigheten kan bestämmas. [21] Transientabsorption utnyttjar att absorbansen hos ett ämnes grundtillstånd skiljer sig från ab-

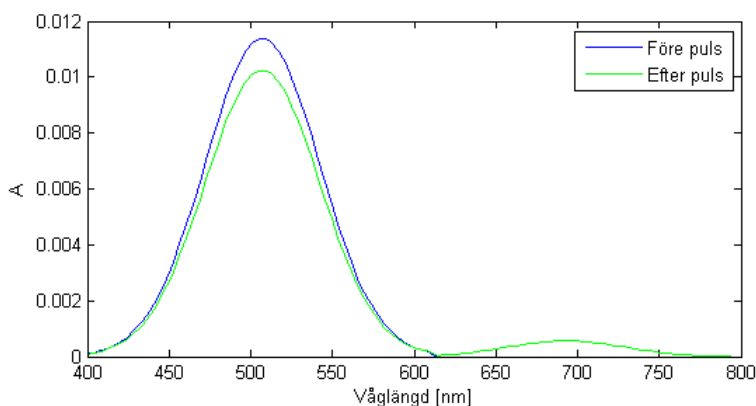
sorbansen för dess oxiderade tillstånd. Absorbansen hos det oxiderade provet jämförs med absorbansen hos provet i sitt grundtillstånd, vid olika tider efter oxidationen, för att se hur snabbt provet återgår till sitt grundtillstånd. Ifall det inte finns någon krets, redoxpar eller annan komponent som kan ge en regenererande effekt kommer denna hastighet utgöras av rekombinationshastigheten.[22]

Vid transientabsorption exciteras provet med hjälp av en laserpuls (kallad pump). Ljus av ett visst våglängdspektra (vanligen kallad probe) sänds genom provet kontinuerligt och efter en tid t efter pumpens puls gått igenom detekteras absorbansen av denna probe, se figur 4. Proceduren upprepas därefter med olika långa tider, för att senare kunna tidsupplösas.[21]



Figur 4: Schematisk bild av uppställning som används vid transientabsorption.

Datan som erhålls består av ett absorptionsspektra för de våglängder som proben innehåller. Dessa data illustreras ofta med en graf där skillnaden i absorbans innan och efter puls ställs mot våglängder (se figur 5).



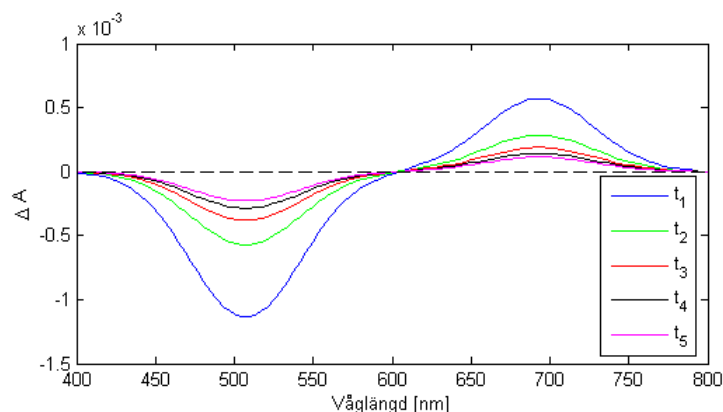
Figur 5: Schematisk figur. Den blå kurvan illustrerar absorbansen i provet innan puls och den gröna kurvan illustrerar absorbansen i provet efter puls.

För att enklare kunna tolka datan används differenssignalen

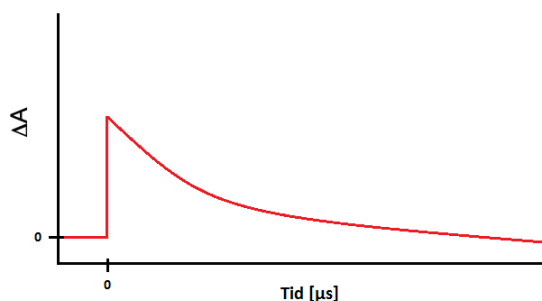
$$\Delta A = A_0 - A_t \quad (4)$$

där A_0 är absorbansen hos provet innan pulsen och A_t är provets absorbans en viss tid t efter pulsen. Det betyder att absorbansen innan pulsen hos ett prov används som baslinje och sedan studeras absorbansen efter pulsen. Genom att plotta skillnaden i absorbans (ΔA)

mot våglängd för olika tidpunkter efter att pulsen har gått igenom provet ses det hur det oxiderade tillståndet återgår till grundtillståndet med tiden (se figur 6). Genom att välja en lämplig våglängd där en tydlig signal kan ses med ett lågt brus kan rekombinationshastigheten beräknas ur dessa data via regression. Figur 7 visar istället hur skillnaden i absorptions av karminsyra i oxiderat tillstånd och grundtillstånd varierar med tiden.[21]



Figur 6: Illustration av ΔA efter olika tider där absorbansen innan pulsen subtraherats från absorbansen efter pulsen. Den blåa linjen är den tidigast mätta kurvan efter pulsen och har därmed störst absorbansskillnad. Ju längre tid efter pulsen absorbansen mäts desto fler elektroner hinner återgå till sitt grundtillstånd.



Figur 7: Schematisk bild som illustrerar hur andelen oxiderat prov gentemot prov i grundtillstånd varierar med tiden vid en specifik våglängd, via mätningar av provets absorptions.

2.3.2 Emission av ljus

Emissionsspektrofotometri är en rutinmässig del av spektrofotometrisk analys när olika färgämnen ska karakteriseras. Emissionsspektrofotometri utförs genom belysning av det önskade provet som därmed exciteras. När elektronerna senare relaxerar (återgår) till grundtillståndet emitteras ljus, se ekvation 5, i form av fluorescens eller fosforescens, se figur 3, motsvarande energiskillnaden mellan exciterat tillstånd och grundtillstånd.[23] Dock sker detta med energiförluster, till exempel genom värmeförlust.[24]



Emissionsmätningar utförs oftast genom att detektorn placeras vinkelrät mot ljuskällan. Detta görs för att undvika att det infallande ljuset stör detektion av det emitterande ljuset. Emission används sällan för bestämning av koncentration då detta är komplicerat, till skillnad från vid absorptionspektrofotometri. Dock är emissionsspektrofotometri en bra metod för att uppskatta hur mycket av excitationens energi som kan användas till fotokemiska processer, som exempelvis injektion av elektroner i titandioxid. Vid emissionsmätningar av filmer används front-face[25] istället för vinkelrät uppställning. Detta innebär att detektorn är placerad med en mindre vinkel från ljuskällan eftersom det emitterade ljuset från filmen får högst intensitet i rakt motsatt riktning från ljuset. Emissionsmätningar kan utföras antingen som steady-state eller tidsupplöst. Vid steady-state belyses provet kontinuerligt och det detekteras hur mycket ljus som emitteras vid olika våglängder. Vid tidsupplösta förhållanden analyseras provet med hjälp av en pulsad laser vid en specifik våglängd och detekterar hur antalet fotoner förändras med tiden, vanligen detekterat genom TC-SPC (tidskorrelerad enfotonräkning). Utifrån TC-SPC-mätningar kan det exciterade tillståndets livslängd bestämmas. [26]

En eventuell störning i analysen är fenomenet *quenching*, se figur 3, som kan uppstå bland annat på grund av orenheter. Quenching innebär att den exciterade molekylen förlorar energi då det exciterade tillståndet depopuleras, som det exempelvis gör då elektroner återgår till grundtillstånd eller injiceras i TiO_2 . Denna förlust kan uppkomma via interaktion med omkringliggande molekyler. Denna quenching ger energiförluster vilket kan observeras då det ger en lägre amplitud för emissionen.[27]

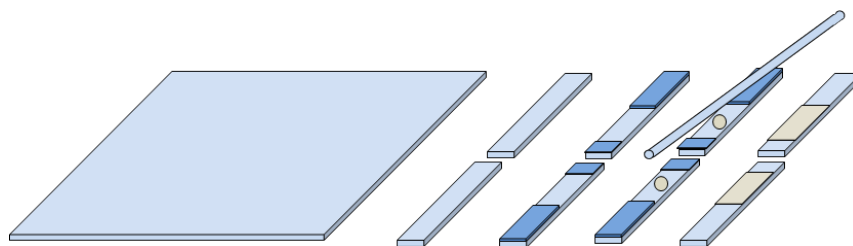
3 Metod

I detta avsnitt beskrivs extraktionen av färgämnet karminsyra och karakteriseringen av dess fotometriska och elektriska egenskaper. Här beskrivs också metoden för tillverkning av filmer och tillvägagångssättet vid sensibiliseringen (infärgningen) av dessa med antingen etanol, vatten eller metanol som lösningsmedel för karminsyrans. Dessutom beskrivs utförandet av absorptions-, emissionsmätningar och transientabsorption.

3.1 Framställning av TiO₂-filmer

Vid tillverkning av TiO₂-filmer användes 1mm tjocka glasskivor som skars till och rengjordes stegvis med mQ-vatten, etanol och slutligen acetone. Glasskivorna dimensionerades utifrån storleken på de kyvetter som skulle användas vid transientabsorptionsmätningar.

Två tejprensor placerades parallellt längs glasskivans kanter och en strimma TiO₂-pasta, löst i organiskt lösningsmedel, applicerades på glasskivans ena ände. Med hjälp av en glasstav spreds TiO₂-pastan ut till ett tunt lager på den icke tejpade ytan. Genom att sedan avlägsna tejpens erhöles ett jämnt område av TiO₂-pasta med väldefinierade kanter och en filmhöjd motsvarande tejpens. Metoden är jämförbar med tekniken doctor-blading.[28]



Figur 8: Preparation av filmer. De ljusblå illustrerar glasskivan, det rundade ljusblå objektet illustrerar en glasstav, det mörkblå är tejp och det ljusgula är TiO₂-pastan.

