

Chế tạo và khảo sát độ bền nhiệt của pin mặt trời chất màu nhạy quang

Nguyễn Thái Hoàng, Nguyễn Thị Thùy Hương, Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Lê Viết Hải*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 23/8/2019; ngày chuyển phản biện 27/8/2019; ngày nhận phản biện 30/9/2019; ngày chấp nhận đăng 21/10/2019

Tóm tắt:

Pin mặt trời chất màu nhạy quang (DSSC) được chế tạo theo quy trình lắp ráp riêng phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm ở Việt Nam. Pin đạt hiệu suất chuyển đổi năng lượng 8%, dòng ngắn mạch 17,5 mA/cm², thế mạch hở 0,752 V và hệ số lấp đầy 0,62, tương đương với các nghiên cứu trên thế giới. Độ bền của pin được khảo sát trong điều kiện thử nghiệm gia tốc ở 85°C trong 1.000 giờ, cho thấy tính năng của pin suy giảm đáng kể, hiệu suất giảm còn 0,83%, dòng ngắn mạch 2,5 mA/cm², thế mạch hở 0,621 V và hệ số lấp đầy 0,535. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) được áp dụng để xác định nguyên nhân suy giảm tính năng của pin trong quá trình phơi nhiệt trên cơ sở phân tích các mô hình mạch tương ứng với dữ liệu tổng trở. Kết quả cho thấy điện cực quang anod bị suy giảm tính năng thể hiện qua sự tăng tổng trở trên giao diện TiO₂/dung dịch điện ly sau 120 giờ phơi nhiệt. Sau 240 giờ phơi nhiệt sự giảm cấp của chất điện ly bắt đầu xảy ra, thể hiện qua sự tăng điện trở khuếch tán. Sự giảm cấp của dung dịch điện ly còn được chứng minh qua sự phục hồi tính năng của pin khi thay mới dung dịch điện ly vào pin sau 1.000 giờ phơi nhiệt.

Từ khóa: độ bền nhiệt, pin mặt trời chất màu nhạy quang, tổng trở điện hóa.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Việc khai thác, sử dụng các nguồn năng lượng hóa thạch ngày càng nhiều nhằm đáp ứng nhu cầu năng lượng cho phát triển kinh tế - xã hội và tăng dân số, đã dẫn đến nguy cơ cạn kiệt nguồn nhiên liệu và gây ra mất cân bằng môi trường sinh thái. Khí CO₂ thải ra nhiều từ quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch đã tạo ra hiệu ứng nhà kính gây ra chuỗi hiệu ứng: nóng lên toàn cầu, biến đổi khí hậu và nhiều tác hại khác đến môi trường, hệ sinh thái [1]. Sử dụng các nguồn năng lượng sạch và tái tạo để thay thế, bổ sung cho nguồn năng lượng hóa thạch truyền thống là giải pháp chiến lược cho sự phát triển bền vững của nhiều quốc gia trên toàn cầu. Trong đó năng lượng mặt trời được quan tâm nhiều bởi những ưu điểm vượt trội: (i) Năng lượng mặt trời là nguồn năng lượng sạch, không phát thải khí nhà kính, trữ lượng ổn định và vô tận; (ii) Pin mặt trời có lịch sử phát triển lâu đời từ nghiên cứu cơ bản đến thử nghiệm ứng dụng và thương mại hóa nên nền tảng khoa học khá vững chắc, cơ sở hạ tầng, kỹ thuật khá đầy đủ, tối ưu; (iii) Pin mặt trời rất tiện dụng, có thể chuyển trực tiếp năng lượng mặt trời thành điện năng, có khả năng tích hợp dễ dàng với các thiết bị sử dụng năng lượng truyền thống.

Quá trình nghiên cứu phát triển pin mặt trời qua nhiều thời kỳ đã đạt được những thành quả quan trọng, ngày càng

