

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Đặng Thị Hải Linh

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU LẠI CHO
ĐIỆN CỰC ĐỐI CỦA PIN NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI NHẠY QUANG
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TẠI VIỆT NAM

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Hà Nội – 2025

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Đặng Thị Hải Linh

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU LAI CHO
ĐIỆN CỰC ĐỐI CỦA PIN NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI NHẠY QUANG
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TẠI VIỆT NAM

Ngành: Khoa học Môi trường

Mã số: 9440301.01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Cán bộ hướng dẫn:

- PGS.TS. Đào Văn Dương
- GS.TS. Hoàng Xuân Cơ

Hà Nội – 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Đào Văn Dương và GS.TS. Hoàng Xuân Cơ.

Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực. Những kết luận khoa học chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác. Các kết quả nghiên cứu tham khảo của tác giả khác đã được trích dẫn đầy đủ trong luận án.

Tác giả

Đặng Thị Hải Linh

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới PGS.TS. Đào Văn Dương, GS.TS. Hoàng Xuân Cơ đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo, Ban lãnh đạo Khoa, các thầy cô giáo trong Khoa Môi trường và các Phòng chức năng của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã tạo điều kiện cho tôi học tập, hoàn thành các thủ tục cần thiết của một nghiên cứu sinh.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Bộ môn Sinh thái Môi trường, Khoa Môi trường, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, các anh, chị, bạn bè đồng nghiệp trong Phòng thí nghiệm chuyên đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa .

NCS Đặng Thị Hải Linh được tài trợ bởi Tập đoàn Vingroup và hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata), mã số VINIF.2020.TS.01 và VINIF.2021.TS.027. Đặng Thị Hải Linh (VNU.2021.NCS.04) cảm ơn Quỹ Phát triển Đại học Quốc gia Hà Nội đã tài trợ cho nghiên cứu này. NCS cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo mã số đề tài 103.02-2021.106, 103.02-2018.27, và Quỹ Đổi mới Sáng tạo của Tập đoàn Phenikaa (ĐMST.2022.02) đã hỗ trợ nghiên cứu này.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến gia đình, bạn bè, đồng nghiệp đã luôn ở bên tôi, quan tâm, giúp đỡ, động viên khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày tháng năm

Tác giả

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT.....	4
DANH MỤC BẢNG.....	7
DANH MỤC HÌNH.....	8
MỞ ĐẦU	12
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	16
1.1. Tổng quan về phát triển điện mặt trời	16
1.1.1. Tổng quan về năng lượng mặt trời	16
1.1.2. Hiện trạng phát triển điện mặt trời trên thế giới.....	19
1.2. Phát triển điện mặt trời tại Việt Nam.....	23
1.2.1. Tiềm năng năng lượng mặt trời tại Việt Nam	23
1.2.2. Thực trạng phát triển điện mặt trời tại Việt Nam	24
1.3. Tác động môi trường của các dự án điện mặt trời.....	27
1.4. Tổng quan về pin năng lượng mặt trời nhạy quang.....	29
1.4.1. Lịch sử của pin năng lượng mặt trời nhạy quang	29
1.4.2. Cấu tạo và nguyên lý làm việc của DSSC.....	31
1.4.3. Nguyên lý hoạt động	35
1.4.4. Đánh giá hiệu suất DSSC.....	36
1.5. Điện cực đối trong pin năng lượng mặt trời nhạy quang	37
1.5.1. Tầm quan trọng và vai trò của điện cực đối.....	37
1.5.2. Các phương pháp chế tạo điện cực đối.....	38
1.5.3. Vật liệu ứng dụng làm điện cực đối trong DSSC	41
1.5.4. Tình hình nghiên cứu về DSSC tại Việt Nam	47
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	50
2.1. Đối tượng và Phạm vi nghiên cứu.....	50
2.2. Phương pháp nghiên cứu	50
2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu.....	51

2.2.2. Phương pháp chế tạo điện cực đối.....	53
2.2.3. Chế tạo pin năng lượng mặt trời nhạy quang	58
2.2.4. Phương pháp xác định tính chất vật liệu	60
2.2.5. Phương pháp xác định tính chất điện hóa của pin.....	61
2.2.6. Phương pháp mô hình hóa sử dụng phần mềm Opengrads.....	63
2.3. Khung logic của luận án.....	66
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	69
3.1. Phát triển vật liệu lai dựa trên NiO ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang	69
3.1.1. Đặc tính của vật liệu lai dựa trên NiO.....	69
3.1.2. Tính chất điện hóa của điện cực đối dựa trên NiO.....	72
3.1.3. Hiệu suất của pin năng lượng mặt trời nhạy quang sử dụng điện cực đối dựa trên NiO	76
3.2. Phát triển vật liệu lai dựa trên WO ₃ ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang	79
3.2.1. Đặc tính vật liệu lai WO ₃ /Pt	79
3.2.2. Tính chất điện hóa của điện cực đối dựa trên WO ₃	81
3.2.3. Hiệu suất của pin năng lượng mặt trời nhạy quang dựa trên WO ₃	84
3.3. Phát triển vật liệu lai không chứa Platinum ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang.....	88
3.3.1. Phát triển vật liệu lai NiO/Cdot ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang	88
3.3.2. Phát triển vật liệu lai CNT/Ru ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang.....	95
3.4. Định hướng ứng dụng pin năng lượng mặt trời nhạy quang chế tạo được tại Việt Nam	104
3.4.1. Ảnh hưởng của tiềm năng NLMT đến khả năng ứng dụng DSSC chế tạo được tại Việt Nam.....	104
3.4.2. Sự sẵn có nguồn nguyên liệu chế tạo vật liệu điện cực đối ứng dụng DSSC tại Việt Nam	113

