

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG PIN QUANG ĐIỆN HOÁ TRÊN CƠ SỞ NANÔ ÔXIT TITAN VÀ NANÔ ÔXIT THIẾC

NGUYỄN NĂNG ĐỊNH, PHẠM HOÀNG NGÂN

I. MỞ ĐẦU

Pin mặt trời silic đã được biết đến từ lâu và hiện đang được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, như "trạm phát điện" mặt trời trên tàu vũ trụ, nguồn điện dân dụng cho vùng sâu vùng xa, trên hải đảo, làm nguồn điện nhỏ cho các máy tính bỏ túi hay nguồn điện cho xe hơi chạy bằng năng lượng mặt trời. Tuy nhiên, hiệu suất chuyển hoá năng lượng quang điện và hiệu suất quang tử của pin silic còn thấp và bị giới hạn không khắc phục được, giá thành của pin vẫn còn khá cao, công nghệ chế tạo phức tạp, đắt tiền, v.v....

Như đã biết, oxit titan (TiO_2) và ôxit thiếc (SnO_2) có thể xem như là những chất bán dẫn vùng cấm rộng (khoảng 3 eV), các oxit này trong suốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Vì vậy, đối với TiO_2 và SnO_2 việc "gom" năng lượng của bức xạ mặt trời theo nguyên tắc của hiệu ứng quang điện, về nguyên tắc, chỉ thực hiện được trong vùng ánh sáng tử ngoại. Điều này khiến hiệu suất chuyển đổi quang điện của TiO_2 còn thấp hơn cả pin silic. Gần đây, tập thể khoa học do giáo sư Gratzel chủ trì đã phát minh ra một loại pin mặt trời kiểu mới hoạt động theo nguyên lý quang điện hóa, trong đó oxit titan được tẩm chất nhạy quang (Dye-sensitized solar cell, viết tắt là DSSC) [1 - 3]. Hiệu suất lượng tử, cũng như hiệu suất chuyển hoá năng lượng photon sang năng lượng điện (chuyển hoá quang điện) của pin này cao hơn hẳn pin silic truyền thống. Nhất là khi điện cực TiO_2 có cấu trúc nanô tinh thể. Có hai tác nhân quan trọng và quyết định tính ưu việt của pin DSSC so với pin silic là:

- Khả năng thu gom bức xạ mặt trời lớn, nhờ việc đưa vào cấu trúc tinh thể chất nhạy quang. Cơ chế của quá trình thu gom hiệu quả năng lượng mặt trời được giải thích là hệ điện cực TiO_2 và chất nhạy quang đã tạo ra các mức năng lượng trung gian phù hợp với dải bức xạ của mặt trời;

- Lớp oxit xốp và dày cấu trúc nanô bao gồm vô số các hạt nanô tinh thể mà mỗi hạt đều có khả năng "gom" năng lượng mặt trời để sinh ra điện tử, vì thế chúng tạo ra dòng quang điện lớn hơn.

Mặc dù vậy, pin DSSC với cấu trúc đa lớp phức tạp vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi và chưa thể thương mại hoá do giá thành pin còn cao, thời gian phục vụ của pin còn thấp hơn nhiều so với pin silic. Việc nghiên cứu nhằm nâng cao thời gian phục vụ và hạ giá thành vẫn là vấn đề mang tính thời sự. Trong công trình này chúng tôi trình bày công nghệ chế tạo vật liệu xốp oxit titan và oxit thiếc cấu trúc nanô (viết tắt là nc- TiO_2 và nc- SnO_2) và so sánh các đặc trưng tính chất của pin chế tạo từ hai loại oxit này.

II. THỰC NGHIỆM

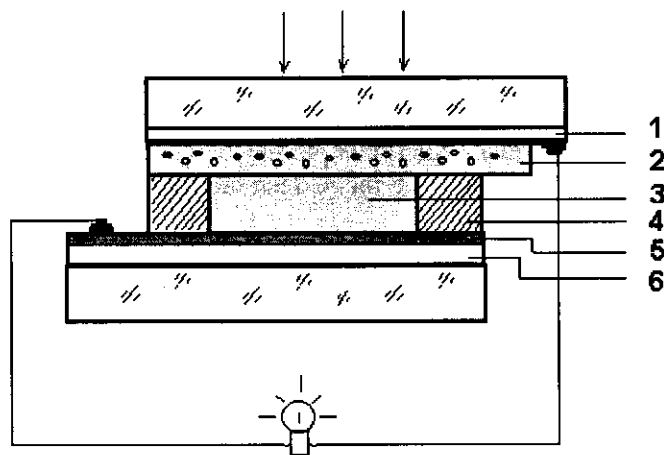
2.1. Chế tạo màng xốp nc-TiO₂ và nc-SnO₂