có nhiều chủng loại pin mặt trời được ra đời với hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao, giá thành rẻ và công nghệ chế tạo đơn giản, dễ dàng. Trong đó pin mặt trời chất màu nhạy quang là một điểm hình. Pin mặt trời chất màu nhạy quang (Dye-sensitized solar cells, DSSC) do Michael Grätzel và Brian O'Regan sáng chế và công bố năm 1991 [2]. Cấu tạo DSSC gồm có điện cực quang anod là chất màu nhạy quang Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (tên thương mại là N3) gắn trên chất bán dẫn tinh thể nano TiO₂, điện cực catod là kim loại platin và hệ điện ly là I₃⁻/I⁻ trong dung môi acetonitrile. Pin hoạt động dựa trên sự quang hóa của chất màu nhạy quang. Khi chất màu nhạy quang bị kích thích bởi photon ánh sáng, điện tử ở trạng thái kích thích chuyển sang vùng dẫn của bán dẫn TiO₂ rồi chuyển đến catod thông qua mạch ngoài. Điện tử trên catod khử I⁻ trong dung dịch điện ly thành I₃⁻ theo phản ứng $3I^- + 2e \rightarrow I_3^-$. Chất màu nhạy quang (N3) được tái tạo từ trạng thái oxy hóa bởi I₂ trong dung dịch điện ly theo phản ứng $2N3^+ + I_2 \rightarrow 2N3 + 2I^-$ [2-8]. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin DSSC công bố trong sáng chế năm 1991 là 7,1%. Sau đó hiệu suất của pin được cải thiện lên 11% vào năm 2001 [3]. Quá trình hoạt động ngoài trời, DSSC bị suy giảm tính năng do tác động của nhiệt độ và ánh sáng. Nguyên nhân có thể do sự suy thoái chất màu nhạy quang bởi phản ứng trao đổi phối tử xảy ra giữa chất màu nhạy

*Tác giả liên hệ: Email: lvhai@hcmus.edu.vn.

Investigation of thermal stability of dye-sensitised solar cells

Thai Hoang Nguyen, Thi Thuy Huong Nguyen,
Le Thanh Nguyen Huynh, Viet Hai Le*

University of Science, VNUHCM

Received 23 August 2019; accepted 21 October 2019

Abstract:

The dye-sensitised solar cell (DSSC) was assembled and studied for the long - term stability under thermal ageing test at 85°C. The performances of the DSSCs before the test (fresh cell) and after ageing were characterised under irradiation of intensity of 100 mW/cm² (AM 1.5) using the solar simulator system. The fresh cell showed an energy conversion efficiency of 8%, a short-circuit current of 17.5 mA/cm², an open-circuit voltage of 0.752 V and a fill factor of 0.62. After ageing at 85°C for 1,000 hours, the cell performances decreased significantly with an energy conversion efficiency of 0.83%, a short-circuit current of 2.5 mA/cm², an open-circuit voltage of 0.621 V, and a fill factor of 0.535. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was applied to study the degradation mechanism of the cells under thermal ageing test. It was found that the loss of performance of DSSCs after the first thermal ageing in 240 hours was caused by the degradation of photoanode. By increasing the aging time, the performance of DSSCs was degraded by the degradation of the cathode and the electrolyte.

Keywords: dye-sensitised solar cells, electrochemical impedance, thermal stability.

Classification number: 2.5

quang và dung môi hoặc chất phụ gia của dung dịch điện ly; sự bay hơi dung môi trong dung dịch điện ly; quang phân hủy các chất trong pin bởi xúc tác quang TiO₂ dưới ánh sáng tử ngoại [9-11].

Việt Nam đang trên đà phát triển mạnh mẽ nguồn năng lượng mặt trời. Theo quy hoạch phát triển điện lực quốc gia điều chỉnh (2016), công suất điện mặt trời được nâng từ mức chưa đáng kể lên thành 850 MW vào năm 2020. Các công nghệ pin năng lượng ở Việt Nam chủ yếu sử dụng các sản phẩm thương mại nhập về từ các nước phát triển điển hình như Đức, Mỹ và gần đây là Trung Quốc. Để có thể tự chế tạo được pin mặt trời, bắt kịp với trình độ phát triển công nghệ pin mặt trời trên thế giới, Việt Nam cần đầu tư nghiên cứu chế tạo các loại pin mặt trời thế hệ mới, giá thành rẻ, chế tạo đơn giản như pin mặt trời chất màu nhạy quang, pin mặt trời chấm lượng tử, pin mặt trời perovskite.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo pin mặt trời chất màu nhạy quang bằng công nghệ chế tạo đơn giản, có thể áp dụng trong nước với hiệu suất đạt được khá cao. Ngoài ra, chúng tôi còn áp dụng phương pháp thử nghiệm gia tốc nhiệt để khảo sát độ bền phân hủy của pin DSSC. Đồng thời áp dụng phương pháp tổng trở điện hóa để phân tích không phá mẫu nguyên nhân phân hủy của pin.

Hóa chất và phương pháp

Hóa chất

Dimethylformamide (DMF), acetonitrile, ethanol và TiCl₄ được cung cấp bởi Công ty Sigma-Aldrich (Đức). Chất nhạy quang Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (tên thương mại N719), dung dịch điện ly bền (HSE), nhựa nhiệt dẻo (surlyn), keo platin in lụa (platisol), keo TiO₂ loại truyền suốt ánh sáng (DSL 18NR-AO) và tán xạ ánh sáng (WER2-O), thủy tinh dẫn điện (FTO) được mua từ Công ty Dyesol (Úc).

