

PIN MẶT TRỜI THỂ HỆ THỨ BA

Lê Trung Anh

Khoa Hóa học

Viện Công nghệ Technion, Israel

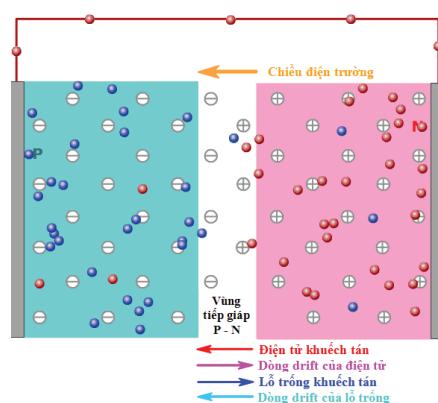
Các vấn đề về khủng hoảng năng lượng và ô nhiễm môi trường đang khiến cho việc sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời ngày càng quan trọng. Vượt qua giới hạn lý thuyết Shockley-Queisser về khả năng chuyển hóa quang - điện tối đa khoảng 33% của các hệ pin mặt trời sử dụng một vùng tiếp giáp p-n, thế hệ pin mặt trời thứ ba (hoạt động dựa trên cơ chế dẫn truyền điện tử) đang được đặc biệt quan tâm. Bài viết phân tích cấu tạo, cơ chế hoạt động và vật liệu chế tạo của các hệ pin mặt trời thế hệ thứ ba (pin chất màu nhạy quang, pin chấm lượng tử và pin perovskite). Từ đó kỳ vọng có thể vận dụng kiến thức để khắc phục, cải tiến các khuyết điểm cũng như chế tạo các hệ pin mặt trời mới.

Pin mặt trời thế hệ thứ nhất, thứ hai và những hạn chế

Dựa vào cơ chế tạo thành dòng điện và bản chất vật liệu, pin mặt trời có thể được chia thành ba thế hệ. Thế hệ thứ nhất dựa trên vật liệu bán dẫn khối: pin silic đơn tinh thể (c-Si), silic đa tinh thể (poly-Si) hoặc mc-Si). Thế hệ thứ hai dựa trên vật liệu bán dẫn màng mỏng: pin silic đa tinh thể, silic vô định hình (a-Si), perovskite, cadimi telurua (CdTe), đồng - indi - gali diselenua (CIGS), đồng - kẽm - thiếc sulfua (CZTS), hữu cơ và polyme. Thế hệ thứ ba dựa trên các chất dẫn truyền điện tử: pin chất màu nhạy quang (DSSC), chấm lượng tử (QDSC) và perovskite (PSSC).

Ý tưởng chung nhất về cơ chế hoạt động chính là sự hấp thụ photon với năng lượng thích hợp có thể kích thích điện tử đến trạng thái năng lượng cao hơn, đồng nghĩa với việc điện tử linh động hơn. Dưới tác động của điện trường được tạo thành nhờ sự chênh lệch điện thế giữa các loại vật liệu, điện tử linh động có

thể chuyển động theo một hướng nhất định, đi ra mạch ngoài và tạo thành dòng điện.



Hình 1: mô hình pin mặt trời thế hệ thứ nhất sử dụng một vùng tiếp giáp p-n; chấm đỏ: điện tử, chấm xanh: lỗ trống, (+): cation phosphor, (-): anion bo

Ở thế hệ pin mặt trời thứ nhất và hai, khi hai chất bán dẫn p và n tiếp xúc với nhau sẽ hình thành nên vùng tiếp giáp p-n do các anion bo của chất bán dẫn loại p nằm gần các cation phosphor của bán dẫn loại n (hình 1). Nhờ cấu trúc đặc sít của tinh thể nền silic mà các ion trái dấu này không thể di chuyển đủ gần để tạo thành

hợp chất hóa học mới, mà chỉ có thể hình thành điện trường có chiều từ chất bán dẫn loại n sang loại p. Chính điện trường này đã giúp ngăn cản quá trình tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống giữa vùng tiếp giáp p-n, cũng như giúp điện tử đi ra mạch ngoài từ bán dẫn loại n sang p và tạo thành dòng điện [1].

