Khảo sát quá trình thủy nhiệt TiO₂ sử dụng dung môi sâu eutectic để ứng dụng trong pin mặt trời chất màu nhạy quang

Nguyễn Đoàn Thanh Thủy, Nguyễn Đệ, Lý Huỳnh Trung Lễ, Nguyễn Tuyết Phương*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/6/2022; ngày chuyển phản biện 30/6/2022; ngày nhận phản biện 22/7/2022; ngày chấp nhận đăng 26/7/2022

<u>Tóm tắt:</u>

TiO₂ thô thương mại được sử dụng làm tiền chất cho phản ứng thủy nhiệt trong dung môi sâu (DES) gồm choline chloride/urea theo tỷ lệ mol 1:2 với thời gian phản ứng và nhiệt độ khác nhau. Hạt TiO₂ sau khi tổng hợp được ứng dụng làm keo TiO₂ lớp tán xạ cho pin mặt trời chất màu nhạy quang (DSC) nhằm tăng hiệu suất hoạt động của pin. Phân tích TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy không có khác biệt về thành phần pha, độ tinh thể hóa so với mẫu tiền chất. Tuy nhiên, hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thể hiện hạt TiO₂ thủy nhiệt ít kết tụ hơn so với mẫu không thủy nhiệt, đồng thời kích thước hạt không đổi trong khoảng hơn 100 nm. Keo TiO₂ được tổng hợp với tỷ lệ thể tích dung môi ethyl acetate/terpineol là 3:7 và 4:6. Sản phẩm keo có tính ổn định được làm lớp tán xạ cho pin bằng phương pháp quét màng lụa. Pin DSC sử dụng keo TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp quét màng lụa. Nhu suất pin 6,7-6,9%, cao hơn pin đối chứng khoảng 7%. Như vậy, mẫu TiO₂ biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt với DES có tiềm năng cho ứng dụng trong DSC.

Từ khóa: dung môi sâu DES, phương pháp thủy nhiệt, pin mặt trời DSC, TiO,.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Pin mặt trời chất màu nhạy quang (Dye-sensitized solar cell - DSC) là một trong những vấn đề mà lĩnh vực năng lượng quan tâm nghiên cứu hiện nay. Năm 1991, B. O'regan và cs (1991) [1] lần đầu tiên công bố nghiên cứu về DSC với hiệu suất chuyển đổi 7,1-7,9%. Cấu tao của pin gồm 3 phần chính: (i) Điện cực làm việc từ kính dẫn điện được phủ một lớp oxide bán dẫn (thường là TiO_2) được tẩm chất màu nhạy quang (Dye); (ii) Điện cực đối tương tự kính dẫn phủ một lớp xúc tác (thường là Platin); (iii) Giữa hai điện cực chứa hệ dung dịch điện ly gồm cặp chất ôxy hóa khử (I⁻/I,⁻) pha trong dung môi thường là acetonitrile [2, 3]. DSC có những ưu điểm nổi bật như quy trình chế tạo đơn giản, giá thành thấp, ít độc hại và đặc biệt hoạt động tốt trong môi trường ánh sáng yếu... [1, 4]. Với những lợi thế đó, các nghiên cứu về DSC được công bố nhằm hướng tới mục tiêu thương mại hóa [5]. Những nghiên cứu về DSC tập trung trên từng đối tượng cụ thể như cải thiện chất màu nhạy quang, dung dịch điện ly, thay đổi chất xúc tác làm điện cực đối [6, 7]... Ngoài ra, các nghiên cứu liên quan đến quá trình tổng hợp hoặc biến tính bề mặt TiO₂ nhằm tạo ra lớp phản xạ để tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong pin DSC cũng được quan