Chế tạo pin mặt trời DSSC

Chế tạo điện cực catod: tấm thủy tinh dẫn điện (FTO) có kích thước 1,2×2 cm được khoan hai lỗ nhỏ 1 mm, sau đó tấm FTO được xử lý theo quy trình: ngâm trong nước xà phòng, rửa với nước, rửa bằng ethanol, ngâm trong dung dịch HCl 0,1 M pha trong ethanol, siêu âm trong 15 phút, rửa lại ba lần bằng nước cất và sấy khô. Tạo màng Pt trên tấm FTO bằng phương pháp in lụa. In ba lớp keo platisol bằng khung in 90T, sau mỗi lớp in, mẫu được sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 10 phút. Sau đó màng platisol trên tấm FTO được nhiệt phân trong lò nung theo quy trình nhiệt: 350°C trong 5 phút, 450°C trong 30 phút.

Chế tạo điện cực anod: tấm FTO có kích thước 1,2×2

cm, được xử lý tương tự như catod. Sau đó tấm FTO được ngâm trong dung dịch TiCl_4 40 mM ở 70°C khoảng 30 phút rồi rửa sạch bằng nước cất và sấy khô. Tạo màng TiO_2 trên tấm FTO bằng phương pháp in lụa. In 2 lớp keo TiO_2 truyền suốt DSL 18NR-AO bằng khuôn in 34T, mỗi lớp in lụa được sấy khô ở 120°C trong 10 phút. Cuối cùng in một lớp keo TiO_2 tán xạ WER2-O và sấy khô ở 120°C . Màng keo TiO_2 trên tấm FTO được thiêu kết trong lò nung theo quy trình gia nhiệt: 200°C trong 5 phút, 300°C trong 5 phút, 375°C trong 5 phút, 450°C trong 5 phút và 500°C trong 30 phút.

Quy trình ráp pin: ghép hai điện cực anod và catod lại với nhau bằng miếng nhựa nhiệt dẻo surlyn trên bàn ép nhiệt ở 170°C trong 10 giây. Chuyển pin vào tủ thao tác để tiến hành hấp phụ chất màu nhạy quang lên TiO_2 và bơm chất điện ly trong môi trường khí trơ. Bơm 10 μl dung dịch N719 10 mM pha trong dung môi DMF vào pin thông qua hai lỗ khoan trên catod, sau đó rút dung môi và chất nhạy quang thừa ra khỏi pin bằng máy rút chân không. Thực hiện bơm - rút chất màu nhạy quang ba lần liên tục, lần cuối cùng giữ dung dịch chất màu nhạy quang trong pin khoảng 20 giờ. Sau đó rút dung môi ra khỏi pin và rửa pin bằng dung môi acetone hai lần liên tiếp. Bơm dung dịch điện ly HSE vào pin qua lỗ khoan, sau đó bịt kín lỗ khoan bằng tấm thủy tinh mỏng và phủ lên bề mặt một lớp keo epoxy. Quét một lớp keo bạc mỏng lên đầu hai điện cực để pin dẫn điện tốt hơn khi đo thông số tính năng và điện hóa.

Đo tính năng DSSC: tính năng của DSSC được đo bằng phép đo I-V trên máy Keithley model 2400 (USA) và nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời Oriel Sol1A (Newport). Công suất ánh sáng được hiệu chỉnh về giá trị chuẩn 100 mW/cm^2 (AM 1,5) bằng một pin chuẩn silic, model 91150V (Newport).

Đo tổng trở điện hóa DSSC: tổng trở điện hóa của DSSC được đo trên máy Autolab 302N (EcoChimie, Hà Lan). Thực hiện đo tại thế mạch hở trong điều kiện pin chiếu sáng, tần số đo từ 100 kHz đến 10 mHz, biên độ thế 10 mV. Số liệu tổng trở được xử lý bằng phần mềm NOVA 1.12.