Thực tế nhận thấy, quá trình tái hợp điện tử - lỗ trống ngoài khả năng xảy ra ngay trên tâm hấp thụ photon theo một trong các cơ chế: tái hợp khuyết tật (phonon), tái hợp bức xạ năng lượng và tái hợp Auger [2], thì còn có thể xảy ra trong quá trình điện tử gặp các lỗ trống khác khi đang di chuyển đến dây dẫn để ra mạch ngoài trong bán dẫn n. Có hai cách để hạn chế hiện tượng này là tăng độ tinh thể hóa hoặc giảm độ dày của lớp chất bán dẫn theo phương tiếp xúc với điện cực. Bằng các phương pháp tổng hợp pha khí như kết tủa hơi vật lý (PVD) hoặc hóa học (CVD), việc kết hợp đồng thời hai yêu cầu trên là khả thi. Cùng với đó, việc thay thế vật liệu bán

dẫn bandgap gián tiếp silic bằng các chất bán dẫn bandgap trực tiếp như GaAs, CdTe, Cu(InGa)Se₂, cho phép giảm lượng chất bán dẫn cần dùng xuống nhiều lần trong khi vẫn thu được pin có cùng cường độ hấp thụ quang năng, từ đó giúp giảm giá thành và chi phí sản xuất [3]. Đây chính là những cơ sở để cho ra đời thế hệ pin mặt trời thứ hai sử dụng vật liệu bán dẫn màng mỏng.

Hạn chế lớn nhất của hai thế hệ pin này chính là giới hạn lý thuyết về hiệu suất chuyển đổi quang năng tối đa 33% theo Shockley-Queisser [4]. Hai trong nhiều biện pháp khắc phục đã được đề xuất là sử dụng nhiều hơn một hoặc không sử dụng vùng tiếp giáp p-n. Phương án thứ nhất đã cho ra đời thế hệ pin đa lớp Tandem với hiệu suất chuyển hóa quang năng đạt kỷ lục hiện nay là 46,0% bao gồm bốn vùng tiếp giáp p-n và thiết bị tập trung ánh sáng (theo Phòng thí nghiệm năng lượng tái tạo quốc gia Mỹ). Phương án thứ hai đã cho ra đời thế hệ pin mặt trời thứ ba, vận hành theo một cơ chế hoàn toàn khác mà không cần hình thành cặp điện tử - lỗ trống trên chất bán dẫn để tạo dòng điện.

Pin mặt trời thế hệ thứ ba

Hiện tượng quang phân ly và chất nhạy quang

Kể từ phát hiện của Fujishima và Honda năm 1972 trong việc phân ly H₂O thành H₂ và O₂ khi điện cực TiO₂ được chiếu sáng bởi tia cực tím cường độ cao [5], các nghiên cứu đã chỉ ra một thách thức rất lớn trong việc chế tạo vật liệu điện cực quang. Vật liệu bán dẫn với bandgap rộng thường có độ bền cao nhưng cho hiệu suất chuyển hóa quang năng thấp do chủ yếu chỉ hấp thụ trong vùng UV. Ngược lại, vật liệu có bandgap

hẹp thường cho hiệu suất cao hơn nhưng lại bị ăn mòn quang hóa mạnh. Như vậy, độ bền hóa học của các hợp chất tỷ lệ nghịch với khả năng phản ứng quang điện và tương quan với thông số bandgap [6]. Tùy vào bản chất vật liệu, phương pháp điều chế và mục đích ứng dụng mà một số phương pháp khắc phục đã được đề xuất như: doping chất bán dẫn bằng các nguyên tố kim loại, phi kim hoặc hỗn hợp cả hai [7]; tổng hợp vật liệu bán dẫn cấu trúc lõi/vỏ [8]; hấp phụ bề mặt chất bán dẫn bằng chất nhạy quang.

Chất nhạy quang là những chất đã được phát hiện và ứng dụng từ rất lâu trong kỹ thuật tráng rửa phim ảnh. Các tấm phim trong kỹ thuật nhiếp ảnh thường được phủ lên một hệ nhũ tương chứa bạc halogenua với gelatin là chất kết dính. Khi phim được phơi sáng, bạc halogenua bị phân hủy tạo thành bạc kim loại ngăn cản ánh sáng và tại đó xuất hiện vùng tối tạo phim âm bản. Năm 1873, Vogel công bố khả năng chuyển vùng ánh sáng hấp thụ của hệ nhũ tương nhờ các chất nhạy quang hấp phụ trên bề mặt các tinh thể bạc halogenua và từ đó cho ra đời thế hệ phim màu thay cho phim trắng đen [9]. Đây được xem như quá trình sử dụng chất nhạy quang đầu tiên trong lịch sử. Ngoài ra, những thí nghiệm về hiệu ứng quang điện được Moser nghiên cứu từ năm 1887 bằng phẩm màu erythrosin trên điện cực bạc halogenua đã cho thấy có sự thay đổi đáng kể về hiệu điện thế của hệ nghiên cứu [10]. Như vậy, cả hai nghiên cứu trên lĩnh vực nhiếp ảnh và quang điện hóa này đều đi trên cùng một con đường, sử dụng chất nhạy quang để tăng khả năng kích thích điện tử nhờ quang năng. Kể từ đó, các nghiên cứu tập trung vào việc tìm