^{*}Tác giả liên hệ: Email: ntphuong@hcmus.edu.vn



tâm nhiều. Cần phải nói rõ điện cực TiO₂ được chế tạo từ 2 loại gồm: TiO₂-HT (Hafl transparent: bán truyền qua) có vai trò hấp thu chất màu nhạy quang và TiO₂-D (Diffusion: tán xạ) giúp tán xạ ánh sáng chiếu tới, tùy vào mục đích sử dụng keo TiO, mà ta lựa chọn phương pháp điều chế TiO,. Mỗi phương pháp tổng hợp TiO, sẽ thu được sản phẩm có thành phần pha, kích thước, hình dạng hạt, mức độ tinh thể hóa... khác nhau. Tuy nhiên, đối với yêu cầu TiO, được sử dụng làm lớp tán xạ trong pin DSC có những đặc điểm sau: thông thường có dạng pha anatase; độ tinh thể hóa cao; có thể tạo cấu trúc màng xốp; iv) Kích thước hạt vài trăm nm. Các phương pháp tổng hợp TiO, đã công bố hiện tại đều có khả năng ứng dụng làm keo D trong DSC như phương pháp sol-gel [8], thủy nhiệt [9]... M.A. Khan và cs (2010) [10] đã tổng hợp TiO, bằng phương pháp sol-gel ứng dụng trong pin DSC cho hiệu suất hoạt động 7,59%. Trong nghiên cứu này cũng cho thấy sự ảnh hưởng nhiệt độ nung đến thành phần pha, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất pin. Nghiên cứu của L.S. Chougala và cs (2017) [11] cũng tổng hợp TiO, bằng phương pháp sol-gel nhưng lại cho hiệu suất thấp hơn, chỉ khoảng 5%. Như vậy, phương pháp tổng hợp TiO₂ đã ảnh hưởng đáng kể đến keo TiO₂ thành phẩm.

Synthesis of TiO₂ by hydrothermal method using deep eutectic solvent for application in dye-sensitised solar cell

Doan Thanh Thuy Nguyen, De Nguyen, Huynh Trung Le Ly, Tuyet Phuong Nguyen*

Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 28 June 2022; revised 22 July 2022; accepted 26 July 2022

Abstract:

Raw TiO, powder from a commercial source was used as a precursor in the hydrothermal process with deep eutectic solvent (DES) of choline chloride and urea with a molar ratio of 1:2 at different temperatures and interval times. The synthesised TiO, was further utilised to produce diffracting TiO, paste for application in dye-sensitised solar cells (DSCs) to improve the power conversation efficiency of devices. The TiO, product analysed by X-ray diffraction (XRD) showed a similar phase and crystallinity to the raw material. However, scanning electron microscope (SEM) images showed that the hydrothermal TiO, product had less particle aggregation than the raw one. The particle size was exceedingly 100 nm. The TiO, pastes were prepared with a mixture of ethyl acetate and terpineol at volume ratios of 3:7 and 4:6. The paste was suitable to make thin films by the screen-printing method as a diffusion layer in cells. DSC devices using the TiO, produced by the hydrothermal process with DES at 140°C for 18, 24, and 36 hours, respectively, enhanced the power conversion efficiency by 6.7-6.9%, which was higher than the ones using raw TiO, by about 7%. Therefore, TiO, powder modified by the hydrothermal process in DES solvent has great potential for application in DSC manufacture.

<u>Keywords:</u> deep eutectic solvent (DES), dye-sensitised solar cell (DSC), hydrothermal method, TiO₂.