Khảo sát độ bền nhiệt của DSSC

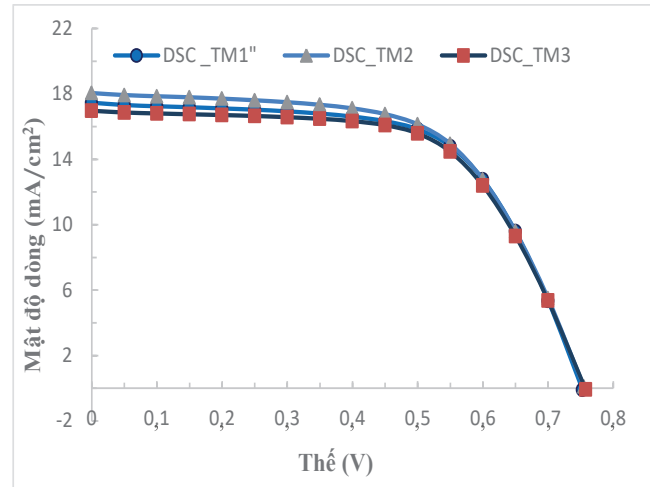
Pin DSSC phơi nhiệt ở 85°C trong tủ sấy liên tiếp trong 1.000 giờ. Tính năng và tổng trở điện hóa của pin được xác định sau những khoảng thời gian 24 giờ phơi nhiệt khác nhau.

Kết quả và bàn luận

Tính năng của pin DSSC

Đường đặc trưng I-V của 3 pin DSSC ký hiệu DSC_TM1, DSC_TM2, DSC_TM3 chế tạo cùng điều kiện, đo trên nguồn giả lập ánh sáng mặt trời với cường độ 100 mW/cm^2 được biểu diễn trên hình 1. Các thông số tính năng của

pin được liệt kê trong bảng 1 cho thấy, ba pin có tính năng tương đương nhau: mật độ dòng ngắn mạch (J_{sc}) khoảng 17-18 mA/cm^2 , thế mạch hở (V_{oc}) $\sim 0,75 \text{ V}$, hệ số lấp đầy (FF) $\sim 0,61$ và hiệu suất chuyển đổi năng lượng (η) 8,0-8,2%. Kết quả trên cho thấy quy trình chế tạo pin khá ổn định, có độ lặp lại khá tốt.

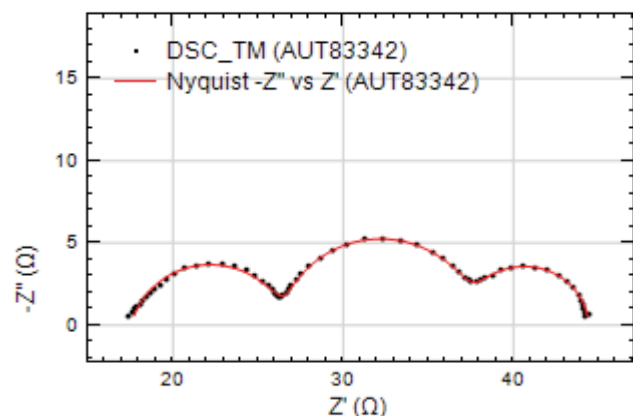


Hình 1. Đường I-V của các DSSC được chế tạo theo cùng một quy trình.

Bảng 1. Thông số tính năng của các DSSC được chế tạo theo cùng một quy trình.

Loại pin	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	Fill-factor	η (%)
DSC_TM1	17,5	0,75	0,62	8,1
DSC_TM2	18,1	0,76	0,60	8,2
DSC_TM3	17,0	0,76	0,62	8,0

Tính chất điện hóa của pin được xác định bằng phép đo tổng trở điện hóa. Hình 2 là phổ Nyquist của pin DSSC đo ở thế mạch hở, chiếu sáng 100 mW/cm^2 .



Hình 2. Tổng trở Nyquist của DSC_TM1 đo tại thế mạch hở, cường độ sáng 100 mW/cm^2 .

Tại thế mạch hở (điều kiện cân bằng động, không có dòng điện chạy trong mạch ngoài) trên điện cực catot (Pt) tồn tại cân bằng oxy hóa - khử $I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$. Quá trình điện hóa trên catot được mô phỏng tương đương với thành phần mạch vật lý $R_{pt}C_{pt}$ trong tổng trở điện hóa, tương ứng với bán cung ở tần số cao trên phổ tổng trở Nyquist (hình 2). Trong khi đó, trên anod điện tử sinh ra từ chất màu nhạy quang khi bị kích thích bởi photon ánh sáng chuyển sang vùng dẫn của bán dẫn TiO_2 . Điện tử trên TiO_2 có thể đồng thời tham gia phản ứng tái hợp với chất điện ly theo phản ứng $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ nếu quá trình chuyển điện tử trên giao diện TiO_2 /chất màu nhạy quang xảy ra chậm [12]. Như vậy quá trình điện hóa trên anod có thể mô phỏng theo hai mô hình mạch vật lý tương đương tương ứng với hai trường hợp:

1) Quá trình tái hợp chậm, mạch vật lý RC mô tả cho sự chuyển điện tử trên màng TiO_2 thể hiện bởi bán cung ở vùng tần số trung bình. Thời gian sống của điện tử trên màng TiO_2 chính là hằng số thời gian được xác định theo biểu thức:

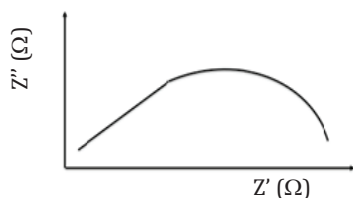
$$\tau_c = R_t C_\mu = 1/\omega = 1/2\pi f_{\max} \quad (1.1)$$

Trong đó R_t là điện trở chuyển điện tích trên màng TiO_2 , C_μ là điện dung màng TiO_2 , ω là tần số góc tương ứng với tần số tại điểm cực đại ($f_{\max}$) trên phổ tổng trở Nyquist.

2) Quá trình tái hợp nhanh, mạch vật lý Gerischer (G) mô phỏng cho phản ứng tái hợp điện tử và I_3^- đi kèm phản ứng hóa học (quá trình tái sinh chất màu nhạy quang bởi I^-). Tổng trở G (Z_G) được biểu diễn bởi biểu thức 1.2, thể hiện bởi bán cung ở vùng tần số trung bình với phần đầu thẳng, phần cuối tròn như mô tả trong hình 3 trên giản đồ Nyquist [12].

$$Z_G(\omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{k + j\omega}} \quad (1.2)$$

Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng tái sinh chất màu nhạy quang, Y_0 là độ dẫn nạp của quá trình tái hợp điện tử, j là số phức.



Hình 3. Đặc trưng của tổng trở Gerischer trên giản đồ Nyquist.

Quá trình khuếch tán giới hạn của dung dịch điện ly trong ngăn trống của pin, tổng trở được mô tả bởi thành phần O, xác định bởi biểu thức (1.3) [12, 13].

$$Z_o = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \tanh(B \sqrt{j\omega}) \quad (1.3)$$

Trong đó B đặc trưng cho tốc độ khuếch tán liên hệ với hệ số khuếch tán qua biểu thức $B^2 = \frac{l^2}{D}$. Khi $B < \sqrt{3}$ tổng trở khuếch tán tương đương với thành phần ($R_d C_d$) thể hiện bởi bán cung ở tần số thấp trên phổ Nyquist. Hệ số khuếch tán (D) của dung dịch điện ly xác được định bởi biểu thức (1.4) [14-17].

$$D = \frac{l^2}{3C_d R_d} \quad (1.4)$$

Trong đó l là độ dày lớp khuếch tán, tương đương với khoảng cách giữa anod và catot (khoảng 60 μm = độ dày lớp surlyn), R_d , C_d lần lượt là điện trở và điện dung khuếch tán.

Tổng trở điện hóa của pin DSSC_TM 1 (hình 2) được mô phỏng bằng mạch tương đương $[R_s(R_{pt}Q_{pt})(R_tQ_\mu)(R_dC_d)]$. Trong đó Q_{pt} , Q_μ , C_d là các hằng số pha không đổi thay thế cho các đại lượng điện dung C_{pt} , C_μ , C_d trong trường không lý tưởng [15]. Các thông số điện hóa được xử lý bằng phần mềm NOVA 1.11 cho giá trị như trong bảng 2.

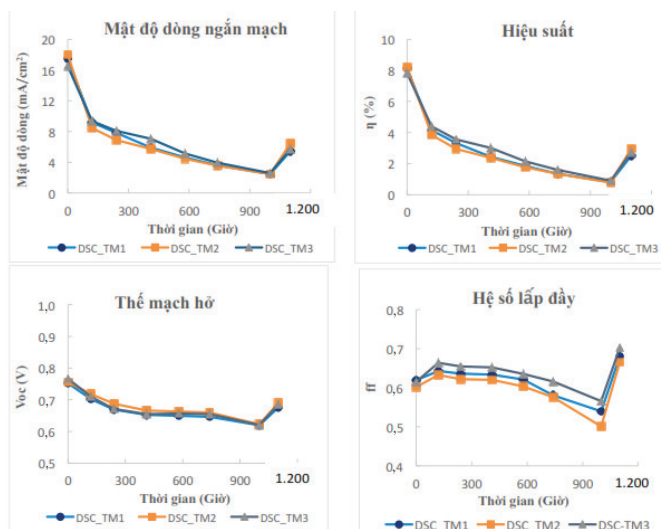
Bảng 2. Thông số tổng trở điện hóa của DSC_TM1 đo tại Voc, chiếu sáng 100 mW/cm².