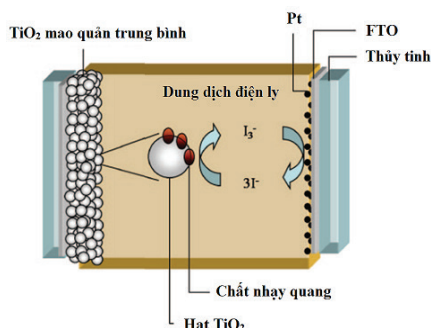
cách tăng cường độ dòng điện khi sử dụng chất nhạy quang.

Cấu tạo

Hệ pin mặt trời thế hệ thứ ba hiệu suất cao đầu tiên được O'Regan và Gratzel công bố năm 1991 trên Tạp chí Nature [11]. Từ đó đến nay đã có rất nhiều cải tiến cũng như các hệ pin mới ra đời, tuy nhiên chúng vẫn có các thành phần cơ bản có thể được mô tả như trong hình 2 và tóm tắt như sau (sắp xếp theo chiều điện tử được dẫn truyền):

Chất nhạy quang: có chênh lệch mức năng lượng HOMO-LUMO nằm trong vùng tập trung nhiều quang năng của ánh sáng mặt trời, với mức LUMO cao hơn mức năng lượng vùng dẫn E_c của chất nền dẫn điện (chú ý hiện tượng uốn band trên ranh giới bề mặt tiếp xúc của chất nền dẫn truyền điện tử với chất nhạy quang) và mức HOMO thấp hơn thế oxy hóa - khử của chất điện ly để nhận điện tử trở lại; có khả năng tạo các liên kết hóa học bền, đóng vai trò dẫn truyền điện tử tốt sang chất nền và nhận lại điện tử từ chất điện ly.

Chất nền dẫn truyền điện tử: có chênh lệch điện thế giữa mức Fermi E_F của chất nền dẫn truyền điện tử và thế của chất điện ly oxy hóa - khử đủ lớn (hiệu điện thế này quyết định thế mở vòng của hệ pin); có mức E_c thấp hơn LUMO của chất nhạy quang; có nhiều tâm hoạt tính trên bề mặt để tăng khả năng hấp phụ chất nhạy quang; tạo liên kết tốt với chất nhạy quang và điện cực dẫn điện để tăng vận tốc truyền điện tử; bề mặt trơ với môi trường chất điện ly để giảm thiểu dòng tối; trong suốt, tán xạ kém, độ truyền qua cao với vùng ánh sáng muốn hấp thụ.



Hình 2: mô hình cơ bản của pin mặt trời thể hệ ba [12]

Từ trái sang phải: lớp thủy tinh bảo vệ, lớp oxit trong suốt dẫn điện FTO, lớp titan oxit mao quản trung bình được phủ bởi các chất nhạy quang, dung dịch điện ly, điện cực catot, lớp oxit trong suốt dẫn điện FTO và lớp thủy tinh bảo vệ

Điện cực dẫn điện gắn chất nền: có khả năng bám dính chất nền dẫn truyền điện tử tốt, khả năng dẫn điện cao khi tiếp xúc với chất nền; tương tự như chất nền dẫn điện tử, bề mặt trợ với môi trường chất điện ly để giảm thiểu dòng tối; trong suốt, tán xạ thấp, độ truyền qua cao với vùng ánh sáng muốn hấp thu.

Đối điện cực catot: tro hóa học, đóng vai trò xúc tác tốt cho quá trình nhận điện tử, khử chất điện ly và thường được làm từ điện cực Pt, Au với diện tích bề mặt lớn.