Classification number: 1.4

Thông thường, phương pháp sol-gel sử dung để tổng hợp TiO₂ có kích thước hạt từ vài nanomet đến vài chục nanomet phù hợp cho keo TiO₂-HT. Tuy nhiên, việc áp dụng phương pháp sol-gel không phù hợp trong quy trình chế tạo keo TiO₂-D do hiệu suất thấp, thành phần pha dễ thay đổi [12]. Trong khi đó, phương pháp thủy nhiệt tổng hợp TiO, có hiệu suất cao, kích thước hạt và thành phần pha phù hợp với yêu cầu tổng hợp keo TiO₂-D. Một điểm đáng chú ý là TiO₂ thành phẩm phụ thuộc vào dung môi sử dụng thủy nhiệt [6, 9]. Các nghiên cứu tổng hợp TiO, bằng phương pháp thủy nhiệt thường được thực hiện trong môi trường kiềm nồng độ cao hoặc môi trường acid [13]. TiO, sau khi thủy nhiệt đã thay đổi kích thước hat, nhóm chức bề mặt và mức độ phân tán hạt. Dựa vào nghiên cứu của Q. Wang và cs (2018) [14] đã tổng hợp thành công TiO, bằng phương pháp thủy nhiệt DES đóng vai trò là dung môi cho quá trình thủy nhiệt. Việc sử dụng DES có thể cải thiện bề mặt vật liệu cũng như khả năng phân tán hạt TiO, trong keo. Hơn nữa, DES cũng đảm bảo yếu tố an toàn hơn so với sử dụng môi trường kiểm hay acid [13, 14]. DES được tạo thành từ hỗn hợp của acid và base Lewis (hoăc Brønsted) thông qua các liên kết hydrogen [15]. Nó gồm các ion có kích thước lớn, không đối xứng và có năng lượng mang tinh thể thấp, do đó DES thường có nhiệt độ nóng chảy thấp [16, 17]. Bên cạnh đó, DES có một số tính chất vật lý như độ bền nhiệt cao, áp suất hơi thấp và đặc biệt không độc hại, có khả năng phân hủy sinh học cao [18, 19]. Do đó, sử dụng DES làm dung môi cho quá trình thủy nhiệt TiO, giúp đảm bảo an toàn về mặt kỹ thuật và thân thiện với môi trường hơn. Tuy có nhiều ưu điểm nhưng DES chưa được nghiên cứu, ứng dụng phố biến cho DSC. Đa số các nghiên cứu công bố chủ yếu sử dung DES làm chất phụ gia cho dung dịch điện ly [20-23].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi cải thiện vật liệu TiO, bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường DES để tăng khả năng phân tán, từ đó ứng dụng trong pin DSC. DES được điều chế từ hệ hai cấu tử gồm choline chloride (ChCl) và urea theo tỷ lệ mol 1:2. TiO₂ sau khi thủy nhiệt được phân tích bằng XRD, SEM để đánh giá thành phần pha, độ tinh thể hóa, hình thái bề mặt và kích thước hạt. Sau đó, TiO, tiếp tục được ứng dụng làm keo tán xạ cho điện cực trong DSC. Tỷ lệ thể tích ethyl acetate:terpineol trong thành phần chế tạo keo được thay đối từ 1:9 đến 4:6 nhằm khảo sát, đánh giá khả năng ứng dụng các hệ keo cho pin. Các pin được đánh giá hiệu suất chuyển đổi quang năng bằng phương pháp đo đường đặc trưng dòng - thế (J-V). Các thông số pin của các điện cực từ keo TiO₂ tổng hợp có tỷ lệ dung môi khác nhau được so sánh với pin chuẩn (pin sử dụng keo làm từ TiO, thô). Các kết quả phân tích làm rõ sự ảnh hưởng của TiO₂ sau thủy nhiệt đến hoạt động pin DSC.



2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Cải thiện vật liệu Ti O_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá sản phẩm

Điều chế DES: Các hóa chất gồm ChCl (Sigma-Aldrich) và urea (Sigma-Aldrich) được sấy chân không để loại bỏ hơi nước trước khi sử dụng. Cân và trộn hỗn hợp theo tỷ lệ mol ChCl với urea là 1:2. Hỗn hợp được khuấy từ cho đến khi tan hoàn toàn tạo thành dung dịch trong suốt. Kết quả phân tích tổng hợp DES đã được nhóm công bố trước đây [20].

*Thuỷ nhiệt TiO*₂: Cân 2,00 g TiO₂ thô (>99,0%, Merck KGaK, Đức) cho vào hỗn hợp DES đã chuẩn bị; tiến hành khuấy từ kết hợp gia nhiệt ở 80°C trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được rung siêu âm trong 30 phút để phân tán hoàn toàn TiO₂ trong DES. Hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng teflon (Autoclave teflon) và thủy nhiệt tại các nhiệt độ 140, 160 và 180°C trong 18 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch thu được tách thành hai lớp riêng biệt. Tiến hành lọc rửa pha rắn bằng nước cất để rửa sạch hết DES và sấy ở 100°C trong 12 giờ. Sau đó, sản phẩm được nung ở 500°C trong 1 giờ. Quy trình thuỷ nhiệt TiO₂ với DES tại 140°C trong 24 và 30 giờ được thực hiện tương tự.

Các mẫu được ký hiệu lần lượt TiO₂ thô: mẫu tiền chất; TiO₂-X-t: mẫu TiO₂ thủy nhiệt X°C trong t giờ (ví dụ: TiO₂-140-18: mẫu TiO₂ thủy nhiệt 140°C trong 18 giờ).