De förberedda filmerna lades på en värmeplatta, som hade temperaturen 100°C, i 10 minuter för att få bort eventuellt vatten, då detta kan försämra sensibiliseringen.

Därefter lades filmerna i en Etf40/12-rörugn, från Entech energiteknik AB, där temperaturen sattes till 100°C. Ugnens temperatur höjdes sedan stegvis med 100°C med tidssteget 30 minuter, tills temperaturen 500°C nåddes, vid vilken en god ledningsförmåga erhöles genom *annealing*. [29] Efter detta hölls temperaturen konstant i 30 minuter varpå värmestyrningen stängdes av. Den successiva ökningen gjordes för att undvika för kraftig evaporation, vilket skulle förstöra filmerna. De färdiga filmerna tilläts sedan kylas vid rumstemperatur och förvarades i torr miljö för att undvika fukt.

3.2 Extraktion och upprening av extraherad karminsyra från *D.coccus*

Extraktionen genomfördes utifrån den metod som presenterades i "The use of cochineal and *Monascus purpureus* as dyes for cotton fabric"[30]. I korthet enligt följande:

1 g insekter vägdes upp och maldes i en mortel med hjälp av en stöt, och lösningsmedel (MeOH:H₂O, 50:50) förbereddes. 100 ml lösningsmedel tillsammans med insektpulvret tillsattes i en rundkolv och bearbetades med ultraljud under 10 minuter för att homogenisera karminsyrans. Kolven sattes sedan i ett vattenbad på 70 °C och återloppskokades i ca 30 minuter, varpå lösningen filtrerades med filterpapper.

Vätskan fördelades jämnt mellan två falkonrör, centrifugerades med en Biofuge 28RS, från Heracus sepatech, i 15 minuter (ref: 2192×g, speed: 4490 rpm), filtrerades och därefter centrifugerades ytterligare en gång. Den första filterkakan löstes i 50 ml lösningsmedel (MeOH:H₂O, 50:50), homogeniserades med ultraljud och sattes sedan i vattenbad igen i ca 30 minuter. Filterkalkalösningen separerades i ytterligare två falkonrör som centrifugerades i 15 minuter.

Karminsyralösningarna indunstades sedan under ett lågt tryck och vid en temperatur inom 70-80°C, där 80°C hölls som ett strikt maximum då karminsyrans struktur kan alternera i struktur vid långvarig exponering över 80°C.

3.3 Infärgning av TiO₂-filmer

Färgning av TiO₂-filmer gjordes genom att låta en film ligga i en lösning med extraherad eller syntetisk karminsyra antingen löst i metanol (vid absorptions-, emissions och rekombinationsmätningar), etanol (vid absorptions- och emissionsmätningar) eller mQ-vatten (vid absorptions- och emissionsmätningar). Den önskvärda absorbansen för de färdiga filmerna var 0.2 för emissionsmätningarna samt mellan 0.5 och 0.8 för rekombinationsmätningarna, vilket åstadkoms genom att variera infärgningstiden. Då den extraherade karminsyrans användes tog sensibilisering generellt längre tid. Sensibiliseringen i syntetisk karminsyra tog mellan 10 sekunder och upp till 3 minuter medan den extraherade karminsyrans krävde mellan 10 minuter och upp till några timmar beroende på lösningsmedel och koncentration.

3.4 Fotofysikalisk karaktärisering av karminsyra

För att kunna jämföra den extraherade med den syntetiska karminsyrans genomfördes ett antal mätningar för att ta fram deras egenskaper med avseende på absorption och emission. Detta gjordes för lösning, film och med olika tillsatser.

3.4.1 Absorptionsmätningar

Inledningsvis utfördes mätningar med syntetisk karminsyra löst i mQ-vatten där olika pH bufferts testades, se tabell 2.

Tabell 2: Sammansättningen för de pH bufferts som använts.

| pH | NaOH (0.1M) | HCl (0.1M) | Na ₂ HPO ₄ (0.1M) |
|----|-------------|------------|---|
| 7 | - | 6ml | 19ml |
| 11 | 0.9ml | - | 24.1ml |

En lösning med syntetisk karminsyra i etanol och en lösning med syntetisk karminsyra i metanol förbereddes. Därefter tillreddes en lösning med extraherad karminsyra i etanol. Absorptionsspektran mättes sedan, antingen med en Cary 5000 UV-vis-NIR eller Cary 50 Bio UV-vis från Varian, för de båda lösningarna. Absorptionsspektra mättes även för en film infärgad med syntetisk karminsyra löst i etanol.

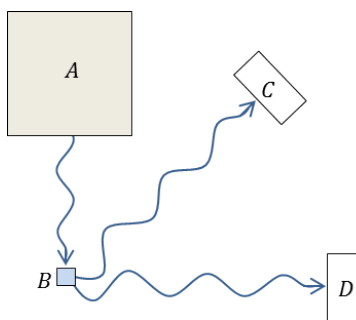
Bestämmelse av karminsyrans extinktionskoefficient, löst i etanol, gjordes genom absorptionsmätningar av en spädningsserie. Utifrån en linjärregression av detta kunde extinktionskoefficienten beräknas.

För att kunna avgöra om och hur litiumperklorat interagerar med karminsyra utfördes fyra absorptionsmätningar. Först med syntetisk karminsyra löst i metanol och sedan med tillsats av litiumperklorat. Därefter även samma mätningar för filmer sensibiliserade med syntetisk karminsyra löst i metanol.

3.4.2 Steady-state emission

Inledningsvis utfördes jämförande emissionsmätningar för extraherad samt syntetisk karminsyra i metanol och vatten eller endast etanol med önskad absorbans strax under 0.2 (detta för att undvika återabsorption – det vill säga att det ljus som emitteras av provet även absorberas åter). Excitationsvåglängden för samtliga emissionsmätningar valdes till 493 nm och emissionen mättes mellan 500 nm och 800 nm.

Efter detta gjordes mätningarna med film i kyvett med acetonitril med front face inställningar, se figur 9. En 0.1 M LiClO_4 -lösning i mQ-vatten bereddes. Därefter gjordes emissionsmätningar med filmerna och litiumperkloratlösningen. Den erhållna emissionens integral, för respektive film, normaliserades med absorptionen vid excitationsvåglängden.



Figur 9: Schematisk bild av emissionsmätningarna. A indikerar en lampa som exciterar provet B. För emissionsmätningarna av karminsyra i lösning användes detektorn i rät vinkel (D) medan vid emissionsmätningar på filmer användes front-face (C).

Emissionsmätningarna utfördes med en Fluorolog 3 från Jabin Yvon där en 450W Xenon-lampa användes tillsammans med en PMT 928-detektor.

3.4.3 Tidsupplöst emission

För att bestämma livslängden för det exciterade tillståndet mättes tidsupplöst emission med en 377 nm laserdiod från SpectraPhysics. För den tidsupplösta emissionen för den extraherade och syntetiska lösningen användes metoden ”tidskorrelerad singel-foton-räkning”(i fortsättningen TC-SPC). TC-SPC mäter ett provs emission i pikosekundsupplösning med hög känslighet.[31]

Extraherad karminsyra löstes upp i etanol och späddes tills en absorbans på 0.45 uppmättes vid våglängden 498 nm. En motsvarande syntetisk lösning gjordes och absorbans mättes till 0.45. Dessa lösningar mättes sedan med TC-SPC med inställningarna som är givna i tabell 3.

Tabell 3: Instrumentinställningar för TC-SPC vid analys av extraherad och syntetisk karminsyra, där λ_{em} är emissionsvåglängden, λ_{exc} är laserns våglängd samt $\Delta\lambda_{em}$ är spaltbredden. Kvoten mellan tidsfönstret och antalet kanaler ger tidsupplösningen.

| Lösning | λ_{exc} [nm] | λ_{em} [nm] | $\Delta\lambda_{em}$ [nm] | Kanaler | Tidsfönster [ns] |
|------------|----------------------|---------------------|---------------------------|---------|------------------|
| Extraherad | 483 | 580 | 15 | 4096 | 20 |
| | 483 | 625 | 15 | 4096 | 20 |
| | 483 | 580 | 15 | 2048 | 100 |
| Syntetisk | 483 | 580 | 15 | 4096 | 20 |
| | 483 | 580 | 15 | 4096 | 20 |

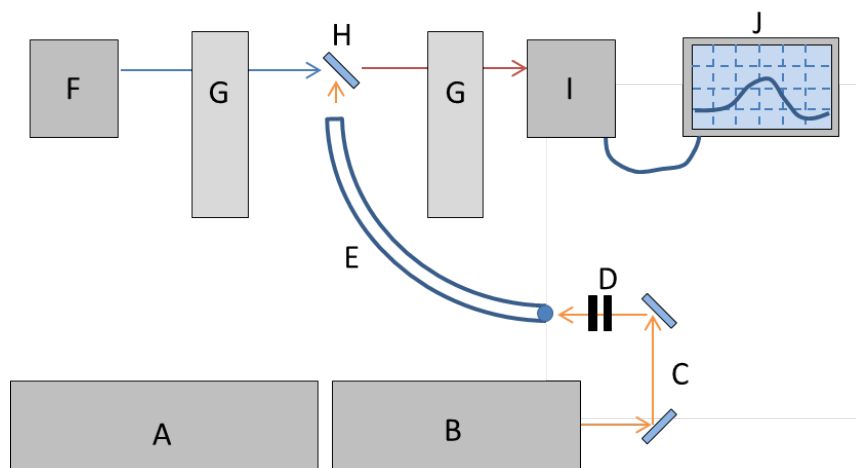
Den uppmätta intensiteten logaritmerades och anpassades sedan med hjälp av Matlabs ”curve fitting tool” (cftool).

3.5 Bestämning av rekombinationshastigheter

Filmer sensibiliserade med syntetisk karminsyra löst i metanol med en absorbans runt 0.7-0.8 vid 498 nm valdes ut. Även filmer sensibiliserade med extraherad karminsyra med en absorbans runt 0.5 vid 498 nm valdes ut.