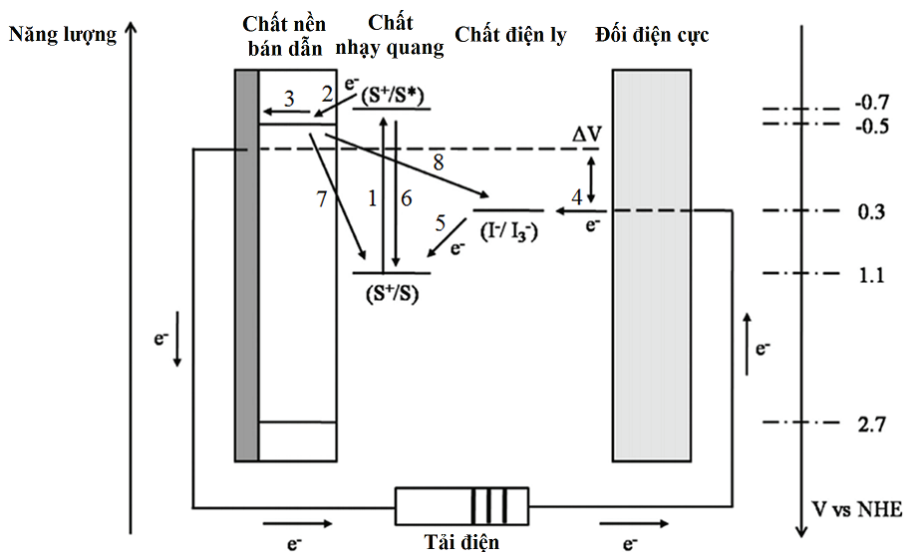
Chất điện ly: có thể oxy hóa - khử cao hơn mức HOMO của chất nhạy quang; có độ dẫn (linh độ) cao, tốc độ trả điện tử lớn; ít hấp thu năng lượng trong vùng ánh sáng muốn hấp thu (thường không màu); có tốc độ nhận điện tử cao từ điện cực catot và ngược lại với chất nền dẫn truyền điện tử và điện cực dẫn điện gắn chất nền để giảm thiểu dòng tối.

Ngoài những tiêu chí về khả năng làm việc, các nghiên cứu cũng được định hướng để tìm các loại vật liệu có độ bền nhiệt và bức xạ cao, giá thành thấp, ít độc hại...

Cơ chế dẫn truyền điện tử

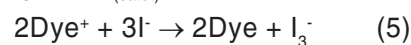
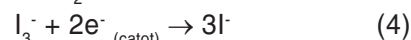
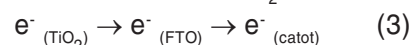
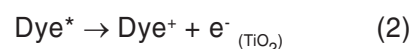
Cơ chế dẫn truyền điện tử được Gerischer và Tributsch trình bày lần đầu năm 1968 [13], được O'Regan và Gratzel ứng dụng trong hệ pin công bố năm 1991 [11].

quyết định tại vùng có điện trường tồn tại chính là vùng tiếp xúc giữa bề mặt điện cực bán dẫn và chất điện ly [14]. Động học của quá trình vận chuyển điện tử này càng nhanh thì mật độ dòng của hệ càng lớn.

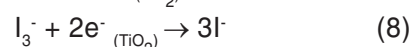
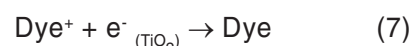
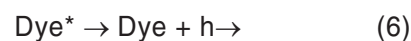


Hình 3: cơ chế dẫn truyền điện tử tạo dòng điện trong pin mặt trời thể hệ thứ ba [12]

Cơ chế này có thể được trình bày như sau (hình 3): (1) Chất nhạy quang được kích thích từ trạng thái cơ bản trung hòa điện lên trạng thái kích thích nhờ hấp thu năng lượng của photon ứng với bước chuyển HOMO-LUMO của phân tử; (2) Mức năng lượng LUMO của chất nhạy quang quyết định quá trình hồi phục điện tử. Nếu mức này nằm trên mức E_c của chất nền bán dẫn thì điện tử có thể chuyển từ phân tử chất nhạy quang sang chất bán dẫn, làm phân tử mang điện tích dương; (3) Trong tế bào quang điện hóa học, điện tử từ chất bán dẫn đi ra mạch ngoài rồi quay trở lại catot và khử chất điện ly; (4, 5) Thông qua phản ứng oxy hóa - khử, chất điện ly đóng vai trò vận chuyển điện tử từ catot trở về phân tử chất nhạy quang đang mang điện tích dương và hoàn tất một chu trình vận chuyển điện tử trong hệ. Hiệu điện thế của hệ được



Ngoài ra, một số phản ứng phụ cũng được ghi nhận có khả năng làm giảm mật độ dòng của hệ tùy vào động học của các phản ứng này: (6) Phân tử chất nhạy quang ở trạng thái kích thích phát bức xạ để về trạng thái cơ bản có năng lượng thấp hơn; (7) Tái hợp điện tử từ vùng dẫn E_c của TiO_2 về lại phân tử chất nhạy quang điện tích dương; (8) Phản ứng khử chất điện ly ngay trên bề mặt TiO_2 tạo dòng tối.