Chế tạo lớp oxit TiO₂ và SnO₂ xốp cấu trúc nano. Để chế tạo lớp xốp oxit, sử dụng dung dịch nước chứa các hạt nano oxit phân tán bán trên thị trường với kích thước các hạt SnO₂ và TiO₂ trong khoảng 15 - 20 nm (hoá chất Degussa). Bằng cách trải các dung dịch này trên đế dẫn điện trong suốt SnO₂:F hoặc ITO nhận được lớp màng oxit đồng đặc. Tiếp theo, quá trình ủ nhiệt được thực hiện tại 450°C trong không khí, thời gian ủ là 9 giờ, trong đó thời gian nâng nhiệt độ đến 450°C là 2 giờ, giữ cố định tại 450°C - 4 giờ và hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phòng - 3 giờ.

Tẩm chất nhạy quang. Chất nhạy quang là các hợp chất hữu cơ chứa Lu³⁺, thành phần của các chất nhạy quang có thể thay đổi, cho đến nay chất nhạy quang được sử dụng khá rộng rãi là (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2' -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)-Ru(ii), kí hiệu là N3 hoặc Ru-535. Việc tẩm chất nhạy quang được tiến hành cẩn thận sau khi xử lí sạch bề mặt lớp oxit xốp bằng dung môi và sấy khô. Lớp oxit được nhúng trong dung dịch Ru-535, để 5 giờ trong tủ sấy tại 120°C.

2.2. Chế tạo pin DSSC

Điện cực góp trong pin là lớp platin mỏng cỡ 50 nm phủ trên điện cực trong suốt SnO₂:F bằng kĩ thuật phun xạ cao áp một chiều. Chất điện li là dung dịch LiI/I₂ + PC (propylene carbonate). Lớp điện ly này dày 50 µm được kẹp giữa hai điện cực như mô tả trong hình 1. Diện tích làm việc của pin là 1 cm².



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo của pin mặt trời Gratzel

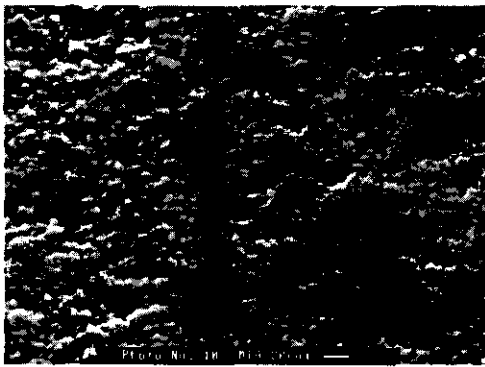
- 1, 6 - Lớp màng mỏng dẫn điện trong suốt SnO₂:F hoặc ITO
- 2 - Lớp xốp ôxit nano (nc-TiO₂ hoặc nc-SnO₂) tẩm chất nhạy quang Ru-535 hoặc Ru-620
- 3 - Chất điện ly; 4 - Lớp cách điện dày 50 µm ; 5 - Lớp màng mỏng Pt

Cấu trúc bề mặt của các lớp oxit xốp được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Đo đặc tuyến IV trên máy Autolab. Potentiostat-PGS30.

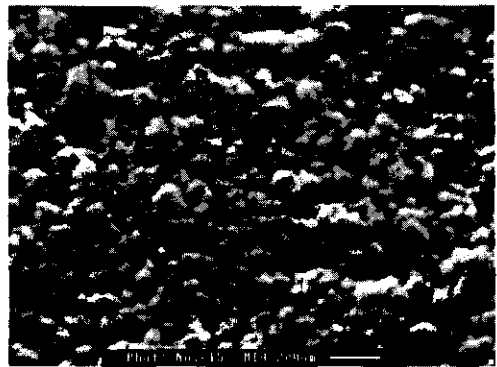
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái học của vật liệu nanô oxit