KẾT LUẬN	116
DANH MỤC CÔNG BỐ KHOA HỌC LIÊN QUAN.....	118
TÀI LIỆU THAM KHẢO	119

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Từ Tiếng Anh	Giải nghĩa Tiếng việt
CB	Conduction band	Vùng dẫn
CDs	Carbon dots	Chấm lượng tử Carbon
CE	Counter electrode	Điện cực đối
CIGS	Copper Indium Gallium Selenide	Pin Đồng Indi Galium Selen
CNT	Carbon nanotube	Ống nano carbon
CV	Cyclic Voltammetry measurement	Quét thế tuần hoàn
CVD	Chemical vapor deposition	Lắng đọng hóa học pha hơi
DPR	Dry plasma reduction	Khử plasma khô
DSSC	Dye-sensitized solar cell	Pin NLMT nhạy quang
DWCNTs	Double-Walled carbon nanotubes	Ống nano carbon hai lớp
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Máy quang phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedance spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa
FF	Fill factor	Hệ số lấp đầy
FITs	Feed-in tariffs	Biểu giá điện hỗ trợ
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide	Kính dẫn điện trong suốt trên cơ sở F:SnO ₂
GHI	Global Horizontal Irradiation	Tổng lượng bức xạ hằng tháng chiếu vào 1m ² mặt phẳng nằm ngang
GO	Graphene oxide	Oxit graphene
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Mức năng lượng cao nhất chứa electron

IPCE	Incident photon to current conversion efficiency	Hiệu suất chuyển đổi photon thành dòng điện
ITO	Indium-doped Tin Oxide	Kính dẫn điện trong suốt trên cơ sở In:SnO ₂
J_{sc}	Short circuit current	Dòng ngắn mạch
LHE	The light harvesting efficiency	Hiệu suất thu sáng
LPR	Liquid plasma reduction	Khử plasma lỏng
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Mức năng lượng thấp nhất không chứa electron
MWCNT	Multiwall carbon nanotube	Ống nano carbon đa lớp
NLMT	Solar energy	Năng lượng mặt trời
NLTT	Renewable Energy	Năng lượng tái tạo
NPs	Nanoparticles	Hạt nano
PCE	Power Conversion Efficiency	Hiệu suất chuyển đổi năng lượng
PEO	Polyethylene oxide	Polyethylene oxide
P_{max}	Maximum power output	Công suất cực đại
PPA	Power purchase agreement	Hợp đồng mua bán điện
PV	Photovoltaic	Quang điện
PVA	Polyvinyl acetate	Polyvinyl acetat
PVD	Physical vapor deposition	Lắng đọng vật lý pha hơi
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Polyvinylidene fluoride
QDs	Quantum dots	Chấm lượng tử
RGO	Reduced graphene oxide	Oxit graphene dạng khử
SEM	Scanning electron microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
SWCNTs	Single-walled carbon nanotubes	Ống nano carbon đơn lớp
TCO	Transparent conducting oxide	Kính dẫn điện trong suốt

TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis	Ultraviolet-Visible spectroscopy	Phổ tử ngoại khả kiến
V _{oc}	Open circuit voltage	Điện áp mạch hở
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Máy quang phổ quang điện tử tia X
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1: Nhóm 14 quốc gia có công suất lắp đặt điện mặt trời cao nhất	22
Bảng 1. 2: Tiềm năng năng lượng mặt trời tại Việt Nam theo từng loại hình	24
Bảng 1. 3: Các nguồn tác động chính trong quá trình thi công, xây dựng	28