Mätningarna på transientabsorption gjordes genom användandet av antingen en CCD-kamera eller Photo Multiplier Tube (PMT) i kombination med en monokromator, där excitationstvåglängden sattes till 532nm.[32] Skillnaden mellan CCD och PMT är att CCD:n används för att mäta hela våglängdsområden (spektran) medan PMT:n mäter vid en specifik våglängd, i detta fallet 630 nm. CCD användes för att åskådliggöra absorptionens spektrala form inför PMT-mätningarna. Laserns energiflux vid mätning försöktes hållas konstant vid 542 W/m². Nedan i figur 10 visas den ungefärliga uppställningen som användes vid mätningarna. I uppställningen användes en nanosekundslaser från Electrooptics inc och en 5-steps fotomultiplikator-tub, till PMT-uppställningen, från Applied photophysics eller en DH720-25U-03-detektor från Newport till CCD-uppställningen samt en OREIL cornerstone 130 1/8m 74004-monokromator från Newport.

För bestämning av rekombinationshastigheten användes Matlab (för resultat från CCD) eller Igor Pro v.6 från WaveMetrics (för PMT) för att kunna göra en mono- eller biexponentiell



Figur 10: Schematisk bild över den uppställning instrument som användes vid rekombinationshastighetsförsöken. A: Laser (pump) - producerar en 10 Hz laserpuls, B: OPO (Optical parametric oscillator) - möjliggör justering av laserpulsens våglängd, C: Uppsättning speglar för justering av strålgång, D: Polarisator - för justering av pulsens intensitet, E: Optisk ledare, F: Lampa (prob), G: Monokromator - för utsortning av den våglängd som är intressant, H: provhållare, I: CCD-kamera eller I+J: PMT i kombination med ett oscilloskop.

regression av data.

Nedan presenteras en lista över de olika lösningarna som tillsattes i en försluten kyvett tillsammans med film sensibiliserad i syntetisk karminsyra löst i metanol under rekombinationsförsöken. Efter varje försök mättes absorbansen för att se hur mycket filmerna påverkats.

- Ren acetonitril
- 0.1 M LiClO_4 i ACN
- 0.5 M LiClO_4 i ACN
- 0.5 M LiClO_4 i ACN och avgasad med argon
- 0.5 M LiClO_4 med 5 mM ILHexa i ACN
- 0.5 M LiClO_4 med 5 mM ILTio i ACN
- 0.5 M LiClO_4 med 5 mM ILKlor i ACN
- 0.5 M LiClO_4 med 5 mM ILJod i ACN

Samma mätningar utfördes med film med extraherad karminsyra för de joniska vätskorna samt för 0,5M LiClO_4 .

Mätserien genomfördes med 512 mätningar per uppsättning (film med lösningsmedel), och ett medelvärde av dessa mätserier togs vilket gav en slutgiltig mätserie per uppsättning.

3.6 Kemikalielista

Tabell 4: Lista över använda kemikalier/material

| Kemikalie/material | Renhet | Tillverkare/leverantör |
|--------------------------------------|----------------------|--|
| EtOH | 99.7 % | Solveco |
| MeOH | 99.6 % | Sigma-Aldrich |
| ACN | ≥ 99.5 % | Sigma-Aldrich |
| LiClO ₄ | 99.0 % (dry) | Sigma-Aldrich |
| Syntetisk karminsyra | - | Sigma-Aldrich |
| <i>Dactylopius coccus</i> | - | "The bug in the Rug Studio" [†] |
| TiO ₂ -pasta [‡] | - | Dyesol |
| ILHexa | ≥ 97.0 % (HPLC) | Sigma-Aldrich |
| ILJod | ≥ 98.5 % (HPLC) | Sigma-Aldrich |
| ILKlor | ≥ 98.0 % (HPLC) | Sigma-Aldrich |
| ILTio | ≥ 95 % | Sigma-Aldrich |

[†] Insekterna var inköpta vid "The bug in the Rug Studio" i Teotitlan del Valle, Oaxaca, [‡] 18NR-T Transparent Titania Paste

4 Resultat

I följande avsnitt presenteras resultaten från de olika mätningarna. Resultaten innefattar karaktärisering av karminsyra, bestämning av det exciterade tillståndets livslängd, emissionsmätningar samt transientabsorptionsmätningar för bestämning av rekombinationshastighet.

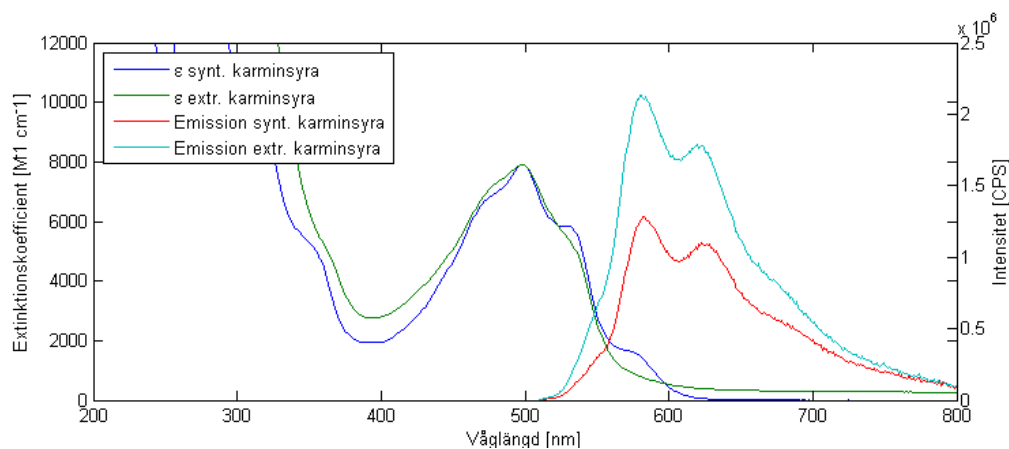
4.1 Fotofysikalisk karaktärisering av karminsyra

Nedan presenteras resultat där extraherad och syntetisk karminsyra jämförs med hjälp av absorptionsmätningar, emissionsmätningar samt TC-SPC.

4.1.1 Karaktärisering av karminsyra i lösning

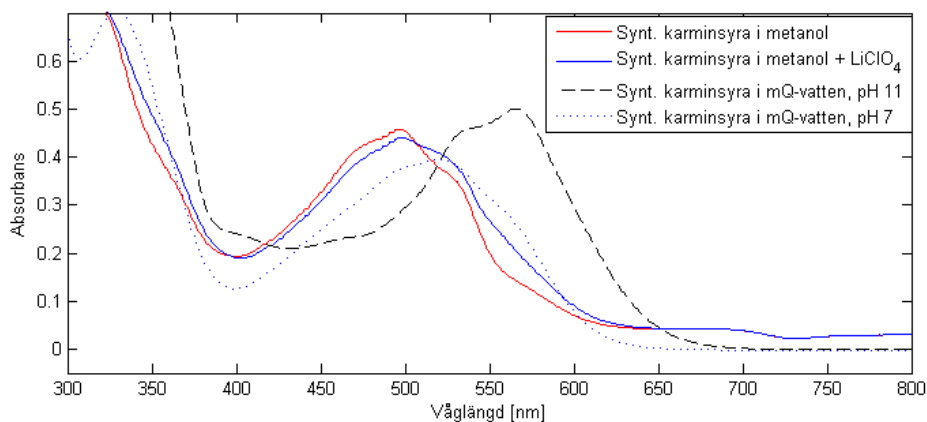
Genom att plotta karminsyrakoncentrationen mot absorbansen och sedan använda Lambert-Beers lag, kunde extinktionskoefficienten tas fram genom att göra en linjär regression, se figur A.1, där lutningen motsvarar extinktionskoefficienten. Extinktionskoefficienten bestämdes till $7884.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vid 497 nm.

Skillnaden i extinktionskoefficient för olika våglängder samt emission för extraherad respektive syntetisk karminsyra löst i etanol ses i figur 11.



Figur 11: Extinktionskoefficienten, ϵ , för olika våglängder respektive emission mot våglängd för syntetisk respektive extraherad karminsyra löst i etanol. Båda absorptionsspektrumen är normaliserade med respektives absorbans vid 497 nm samt multiplicerade med den bestämda extinktionskoefficienten för syntetisk karminsyra vid 497 nm.

Jämförelsen för absorbansen mellan lösning av syntetisk karminsyra i metanol och vid tillsats av litiumperklorat samt lösning med syntetisk karminsyra löst i mQ-vatten med pH 11 och pH 7 ses i figur 12. Tillsatsen av litiumperklorat bidrog till en högerförskjutning av absorbansen, samt en bredare absorbanstopp runt 500 nm. De högre pH-värdena bidrog också till en högerförskjutning.

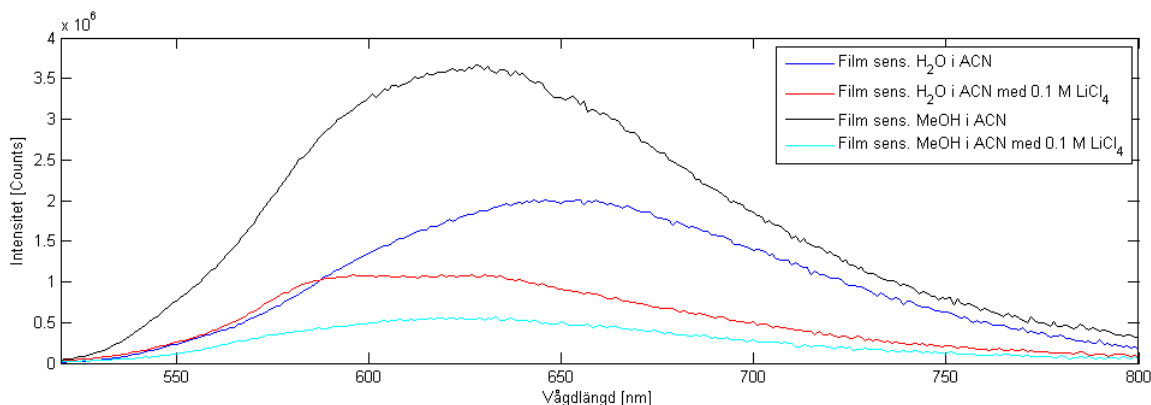


Figur 12: Absorptionsspektra för syntetisk karminsyra löst i mQ-vatten med pH 11 och pH 7, löst i metanol samt löst i metanol vid tillsats av litiumperklorat.