Sản phẩm được phân tích bằng XRD trên thiết bị Bruker X-ray Diffraction - D8 Advance. Kích thước tinh thể được trích xuất từ đỉnh nhiễu xạ 25,4° và tính theo phương trình Debye Scherrer. Hình thái bề mặt sản phẩm được phân tích bằng SEM (SEM_S4800 Hitachi). Phần mềm ImageJ được sử dụng để xác định kích thước hạt trung bình.

2.2. Tổng hợp keo TiO₂, chế tạo pin DSC và đánh giá hiệu quả hoạt động của pin

Cân 1,5 g TiO₂ thủy nhiệt tại 140°C trong 18 giờ phân tán trong dung môi ethyl acetate (Sigma-Aldrich) và terpineol (Sigma-Aldrich) với tỷ lệ thể tích thay đổi gồm 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6. Cân 0,1 g ethyl cellulose (Sigma-Aldrich) và chất phân tán Triton X-100 (Sigma-Aldrich) thêm vào hê; tiếp tục phân tán bởi hệ khuấy trục kết hợp rung siêu âm liên tục trong 6 giờ, sau khi phân tán thu được keo TiO, đóng vai trò như keo D. Tương tự, tiến hành tổng hợp keo sử dụng TiO, thô và thủy nhiệt 140°C trong 24, 30 giờ với tỷ lệ dụng môi ethyl acetate với terpineol là 3:7 để so sánh hiệu quả hoạt động của mỗi loại TiO, trong pin DSC. Keo TiO, tạo thành được sử dụng để chế tạo pin DSC. Quy trình chế tạo pin DSC đã được công bố chi tiết trước đây [20]. Điện cực làm việc chế tạo từ kính dẫn phủ lớp TiO₂-HT và TiO₂-D, sau đó được nung 500°C và ngâm chất màu N719 trong 12 giờ. Điện cực đối tương tự lớp kính dẫn phủ keo platin và nung 450°C. Hai điện cực được ghép với nhau và tiêm dung dịch điện ly gồm cặp ôxy hóa khử I/I_2 trong acetonitrile vào giữa 2 điện cực. Đánh giá hiệu quả hoạt động pin DSC bằng đường đặc trưng dòng thế (I-V) trên hê đo điện hóa Versa-STAT 3 với cường đô chiếu xa 1000 W/m².

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích đánh giá TiO_2 biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với DES



Hình 1. Giản đồ XRD TiO, thô và TiO, thủy nhiệt 140, 160 và 180°C trong 18 giờ.



Hình 1 thể hiện giản đồ XRD của TiO₂ thô và TiO₂ thủy nhiệt trong 18 giờ tại các nhiệt đô gồm 140, 160 và 180°C. Tất cả các mẫu đều có các tín hiệu đặc trưng tại vi trí 2-theta lần lượt là 25,4, 37,5 và 48,1°, tượng ứng với các mặt mạng (101), (004) và (200) của pha anatase [24]. Giản đồ XRD cho thấy, các mẫu có đường nền thấp, đỉnh nhiễu xạ nhọn, chứng tỏ TiO, ban đầu và sau thủy nhiệt đều có độ tinh thể hóa cao, không có tín hiệu của tạp chất hay thành phần pha thứ hai. Kích thước tinh thể của mẫu được tính toán theo phương trình Debye Scherrer [11]: $d=0.9\lambda/$ $\beta \cos\theta$, trong đó kích thước tinh thể d (nm) tính theo λ là bước sóng tia X thiết bị đo có giá tri bằng 1,5418 Å; β là 1/2 bề rông đỉnh nhiễu xa lớn nhất tai vi trí θ (góc nhiễu xạ) có cường độ lớn nhất khoảng 25,4°. Kết quả tính toán các mẫu ở bảng 1 cho thấy, TiO, có kích thước tinh thể dao động trong khoảng vài chục nanomet. Đồng thời, TiO, sau khi thủy nhiệt có kích thước tinh thể nhỏ hơn so với TiO, tiền chất, đặc biệt mẫu TiO₂ thủy nhiệt ở 140°C có kích thước tinh thể nhỏ nhất khoảng 39 nm. Kết quả XRD đã thể hiện nhiệt độ thủy nhiệt không thay đổi cấu trúc tinh thể, thành phần pha, nhưng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể. Đồng thời, nhiệt đô thủy nhiệt 140°C thấp nhất nhưng TiO, thu được lại có kích thước tinh thể nhỏ nhất. Do đó, thủy nhiệt ở 140°C được sử dụng để khảo sát yếu tố thời gian thủy nhiệt. Điều này nhằm mục đích tiết kiệm về mặt năng lượng, đảm bảo an toàn khi tiến hành thực nghiệm nhưng vẫn cho kết quả biến tính TiO, ổn định.