Bảng 2. 1: Danh mục hóa chất chính sử dụng cho nghiên cứu.....	50

Bảng 3. 1: Các thông số đặc trưng của điện cực đối dựa trên NiO và Pt.....	74
Bảng 3. 2: Thông số trở kháng của các tế bào quang điện (dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO và Pt.....	74
Bảng 3. 3: Tính chất điện hóa và PCE của DSSC với điện cực đối NiO/Pt và NiO trong các nghiên cứu khác nhau.....	78
Bảng 3. 4: Một số thông số điện hóa đặc trưng của pin với điện cực đối dựa trên WO ₃ và Pt.....	82
Bảng 3. 5: So sánh công suất của pin với các điện cực đối khác nhau dựa trên Vonfram.....	85
Bảng 3. 6: Các thông số đặc trưng của điện cực đối dựa trên NiO và Pt.....	91
Bảng 3. 7: Các thông số chính về điện hóa của tế bào NLMT với các điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru	100
Bảng 3. 8: Thông số trở kháng của các tế bào quang điện dựa trên điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru.....	100
Bảng 3. 9: Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của một số vật liệu lai dựa trên CNT hoặc Ru không chứa Platin	102
Bảng 3. 10: Trữ lượng tài nguyên và tài nguyên dự báo quặng Niken tại Việt Nam ..	113
Bảng 3. 11: Trữ lượng tài nguyên và tài nguyên dự báo quặng Vonfram tại Việt Nam...	114

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. 1. Một số ứng dụng của năng lượng mặt trời	16
Hình 1. 2: Phân bố cung cấp năng lượng từ các nguồn khác nhau trên thế giới theo thời gian	17
Hình 1. 3: Các thể hệ (loại) pin năng lượng mặt trời	18
Hình 1. 4: Sản lượng sản xuất điện mặt trời trên thế giới năm 2022	20
Hình 1. 5: Công suất lắp đặt điện mặt trời trên thế giới giai đoạn 2013-2022	21
Hình 1. 6: Công suất lắp đặt điện mặt trời của một số quốc gia qua các năm	21
Hình 1. 7: Công suất lắp đặt điện mặt trời dự báo đến năm 2050	22
Hình 1. 8: Lịch sử phát triển của pin năng lượng mặt trời nhạy quang	30
Hình 1. 9: Cấu tạo cơ bản của DSSC	31
Hình 1. 10: Đường cong I-V để đánh giá hiệu suất của các tế bào quang điện	36
Hình 1. 11: Tỷ lệ phần trăm (số) của (a) bài báo đã xuất bản và (b) bằng sáng chế về Điện cực đổi trong DSSC	41
Hình 1. 12: Các dạng CNT ứng dụng làm vật liệu điện cực đổi trong DSSCs.....	45

Hình 2. 1: Cấu trúc hệ plasma lỏng	53
Hình 2. 2: Cấu hình của ba CE trong cấu trúc DSSC: a), b), c) hiển thị mặt cắt ngang của DSSC với các CE khác nhau; d), e) và f) hiển thị hình chiếu đứng từ trên xuống của Pt CE với các diện tích hoạt động khác nhau tương ứng	54
Hình 2. 3: Quy trình chế tạo điện cực đổi dựa trên NiO dạng tấm xốp	54
Hình 2. 4: Quy trình chế tạo điện cực đổi dựa trên WO ₃ hình bánh xe	56
Hình 2. 5: Sơ đồ tổng hợp các hạt nano trên kính dẫn điện FTO bằng công nghệ plasma khô trong điều kiện khí quyển	56
Hình 2. 6: Hệ plasma khô khí quyển tại Phòng thí nghiệm nghiên cứu chuyển đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECSLAB)	57
Hình 2. 7: Quy trình chế tạo điện cực CNT/Ru	57
Hình 2. 8: Cấu trúc hóa học và hình ảnh của dye N719	59
Hình 2. 9: Quy trình chế tạo tế bào quang điện nhạy quang (DSSC) cơ bản với điện cực đổi là Pt.....	59