4.1.2 Steady-state emission och uppskattning av injektion till TiO_2

Resultaten från emissionsmätningarna för de lösningar med vatten och metanol respektive endast etanol syns i figur A.5 respektive figur A.6 i bilagan. Mellan extraherad och syntetisk karminsyra, med metanol och vatten som lösningsmedel, syns ingen skillnad i emission. För emissionsmätningarna, uppmätta i etanol, har syntetisk karminsyra högre amplitud och integral än extraherad karminsyra i etanol. Efter normalisering med absorbansen vid excitationstvåglängden blev integralen för extraherad karminsyra 102 % av den syntetiska för lösningarna med metanol och vatten, medan integralen för den extraherade karminsyran i etanol endast blev 55 % av den syntetiska karminsyran i etanol.

Emissionsmätningarna som gjordes på film med extraherad karminsyra löst i vatten respektive löst i metanol ses i figur 13. Emissionen sänktes i båda fallen efter tillsats av LiClO_4 . Integralen för respektive emissionsmätning normaliserades med den maximala absorbansen vilket, tillsammans med den procentuella sänkningen i emission, presenteras i tabell 5.



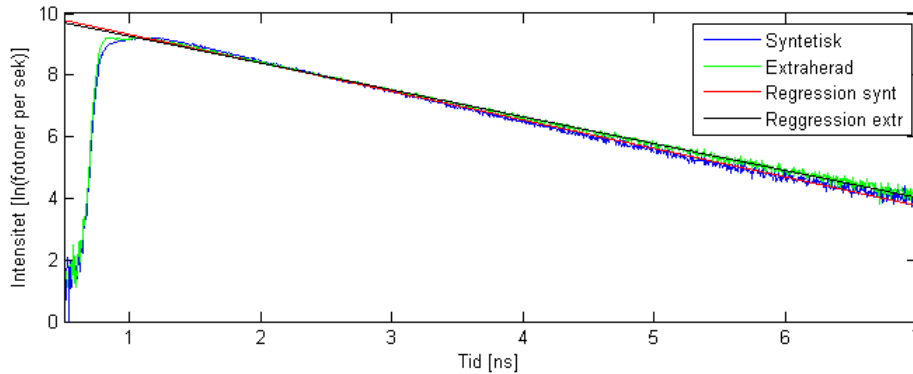
Figur 13: Emissionsmätningar för film i extraherad karminsyra löst i metanol respektive vatten. Grafen visar samma film med och utan tillsats av LiClO_4 . CPS (counts per second) är intensiteten av fotoner som når detektorn.

Tabell 5: Normaliserade integraler för emissionsmätningarna samt procentuell sänkning av emission vid tillsats av litiumperklorat. Absorbansen som presenteras är uppmätt vid 500 nm.

| | Abs | Normaliserad integral | Emissionssänkning |
|---|--------|-----------------------|-------------------|
| Film vatten i ACN | 0.3364 | $0.8575 \cdot 10^9$ | - |
| Film vatten i ACN + 0.1 LiClO ₄ | 0.3364 | $0.4634 \cdot 10^9$ | 45.96 % |
| Film metanol i ACN | 0.2149 | $2.3533 \cdot 10^9$ | - |
| Film metanol i ACN + 0.1 LiClO ₄ | 0.2149 | $0.3624 \cdot 10^9$ | 84.60 % |

4.1.3 Bestämning av livslängd via TC-SPC

Livslängden hos det exciterade tillståndet för syntetisk respektive extraherad karminsyra löst i etanol beräknades genom att ta hänsyn till att karminsyras exciterade tillstånd uppvisar monoexponentiell avklingning varpå en linjär regression kan användas. Livslängderna beräknades till 1.08 ns för syntetisk respektive 1.15 ns för extraherad vilket illustreras i figur 14. Vid denna uppsättning var emissionsvåglängden 580nm vid båda fallen.



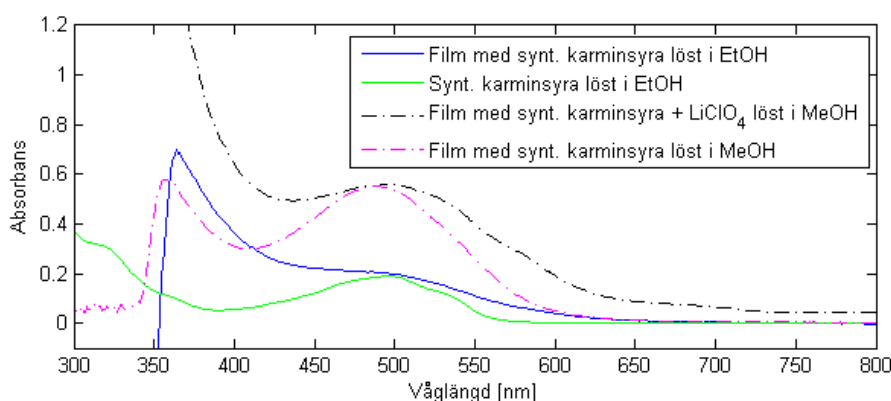
Figur 14: Livslängd mellan syntetisk och extraherad karminsyra, i etanol, vid emissionsvåglängd 580 ± 7.5 nm samt deras regressionslinjer. Detta gjordes med en pulsad laserdiod där den exciterande våglängden var 483 nm. Livslängderna beräknades till $\tau_{synt} = 1.0796$ ns och $\tau_{ex} = 1.1460$ ns

Absorbansen hos den extraherade samt den syntetiska lösningen mättes före och efter TC-SPC mätningarna vilket inte visade någon markant skillnad, se figur A.3.

4.2 Bestämning av rekombinationshastigheter

Detta avsnitt visar resultat där rekombinationshastigheten påverkats med hjälp av variation av olika parameterar så som additiv och joniska vätskor samt även litiumperkloratets påverkan på absorbansen. Mätningarna av rekombinationshastighet utfördes med det system som beskrivs i avsnitt. 3.5

I figur 15 visas absorbansen för film infärgad med syntetisk karminsyra löst i etanol respektive metanol, film infärgad med syntetisk karminsyra löst i metanol med tillsats av litiumperklorat samt lösning med syntetisk karminsyra i etanol.



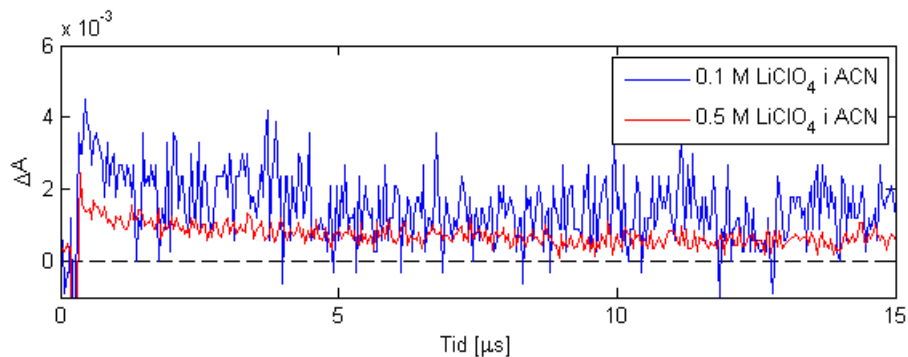
Figur 15: Absorbans mot våglängd för lösning med syntetisk karminsyra i etanol, film infärgad med syntetisk karminsyra löst i antingen etanol eller metanol samt film infärgad med syntetisk karminsyra löst i metanol med litiumperklorat.

4.2.1 Litiumperklorats påverkan på elektroninjektionen

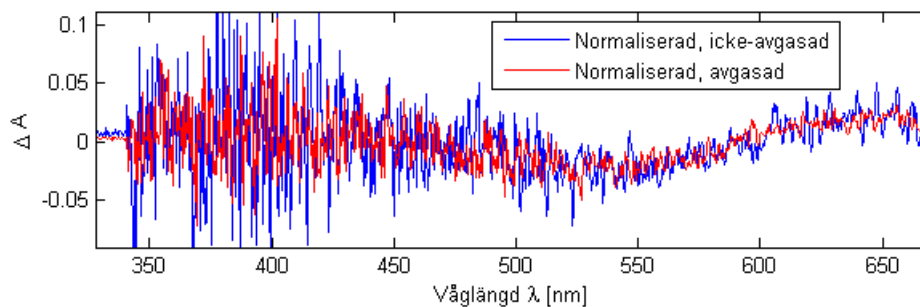
Data som erhölls från transientabsorptionsmätningen med ren acetonitril uppvisade ingen injektion. Resultatet från mätningen med acetonitril tillsammans med 0.1 M respektive 0.5 M litiumperklorat visas i figur 16. Datapunkterna för de två mätserierna (0.1 M och 0.5 M) är dividerade med absorbansen vid excitationsvåglängden 498 nm hos respektive film. Båda filmerna hade en absorbans på 0.7.

Ingen betydande avvikelse för ΔA mot våglängd kunde utläsas för avgasad lösning gentemot icke-avgasad lösning i avseende på deras spektrala form vilket även kan observeras i figur 17. De uppvisade inte heller en större skillnad i rekombinationshastighet, regressionerna för detta ses i avsnittet A.3 i bilagan.