Bảng 1. Bảng giá trị kích thước tinh thể của các mẫu được tính toán từ giản đồ XRD theo phương trình Debye Scherrer.

Tên mẫu	Kích thước tinh thể (nm)
TiO ₂ thô	55,8
TiO ₂ -140-18	39,0
TiO ₂ -160-18	46,7
TiO ₂ -180-18	51,9
TiO ₂ -140-24	49,9
TiO ₂ -140-30	49,8

Quan sát giản đồ XRD mẫu TiO₂ thủy nhiệt ở 140°C trong các khoảng thời gian khác nhau (hình 2) cũng thu được pha anatase duy nhất, độ tinh thể cao và không lẫn pha tạp. Kết quả tính toán ở bảng 1 cho thấy, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt đến 24 và 30 giờ làm tăng kích thước tinh thể lớn hơn so với mẫu TiO₂-140-18.

Quan sát ảnh SEM các mẫu TiO₂ trước và sau khi thủy nhiệt ở hình 3 cho thấy TiO₂ thô và sau thủy nhiệt đều có dạng hình cầu. Tuy nhiên, hạt TiO₂ của mẫu sau thủy nhiệt phân bố đồng đều hơn và giảm sự kết tụ so với TiO₂ tiền chất. Đồng thời, quan sát hình SEM mẫu TiO₂-140-24 (hình 3E) và TiO₂-140-30 (hình 3F) cho thấy, TiO₂ sau khi thủy nhiệt có hạt phân bố đều nhất, đường biên của các hạt rõ hơn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phần mềm ImageJ để xác định kích thước hạt, kết quả được thể hiện ở bảng 2. Nhìn chung tất cả các mẫu có kích thước hạt hơn 100 nm. Kết quả cho thấy, quá trình thủy nhiệt tại nhiệt độ và thời gian khác nhau không ảnh hưởng đến hình thái bề mặt, kích thước hạt TiO₂.



Hình 2. Giản đồ XRD mẫu TiO, thô và TiO, thủy nhiệt 140°C trong 18, 24 và 30 giờ.





Hình 3. Ảnh SEM ở độ phóng đại 70k của các mẫu: TiO_2 thô (A), TiO_2 thủy nhiệt 18 giờ tại các nhiệt độ khác nhau 140°C (B), 160°C (C), 180°C (D) và ở độ phóng đại 60k mẫu TiO_2 thủy nhiệt tại 140°C trong 24 giờ (E), 30 giờ (F). Tất cả các mẫu trên thang đo 500 nm.

Bảng 2. Kích thước hạt trung bình mẫu TiO₂ thô và sau thuỷ nhiệt được xác định bằng phần mềm ImageJ.

Mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)
TiO ₂ thô	123±32
TiO ₂ -140-18	123±32
TiO ₂ -160-18	117±31
TiO ₂ -180-18	121±34
TiO ₂ -140-24	123±37
TiO ₂ -140-30	126±40

Các kết quả phân tích XRD và SEM của các mẫu TiO₂ chứng tỏ quá trình thủy nhiệt không làm thay đổi thành phần pha, mức độ tinh thể hóa, hình thái và kích thước hạt TiO₂ so với mẫu tiền chất mà chỉ ảnh hưởng đến kích thước tinh thể. Nhiệt độ thủy nhiệt quá cao (hơn 140°C) và quá trình kéo dài thời gian thủy nhiệt (hơn 18 giờ) không chỉ bất lợi về mặt năng lượng, tính an toàn mà còn làm tăng kích thước tinh thể so với TiO₂-140-18. Để đánh giá khả năng sử dụng TiO₂ thủy nhiệt làm lớp vật liệu tán xạ, vật liệu TiO₂ thủy nhiệt được sử dụng làm keo D trong DSC với công thức keo được chúng tôi khảo sát, đánh giá trong phần tiếp theo.