Pin	Giao diện Pt/dung dịch điện ly		Giao diện TiO_2 /dung dịch điện ly		Khuếch tán chất điện ly			
	R_{pt} (Ω)	Q_{pt} (μS)	τ_c (ms)	R_t (Ω)	Q_μ (μS)	R_d (Ω)	Q_d (mS)	$D \times 10^5$ (cm ² /s)
DSC_TM1	9,54	13,9	7,98	13,6	972	7,12	53,0	4,59
DSC_TM2	9,23	15,0	7,98	13,8	948	7,57	57,5	4,81
DSC_TM3	9,67	12,8	7,98	13,3	988	6,74	52,1	4,43

Khảo sát độ bền nhiệt của pin DSSC

Pin DSSC được phơi nhiệt ở 85°C trong 1.000 giờ liên tục. Tại những thời điểm 0, 120, 240, 410, 580, 740 và 1.000 giờ phơi nhiệt, pin DSSC được đánh giá tính năng và đo tổng trở điện hóa. Thông số tính năng của pin ở hình 4, bảng 3 cho thấy các pin DSSC có hiệu suất chuyển đổi năng lượng (η) trung bình là 8% khi chưa phơi nhiệt. Tuy nhiên sau 120 giờ phơi nhiệt đầu tiên, hiệu suất pin giảm nhanh xuống còn 4% và giảm chậm dần theo thời gian ủ nhiệt. Hình 4 cho thấy sự giảm hiệu suất đồng biến với sự suy giảm mật độ dòng ngắn mạch (I_{sc}) chứng tỏ nguyên nhân của sự giảm tính năng của pin là do sự giảm dòng quang điện. Trong khi đó, thế mạch hở (V_{oc}), hệ số lấp đầy (FF) giảm nhẹ (khoảng 10%) sau 1.000 giờ phơi nhiệt. Kết quả trên cho thấy nguyên nhân suy giảm tính năng của pin chủ yếu là do sự giảm cấp của điện cực quang anod (có thể là do sự giảm cấp của chất màu nhạy quang dưới tác động của nhiệt độ [18, 19]) và một phần do sự phân hủy của chất điện ly. Sự phân hủy của chất điện ly được kiểm chứng bằng

cách thay chất điện ly mới vào pin đã suy giảm tính năng sau 1.000 giờ phơi mẫu. Kết quả cho thấy hiệu suất của pin phục hồi từ 0,8% lên 2,7% (hình 4, bảng 3). Các thông số tính năng của pin đều được phục hồi, trong đó mật độ dòng quang điện J_{sc} phục hồi 34% từ 2,5 lên 5,9 mA/cm², thế mạch hở 10% và hệ số lấp đầy phục hồi 100%. Nguyên nhân suy giảm tính năng của pin được phân tích sâu hơn trên cơ sở phân tích dữ liệu tổng trở điện hóa.



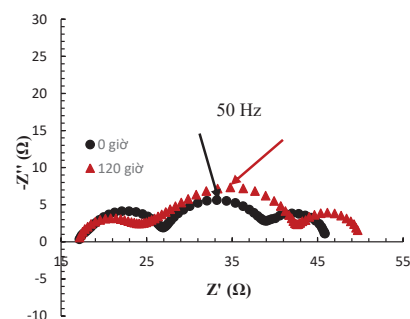
Hình 4. Thông số tính năng của các pin DSSC thay đổi theo thời gian phơi nhiệt ở 85°C liên tiếp trong 1.000 giờ và sự phục hồi tính năng của pin sau khi thay chất điện ly.

Bảng 3. Thông số tính năng trung bình của các pin DSSC thay đổi theo thời gian ủ nhiệt ở 85°C, trong 1.000 giờ và sự phục hồi tính năng của pin sau khi thay chất điện ly.

Thời gian ủ nhiệt (giờ)	η (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF
0	8,1	0,76	17,4	0,61
120	4,1	0,71	9,0	0,65
240	3,3	0,68	7,6	0,64
410	2,6	0,66	6,2	0,64
580	1,9	0,66	4,7	0,62
740	1,4	0,65	3,7	0,59
1.000	0,8	0,62	2,5	0,54
Thay chất điện ly mới	2,7	0,68	5,9	0,68

Hình 5 biểu diễn phổ tổng trở Nyquist của pin DSC_TM1 trước và sau 120 giờ phơi nhiệt ở 85°C được đo tại thế mạch hở, cường độ sáng 100 mW/cm². Trên phổ đồ nhận thấy bán cung thứ hai (vùng tần số trung bình, đặc trưng cho quá trình điện hóa trên giao diện TiO₂/dung dịch điện ly) thay đổi hình dạng và tăng độ lớn sau 120 giờ phơi nhiệt. Trong khi đó tổng trở trên giao diện catod/dung dịch điện ly và tổng trở khuếch tán của dung dịch điện ly không thay