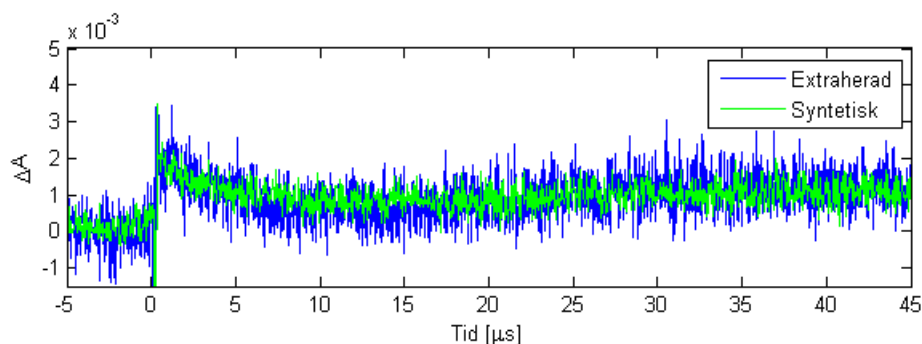
Mätningarna för extraherad och syntetisk karminsyra i acetonitril med 0.5 M litiumperklorat redovisas i figur 18 där datapunkterna är dividerade med absorbansen vid våglängden 498 nm hos respektive film.



Figur 16: Mätning av transientabsorption på filmer, sensibiliserade med syntetisk karminsyra, med litiumperkloratlösningar av 0.1 M och 0.5 M i acetonitril.



Figur 17: Transientabsorption på filmer, sensibiliserade med syntetisk karminsyra, för en avgasad och en icke-avgasad lösning av acetonitril och LiClO₄. De olika datamängderna har normaliserats via division med motsvarande lösnings absorbans vid våglängden 498 nm.



Figur 18: Transientabsorption för film med extraherad respektive syntetisk karminsyra i en lösning av acetonitril och 0.5 M litiumperklorat.

4.2.2 Joniska vätskors påverkan på rekombinationshastigheten

De koefficienter och hastighetskonstanter som erhöles från mono- och biexponentiell regression, se ekvation 6, av de olika mätningarna av filmer med syntetisk och extraherad karminsyra redovisas i tabell 7. Regressionen utfördes inte över hela det uppmätta tidsintervallet utan endast till ett skattat minimumvärde hos ΔA ; intervallet där ΔA ökade togs ej i akt vid regressionen, detta område kan iakttas från 15 μs och framåt i figur 18 och liknande ökning observerades för alla prov.

De erhållna värdena för filmernas absorbans före respektive efter mätningen av transientabsorption kan observeras i tabell 6.

En god regression erhöles varken för syntetisk eller extraherad karminsyra med ILKlor då anpassningen ej konvergerade. Det kunde inte tas fram en anpassning för extraherad med ILHexa heller då även dennas lösning inte konvergerade. Mätdata för dessa tre mätningar kan observeras över intervallet 0 - 10 μs i figur 19. Mätningarna för extraherad och syntetisk med ILJod kan ses i figur 20.

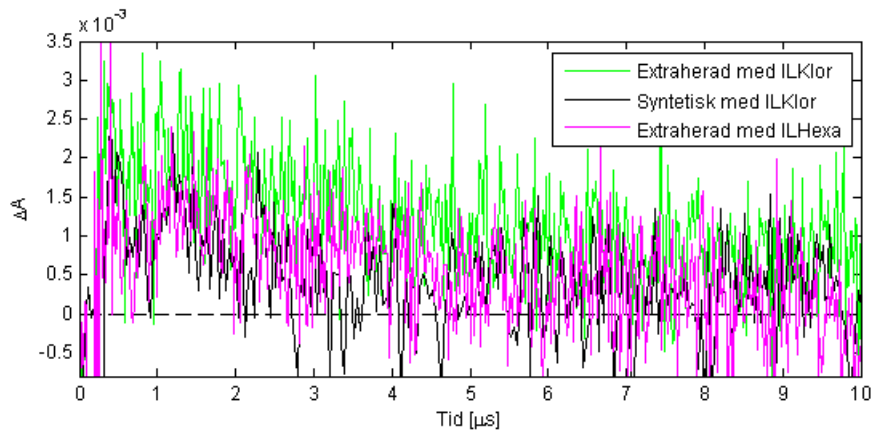
Tabell 6: Resultat ifrån absorptionsmätningar av filmer före och efter mätning av transientabsorption, där S. står för syntetisk och E. står för extraherad.

| Prov | A_{innan} | A_{efter} |
|-----------|-------------|-------------|
| S. | 0.7 | - |
| S. ILTio | 0.76 | 0.7 |
| S. ILJod | 0.7 | 0.53 |
| S. ILHexa | 0.8 | 0.72 |
| S. ILKlor | 0.68 | 0.61 |
| E. | 0.57 | 0.53 |
| E. ILTio | 0.58 | 0.59 |
| E. ILJod | 0.66 | 0.34 |
| E. ILHexa | 0.58 | 0.48 |
| E. ILKlor | 0.58 | 0.44 |

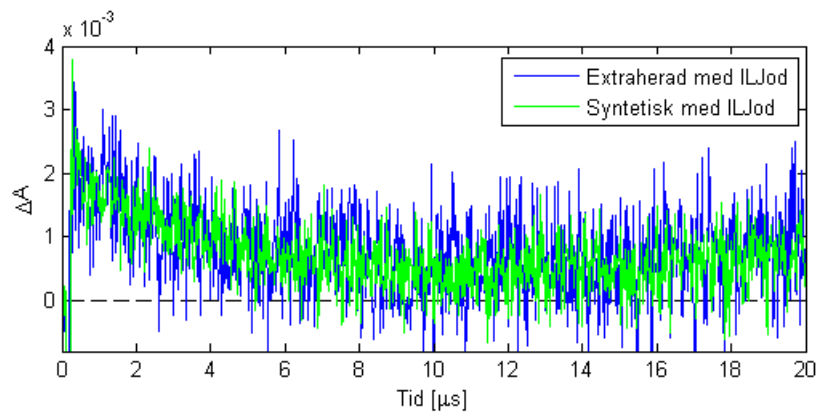
$$y(t) = c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t} + y_0 \quad (6)$$

Tabell 7: Resultaterande koefficienter och hastighetskonstanter med 95 %-igt konfidensintervall för de mono- och biexponentiella regressionerna av mätdata från transientabsorption. S. och E. noterar syntetisk respektive extraherad karminsyra. Alla lösningarna i alla proven var acetonitril med 0.5 M LiClO_4 , för dem prov det även fanns en jonisk vätska hade denna koncentrationen 5 mM

| Prov | $c_1 \times 10^4$ | $k_1 \times 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$ | $c_2 \times 10^4$ | $k_2 \times 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ |
|-----------|-------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| S. | 2.892 ± 1.55 | 1.903 ± 1.81 | 7.438 ± 2.25 | 1.306 ± 1.31 |
| S. ILTio | 3.138 ± 1.11 | 2.734 ± 37.7 | 7.178 ± 0.906 | 1.600 ± 3.23 |
| S. ILJod | 3.320 ± 7.31 | 0.08606 ± 0.0457 | 11.09 ± 3.38 | 0.1607 ± 0.113 |
| S. ILHexa | 17.93 ± 2.14 | 9.3310 ± 43.1 | 15.844 ± 0.589 | 3.002 ± 28.6 |
| E. | 10.23 ± 0.838 | 0.21386 ± 0.926 | - | - |
| E. ILTio | 3.265 ± 1.11 | 2.802 ± 4.00 | 20.11 ± 2.35 | 1.425 ± 2.33 |
| E. ILJod | 5.103 ± 204 | 0.1931 ± 0.00676 | 5.675 ± 222 | 4.360 ± 0.339 |



Figur 19: Mätning av transientabsorption för filmer med syntetisk respektive extraherad karminsyra i lösningar av ILKlor med ACN och ILHexa med ACN där datapunkterna har dividerats med motsvarande films absorbans vid 498 nm.



Figur 20: Resultat från mätning av transientabsorption för filmer med syntetisk respektive extraherad karminsyra i lösningar av ILJod där datapunkterna har dividerats med motsvarande films absorbans vid 498 nm.

5 Analys och diskussion

Nedan behandlas de data som erhållits under projektet med resonemang kring möjliga förklaringar till resultaten.

5.1 Karminsyrans karaktärisering

Den höga extinktionskoefficienten hos karminsyra vid 497 nm gör den lämplig som färgämne i en DSSC då den kan absorbera en stor mängd ljus. Detta medför då även att mer energi absorberas som potentiellt sett kan utvinnas via elektriska kretsar. Vidare visar figur 11 att karminsyrans har god extinktionskoefficient över ett brett våglängdsintervall vilket möjliggör utnyttjande av en större del av det infallande ljusets spektra.

5.2 Skillnad mellan extraherad och syntetisk karminsyra

Vid jämförelse av absorptionsspektret för extraherad respektive syntetisk karminsyra löst i etanol syns ingen större skillnad mellan graferna, inom våglängdsområdet som studerats vid transientabsorption under projektet, vilket kan ses i figur 11 där extinktionskoefficienten är plottad mot våglängd. Detta tyder på att eventuella föroreningar som skulle kunna finnas i den extraherade karminsyrans inte har någon stor negativ inverkan för absorbansen.

Vid steady-state-emissionsmätningarna syns endast en skillnad på 2 procentenheter mellan emissionen för extraherad respektive syntetisk karminsyra i metanol och vatten - vilket inte är signifikant nog för att kunna urskilja någon skillnad då brusnivån tas i beaktande. Dock syns en signifikant skillnad (45 procentenheter) mellan extraherad respektive syntetisk karminsyra i etanol. Detta skulle kunna förklaras genom att föreningar (orenheter från den extraherade karminsyrans) som inte är lösliga i metanol eller vatten inte påverkar emissionen eftersom de inte är emissiva medan de kan vara lösliga i etanol och på så sätt bidrar till sänkt emission för den extraherade karminsyrans lösningen genom quenching. Detta är en av de bidragande anledningarna till att etanol inte användes vid fortsatta mätningar.