3.2. Phân tích đường cong dòng - thế (J-V) pin DSC chế tạo từ keo TiO, thuỷ nhiệt

Như chúng tôi đã đề cập ở phần trên, quá trình thủy nhiệt tại 140°C thu được TiO_2 có thành phần pha, kích thước tinh thể, hình thái và kích thước hạt phù hợp hơn để ứng dụng cho lớp keo tán xạ trong DSC. Trong phần chế tạo keo chúng tôi chỉ tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng tỷ lệ dung môi ethyl acetate với terpineol trên nhóm mẫu TiO₂-140°C. Các mẫu được ký hiệu ah-x:y (với a: thời gian thủy nhiệt, x:y lần lượt là tỷ lệ ethyl acetate với terpineol) so sánh với pin sử dụng TiO₂ thô ký hiệu thô - 3:7 (hình 4).



Hình 4. Đường cong đặc trưng J-V của các pin chế tạo từ điện cực TiO_2 thủy nhiệt ở 140°C trong 18 giờ với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol lần lượt là 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6.

Kết quả trích xuất từ đường J-V (bảng 3) cho các giá trị thông số của các pin sử dụng keo TiO, thủy nhiệt 18 giờ tại 140°C với các tỷ lê dung môi ethyl acetate:terpineol lần lượt là: 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6, tương ứng với các mẫu ký hiệu từ 18 giờ - 1:9 đến 18 giờ - 4:6. Quan sát kết quả thu được cho thấy, các pin có giá trị thế mạch hở (V_{0C}) chênh lệch không đáng kể. Tuy nhiên, giá trị mật độ dòng ngắn mạch (J_{sc}) của 2 loạt pin 3:7 và 4:6 cao hơn 12% so với các tỷ lệ còn lại, hiệu suất chuyển đối năng lượng của các linh kiện này lần lượt là 6,72 và 6,91%, cao hơn khoảng 3% so với các linh kiện sử dụng keo với các tỷ lệ dung môi khác. Như vậy, keo TiO₂ với tỷ lệ ethyl acetate và terpineol là 3:7 và 4:6 có khả năng ứng dụng làm điện cực cho pin DSC với hiệu suất cao. Với kết quả khảo sát tỷ lệ dung môi, chúng tôi chọn tỷ lệ 3:7 để đánh giá khả năng ứng dụng TiO, thủy nhiệt tại 140°C trong thời gian lần lượt 18, 24 và 36 giờ. Các pin với TiO, thủy nhiệt đều có giá trị V_{oc} ; J_{sc} và PCE cao hơn so với pin sử dụng TiO₂ thô khoảng 7%. Điều này cho thấy, quá trình thủy nhiệt mặc dù không thay đổi đáng kể các yếu tố về



thành phần pha, kích thước, hình thái hạt..., nhưng chính khả năng giảm kết tụ các hạt góp phần tăng khả năng phân tán TiO_2 trong hệ keo từ đó tăng hiệu quả lớp keo tán xạ, góp phần tăng hiệu suất pin cao hơn so với TiO_2 thô. So sánh các pin sử dụng TiO_2 với thời gian thủy nhiệt khác nhau cho thấy hiệu suất pin thay đổi không đáng kể. Do đó, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt không ảnh hưởng đến TiO_2 (thông qua kết quả XRD, SEM) và khả năng ứng dụng trong DSC (kết quả phân tích pin). Các kết quả trên cho thấy, các linh kiện pin mặt trời sử dụng hệ keo với tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol là 3:7 hoặc 4:6 đều cho hiệu suất cao và ổn định (hình 5).

Bảng 3. Các thông số J_{sc} , V_{oc} , FF (hệ số lấp đầy) và PCE (hiệu suất) của các pin chế tạo từ TiO₂ thô và TiO₂ biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt ở 140°C trong các khoảng thời gian 18, 24, 30 giờ với tỷ lệ dung môi ethyl acetate:terpinol khác nhau.