Hình 2. 10: Quá trình xử lý số liệu bằng phần mềm OpenGrads.....	65

Hình 3. 1: (a) và (b) Hình thái bề mặt của NiO với độ phân giải khác nhau. (c) Mặt cắt ngang của màng NiO trên nền kính dẫn điện.	69
Hình 3. 2: Kết quả đo SEM-EDS của vật liệu NiO dạng tấm xốp.....	70
Hình 3. 3: Ảnh TEM của NiO dạng tấm xốp kích thước nano	70
Hình 3. 4: Ảnh TEM của vật liệu lai NiO/Pt với độ phóng đại khác nhau.....	71
Hình 3. 5: Kết quả TEM-EDS của vật liệu NiO/Pt.....	71
Hình 3. 6: Kết quả khảo sát CV cho điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt.....	72
Hình 3. 7: Đồ thị Nyquist plots cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt dạng dummy cell	73
Hình 3. 8: Kết quả khảo sát Bode curve cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt dạng dummy cell	75
Hình 3. 9: Kết quả phép đo Tafel cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt dạng dummy cell	75
Hình 3. 10: Kết quả khảo sát Dòng quang điện – thế của các tế bào quang điện dựa trên NiO và Pt.....	76
Hình 3. 11: Kết quả khảo sát IPCE của các tế bào quang điện dựa trên NiO và Pt..	77
Hình 3. 12: Kết quả khảo sát Dòng quang điện theo thời gian của các tế bào quang điện dựa trên NiO và Pt.....	78
Hình 3. 13: Hình ảnh SEM của WO ₃ /Pt ở các độ phóng đại khác nhau.....	79
Hình 3. 14: Hình ảnh TEM của vật liệu WO ₃ /Pt	79
Hình 3. 15: Phổ EDS của vật liệu WO ₃ /Pt.....	80
Hình 3. 16: Giảm đồ XRD của WO ₃ /Pt	80
Hình 3. 17: Kết quả khảo sát CV cho các điện cực đối WO ₃ , WO ₃ /Pt, Pt.....	81
Hình 3. 18: Kết quả khảo sát Nyquist Plots cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối WO ₃ , WO ₃ /Pt, Pt dạng dummy cell	83
Hình 3. 19: Kết quả khảo sát Bode curve cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối WO ₃ , WO ₃ /Pt, Pt dạng dummy cell	83

Hình 3. 20: Kết quả phép đo Tafel cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối WO ₃ , WO ₃ /Pt, Pt dạng dummy cell	84
Hình 3. 21: Đường cong đặc trưng của mật độ dòng – thế của DSSCs với các điện cực đối khác nhau được đánh giá dưới điều kiện tiêu chuẩn	85
Hình 3. 22: Đường cong IPCE của các DSSC với điện cực đối WO ₃ , WO ₃ /Pt và Pt.	87
Hình 3. 23: Khảo sát độ ổn định của dòng điện tạo ra theo thời gian của DSSC với WO ₃ /Pt CE	87
Hình 3. 24: Hình ảnh TEM của vật liệu NiO/Cdot	89
Hình 3. 25: Kết quả XPS của vật liệu NiO/Cdot	89
Hình 3. 26: Kết quả khảo sát CV cho các điện cực đối NiO/Cdot và Pt	90
Hình 3. 27: Kết quả Nquist Plots cho các tế bào quang điện (dạng dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO/Cdot và Pt	91
Hình 3. 28: Kết quả Bode Curve cho các tế bào quang điện (dạng dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO/Cdot và Pt	92
Hình 3. 29: Kết quả khảo sát Tafel cho các tế bào quang điện (dạng dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO/Cdot và Pt	92
Hình 3. 30: Kết quả khảo sát tương quan dòng quang điện và thế của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt	93
Hình 3. 31: Kết quả khảo sát IPCE của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt	94
Hình 3. 32: Kết quả khảo sát độ ổn định dòng điện tạo ra theo thời gian của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt	94
Hình 3. 33: (a) Hình ảnh SEM của CNT/Ru; (b,c,d) Hình ảnh TEM của CNT/Ru với độ phân giải khác nhau; (e) Hình thái FFT của vùng được đánh dấu (e) Sự hình thành [101] trong hình (c)	95
Hình 3. 34: Hình ảnh SEM của vật liệu RGO/Ru	96
Hình 3. 35: Kết quả đo XRD của vật liệu CNT/Ru trên kính dẫn điện FTO	96
Hình 3. 36: Biểu đồ phân bố kích thước hạt của Ru trên CNT	97
Hình 3. 37: Biểu đồ phân bố kích thước hạt của Ru trên RGO	97

Hình 3. 38: Kết quả đo EDS của vật liệu CNT/Ru	98
Hình 3. 39: Kết quả khảo sát CV với các điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru	99
Hình 3. 40: Kết quả khảo sát Nyquist Plots của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru.....	100
Hình 3. 41: Kết quả khảo sát Bode Curve của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru	101
Hình 3. 42: Kết quả khảo sát tương quan dòng quang điện và thế của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru	103
Hình 3. 43: Kết quả đo IPCE của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru.....	103
Hình 3. 44: Biểu đồ khảo sát tính ổn định theo thời gian và sự phản hồi với các điều kiện chiếu sáng liên tục (bật-tắt đèn) của tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru.....	104
Hình 3. 45: Tổng bức xạ mặt trời đến mặt đất các năm 2020, 2021, 2022 và 2023	108
Hình 3. 46: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2020.....	109
Hình 3. 47: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2021	110
Hình 3. 48: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2022.....	111
Hình 3. 49: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2023	112

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Năng lượng tái tạo (NLTT) là yếu tố chính của sản xuất điện bền vững, thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí. Theo báo cáo của Cơ quan Năng lượng Quốc tế (IEA) năm 2023 cho biết, một số áp lực trước mắt từ cuộc khủng hoảng năng lượng toàn cầu đã giảm bớt nhưng thị trường năng lượng và nền kinh tế toàn cầu vẫn chưa ổn định [53]. Việc nghiên cứu phát triển NLTT góp phần đảm bảo an ninh năng lượng quốc gia, đặc biệt đối với những quốc gia đang phụ thuộc nhiều vào việc nhập khẩu nhiên liệu hóa thạch. Các nghiên cứu về công nghệ NLTT liên tục phát triển để nâng cao hiệu suất của việc tạo ra NLTT, đặc biệt là về hiệu quả sử dụng chất chuyển đổi năng lượng [13].