Như vậy, cơ chế dẫn truyền điện tử đã giúp giải quyết được hai vấn đề cơ bản. Thứ nhất, năng lượng của photon có thể hấp thu không còn phụ thuộc vào bandgap của chất bán dẫn mà phụ thuộc vào sự chênh lệch mức HOMO-LUMO của phân tử chất nhạy quang. Điều này cho phép sử dụng các chất nhạy quang có hiệu mức chênh lệch HOMO-LUMO khác nhau, thay đổi tùy theo năng lượng ánh sáng muốn hấp thu, nhưng vẫn phải đảm bảo mức LUMO của phân tử chất nhạy quang cao hơn mức E_c của chất bán dẫn. Thứ hai, không còn quá trình tái hợp điện tử - lỗ trống trên chất bán dẫn vì chỉ có điện tử ở vùng dẫn có nguồn gốc từ chất nhạy quang trong khi lỗ trống không được tạo thành ở vùng hóa trị. Vì vậy, những yêu cầu về độ tinh thể hóa và hình thái bề mặt của chất bán dẫn không còn quá quan trọng như ở pin mặt trời thế hệ thứ nhất và thứ hai, góp phần đáng kể trong việc giảm giá thành thương mại.

Vật liệu chế tạo

Dựa vào bản chất hóa học của chất nhạy quang, các hệ pin mặt trời thứ ba được phân loại và tóm tắt trong bảng 1.

Các loại vật liệu sử dụng sẽ được trình bày theo trình tự thời gian ra đời trong phần tiếp theo.

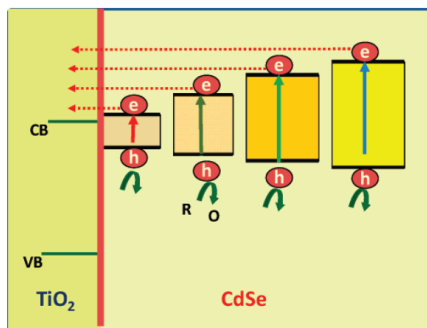
Chất nhạy quang: được phát triển và sử dụng sớm nhất là các chất màu hữu cơ [15] hoặc phức chất vô cơ [16, 17] có nguồn gốc tự nhiên [18] hoặc nhân tạo, có khả năng hấp thu tốt quang năng tùy theo thành phần và cấu trúc của hợp chất (các hệ p liên hợp và nhóm chức trong chất màu hữu cơ hoặc kim loại trung tâm, ligand phối trí và hình học phân tử trong phức chất). Một trong những ví dụ điển hình là chất màu black dye và N3 dye có khả năng hấp thu vùng hồng ngoại gần do bước chuyển điện tử từ vân đạo d của nguyên tử trung tâm Ru (HOMO) sang vân đạo p^* của các ligand (LUMO), còn được gọi là bước chuyển điện tử từ kim loại sang phối tử [19]. Phức chất của nguyên tố Ru thường được sử dụng làm chất màu nhạy quang vì trạng thái kích thích Ru(III) có thời gian sống dài và thường khá bền [20]. Ưu điểm của các chất màu nhạy quang là cho hiệu suất chuyển hóa quang năng tốt với thế mở vòng và mật độ dòng cao; dễ chế tạo, giá thành thấp và tương đối ít độc hại so với các loại

pin khác trong cùng thế hệ thứ ba. Một trong những nhược điểm lớn nhất là độ bền kém với bức xạ tử ngoại dẫn đến giảm tuổi thọ của pin. Các biện pháp khắc phục được đề xuất như thay đổi bản chất của chất màu nhạy quang hoặc sử dụng một lớp kính có khả năng hấp thu bức xạ tử ngoại nhưng trong suốt với ánh sáng khả kiến và hồng ngoại.