Vidare kan karminsyrans form alternerats under extraktionen genom deprotonering i basisk miljö, vilket ger skillnader i fotofysikaliska egenskaper som i sin tur kan förklara eventuella skillnader i absorptions- och emissionspektrum.

5.2.1 Infärgning av filmer

Både den extraherade och den syntetiska karminsyrans löste sig bättre i metanol än etanol och därmed erhöles en högre koncentration på filmer infärgade med den mer koncentrerade metanollösningen. Vid rekombinationsstudier var en absorbans på cirka 0.5-0.8 vid 498 nm önskvärd, och denna absorbans gick inte att erhålla på filmer färgade i etanollösning (endast cirka 0.2 vid 498 nm, se figur 15). Detta är ytterligare en anledning till att etanol valdes bort som lösningsmedel för karminsyrans i projektet.

Den extraktionsmetod som använts fungerade relativt bra men skulle behöva optimeras med tanke på att det vid infärgningen av filmer generellt tog längre tid att uppnå tillräckligt

hög absorbans för den extraherade jämfört med den syntetiska. Anledningen till detta kan vara att lösningen eventuellt innehöll orenheter som påverkade inbindningshastigheten och även kvalitén på filmerna. Ett ytterligare steg i extraktionen skulle kunna vara att utföra kromatografiska metoder för att separera eventuella orenheter.

5.2.2 TC-SPC

Figur 14 visar endast en mindre avvikelse hos det exciterade tillståndets livslängd mellan den syntetiska lösningen och den extraherade lösningen vilket kan tyda på att extraktionen fungerat. Resultatet visar att orenheterna i den extraherade karminsyrans endast ger en statisk quenching istället för en dynamisk, det ses på den bevarade linjäriteten och att det endast är en skillnad i lutningen.

5.3 Elektroninjektion till titandioxid

Emissionen, för titandioxidfilmer sensibiliserade med karminsyra i metanol och vatten, minskade vid tillsats av litiumperklorat vilket ses i figur 13. Detta kan vittna om en ökad injektion på grund av sänkt ledningsband, alternativt en interaktion mellan litiumperkloraten och karminsyrans. Skillnaden i emission före och efter tillsats av litiumperklorat var procentuellt större för metanol än vatten vilket alltså kan tyda på att metanol är ett bättre lämpat lösningsmedel vid sensibilisering. Dessutom uppvisar filmen från metanollösningen endast en sänkning i amplitud vid tillsats av litiumperklorat medan filmen sensibiliserad i vatten uppvisar tydlig deformation samt förskjutning av emissionsspektret.

5.4 Litiumperkloratets inverkan på karminsyrans

Vid jämförelse av absorbans mellan film med respektive utan litiumperklorat syns en liten avvikelse framförallt vid lägre våglängder än 450 nm där kurvan med litiumperklorat är aningen förskjuten till höger, se figur 15. Detta kan bero på att litiumperkloratet sänker energinivån på ledningsbandet för titandioxiden som därmed får en högre absorbans vid högre våglängder. En annan anledning kan vara att litiumperkloraten, där perkloratjonen kan agera brönstedtbas (likt de basisiska komponenterna i pH 11-lösningen), har deprotonerat karminsyrans karboxylgrupper och därmed förändrat strukturen vilket i sin tur kan ha gett upphov till ändringen av absorptionspektret som syns i figur 12. Absorbanstopparna för filmerna som syns i figur 15 vid cirka 370 nm beror sannolikt på en interaktion mellan färgämne och titandioxid.

5.5 Transientabsorption - rekombination

Tillsats av litiumperklorat visades vara ett krav för att elektroninjektion till titandioxid. Figur 16 visar att en koncentration av 0.1 M litiumperklorat medförde en observerbar injektion, dock gav en koncentration på 0.5 M ett markant lägre brus vilket föredras framför en hög amplitud då det är lättare att analysera. Det kan dock vara fördelaktigt med en hög amplitud för att uppnå en hög effektivitet hos solcellen.

Det observerades ingen anmärkningsvärd skillnad hos resultatet ifrån den lösning som avgavs med argon jämfört med de icke-avgasade. Därför genomfördes efterföljande mätningar utan avgasning med argon. Detta hade inte varit ett hållbart alternativ eftersom solcellen då hade behövts konstrueras i en syrefri miljö vilket skulle försvåra produktionen och underhållet. Det skulle även krävas en högre kvalitet på förslutningen.

Efter varje mätning utfördes absorptionsmätningar som jämfördes med data från innan transientabsorptionsmätningar. Utifrån detta kunde det konstateras att majoriteten av filmerna minskade i absorption efter att ha blivit belysta, se tabell 6. Orsaken till förändringen kan vara att strukturen hos karminsyrans ändrats och på så vis gjort det enklare för lösningsmedlet att diffundera in och bidra till att karminsyrans lossnat efter mätningen. Dock förutsätter det att excitationsvåglängden motsvarar energin för att förändra strukturen på molekylerna samt att effekten hos lasern är tillräckligt stor för att en förändring ska hinna ske. En annan möjlighet är att karminsyrans brutits ner till icke-absorberande ämnen av laserpulsen.

Biexponentiella regressioner gav bäst anpassning för alla fallen (där regression var möjligt) förutom extraherad i acetonitril med 0.5 M litiumperklorat där istället en monoexponentiell regression gav bäst anpassning. Detta behöver dock inte vara den sanna fysikaliska modellen utan endast ger en god anpassning på grund av det stora antalet parametrar. Dock gav resultaten som erhöles från transientabsorption relativt mycket brus i förhållande till signal. Detta gör det svårare att göra anpassningar för beräkning av rekombinationshastigheten och kan även minska de erhållna regressionernas tillförlitlighet. Ingen regression erhöles vare sig för extraherad eller syntetisk i en lösning av acetonitril med 0.5 M litiumperklorat och ILKlor. Dock kan denna data observeras i figur 19 där det syns en snabb rekombination (en enkel observation är att amplituden halverades efter ungefär 1 μs). Inte heller filmen med extraherad karminsyra i acetonitril med litiumperklorat och ILHexa kunde anpassas, men även denna kan observeras ha en snabb rekombination i figur 19.

De framtagna regressionerna ger troligen inte samma värden då de ej tar i akt den påverkan som bidrar till att det uppkommer ett intervall där ΔA ökar efter att pulsen gått igenom provet (se figur 18, 15 μs och senare). Anledningen till den observerade ökningen av ΔA efter pulsen är okänd, en anledning kan vara uppställningen av instrumentet vilket kan medföra att en extern källa ger en bidragande faktor. Denna orsak är dock ej trolig då det rimligen bör observeras tidigare och även antingen avta samtidigt som provet eller ge ett konstant värde.

En annan möjlig förklaring är att någon av karminsyrans funktionella grupper interagerar med en jon i lösningen och att komplexet de bildar absorberar vid 630 nm, probens våglängd. Hypotesen är rimlig då karminsyra har ett flertal hydroxid-, två karbonyl- och en karboxylgrupp, vilka alla är aktiva funktionella grupper. En möjlig interaktion är deprotonering av karminsyrans då absorptionskoefficienten som uppkommer då LiClO_4 tillsätts karminsyralösningen även observeras då karminsyrans befinner sig i en basisk lösning, se figur 12. Utifrån de resultat som presenteras i projektet kan dock hypotesen varken bekräftas eller avfärdas, och fenomenet behöver undersökas vidare i nya experiment.

Den extraherade karminsyrans uppvisade en något snabbare rekombination än den syntetiska och den observerade ökningen av ΔA efter 15 μs (se figur 18) är mer tydlig för den extraherade. Detta kan ha uppkommit ifrån en förorening på den extraherade filmen, men kan fullt möjligt endast vara en skillnad mellan egenskaperna hos TiO_2 -lagret (såsom avvikande tjocklek, mesoporös skillnad vilket kan påverka färgens inbindning) filmerna emellan, då de

två mätningarna är tämligen lika varandra. Det skulle behöva göras fler mätningar för att kunna avgöra ifall det är en skillnad mellan de två proven.

För mätningarna med ILJod uppvisades ingen signifikant skillnad mellan filmerna med extraherad och syntetisk karminsyra (se figur 20 och tabell 7). Detta skulle kunna visa att eventuella föroreningar på den extraherade karminsyrans film ej ger en betydande inverkan och att den extraherade karminsyrans inte behöver genomgå ytterligare reningssteg för denna uppsättning. De erhållna regressionerna för ILJod uppvisar även goda rekombinationshastigheter, vilka var lika för fallet utan jonisk vätska eller eventuellt bättre.

En eventuell inverkan i resultaten är bland annat skillnaden i tjocklek och homogenitet hos filmerna. Då det endast nyttjades en film per uppsättning är det inte möjligt att utesluta parameterskillnaden i det erhållna resultatet. För att minimera detta skulle ett flertal filmer ha mätts för vardera uppsättning.

Endast en koncentration (5 mM) av de joniska vätskorna har undersökt. Det skulle kunna vara av intresse att se hur rekombinationshastigheten ändras vid högre halter av de joniska vätskorna, eventuellt även utan acetonitril. En högre koncentration av joniska vätska leder till en högre viskositet vilket kan påverka diffusionen av redoxparet som sedan kan leda till en minskad effektivitet.

5.6 Slutsatser

Den höga extinktionskoefficienten påvisar att karminsyra är bra på att absorbera ljus. Det tillsammans med att karminsyrans lätt binder in till titandioxiden pekar på att färgämnet är lämpligt för DSSC.

ILJod med extraherad och syntetisk gav i princip samma resultat vid transientabsorptionsmätningarna vilket visar på att extraktionsmetoden av karminsyra är tillräckligt bra vid denna uppsättning. ILJod gav även liknande resultat som vid lösning med endast ACN och LiClO_4 . Därmed skulle ILJod kunna vara ett bra alternativ till ACN som lösningsmedel eftersom joniska vätskor även exempelvis bidrar till bättre konduktivitet och lägre volatilitet än ACN.