Pin quang điện là một công nghệ khai thác năng lượng mặt trời (NLMT) tiên tiến, cung cấp nguồn năng lượng dồi dào cho tương lai [13]. Pin năng lượng mặt trời nhạy quang (Dye-sensitized solar cell, DSSC) thuộc nhóm pin mặt trời màng mỏng đã được nghiên cứu sâu rộng trong hơn ba thập kỷ qua do những đặc tính ưu việt như chi phí thấp, phương pháp chế tạo đơn giản, thân thiện với môi trường và dễ sản xuất. Tuy nhiên, vẫn còn rất nhiều khía cạnh cần nghiên cứu nhằm thay thế các vật liệu hiện tại ứng dụng trong DSSC (ví dụ như Pt có chi phí cao, nguồn nguyên liệu bị hạn chế) cũng như cải thiện độ ổn định của pin [83].

Hiện nay, việc tổng hợp vật liệu lai vẫn phải đối mặt với nhiều thách thức cần được giải quyết, như điều kiện tổng hợp trong môi trường lỏng gây thất thoát trong quá trình tổng hợp, đặc biệt là trong quá trình làm sạch, áp suất thấp làm tăng chi phí và sử dụng các tác nhân hóa học độc hại ảnh hưởng đến sức khỏe và môi trường. Do đó, việc phát triển các phương pháp đơn giản và hiệu quả để sản xuất vật liệu lai nhằm thay thế một phần hay hoàn toàn vật liệu Pt trong các điện cực đối (Counter electrode, CE) và nâng cao hiệu quả của DSSC là một vấn đề đầy thách thức thu hút sự quan tâm nghiên cứu từ các nhà khoa học.

Vì những lý do trên, đề tài luận án “Nghiên cứu phát triển vật liệu lai ứng dụng trong điện cực đối của pin NLMT nhạy quang định hướng ứng dụng tại Việt Nam” đã được thực hiện.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu chung: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai ứng dụng làm điện cực đối trong pin năng lượng mặt trời nhạy quang và định hướng ứng dụng tại Việt Nam.

Mục tiêu cụ thể:

- + Tổng hợp được vật liệu lai trên cơ sở oxit kim loại và Pt nhằm thay thế một phần Pt trong điện cực đối của DSSC.
- + Tổng hợp được vật liệu lai thay thế hoàn toàn Pt trong điện cực đối của DSSC.
- + Đánh giá được tính chất điện hóa của các điện cực đối chế tạo được cũng như hiệu suất của DSSC sử dụng các điện cực đối trên với mục tiêu tạo ra DSSC có hiệu suất cao và giảm thiểu sử dụng nguyên liệu giá thành cao (Pt).
- + Đánh giá được tiềm năng và định hướng ứng dụng DSSC chế tạo được tại Việt Nam.

3. Ý nghĩa khoa học của luận án

DSSC sử dụng vật liệu NiO và WO₃ cho điện cực đối đã được nghiên cứu nhưng chỉ đạt hiệu suất thấp (tương ứng là 1,53% [40] và 4,36% [25]). Trong nghiên cứu này, NiO, WO₃ được chế tạo thủy nhiệt và lai với Pt thông qua công nghệ khử plasma khô trong điều kiện áp suất khí quyển. Việc kết hợp các hạt nano Pt vào vật liệu NiO, WO₃ cung cấp nhiều vị trí hoạt động xúc tác hơn cho tốc độ phản ứng oxy hóa khử cao hơn, nhằm tăng hiệu suất chuyển đổi năng lượng của các tế bào quang điện.

Việc nghiên cứu các dạng vật liệu lai không sử dụng Pt, ứng dụng trong CE của DSSC cũng được nghiên cứu trong luận án này. Việc cố định hạt nano Ru (Ru NPs) trên bề mặt của các chất hỗ trợ như graphene, RGO, CNT, v.v. đã được phát triển bằng cả phương pháp hóa học và vật lý. Gần đây, khử plasma lỏng được áp dụng để tổng hợp RGO/Ru ứng dụng trong DSSC mà không sử dụng bất kỳ hóa chất độc hại và chất mang khí [31]. Nghiên cứu này tổng hợp CNT/Ru bằng phương pháp khử plasma lỏng nhằm tăng độ xốp, tăng khả năng xúc tác, giảm sự kết tụ (như vật liệu graphene), dự báo cho hiệu suất cao hơn so với RGO/Ru và Pt phun xạ truyền thống [23,31].

