

SỬ DỤNG ỐNG NANO CACBON BIẾN TÍNH TRONG PIN DSC

Pin DSC sử dụng chất màu nhạy quang là thế hệ pin mặt trời mới thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Tuy nhiên, công suất thấp và chi phí sản xuất cao là những rào cản lớn để có thể đưa pin DSC ứng dụng vào thực tế cuộc sống. Vừa qua, các nhà khoa học thuộc Đại học Bách khoa Nanyang, Singapore đã tìm ra một phương pháp mới, biến tính các ống nano cacbon (CNT) nhằm thay thế cho oxide dẫn điện trong suốt phủ trên đế thủy tinh dẫn của pin DSC, giúp hạ giá thành sản xuất.

Khái quát về pin quang điện

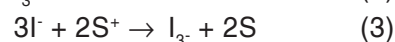
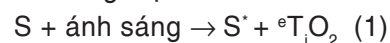
Trong rất nhiều vấn đề mà nhân loại đang phải đối mặt, dự trữ năng lượng và phân bố năng lượng là những vấn đề quan trọng nhất. Khi nguồn nhiên liệu hóa thạch dần cạn kiệt, người ta buộc phải chuyển hướng sang các nguồn năng lượng thay thế khác như năng lượng hạt nhân, năng lượng gió, năng lượng thủy triều, năng lượng mặt trời... Trong đó, năng lượng mặt trời là nguồn năng lượng cơ bản nhất, phong phú và đặc biệt là sạch, không gây ô nhiễm môi trường. Vì thế rất nhiều nghiên cứu đã được triển khai từ thế kỷ XIX cho đến nay nhằm có thể khai thác năng lượng mặt trời một cách hiệu quả và tiện lợi.

Năm 1839, nhà vật lý người Pháp A.E. Becquerel đã khám phá ra hiệu ứng quang điện, cho phép chuyển hóa một phần năng lượng mặt trời thành điện năng. Kể từ đó, các thế hệ pin quang điện (còn gọi là pin mặt trời) lần lượt được chế tạo và thử nghiệm trong suốt khoảng thời gian dài. Cho đến năm 1991, hai nhà khoa học Gratzel và O'Regan đã lần đầu tiên chế tạo thành công pin mặt trời tẩm chất màu nhạy quang (pin DSC), một thế hệ pin mặt trời mới hứa hẹn

tính ứng dụng cao và chi phí cạnh tranh với pin mặt trời dựa trên chất bán dẫn silic. Đây được xem là một phát minh đột phá về công nghệ năng lượng của thế giới ở thời điểm bấy giờ, đem lại cho GS Gratzel giải thưởng công nghệ thiên niên kỷ năm 2010 [1].

Cấu tạo của pin DSC bao gồm các thành phần sau (hình 1): (1) điện cực anode là màng nano oxide TiO_2 được thiêu kết và gắn trên một đế thủy tinh dẫn (được tạo thành từ thủy tinh có phủ một lớp mỏng các oxide dẫn trong suốt - TCO); màng anode oxide TiO_2 này được hấp phụ đơn lớp chất màu nhạy quang (dye); (2) điện cực cathode (điện cực đối) là lớp Pt được phủ trên một đế TCO khác; (3) giữa hai điện cực là dung dịch điện ly chứa cặp oxi hóa/khử I_3^-/I^- [1]. Như vậy khi được chiếu xạ, các phân tử thuốc nhuộm ở trạng thái cơ bản (kí hiệu

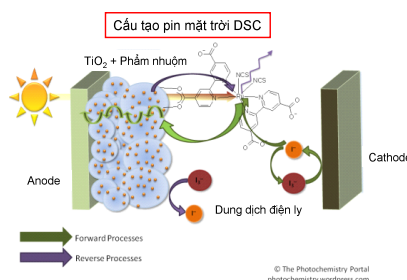
S) sẽ hấp thu photon và chuyển lên trạng thái kích thích (S^*). S^* ở trạng thái kích thích có mức năng lượng cao sẽ tiêm điện tử vào vùng dẫn (CB) của TiO_2 (1). Điện tử khi đó sẽ di chuyển sang màng xốp TiO_2 , đến đế thủy tinh dẫn TCO rồi chạy ra mạch ngoài để tải về điện cực đối cathode. Ở đó điện tử sẽ kết hợp với I_3^- tạo I^- (2). I^- được hoàn nguyên trở lại I_3^- nhờ khử dạng oxi hóa của chất màu nhạy quang S^+ (3). Cứ thế các quá trình sẽ được lặp lại như một vòng tuần hoàn và tạo ra dòng điện.