Chấm lượng tử: được phát hiện và công bố bởi L.E Brus và nhóm cộng sự năm 1984 [21], chấm lượng tử với những tính chất đặc biệt như: mức năng lượng vùng dẫn, vùng hóa trị và bandgap thay đổi theo kích thước hạt dưới bán kính Bohr exciton (hình 4) [22], vùng ánh sáng hấp thu trải rộng từ tử ngoại tới hồng ngoại gần [23], tạo được nhiều cặp điện tử - lỗ trống (exciton) khi hấp thu duy nhất một photon [24], đã giúp chấm lượng tử được chọn làm chất nhạy quang và cho ra đời hệ pin mặt trời chấm lượng tử (QDSC). Kể từ khi được chế tạo lần đầu tiên năm 2006 [25], hiệu suất chuyển hóa quang - điện của hệ pin này tới nay đã đạt 10,6% do Đại học Toronto, Canada chế tạo. Bên cạnh những hứa hẹn thì một số hạn chế của chấm lượng tử cũng đang được nghiên cứu để khắc phục như: tính độc hại của các vật liệu làm chấm lượng tử (thường được chế tạo từ các hợp chất vô cơ của kim loại nặng như Pb, Cd...); độ phức tạp trong phương pháp điều chế và giá thành vật liệu cao. Các nghiên cứu hiện nay đang tập trung vào thay đổi bản chất vật liệu (CdSe, PbSe, PbS, InP, InAs...), cấu trúc (lõi/vỏ), hình thái (hình dạng, kích thước), chất hoạt động bề mặt, phương pháp điều chế và cách thức cố định chấm lượng tử trên chất nền dẫn điện tử, để tối ưu hóa khả năng hoạt động và độ bền của hệ [26].

Bảng 1: tóm tắt cấu tạo và hiệu suất chuyển đổi quang năng của một số hệ pin mặt trời thế hệ thứ ba

Các hệ pin mặt trời	Chất màu nhạy quang (DSSC)	Chấm lượng tử (QDSC)	Perovskite (PSSC)
Chất nhạy quang	Chất màu hữu cơ, phức chất	Tinh thể bán dẫn nano	Perovskite hữu cơ - vô cơ
Chất nền dẫn điện tử	Oxit kim loại (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Al_2O_3)		
Điện cực dẫn điện gắn chất nền	Kính thủy tinh trong suốt dẫn điện (TCO-coated glass)		
Chất điện ly và điện cực catot	dd I_3^-/I^- điện cực Pt	dd S_2/S^{2-} điện cực Pt	spiro-OMeTAD, PC61BM điện cực Al, Ag, Au
Hiệu suất chuyển đổi quang năng, %	11,9	10,6	21,0



Hình 4: sự thay đổi mức năng lượng vùng dẫn, vùng hóa trị và bandgap của các chấm lượng tử CdSe có kích thước giảm dần từ trái sang phải, khi được cố định trên chất nền dẫn điện từ TiO_2 [22]

Perovskite: perovskite có công thức hóa học tổng quát ABX_3 , trong đó cation A có kích thước lớn nằm ở các vị trí nút mạng, cation B có kích thước nhỏ hơn nằm ở tâm ô mạng và các anion X phân bố ở các mặt mạng. Ứng dụng của vật liệu perovskite rất đa dạng, có thể tìm thấy trong nhiều lĩnh vực như tụ điện, gốm cách điện và áp điện, vật liệu sắt từ, siêu cứng, siêu dẫn, xúc tác hóa học... [27]. Perovskite halogenua hữu cơ - vô cơ của chì và thiếc RPbX_3 , RSnX_3 (R^+ : cation amoni hữu cơ; X : Cl^- , Br^- , I^-) được bắt đầu nghiên cứu bởi D.B Mitzi trong transistor và đèn LED [28]. Với những ưu điểm như dễ chế tạo, khả năng hấp thụ quang năng đặc biệt cao ở kích thước nano [29], đã cho phép ra đời hệ pin perovskite hữu cơ - vô cơ. Kể từ khi được công bố vào năm 2009 với hiệu suất 3,8% bởi A Kojima [30], hệ pin này hiện nay đang nắm giữ kỷ lục về hiệu suất được cải thiện nhanh nhất và cao nhất trong lịch sử các hệ pin thể hệ thứ ba, lên 21,0%. Một trong những khuyết điểm của hệ pin là sử dụng kim loại chì độc hại, kém bền với không khí ẩm và bức xạ tử ngoại [31]. Các nghiên cứu hiện nay tập

trung vào việc thay đổi thành phần, hình thái và các phương pháp điều chế perovskite để tăng hiệu năng.

Sự ra đời của khá nhiều hệ pin mặt trời thuộc thể hệ thứ ba trong vài chục năm trở lại đây đã cho thấy tiềm năng về mặt nghiên cứu cơ bản và ứng dụng của pin mặt trời thể hệ này là rất lớn và câu hỏi chất nhạy quang nào tiếp theo có thể được sử dụng để phát triển thành một hệ pin mặt trời mới đã không còn xa lạ.