4. Ý nghĩa thực tiễn của luận án

Nikel (Ni) và Tungsten (W) là các dạng tài nguyên có trữ lượng lớn tại Việt Nam, có khả năng khai thác và sử dụng cao. Ruthenium (Ru) có trữ lượng lớn hơn Platinum (Pt), đồng thời CNT, Cdot cũng được chế tạo đơn giản từ các nguồn nguyên liệu đa dạng, sẵn có tại Việt Nam. Công nghệ chế tạo điện cực được xây dựng đơn giản và ít phụ thuộc vào các hoá chất độc hại. Việc sử dụng NiO, WO₃, và CNT/Ru trong các điện cực không đòi hỏi các quy trình phức tạp hoặc cần thiết sử dụng các dung môi hay hóa chất độc hại. Với nguồn tài nguyên nguyên liệu sẵn có tại Việt Nam, quy trình chế tạo đơn giản, thiết bị có sẵn, nâng cao khả năng phát triển và ứng dụng DSSC nói riêng và năng lượng tái tạo nói chung tại Việt Nam.

5. Nội dung nghiên cứu

- Chế tạo oxit kim loại (NiO, WO₃) có hình thái, cấu trúc đặc biệt làm tăng diện tích bề mặt riêng, tính chất xúc tác của vật liệu.
- Chế tạo vật liệu lai (NiO/Pt, WO₃/Pt) ứng dụng trong các điện cực đối của DSSC nhằm thay thế một phần Pt ứng dụng trong điện cực đối, cải thiện đặc tính điện hóa của điện cực đối, nâng cao hiệu suất của DSSC.
- Chế tạo vật liệu lai không Pt (NiO/Cdot, CNT/Ru) ứng dụng trong các điện cực đối của DSSC nhằm thay thế hoàn toàn Pt trong điện cực đối, nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC.
- Đánh giá tính chất điện hóa của các điện cực đối chế tạo được và hiệu suất của DSSC với các điện cực đối trên.
- Đánh giá tiềm năng, tính phù hợp và định hướng phát triển, ứng dụng DSSC tại Việt Nam.

6. Những phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án

- Phương pháp chế tạo vật liệu NiO, NiO/Pt, NiO/Cdot, WO₃, WO₃/Pt, CNT/Ru
- Phương pháp chế tạo điện cực đối dựa trên các vật liệu NiO, NiO/Pt, NiO/Cdot, WO₃, WO₃/Pt, CNT/Ru
- Chế tạo pin năng lượng mặt trời nhạy quang
- Phương pháp xác định tính chất vật liệu (SEM, TEM, HR-TEM, EDX, XRD, XPS)
- Phương pháp xác định tính chất điện hóa của điện cực đối (Quét thế vòng

(CV), đo tổng trở điện hóa (EIS), phổ đồ pha Bode, đường cong phân cực Tafel)

- Phương pháp xác định hiệu suất và đặc tính của DSSC (Khảo sát đặc tính dòng quang điện – thế, khảo sát đường cong IPCE, khảo sát mối tương quan giữa dòng quang điện và thời gian)

- Phương pháp mô hình hóa sử dụng phần mềm Opengrads

7. Những đóng góp mới của luận án

- Tổng hợp được vật liệu lai trên cơ sở Pt (NiO/Pt, WO₃/Pt) với cấu trúc hình thái đặc biệt lần đầu tiên được ứng dụng làm điện cực đối cho DSSC với các đặc trưng quang điện tốt hơn điện cực NiO và điện cực Pt phún xạ truyền thống.

- Tổng hợp được vật liệu lai không chứa Pt (NiO/Cdot, CNT/Ru) cấu trúc hình thái đặc biệt lần đầu tiên được ứng dụng làm điện cực đối cho DSSC với các đặc trưng quang điện tốt gần tương đương với điện cực Pt phún xạ truyền thống.

- Định hướng phát triển DSSC chế tạo được tại Việt Nam với điều kiện bức xạ, nguồn cung cấp nguyên liệu chế tạo và các cơ chế chính sách phát triển điện mặt trời.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Tổng quan về phát triển điện mặt trời