	Jsc	Voc	FF	PCE
Raw3:7	15,3±0,2	740±8	56±1	6,27±0,07
18 giờ - 1:9	14,0±0,0	755±1	62±0	6,56±0,02
18 giờ - 2:8	14,7±0,0	741±6	57±2	6,15±0,26
18 giờ - 3:7	15,7±0,0	749±7	57±0	6,72±0,08
18 giờ - 4:6	16,0±0,4	739±6	59±1	6,91±0,08
24 giờ - 3:7	16,5±0,0	748±2	55±4	6,77±0,44
30 giờ - 3:7	15,8±0,7	746±6	59±1	6,91±0,27



Hình 5. Đường cong đặc trưng J-V của các pin chế tạo từ điện cực TiO₂ thủy nhiệt với tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol là 3:7 so với pin chuẩn (sử dụng TiO₂ thô).

4. Kết luận

TiO₂ thô sau khi được thủy nhiệt với DES gồm choline chloride/urea theo tỷ lê 1:2 tai các nhiệt đô và thời gian khác nhau thu được sản phẩm TiO, có cấu trúc và hình thái không thay đổi đáng kể so với tiền chất. Thông qua kết quả phân tích XRD và SEM cho thấy, nhiệt đô thủy nhiệt càng cao (hơn 140°C) không chỉ bất lợi về mặt năng lượng mà còn làm tăng kích thước tinh thể so với mẫu TiO₂-140-18. Kết quả khảo sát quá trình thủy nhiệt theo thời gian tại nhiệt đô 140°C cũng cho thấy, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt không tác động cấu trúc, thành phần pha tinh thể hay hình thái, kích thước hạt và thời gian thủy nhiệt 18 giờ được xem là có lợi về mặt năng lượng. Tuy nhiên, kết quả ảnh SEM cho thấy, các hạt TiO, sau khi thủy nhiệt đã giảm khả năng kết tu, kích thước hat khoảng 100 nm phù hợp ứng dung làm keo tán xạ cho DSC. Khả năng ứng dụng nhóm mẫu TiO₂-140°C vào quy trình chế tao được khảo sát đã cho những tín hiệu khả quan khi ứng dụng vào DSC. Với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol lần lượt thay đổi từ 1:9 đến 4:6 thể hiện rõ pin có tỷ lệ 3:7 và 4:6 có hiệu suất đạt giá tri (>6,7%) cao hơn so với các pin còn lại. Các kết quả trên cho thấy, việc sử dụng dung môi xanh DES trong quá trình thủy nhiệt TiO, làm giảm sự kết tụ so với mẫu ban đầu và được ứng dụng cho pin DSC có hiệu suất cao, ổn định. Điều này chứng tỏ quy trình tổng hợp keo TiO, đáp ứng tốt yêu cầu chế tạo pin mặt trời DSC trong điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, từ đó mở ra một hướng ứng dụng nhằm mục đích thương mại hóa trong tương lai.

LỜI CẨM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, mã số đề tài T2021-09. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. O'regan, M. Grätzel (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353(6346)**, pp.737-740.

[2] M. Yeoh, K. Chan (2017), "Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: A review", *Int. J. Energy Res.*, **41(15)**, pp.2446-2467, DOI: 10.1002/er.3764.

[3] K.E. Jasim (2011), "Dye-sensitized solar cells-working principles, challenges and opportunities", *Sol. Cells-Dye-Sensitized Devices*, **8**, pp.172-210, DOI: 10.5772/19749.

[4] A.N.B. Zulkifili, T. Kento, M. Daiki, et al. (2015), "The basic research on the dye-sensitized solar cells (DSSC)", *J. Clean Energy Technol.*, **3(5)**, pp.382-387, DOI: 10.7763/JOCET.2015.V3.228.

[5] Z. Yu (2012), *Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells*, Thesis of KTH Royal Institute of Technology, 60pp.



[6] A. Colombo, C. Dragonetti, F. Fagnani, et al. (2019), "Improving the efficiency of copper-dye-sensitized solar cells by manipulating the electrolyte solution", *Dalt. Trans.*, **48(26)**, pp.9818-9823, DOI: 10.1039/C9DT01448A.

[7] N.E.H. Diyanahesa, A. Supriyanto, A.H. Ramelan (2020), "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSC) transparent by optimizing of anthocyanin dyes hybrid dyenamo yellow (DN-F01)", *AIP Conference Proceedings*, **2217(1)**, DOI: 10.1063/5.0000868.