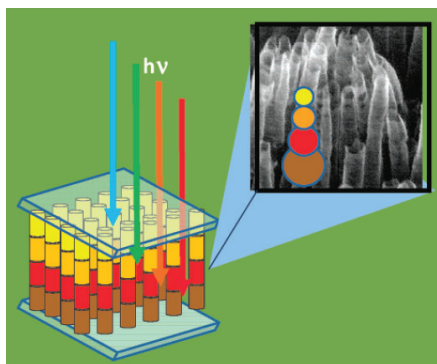
Chất nền dẫn truyền điện tử: các oxit kim loại như Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , SrTiO_3 , Zn_2SnO_4 ... [32] với thành phần, cấu trúc pha và các hình thái khác nhau [33], thường được chọn với các ưu điểm về độ bền hóa học trong môi trường điện ly, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Trong các dạng hình thái của vật liệu oxit thì hình thái dạng ống một chiều đang được đặc biệt chú ý [34, 35] với khả năng cho phép tăng động học của quá trình dẫn truyền điện tử ra mạch ngoài và từ đó hạn chế dòng tối. Các thông số hóa lý khác như thế mở vòng, thừa số ff, hiệu suất chuyển hóa năng lượng, gần như tương tự hoặc còn được cải thiện hơn so với các oxit ở dạng hạt.

Điện cực catot: điện cực catot làm bằng Pt cho hiệu năng làm việc rất tốt nhưng lại là yếu tố chính làm tăng chi phí sản xuất. Vì vậy, việc thay thế Pt bằng các loại vật liệu khác là điều cần thiết để tăng tính ứng dụng và thương mại. Một số loại vật liệu xúc tác cho quá trình khử dung dịch điện ly hoặc nhận lỗ trống từ các chất dẫn lỗ trống rắn, đang được nghiên cứu như: kim loại Pt, Au, Ag, Al (hạt nano, composit),

hợp kim, hợp chất cacbon (cacbon đen, cacbon mao quản trung bình, graphene, graphene composit, cacbon nanotube), polyme, và các hợp chất oxit, sunfua, cacbua, nitrua kim loại chuyển tiếp [36].

Chất điện ly: chất điện ly phổ biến thường được sử dụng là dung dịch I_3^-/I^- , nhưng hệ này có màu nâu sẫm có thể hấp thụ một phần ánh sáng khả kiến và không thể vận hành ở điều kiện nhiệt độ quá thấp (dung dịch đóng rắn) hoặc quá cao (dung dịch bay hơi làm tăng áp suất của hệ và có thể gây nổ). Ngoài ra vì tính ăn mòn các vật liệu nhạy quang cao mà hệ I_3^-/I^- dần được thay thế bằng hệ $\text{S}_n^{2-}/\text{S}^{2-}$ trong pin chấm lượng tử và chất dẫn lỗ trống, spiro-OMeTAD, trong pin perovskite. Rất nhiều nghiên cứu trên hệ chất điện ly, từ thay đổi thành phần hóa học tới thay đổi pha dung dịch thành bán rắn và rắn đã và đang được nghiên cứu [37].

Ngoài ra, để tận dụng tối đa nguồn năng lượng mặt trời, A. Kongkanand và cộng sự đã đề xuất pin mặt trời cầu vồng với ý tưởng tương tự pin đa lớp Tandem [34]. Trong hệ pin này (hình 5), các hạt tinh thể chất nhạy quang chấm lượng tử với kích thước khác nhau sẽ được gắn theo các thứ tự khác nhau trên các ống TiO_2 . Thứ tự này phụ thuộc vào chiều chiếu sáng sao cho ánh sáng sẽ gặp các chấm lượng tử có kích thước nhỏ (bandgap lớn) rồi đến các chấm lượng tử có kích thước lớn (bandgap nhỏ). Tuy nhiên, việc điều khiển thứ tự gắn các chấm lượng tử cũng như độ cao, số lượng của các hạt này sao cho tăng hiệu suất tối đa của pin vẫn đang là thách thức.



Hình 5: mô hình cấu tạo của hệ pin mặt trời cấu vồng [34]

Kết luận

Với những ưu điểm đã trình bày và số lượng rất lớn những công trình, bài báo và patent nghiên cứu về thế hệ pin mặt trời thứ ba đã cho thấy sự hứa hẹn và tiềm năng rất lớn của lĩnh vực nghiên cứu này. Sự phát triển kỹ thuật trong một thời gian rất ngắn của hệ pin mặt trời perovskite là một minh chứng cho thấy tầm quan trọng của việc kết hợp nghiên cứu cơ bản và ứng dụng, cũng như khuyến khích hợp tác đa ngành để có những cải tiến và thay đổi mang tính lịch sử.