Trên hình 2 trình bày ảnh FE-SEM chụp bề mặt của các lớp xốp TiO_2 và SnO_2 . Nhìn chung, ảnh SEM của cả hai loại mẫu đều có nhiều đặc điểm giống nhau, thể hiện cấu tạo của lớp xốp oxit bao gồm các hạt kích thước nanô phù hợp với kích thước hạt phân tán trong dung dịch nước. Tuy nhiên, từ ảnh SEM của TiO_2 có thể nhận thấy cấu trúc nanô của TiO_2 đồng đều hơn, mặc dù kích thước của các hạt lớn hơn so với SnO_2 . Về cấu trúc vật liệu, kích thước hạt nanô có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất thu gom năng lượng, độ đồng đều trong vật liệu xốp cũng là yếu tố mang tính quyết định. Chúng ta có thể chọn dung dịch phân tán hạt oxit có kích thước bé đến vài nanô-mét, nhưng khi trải màng và ủ nhiệt thì các hạt quá nhỏ dễ liên kết thành các cụm, đám kích thước lớn. Với cùng một phương pháp, trong cùng điều kiện công nghệ, bao giờ lớp xốp TiO_2 cũng được hình thành dày hơn và đồng đều hơn so với SnO_2 . Từ ảnh FE-SEM kích thước trung bình của hạt nanô trong lớp xốp SnO_2 và TiO_2 xác định được tương ứng vào khoảng 10 nm và 20 nm.



a)



b)

Hình 2. Ảnh FE-SEM của lớp xốp nc- SnO_2 (a) và của nc- TiO_2 (b)

3.2. Tính chất quang điện của pin DSSC

Đối với pin DSSC, hệ số điền đầy (FF) càng lớn thì hiệu suất chuyển hoá năng lượng quang-điện càng cao. Hệ số FF phụ thuộc vào bản chất cấu tạo của vật liệu nanô và khả năng hấp thụ bức xạ mặt trời của tổ hợp chất nhạy quang và cấu trúc vật liệu. Trong thực nghiệm, hệ số FF được xác định bởi công thức:

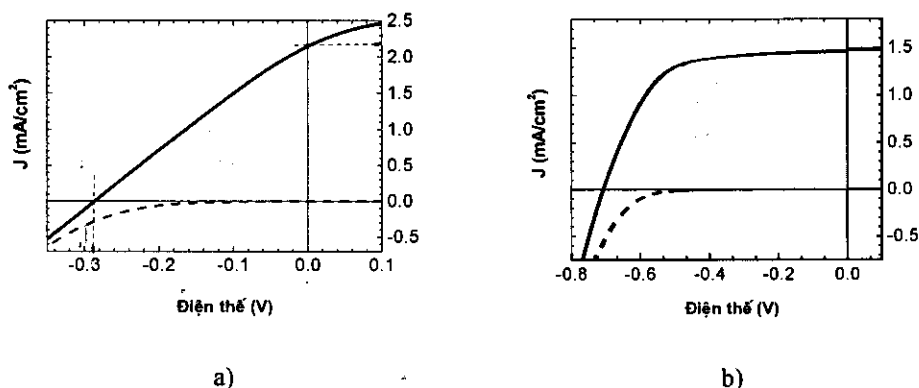
$$FF = \frac{(IV)_{\max}}{J_{sc}V_{oc}}, \quad (1)$$

với J_{sc} là mật độ dòng nối tắt, V_{oc} điện thế hở mạch, tích $(IV)_{\max}$ là giá trị công suất cực đại của pin đạt được.

Hiệu suất tổng (η) của pin khi đó được tính theo công thức [4]:

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}, \quad (2)$$

với P_m là công suất của đèn chiếu "Drive 100" có phổ gần giống phổ bức xạ của mặt trời. Trong thực nghiệm có thể chọn giá trị mật độ công suất chiếu từ 50 đến 100 W/m². Các thông số kể trên có thể nhận được từ đường đặc tuyến IV thực nghiệm đo trên hệ điện hoá trong lúc pin được chiếu sáng. Đặc tuyến IV chiếu sáng và trong tối của hai loại pin kể trên được trình bày trên hình 3.



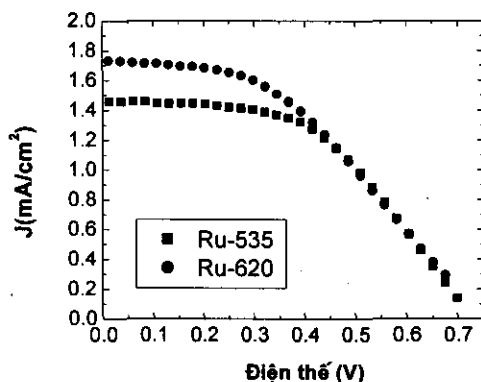
Hình 3. Đặc tuyến IV của pin Gratzel (pin DSSC) chế tạo từ vật liệu nc-SnO₂ (a) và nc-TiO₂ (b) khi được chiếu dọi bằng đèn công suất 57 W/m²

Có thể nhận thấy, hệ số điền đầy (phần gạch xám) của pin DSSC-TiO₂ lớn hơn hẳn so với DSSC-SnO₂, cụ thể là 0,62 (TiO₂) và 0,27 (SnO₂). Hiệu suất tổng tính theo công thức (3), sau khi tích phân theo điện thế, đối với pin DSSC-TiO₂ có giá trị 1,2%. Giá trị này cũng lớn hơn nhiều so với hiệu suất tổng của pin DSSC-SnO₂ (0,3%). Nghiên cứu các quá trình truyền hạt tải trên lớp tiếp xúc oxit titan và oxit thiếc với chất điện li bằng phương pháp Raman *in-situ* đã cho thấy hiệu suất của pin có thể nâng cao lên từ 5% đến 10% khi chất điện li được bổ sung axit acetic hoặc 4-*tert*-butylpyridine [5].