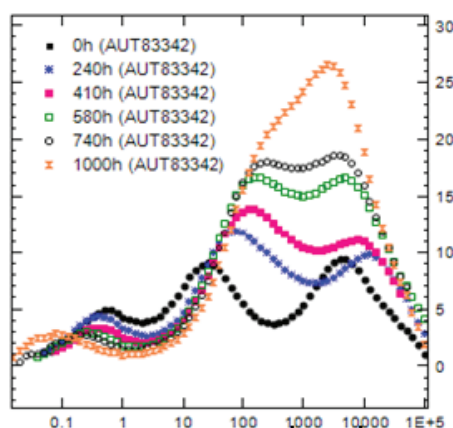
đổi nhiều. Chứng tỏ sự suy giảm tính năng của pin DSSC sau 120 giờ phơi nhiệt liên quan đến quá trình giảm cấp trên điện cực quang anod. Hình 5 cho thấy tổng trở ở vùng tần số trung bình trên phổ Nyquist của pin DSSC sau 120 giờ phơi nhiệt đặc trưng cho tổng trở Gerischer, tương ứng với trường hợp quá trình tái hợp xảy ra đáng kể trong pin. Phổ tổng trở Nyquist của pin DSC_TM1 theo thời gian ủ nhiệt được biểu diễn trên hình 6 cho thấy, trong khoảng thời gian dưới 400 giờ phơi nhiệt, tổng trở thay đổi (tăng) chủ yếu ở vùng tần số trung bình, tương ứng với quá trình điện hóa trên điện cực quang anod, trong khi tổng trở khuếch tán dung dịch điện ly không thay đổi nhiều. Phổ Bode góc pha cho thấy, giá trị đỉnh tần số trung bình tăng rõ rệt, chứng tỏ thời gian sống của điện tử trên màng TiO₂ giảm đi nhiều. Sự giảm thời gian sống của điện tử là do các điện tử trên TiO₂ bị tái hợp bởi chất điện ly. Trong khi đó, đỉnh tần số thấp đặc trưng cho quá trình khuếch tán chất điện ly thay đổi không đáng kể, chứng tỏ sự suy giảm tính năng của pin trong giai đoạn này ít liên quan đến dung dịch điện ly. Như vậy, sự phơi nhiệt pin DSC ở nhiệt độ 85°C tác động rõ ràng đến điện cực quang anod TiO₂ theo khuynh hướng tăng khả năng tái kết hợp giữa điện tử và I₃⁻ (biểu hiện bởi sự tăng độ dẫn nạp của quá trình tái hợp), giảm khả năng tái sinh chất màu nhạy quang (giảm hằng số tốc độ phản ứng tái sinh chất màu nhạy quang), kết quả dẫn tới làm giảm dòng quang điện (J_{sc}), giảm hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin theo thời gian ủ nhiệt.



Hình 5. Phổ tổng trở của pin DSC_TM1 tại t=0 giờ và t=120 giờ ủ nhiệt tại 85°C.

Khi thời gian phơi mẫu kéo dài hơn 400 giờ, sự giảm cấp trên catod thể hiện rõ rệt qua sự tăng điện trở chuyển điện tích R_{pt} (hình 6, bảng 5).

Hoạt động của một pin DSSC là chuỗi của nhiều quá trình xảy ra liên tục, một khi điện tử bị tái kết hợp mạnh do sự phân hủy nhiệt, điện tử chuyển sang bán dẫn TiO₂ bị hạn chế, ảnh hưởng đến các quá trình tiếp theo như giảm phản ứng chuyển điện tích trên catod (R_{pt} tăng). Ngoài ra, sự phân hủy nhiệt của các chất màu nhạy quang đã làm giảm tốc độ tái sinh của chúng (k giảm), tác động làm giảm dòng quang điện và giảm hiệu suất của pin DSSC.



Hình 6. Phổ Nyquist và Bode góc pha của DSC_TM1 thay đổi theo thời gian phơi mẫu ở 85°C.

Bảng 4. Sự thay đổi thông số mạch điện theo thời gian ủ nhiệt ở 85°C của pin DSC_TM1.