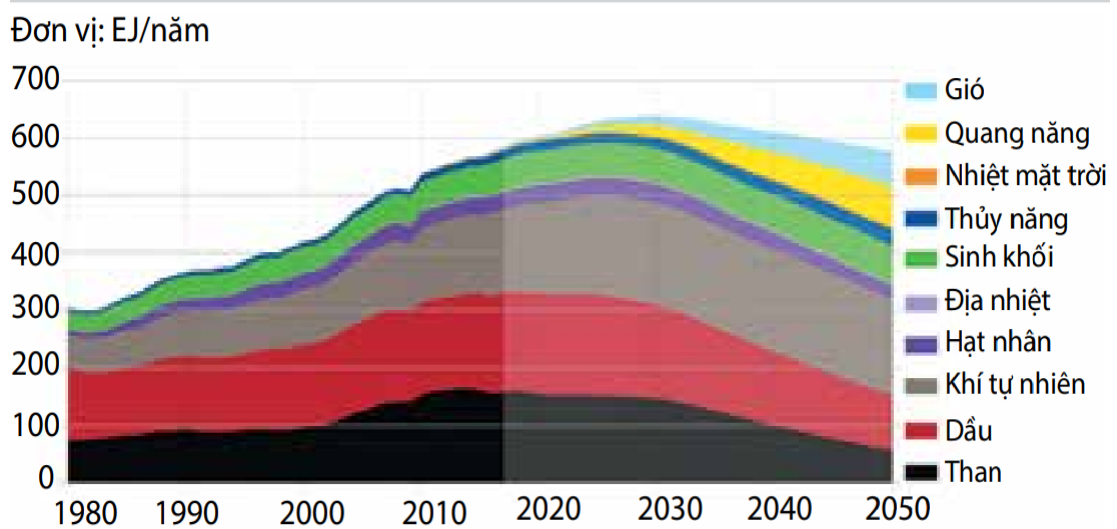
1.1.1. Tổng quan về năng lượng mặt trời

Năng lượng mặt trời (NLMT) được con người biết đến và sử dụng từ rất sớm, nhưng ứng dụng NLMT vào các công nghệ sản xuất trên quy mô rộng thì mới phát triển vào cuối thế kỷ 18 [65,77]. Từ sau các cuộc khủng hoảng năng lượng thế giới năm 1968 và năm 1973, NLMT càng được đặc biệt quan tâm. Một số quốc gia đã tiên phong trong việc nghiên cứu ứng dụng NLMT, phổ biến như thiết bị sấy khô dùng NLMT (Hình 1.1), bếp nấu dùng NLMT (Hình 1.1), thiết bị chưng cất nước, đèn NLMT, nhà máy điện sử dụng NLMT, ...

Khi dân số toàn cầu gia tăng, phát triển kinh tế và công nghệ tăng nhanh, nhu cầu khai thác năng lượng để phục vụ cuộc sống và cải thiện môi trường sống trở nên quan trọng hơn. Trong khi đó, việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch truyền thống đang góp phần gây ra một loạt các vấn đề môi trường, bao gồm biến đổi khí hậu, sự nóng lên toàn cầu, ô nhiễm không khí và mưa axit [17,75,97]. Do đó, sự tiến bộ của công nghệ NLTT để giải quyết các thách thức chính trị, kinh tế và môi trường liên quan đến sản xuất điện là vô cùng cấp thiết. Việc nghiên cứu và khai thác NLTT đã thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu, nhà hoạch định chính sách và các nhà lãnh đạo [17,58].



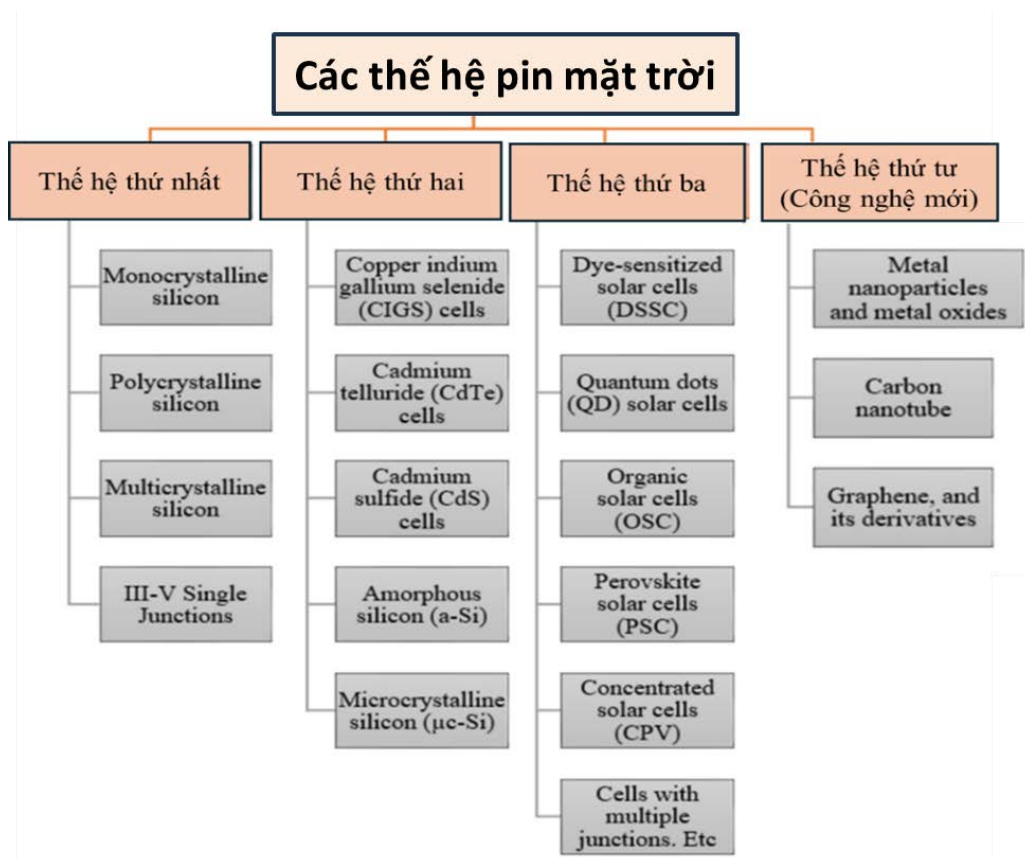
Hình 1. 1. Một số ứng dụng của năng lượng mặt trời [5,7]