Gần đây chất nhạy quang mới với thành phần tris(isothiocyanato)(2,2':6',2''-terpyridine-4,4',4''-tricarboxylic acid)-ruthenium iodophenyl(2,2':6',2''-terpyridine-4'-phenylphosphonic acid)-ruthenium(ii), kí hiệu là Ru-620 hay còn gọi là chất đen đã được chế tạo nhằm nâng cao hiệu suất của pin. Sử dụng chất đen này để tẩm lớp oxit xốp TiO₂, chúng tôi cũng nhận được kết quả khả quan: hiệu suất tổng của pin tăng lên đến 1,5% (hình 4). So sánh các thông số của pin DSSC-TiO₂ sử dụng chất nhạy quang Ru-535 và Ru-620 (bảng 1) cho thấy thế hở mạch của hai loại pin có giá trị như nhau, nhưng hệ số FF và mật độ dòng nối tắt của pin tẩm chất đen (Ru-620) đều lớn hơn.

Bảng 1. So sánh các thông số của pin DSSC-TiO₂ tẩm chất nhạy quang Ru-535 và Ru-620 tính theo công thức (1) và (2)

Chất nhạy quang	Hệ số điền đầy (FF)	Thế hở mạch (V)	Mật độ dòng nối tắt (mA/cm ²)	Hiệu suất η (%)
Ru-535	0,63	0,72	1,43	1,2
Ru-620	0,71	0,72	1,67	1,5



Hình 4. Đặc tuyến IV của pin DSSC-TiO₂ sử dụng chất nhạy quang Ru-535 (■) và Ru-620 (●)

IV. KẾT LUẬN

Vật liệu xốp oxit titan và oxit thiếc cấu trúc nanô đã được chế tạo bằng phương pháp trải các dung dịch chứa hạt nanô phân tán, tương ứng nc-TiO₂ và nc-SnO₂. Thực nghiệm cho thấy, phương pháp công nghệ chế tạo vật liệu cấu trúc nanô vừa đơn giản vừa hiệu quả. Pin mặt trời kiểu mới trên cơ sở vật liệu cấu trúc nanô được chế tạo và khảo sát đặc trưng quang điện. Kết quả nghiên cứu chứng tỏ, hiệu suất chuyển hoá năng lượng quang điện của nc-TiO₂ cao hơn so với nc-SnO₂. Sử dụng chất nhạy quang Ru-620 (chất đen) để tẩm lớp xốp nc-TiO₂ làm điện cực xốp cho hiệu suất tổng đạt 1,5%. So với pin mặt trời silic, pin DSSC có nhiều ưu việt hơn hẳn, vì thế chúng có triển vọng ứng dụng thực tiễn trong thời gian không xa.

Ở nước ta, nghiên cứu công nghệ vật liệu và linh kiện nanô ứng dụng trong thực tiễn khai thác nguồn năng lượng sạch - năng lượng mặt trời là rất cần thiết, hiệu quả và hoàn toàn mang tính khả thi.

Lời cảm ơn. Tác giả chân thành cảm ơn TS. Hugot-Le Goff (Đại học Pierre-et-Marie Curie, Pháp) về sự giúp đỡ trong việc cung cấp các hoá chất sạch, cảm ơn PTN trọng điểm của Viện KHV, Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam về các ảnh FE-SEM. Công trình được hoàn thành nhờ sự tài trợ kinh phí của Chương trình NCCB của Bộ KH&CN, Đề tài mã số 410-306 trong năm 2006.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos and M. Gratzel - *Helv. Chim. Acta*, **73** (1990) 1788.
2. B. O'Regan and M. Gratzel - *Nature* **353** (1991) 737.
3. Hagfeldt and M. Gratzel - *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
4. M. M. Gramez, J. Lu, A. Hagfeldt, C. G. Granqvist - *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **64** (2000) 385.
5. N. N. Dinh, M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, T. Stergiopoulos, P. Falaras, *C.R.Chimie* **9** (2006) 676.