Tài liệu tham khảo

- [1] A Luque, S Hegedus (2003), "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", John Wiley & Sons, **Chapter 1**, pp.27-31.
- [2] W Shockley, H.J Queisser (1961), "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", *J. Appl. Phys.*, **32**, pp.510-519.
- [3] Paul A Lynn (2010), "Electricity from Sunlight: An Introduction to Photovoltaics", John Wiley & Sons, **Chapter 2**, pp.25-46.
- [4] R.N Hall (1959), "Recombination Processes in Semiconductors", *Proceedings of the IEE - Part B: Electronic and Communication Engineering*, **106(17S)**, pp.923-931.
- [5] A Fujishima, K Honda (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, **238**, pp.37-38.
- [6] Roel van de Krol, Michael Gratzel (2012), "Photoelectrochemical Hydrogen Production",

Springer, Chapter 2, pp.55-57.

- [7] A Zaleska (2008), "Doped-TiO₂: a review", *Recent Patents on Engineering*, **2(3)**, pp.157-164.
- [8] P Reiss, et al (2009), "Core/Shell Semiconductor Nanocrystals", *Small*, **5(2)**, pp. 154-168.
- [9] H.W Vogel (1873), "Dye-sensitization of AgX photographic plates", *Ber. Dtsch. Ges.*
- [10] J Moser (1887), "Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften", **8(1)**, pp.373-373.
- [11] B O'Regan, M Gratzel (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353**, pp.737-740.
- [12] A Hagfeldt, et al (2010), "Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Rev.*, **110**, pp.6595-6663.
- [13] H Gerischer, H Tributsch (1968), "Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **72(3)**, pp.437-445.
- [14] H Gerischer (1975), "Electrochemical photoand solar cells principles and some experiments", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **58(1)**, pp.263-274.
- [15] H Huga, et al (2013), "Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells", *Applied Energy*, **115**, pp.216-225.
- [16] M.K Nazeeruddin, et al (2001), "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **123(8)**, pp.1613-1624.
- [17] L.L Lia, E.W.G Diau (2013), "Porphyrin-sensitized solar cells", *Chem. Soc. Rev.*, **42**, pp.291-304.
- [18] M.R Narayan (2012), "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, pp.208-215.
- [19] M Grätzel (1994), "Highly efficient nanocrystalline photovoltaic devices", *Platinum Metals Rev*, **38(4)**, pp.151-159.
- [20] M.P Dare-Edwards, et al (1980), "Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **70**, pp.285-298.
- [21] L.E Brus (1984), "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state", *J. Chem. Phys.*, **80(9)**, pp.4403-4409.
- [22] A Kongkanand, et al (2008), "Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture", *J. Am. Chem. Soc.*, **130(12)**, pp.4007-4015.
- [23] E.H Sargent (2005), "Infrared Quantum

Dots", *Adv. Mater.*, **17(5)**, pp.515-522.

- [24] R.D Schaller, et al (2005), "High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states", *Nature physics*, **1(3)**, pp.189-194.
- [25] I Robel, et al (2006), "Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films", *J. Am. Chem. Soc.*, **128(7)**, pp.2385-2393.
- [26] P.V Kamat (2008), "Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters", *J. Phys. Chem. C*, **112(48)**, pp.18737-18753.
- [27] A.S Bhalla, R Guo, R Roy (2000), "The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", *Material Research Innovations*, **4(1)**, pp.3-26.
- [28] D.B Mitzi, et al (1994), "Conducting tin halides with a layered organic-based Perovskite structure", **369**, pp.467-469.
- [29] J.H Im, et al (2011), "6.5% efficient Perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale*, **3(10)**, pp.4088-4093.
- [30] A Kojima, et al (2009), "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, pp.6050-605.
- [31] M.A Green, et al (2014), "The emergence of perovskite solar cells", *Nature Photonics*, **8(7)**, pp.506-514.
- [32] R Jose, et al (2009), "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92(2)**, pp.289-301.
- [33] Z.S Wang, et al (2004), "Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell", *Coordination chemistry reviews*, **248(13)**, pp.1381-1389.
- [34] A Kongkanand, et al (2008), "Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture", *J. Am. Chem. Soc.*, **130(12)**, pp.4007-4015.
- [35] A.B.F Martinson, et al (2009), "Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics", *J. Phys. Chem. A*, **113(16)**, pp.4015-4021.
- [36] S Thomas, T.G Deepak, G.S Anjusree, T.A Arun, S.V Nair, A.S Nair (2014), "A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Mater. Chem. A*, **2**, pp.4474-4490.
- [37] J Wu, et al (2015), "Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Rev.*, **115(5)**, pp.2136-2173.