Thời gian (giờ)	Giao diện Pt/ dung dịch điện ly		Giao diện TiO ₂ / dung dịch điện ly		Khuếch tán chất điện ly	
	R_{ct} (Ω)	Y_0 (mS)	Y_0 (mS)	k (s^{-1})	Y_0 (mS)	$B(s^{1/2}) \times 10^2$
120	7,25	16,7	93,1	1,23	5,63	9,46
240	9,95	48,5	98,9	1,19	4,57	8,37
410	16,2	277	117	1,08	3,25	7,29
580	22,3	105	118	0,79	2,21	7,15
740	27,4	114	136	0,57	1,95	6,63
1.000	41,7	19,5	168	0,21	1,18	5,79

Kết luận

Pin DSSC được chế tạo theo quy trình mới của phòng thí nghiệm đạt hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao (8%). Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin bị suy giảm nhanh (khoảng 50%) sau 120 giờ phơi nhiệt ở 85°C trong tối, và giảm còn 0,8% sau 1.000 giờ phơi nhiệt. Phân tích tổng trở điện hóa của pin DSSC cho thấy, sự suy giảm nhanh tính năng của pin DSSC theo thời gian phơi nhiệt ở 85°C do sự phân hủy của điện cực quang anod xảy ra trước. Sau đó mới xảy ra sự phân hủy của dung dịch điện ly và điện cực catod. Phương pháp tổng trở điện hóa sử dụng khá hiệu quả trong việc phân tích, đánh giá độ bền nhiệt của pin DSSC. Các thông số động học như thời gian sống của điện tử, tốc độ phản ứng tái hợp, hệ số khuếch tán của dung dịch điện ly được xác định chi tiết. Ngoài ra, phương pháp tổng trở điện hóa là phương pháp đo không phá hủy mẫu nên cũng có thể được áp dụng để xác định độ bền hoạt động thực tế của pin dưới điều kiện chiếu sáng, chịu tải.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh qua đề tài mã số HS2015-18-01. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Dincer, C. Acar (2015), "A review on clean energy solutions for better sustainability", *International Journal of Energy Research*, **39**, pp.585-606.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353**, pp.737-740.
- [3] M. Gratzel (2001), "Photoelectrochemical cells", *Nature*, **414**, pp.338-344.
- [4] M. Gratzel (2005), "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cell", *Inorganic Chemistry*, **44**, pp.6841-6851.
- [5] M. Grätzel (2003), "Dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, pp.145-153.
- [6] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson (2010), "Dye - sensitized solar cell", *Chemical Reviews*, **110**(11), pp.6595-6663.
- [7] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy (2012), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, pp.5848-5860.
- [8] Haider Iftikhar, Gabriela Gava Sonai, Syed Ghufan Hashmi, Ana Flávia Nogueira and Peter David Lund (2019), "Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells", *Materials*, **12**(12), p.1998.
- [9] D. Bari, N. Wrachien, R. Tagliaferro, S. Penna, T.M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, G. Meneghesso, A. Cester (2011), "Thermal stress effects on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)", *Microelectronics Reliability*, **51**, pp.1762-1766.
- [10] A.G. Kontos, T. Stergiopoulos, V. Likodimos, D. Milliken, H. Desilvesto, G. Tulloch, P. Falaras (2013), "Long-term thermal stability of liquid dye solar cells", *J. Phys. Chem. C.*, **117**, pp.8636-8646.
- [11] S.K. Yadav, S. Ravishankar, S. Pescetelli, A. Agresti, F. Fabregat-Santiago, A. Di Carlo (2017), "Stability of dye-sensitized solar cells under extended thermal stress", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(33), pp.22546-22554.
- [12] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel (2005), "Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. B.*, **109**, pp.14945-14953.
- [13] S. Sarker, H.W. Seo, and D.M. Kim (2013), "Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO₂", *Chemical Physics Letters*, **585**, pp.193-197.
- [14] Ross Macdonald and William B. Johnson (2005), *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, pp.83-86.
- [15] T.H. Nguyen, H.M. Tran, T.P.T. Nguyen (2013), "Application of electrochemical impedance spectroscopy in characterization of mass- and charge transfer processes in dye-sensitized solar cells", *ECS Trans.*, **50**, pp.49-58.
- [16] J. Bisquert, L. Bertoluzzi, I. Mora-Sero, and G. Garcia-Belmonte (2014), "Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation, drift-diffusion transport, and recombination", *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(33), pp.18983-18991.
- [17] Subrata Sarker, A.J. Saleh Ahammad, Hyun Woo Seo, and Dong Min Kim (2014), "Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation", *International Journal of Photoenergy*, Article ID 851705, 17 pages.
- [18] Hoang Thai Nguyen, Ha Minh Ta, Torben Lund (2007), "Thermal thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye N719 by acetonitrile, 3-methoxypropionitrile, and 4-tert-butylpyridine", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, pp.1934-1942.
- [19] G. Xue, Y. Guo, T. Yu, J. Guan, X. Yu, J. Zhang, J. Liu, Z. Zou (2012), "Degradation mechanisms investigation for long-term thermal stability of dye-sensitized solar cells", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, pp.1496-1511.