För att kunna styrka eller förkasta de erhållna resultaten hade fler mätningar för de undersökta uppsättningarna behövts utföras.

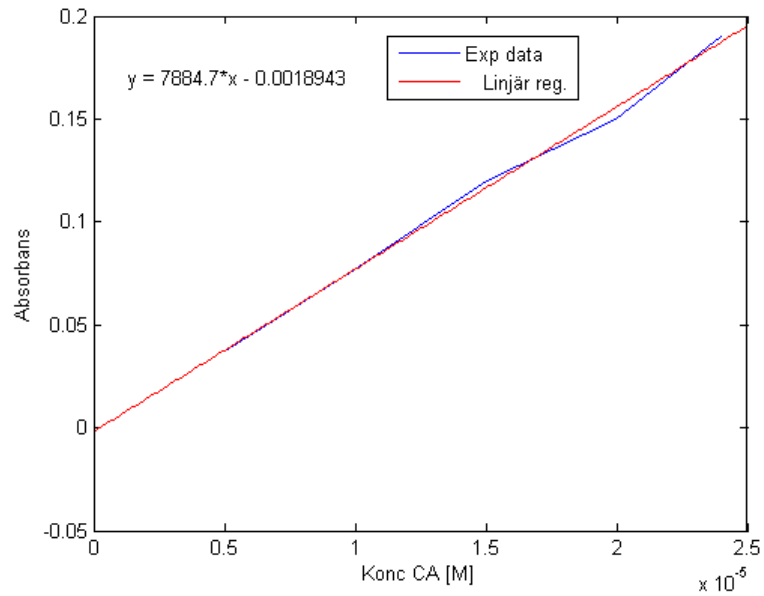
6 Litteraturförteckning

- [1] J.-C. Muller och P. Siffert. Silicon for photovoltaics. I: P. Siffert och E.F. Krimmel, redaktörer, *Silicon*, ss 73–92. Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [2] Joachim Luther, Michael Nast, M. Norbert Fisch, Dirk Christoffers, Fritz Pfisterer, Dieter Meissner, Joachim Nitsch och Manfred Becker. *Solar Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [3] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo och Henrik Pettersson. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6595–6663, 2010.
- [4] Junnian Chen, Tianyou Peng, Wenye Shi, Renjie Li och Jiangbin Xia. An efficient binary ionic liquid based quasi solid-state electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 107(0):231 – 237, 2013.
- [5] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin och Michael Grätzel. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458):316–319, 2013.
- [6] Panasonic hit solar cell achieves energy conversion efficiency of 25.6 percent. *CIOL*, Apr 11 2014. Copyright - Copyright 2014 Cyber Media (India) Ltd., distributed by Contify.com; Senast updaterad - 2014-05-01.
- [7] B O'Reagan och M Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 71(6):737 – 740, 1991.
- [8] G. Loprieno, G. Boncristiani och N. Loprieno. Genotoxicity studies in vitro and in vivo on carminic acid (natural red 4). *Food and Chemical Toxicology*, 30(9):759 – 764, 1992.
- [9] Frank E. Lancaster och James F. Lawrence. High-performance liquid chromatographic separation of carminic acid, α - and β -bixin, and α - and α -norbixin, and the determination of carminic acid in foods. *Journal of Chromatography A*, 732(2):394 – 398, 1996.
- [10] M.E. Borges, R.L. Tejera, L. Díaz, P. Esparza och E. Ibáñez. Natural dyes extraction from cochineal (*dactylopius coccus*). new extraction methods. *Food Chemistry*, 132(4):1855 – 1860, 2012.
- [11] Lanchao Ma och Xiaowei Zhan. *Organic Optoelectronics*, kapitel Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), ss 437–465. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [12] Emilio Palomares, John N. Clifford, Saif A. Haque, Thierry Lutz och James R. Durrant. Slow charge recombination in dye-sensitised solar cells (dssc) using al₂o₃ coated nanoporous tio₂ films. *Chem. Commun.*, ss 1464–1465, 2002.
- [13] Wu Jihuai, Lan Zhang, Hao Sanchun, Li Pingjiang, Lin Jianming, Huang Miaoliang, Fang Leqing och Yunfang Huang. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure Appl. Chem.*, 80(11):2241–2258, 2008.
- [14] Rudi Berera, Rienk Grondelle och JohnT.M. Kennis. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. *Photosynthesis Research*, 101(2-3):105–118, 2009.

- [15] Ryuji Kawano, Hiroshi Matsui, Chizuru Matsuyama, Akihiro Sato, Md.Abu Bin Hasan Susan, Nobuo Tanabe och Masayoshi Watanabe. High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1–3):87 – 92, 2004.
- [16] Yao Liu, Anders Hagfeldt, Xu-Rui Xiao och Sten-Eric Lindquist. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous tio2 solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55(3):267 – 281, 1998.
- [17] P. Atkins, J. de Paula och R. Friedman. *Quanta, Matter, and Change*. Oxford University Press, 2009.
- [18] Hongzhen Lin och Fenglian Bai. *Organic Optoelectronics*, kapitel Electronic Process in Organic Solids, ss 1–42. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [19] Nikolai V. Tkachenko. Chapter 5 - steady state absorption spectroscopy. I: Nikolai V. Tkachenko, redaktör, *Optical Spectroscopy*, ss 89 – 106. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- [20] Daniel C. Harris. Fundamentals of spectrophotometry. I: *Quantitative Chemical Analysis*, band 8 Edition, ss 399–400. W.H. Freeman and Company (NY), 2010.
- [21] R. Berera, R. van Grondelle och J. T. M. Kennis. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. *Photosynthesis Research*, 101(2-3):105 – 118, juli 2009.
- [22] Sandra Monti och Claudio Chiorboli. Transient absorption spectroscopy. I: Paola Ceroni, redaktör, *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*, band 78 av *Lecture Notes in Chemistry*, ss 185–207. Springer Netherlands, 2012.
- [23] John Daintith och Elizabeth Martin. *Dictionary of Science*, kapitel Sabatier-Senderens process to syzygy, s 777. Oxford University Press, 6 utgåvan, 2010.
- [24] Nikolai V. Tkachenko. Chapter 6 - steady state emission spectroscopy. I: Nikolai V. Tkachenko, redaktör, *Optical Spectroscopy*, ss 107 – 127. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- [25] Ana Morandeira, Gerrit Boschloo, Anders Hagfeldt och Leif Hammarström. Photoinduced ultrafast dynamics of coumarin 343 sensitized p-type-nanostructured nio films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41):19403–19410, 2005. PMID: 16853506.
- [26] Time-domain lifetime measurements. I: JosephR. Lakowicz, redaktör, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, ss 1–26, 97–155. Springer US, 2006.
- [27] John Daintith. *Dictionary of Chemistry*, kapitel EAC to E-Z convention, s 217. Oxford University Press, 6 utgåvan, 2008.
- [28] D. Martineau. *Dye Solar Cells For Real - the assembly guide for making your own solar cells*. Solaronix SA, Rue de l’Ouriette 129, CH-1170 Aubonne, Switzerland, april 2012.

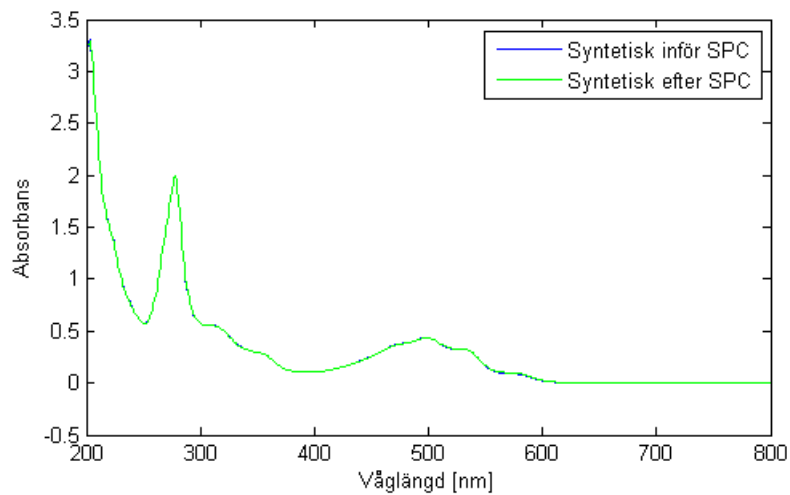
- [29] M.A. Pugachevsky. Effect of annealing on photoluminescent properties of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy*, 79(5):834–837, 2012.
- [30] Palanivel Velmurugan, Algumuthu TamilSelvi, Perumalsamy Lakshmanaperumalsamy, Joonhong Park och Byung-Taek Oh. The use of cochineal and monascus purpureus as dyes for cotton fabric. *Coloration Technology*, 129(4):246–251, 2013.
- [31] J. Wiberg. *Emerging Energy Possibilities: Electron Transfer in Donor-Bridge-Acceptor Model Systems and Dye-Sensitized Solar Cells*, kapitel Methodology - Time correlated single photon counting, ss 26–28. Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg Sweden, 2010.
- [32] Sylwia Gawęda, Grażyna Stochel och Konrad Szaciłowski. Photosensitization and photocurrent switching in carminic acid/titanium dioxide hybrid material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48):19131–19141, 2008.