[8] M.Z. Yahaya, M.A. Azam, M.A.M. Teridi, et al. (2017), "Recent characterisation of sol-gel synthesised TiO₂ nanoparticles", *Recent Appl. Sol-Gel Synth.*, **6**, pp.109-129, DOI: 10.5772/7822.

[9] R. Vijayalakshmi, V. Rajendran (2012), "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods", *Arch. Appl. Sci.*, **4(2)**, pp.1183-1190.

[10] M.A. Khan, M.S. Akhtar, O.B. Yang (2010), "Synthesis, characterization and application of sol-gel derived mesoporous TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy*, **48(12)**, pp.2195-2201, DOI: 10.1016/j.solener.2010.08.008.

[11] L.S. Chougala, M.S. Yatnatti, R.K. Linganagoudar, et al. (2017), "A simple approach on synthesis of TiO₂ nanoparticles and its application in dye-sensitized solar cells", *J. Nano- and Electron. Phys.*, **9(4)**, DOI: 10.21272/jnep.9(4).04005.

[12] A.M. Nor, M.F. Achoi, M.H. Mamat, et al. (2012), "Synthesis of TiO₂ nanowires via hydrothermal method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51(6S)**, DOI: 10.1143/JJAP.51.06FG08.

[13] S. Qiu, S.J. Kalita (2006), "Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide", *Mater. Sci. Eng. A*, **435-436**, pp.327-332, DOI: 10.1016/j.msea.2006.07.062.

[14] Q. Wang, B. Dong, Y. Zhao, et al. (2018), "Controllable green synthesis of crassula peforata-like TiO₂ with high photocatalytic activity based on deep eutectic solvent (DES)", *Chemical Engineering Journal*, **384**, pp.811-819, DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.020.

[15] J.K. Oh, J.K. Lee, S.J. Kim, et al. (2009), "Synthesis of phase-and shape-controlled TiO_2 nanoparticles via hydrothermal process", *J. Ind. Eng. Chem.*, **15(2)**, pp.270-274, DOI: 10.1016/j. jiec.2008.10.001.

[16] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder (2014), "Deep eutectic solvents (DESs) and their applications", *Chem. Rev.*, **114(21)**, pp.11060-11082, DOI: 0.1021/cr300162p.

[17] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, et al. (2001), "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chainsElectronic supplementary information (ESI) available: Plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2:1)", *Chem. Commun.*, **19**, pp.2010-2011, DOI: 10.1039/ B106357J.

[18] D. Carriazo, M.C. Serrano, M.C. Gutiérrez, et al. (2012), "Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials", *Chem. Soc. Rev.*, **41(14)**, pp.4996-5014, DOI: 10.1039/C2CS15353J.

[19] B.Y. Zhao, P. Xu, F.X. Yang, et al. (2015), "Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: Characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora Japonica*", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3(11)**, pp.2746-2755, DOI: 10.1021/ acssuschemeng.5b00619.

[20] C. Ruß, B. König (2012), "Low melting mixtures in organic synthesis - An alternative to ionic liquids?", *Green Chem.*, **14(11)**, pp.2969-2982, DOI: 10.1039/C2GC36005E.

[21] P.T. Nguyen, T.D.T. Nguyen, V.S. Nguyen, et al. (2019), "Application of deep eutectic solvent from phenol and choline chloride in electrolyte to improve stability performance in dyesensitized solar cells", *Journal of Molecular Liquids*, **277**, pp.157-162, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.114.

[22] T.D.T. Nguyen, P.T. Nguyen, P.H. Tran (2018), "Dyesensitized solar cells using deep eutectic solvents mixed with ethanol as an effective electrolyte medium", *Sci. Technol. Dev. J.*, **21(1)**, pp.15-23, DOI: 10.32508/stdj.v21i1.424.

[23] D. Nguyen, T.V. Huynh, V.S. Nguyen, et al. (2021), "Choline chloride-based deep eutectic solvents as effective electrolytes for dyesensitized solar cells", *RSC Advances*, **11(35)**, pp.21560-21566, DOI: 10.1039/D1RA03273A.

[24] A.J. Haider, S.Y. Taha, Z.N. Jameel (2014), "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by using sol-gel method and its applications as antibacterial agents", *Eng. & Tech. Journal*, **32(3)**, pp.418-426.