Chính nhờ cấu tạo đơn giản và những tính chất đặc biệt trên, pin DSC ngay lập tức đã thu hút sự chú ý rất lớn của cộng đồng khoa học. Nhiều nghiên cứu kế thừa đã liên tục được thực hiện nhằm nâng cao hiệu suất pin, hạ giá thành sản xuất, cũng như cải thiện các tính chất truyền dẫn của pin. Trong đó, cải thiện đế thủy tinh dẫn của pin DSC là một trong những hướng nghiên cứu khả thi và thu hút.

Cải thiện đế thủy tinh dẫn

Để thủy tinh dẫn vốn được cấu tạo bởi một tấm thủy tinh có bề mặt



Hình 1: cấu tạo và cơ chế hoạt động của pin DSC

được phủ một lớp mỏng oxide dẫn điện trong suốt (TCO). Để đáp ứng nhu cầu sử dụng cho DSC, TCO phải thỏa mãn các yêu cầu sau: có độ trong suốt cao để ánh sáng truyền qua, có điện trở thấp để dẫn điện tốt. Một trong những TCO đáp ứng tốt các yêu cầu trên là thiếc oxide pha tạp indium hoặc thiếc oxide pha tạp fluor. Tuy nhiên, các vật liệu này vẫn còn nhiều hạn chế [2, 3], trong đó giá thành cao là một trong những hạn chế nổi bật. Gần đây, sự thành công trong điều chế các lớp màng mỏng dẫn điện và trong suốt dựa trên nền tảng các ống nano cacbon (CNT) và graphene đã mở ra một khả năng nghiên cứu mới, thay thế các vật liệu TCO truyền thống [4, 5]. So với thiếc oxide pha tạp fluor, sử dụng vật liệu dựa trên CNT cho phép giảm đáng kể chi phí sản xuất nhờ vào nguồn cung cấp cacbon phong phú và khả năng sản xuất từ dung dịch [6]. Bên cạnh đó, CNT có độ bền hóa học cao, có độ cứng cơ học lớn [7]. Chúng còn gần như trong suốt trong vùng cận hồng ngoại, tính chất mà các TCO truyền thống không có [3]. Những yếu tố này khiến cho CNT và graphene trở thành một trong những ứng viên tiềm năng ứng dụng trong pin DSC.

Tuy nhiên, cho đến hiện tại, việc sử dụng CNT để làm điện cực anode trong pin DSC gần như là không thể do khả năng xúc tác cho các phản ứng oxi hóa khử của CNT. Chúng cho phép các electron thu thập được ở anode tái kết hợp với I_3^- tại bề mặt tiếp xúc giữa anode và dung dịch điện ly bằng phản ứng (4):



Do đó, CNT chỉ mới được sử dụng làm điện cực cathode để thay thế Pt đắt tiền [8], gần như không có một loại pin DSC nào sử dụng CNT

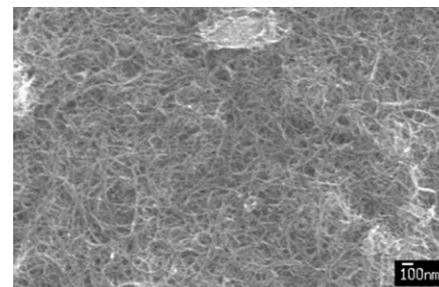
để chế tạo anode. Để giải quyết vấn đề này, nhóm nghiên cứu của giáo sư H.V. Demir và các cộng sự tại Viện Kỹ thuật Điện và Điện tử, Đại học Bách khoa Nanyang, Singapore đã đề nghị một phương pháp đơn giản, sử dụng CNT làm anode với bề mặt được biến tính bởi một lớp oxide mỏng, nhằm làm giảm quá trình tái kết hợp điện tử với I_3^- trong khi vẫn bảo toàn được những tính chất điện và quang của CNT. Mặc dù phương pháp này có thể giải quyết được vấn đề, nhưng việc tìm kiếm được một oxide lý tưởng để biến tính lại không đơn giản. Chẳng hạn, màng mỏng ZnO tổng hợp bằng phương pháp sol-gel đã được chứng minh có độ trong suốt rất cao, chuyển dịch điện tử tốt trong môi trường hữu cơ của pin mặt trời [9] nhưng ZnO lại không phù hợp với lớp hỗn hợp anatase chứa acid trong pin DSC và dung dịch phẩm nhuộm. Tương tự, một lớp TiO_2 dày đặc điều chế bởi phương pháp phun nhiệt phân có khả năng chống chịu acid nhưng lại có thể oxi hóa CNT ở nhiệt độ cao trong quá trình kết tinh màng [10].

Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư H.V. Demir [11] đã thực hiện biến tính bề mặt của màng mỏng CNT trên điện cực anode theo một phương pháp mới: tổng hợp lớp phim CNT với titan sub-oxide (TiO_x) được phủ lên ở nhiệt độ thấp ($150^\circ C$) bằng quá trình sol-gel. Phương pháp này đã đem lại những kết quả khả quan, cho phép giảm giá thành và nâng cao hiệu năng của pin DSC một cách rõ ràng.

Chế tạo pin DSC với điện cực phủ CNT và TiO_x

Quá trình chế tạo pin DSC của nhóm nghiên cứu đến từ Đại học Bách khoa Nanyang trải qua ba giai đoạn chính. Đầu tiên, nhóm tổng

hợp lớp màng mỏng CNT gắn trên đế thủy tinh bằng phương pháp sol-gel. Một dung dịch huyền phù CNT 2 mg/ml được khuấy trộn với dung dịch nước chứa chất hoạt động bề mặt sodium dodecylbenzene sulfonate với nồng độ 0,5%, sau đó hỗn hợp được đánh sóng siêu âm ở 120 W nhằm thu được một hỗn hợp đồng nhất [12]. Toàn bộ hỗn hợp này được cho vào súng phun và được phun phủ đều lên bề mặt kính thủy tinh vốn sẽ được sử dụng làm đế thủy tinh dẫn trong pin DSC. Tắm thủy tinh sau đó được nhúng ngập trong nước trong suốt 24 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất hoạt động bề mặt và cuối cùng được làm khô tự nhiên ở không khí. Hình 2 thể hiện bề mặt của đế thủy tinh dẫn sau khi đã phủ CNT, cho thấy các CNT với bề dày khoảng 20-25



Hình 2: hình ảnh kính hiển vi điện tử của bề mặt đế thủy tinh dẫn sau khi phủ lớp CNT

nm được phủ trên bề mặt một cách đồng nhất với độ phủ cao, rất thích hợp để sử dụng trong pin DSC.

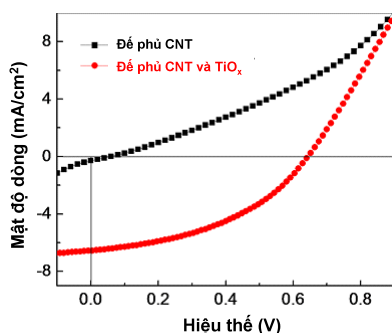
Giai đoạn thứ hai là tổng hợp lớp sub-oxide TiO_x phủ lên bề mặt của CNT. Dung dịch titanium (IV) isopropoxide được trộn lẫn lượt với 5 ml 2-methoxyethanol và 0,5 ml ethanolamine trong một bình cầu 3 cổ. Hỗn hợp dung dịch này được đun hoàn lưu ở $80^\circ C$ trong 2 giờ và $120^\circ C$ trong 1 giờ [13] để hình thành lớp gel TiO_x . Sau đó, lớp gel sẽ được quay trên đế thủy tinh dẫn ở tốc độ 3.000 vòng/phút. Bề dày của lớp phim hình thành

được điều chỉnh bởi dung dịch 2-methoxyethanol. Sau cùng, toàn bộ để thủy tinh sẽ được nung ở 150°C suốt 1 giờ trong không khí để chuyển hóa hoàn toàn gel thành TiO_x .

Để thủy tinh được phủ CNT và TiO_x sẽ được sử dụng làm điện cực anode để chế tạo pin DSC trong giai đoạn cuối cùng. Nhóm nghiên cứu lần lượt phủ chất bán dẫn TiO_2 lên điện cực anode vừa tổng hợp, cho TiO_2 hấp phụ phẩm nhuộm cis-diisothiocyanato-bis(2,20-bipyridyl-40-dicarboxylato)ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium) rồi ghép với điện cực cathode là kim loại Pt. Ở giữa hai điện cực này, nhóm nghiên cứu tiến hành bơm vào dung dịch điện ly I_3^-/I^- để tạo thành pin DSC hoàn chỉnh.

Tính chất của pin DSC sau khi chế tạo

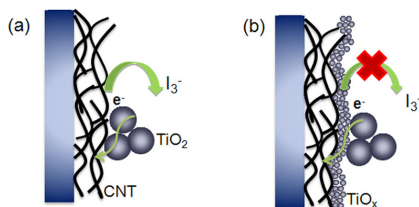
Pin DSC với anode phủ CNT và TiO_x sau khi được chế tạo được so sánh các tính chất quang điện với pin DSC chỉ sử dụng anode có phủ CNT. Các thông số như dòng ngắn mạch I_{sc} , thế mạch hở V_{OC} , thừa số lấp đầy ff (fill factor) và hiệu suất chuyển đổi quang năng của hai loại pin lần lượt được đo trong một hệ giả lập ánh sáng mặt trời với bức xạ AM1.5G (100 mW/cm²). Hình 3 trình bày các kết quả thu được sau



Hình 3: giản đồ thể hiện tính chất quang điện của pin DSC được chế tạo từ anode phủ CNT và anode phủ CNT và TiO_x

khi khảo sát tính chất quang điện của pin.