A Bilagor

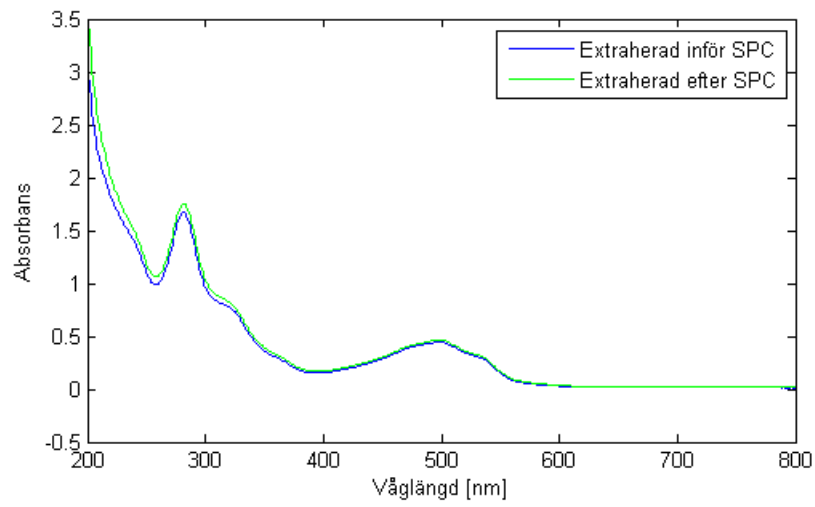


Figur A.1: Graf visandes koncentrationen hos syntetisk karminsyra i EtOH för framtagande av extinktionskoefficient.

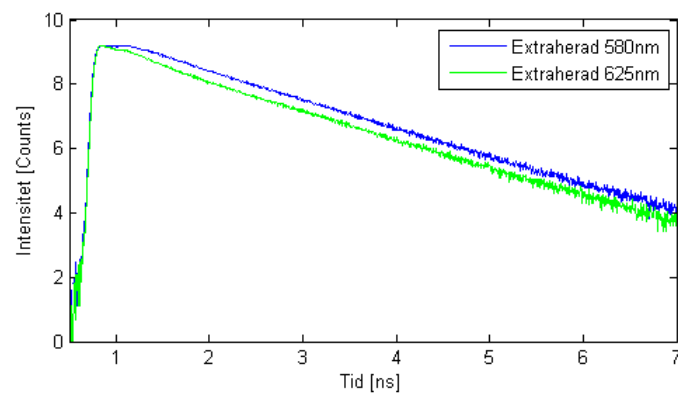
A.1 Single photon counting



Figur A.2: Graf visandes skillnaden i absorbans för syntetisk karminsyra, före respektive efter SPC-mätning.

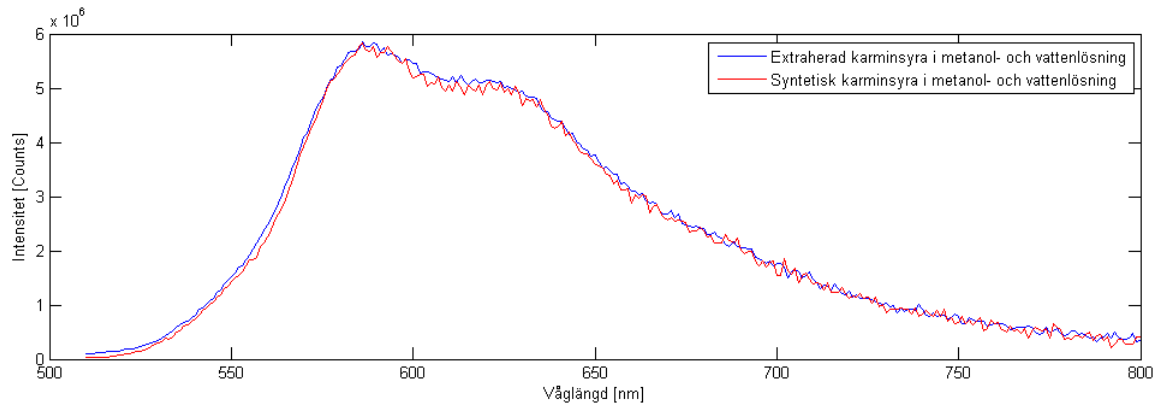


Figur A.3: Graf visandes skillnaden i absorbans för extraherad karminsyra, före respektive efter TC-SPC-mätning.

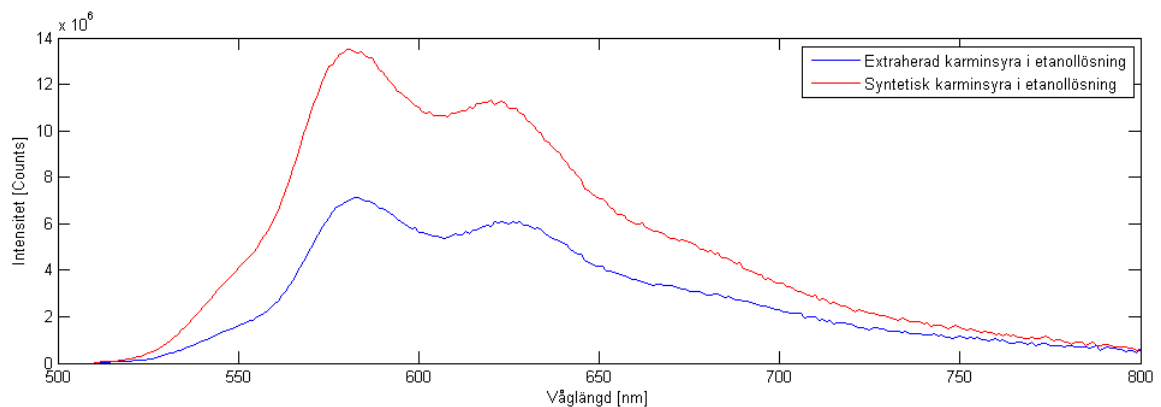


Figur A.4: Graf visandes skillnaden i livslängd för extraherad karminsyra vid emissionsvåglängd 580nm respektive 625nm.

A.2 Emission



Figur A.5: Graf visandes emissionen för extraherad respektive syntetisk karminsyra i metanol och vatten. Den normaliserade integralen för den extraherade karminsyran var 0.6891×10^9 respektive 0.6699×10^9 för den syntetiska karminsyran.



Figur A.6: Graf visandes emissionen för extraherad respektive syntetisk karminsyra i etanol. Den normaliserade integralen för den extraherade karminsyran var 0.8212×10^9 respektive 1.4861×10^9 för den syntetiska karminsyran.

A.3 Data för avgasad respektive icke-avgasad

Mono- och biexponentiell regression för icke-avgasad lösning.

Bleach

```
General model Exp1:
myfit(x) = a*exp(b*x)
Coefficients (with 95% confidence bounds):
a =      -1.139  (-1.207, -1.071)
b = -1.521e+06 (-1.934e+06, -1.107e+06)
```

Oxidized

```
General model Exp1:
myfit(x) = a*exp(b*x)
Coefficients (with 95% confidence bounds):
a =      0.4297  (0.3962, 0.4631)
b = -1.753e+06 (-2.301e+06, -1.204e+06)
```

Bleach

```
General model Exp2:
myfit(x) = a*exp(b*x) + c*exp(d*x)
Coefficients (with 95% confidence bounds):
a =  1.149e-07 (-1.482e-05, 1.505e-05)
b =  4.611e+07 (-4.145e+08, 5.068e+08)
c =   -1.076  (-1.169, -0.9833)
d = -1.015e+06 (-1.835e+06, -1.951e+05)
```

Oxidized

```
General model Exp2:
myfit(x) = a*exp(b*x) + c*exp(d*x)
Coefficients (with 95% confidence bounds):
a =   0.05374  (-0.04522, 0.1527)
b = -4.505e+07 (-2.259e+08, 1.358e+08)
c =   0.406  (0.3236, 0.4884)
d = -1.449e+06 (-2.534e+06, -3.638e+05)
```

Mono- och biexponentiell regression för avgasad lösning.

Bleach

```
General model Exp1:
myfit(x) = a*exp(b*x)
Coefficients (with 95% confidence bounds):
a =   -0.5812  (-0.6255, -0.537)
b = -2.041e+06 (-2.592e+06, -1.491e+06)
```

Oxidized

```
General model Exp1:
myfit(x) = a*exp(b*x)
```

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a = 0.2478 (0.2152, 0.2804)
b = -2.143e+06 (-3.105e+06, -1.181e+06)

Bleach

General model Exp2:

myfit(x) = a*exp(b*x) + c*exp(d*x)

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a = -0.5981 (-0.6367, -0.5594)
b = -2.71e+06 (-3.81e+06, -1.609e+06)
c = -0.0002908 (-0.002971, 0.00239)
d = 2.177e+07 (-1.003e+07, 5.358e+07)

Oxidized

General model Exp2:

myfit(x) = a*exp(b*x) + c*exp(d*x)

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a = 0.2547 (0.2148, 0.2946)
b = -2.986e+06 (-8.179e+06, 2.207e+06)
c = 0.001416 (-0.03436, 0.03719)
d = 1.256e+07 (-6.797e+07, 9.308e+07)

A.4 Bidragsrapport

A.4.1 Informationsinhämtning

Alla har bidragit till inhämtande samt förståelse av fakta.

A.4.2 Laborationer

Nedan följer de utförda laborationer samt vilka som deltagit.

- **Ludvig Björk**, Absorption, emission, filmtillverkning, extraktion, TC-SPC, transientabs
- **August Gasslander**, Absorption, emission, filmtillverkning, transientabs
- **Felix Hemmingsson**, Absorption, extraktion, filmtillverkning, TC-SPC, transientabs
- **Malin Johnsson**, Absorption, emission, extraktion, filmtillverkning, transientabs
- **Robert Palm**, Absorption, extraktion, filmtillverkning, TC-SPC, transientabs
- **Magnus Walander**, Absorption, emission, extraktion, filmtillverkning, TC-SPC, transientabs

A.4.3 Rapportskrivning

Alla har bidragit till korrekturläsning av rapporten samt givit förslag till ändringar och möjliga omstruktureringar. När det gäller skrivandet har alla bidragit med något gällande de flesta avsnitten.

A.4.4 Övrigt

Bidrag till övriga kategorier

- **Robert Palm** Tidslogg
- **Magnus Walander** Bildillustrationer