Pin DSC với anode chỉ phủ CNT có các giá trị I_{sc} , V_{OC} , ff và hiệu suất chuyển đổi quang năng lần lượt là 0,281 mA/cm², 0,057 V, 23% và gần 0%. Kết quả này cho thấy, pin gần như không hoạt động dưới ánh sáng mặt trời. Ngược lại, với pin DSC có anode phủ CNT và TiO_x , các giá trị I_{sc} , V_{OC} , ff lần lượt là 6,547 mA/cm², 0,644 V, 43% và hiệu suất chuyển hóa quang năng đạt 1,8%, chứng tỏ việc phủ TiO_x lên CNT đã khắc phục hoàn toàn nhược điểm của CNT khi sử dụng trong anode của pin DSC. Nhờ phủ một lớp TiO_x ngăn cản lớp CNT trên để thủy tinh tiếp xúc trực tiếp với dung dịch điện ly I_3^-/I^- , các electron sinh ra từ quá trình quang hóa sẽ được truyền đến CNT và không tham gia phản ứng khử I_3^- , số lượng electron di chuyển ra mạch ngoài vì thế không bị suy giảm, đảm bảo cho pin DSC hoạt động tốt (hình 4).



Hình 4: quá trình chuyển điện tử từ CNT đến dung dịch điện ly trên điện cực anode phủ CNT (a) và sự ngăn cản quá trình dịch chuyển điện tử này trên điện cực anode phủ CNT và TiO_x (b)

Những kết quả nghiên cứu của giáo sư H.V. Demir và nhóm của ông đã mở ra một tiềm năng rất lớn cho việc ứng dụng CNT vào pin DSC, giải quyết hoàn toàn vấn đề xúc tác của CNT đối với các phản ứng oxi hóa khử trong hệ dung dịch điện ly của pin. Các CNT không chỉ có giá thành thấp hơn TCO truyền thống mà còn có những tính chất ưu việt hơn. Chính vì vậy, trong

tương lai, nhóm còn hướng đến việc thay thế cả điện cực cathode Pt bằng điện cực có phủ CNT [14]. Nếu thành công, đây sẽ là một đột phá rất lớn trong cộng đồng khoa học nói chung và những người làm nghiên cứu về pin nói riêng, khi mà giá thành sản xuất pin DSC chưa bao giờ là thấp ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] K.E. Jasim, Dye sensitized solar cells - working principles, challenges and opportunities, www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices (2013).
- [2] S.R. Forrest, Nature 428, 911 (2004).
- [3] L. Hu, D.S. Hecht and G. Gruner, Appl. Phys. Lett. 94, 081103 (2009).
- [4] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard and A.G. Rinzler, Science 305, 1273 (2004).
- [5] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo and R.S. Ruoff, Nano Lett. 9, 4359 (2009).
- [6] B. Dan, G.C. Irvin and M. Pasquali, ACS Nano 3, 835 (2009).
- [7] E. Frackowiak and F. Béguin, Carbon 39, 937 (2001).
- [8] H. Zhu, H. Zeng, V. Subramanian, C. Masarapu, K.H. Hung and B. Wei, Nanotechnology 19, 465204 (2008).
- [9] A.K.K. Kyaw, X.W. Sun, C.Y. Jiang, G.Q. Lo, D.W. Zhao and D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 93, 221107 (2008).
- [10] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel, Nature 395, 583 (1998).
- [11] A.K.K. Kyaw, H. Tantan, T. Wu, L. Ke, C. Peh, Z.H. Huang, X.T. Zeng, H.V. Demir, Q. Zhang and X.W. Sun, Appl. Phys. Lett. 99, 021107 (2011).
- [12] H.Z. Geng, K.K. Kim, K.P. So, Y.S. Lee, Y. Chang and Y.H. Lee, J. Am. Chem. Soc. 129, 7758 (2007).
- [13] K. Lee, J.Y. Kim, S.H. Park, S.H. Kim, S. Cho, and A.J. Heeger, Adv. Mater. 19, 2445 (2007).
- [14] <http://www.sciencedaily.com/releases/2012/03/120314095553.htm>