Hình 1. 2: Phân bố cung cấp năng lượng từ các nguồn khác nhau trên thế giới theo thời gian [1,54]

NLMT nổi bật là nguồn tài nguyên thiên nhiên tái tạo, phong phú và tiết kiệm chi phí nhất. NLMT là nguồn năng lượng thân thiện với môi trường và là một trong những nguồn NLTT quan trọng nhất trong việc đạt được các giải pháp phát triển năng lượng bền vững. Ứng dụng NLMT tập trung và pin quang điện luôn phát triển liên tục để đáp ứng nhu cầu năng lượng của con người [65]. Việc khai thác NLMT thông qua các tấm quang điện được công nhận là một trong những thị trường hứa hẹn nhất trong lĩnh vực NLTT [80]. Trong số tất cả các nguồn NLTT, NLMT thể hiện tiềm năng kỹ thuật lớn nhất (khoảng 60 TW), vượt qua mức tiêu thụ năng lượng toàn cầu vào năm 2012 (17,75TW) [18]. Mặc dù NLMT chỉ chiếm 0,5% lượng điện của thế giới được tạo ra trên toàn cầu vào năm 2020, nhưng trong vài thập kỷ qua, các công nghệ chuyển đổi NLMT hiện đại đã tiến bộ đáng kể, giảm chi phí và tăng hiệu quả của các hệ thống NLMT. Cơ quan Năng lượng Quốc tế dự đoán đến năm 2050, điện năng từ NLMT sẽ vượt qua tất cả các nguồn điện NLTT khác đang sử dụng (Hình 1.2) [106].

Các thế hệ của các tế bào quang điện được phân chia dựa trên đặc điểm và lịch sử phát triển của pin. Có bốn loại chính được mô tả tại Hình 1.3, là các thế hệ công nghệ quang điện trong vài thập kỷ qua, kể từ khi phát minh ra pin mặt trời [74].



Hình 1. 3: Các thế hệ (loại) pin năng lượng mặt trời [74]

Thế hệ thứ nhất: bao gồm các công nghệ tế bào quang điện dựa trên silicon đơn tinh thể và đa tinh thể và gallium arsenide (GaAs) [74].

- Pin mặt trời dựa trên silicon đơn tinh thể (m-Si): Hiệu suất: 15 ÷ 24%; Độ rộng vùng cấm (band gap): ~ 1,1 eV; Tuổi thọ: 25 năm.

- Pin mặt trời dựa trên silicon đa tinh thể (p-Si): Hiệu suất: 10 ÷ 18%; band gap: ~ 1,7 eV; Tuổi thọ: 14 năm.

- Pin mặt trời dựa trên GaAs: Hiệu suất: 28 ÷ 30%; band gap: ~ 1,43 eV; Tuổi thọ: 18 năm.

Thế hệ thứ hai: Thế hệ này bao gồm sự phát triển, cải tiến của công nghệ tế bào quang điện thế hệ đầu tiên, cũng như sự phát triển của công nghệ tế bào quang điện màng mỏng từ silicon vi tinh thể (μc-Si) và silicon vô định hình (a-Si), đồng indium gallium selenide (CIGS) và cadmium telluride / cadmium sulfide (CdTe / CdS) tế bào quang điện [74].

- Pin mặt trời dựa trên silicon vô định hình (a-Si): Hiệu suất: 5 ÷ 12%; Band

gap: $\sim 1,7$ eV; Tuổi thọ: 15 năm.

- Pin mặt trời dựa trên cadmium telluride / cadmium sulfide (CdTe / CdS): Hiệu suất: $15 \div 16\%$; Band gap: $\sim 1,45$ eV; Tuổi thọ: 20 năm.

- Pin mặt trời dựa trên đồng indium gallium selenide (CIGS): Hiệu suất: 20% ; Band gap: $\sim 1,7$ eV; Tuổi thọ: 12 năm.

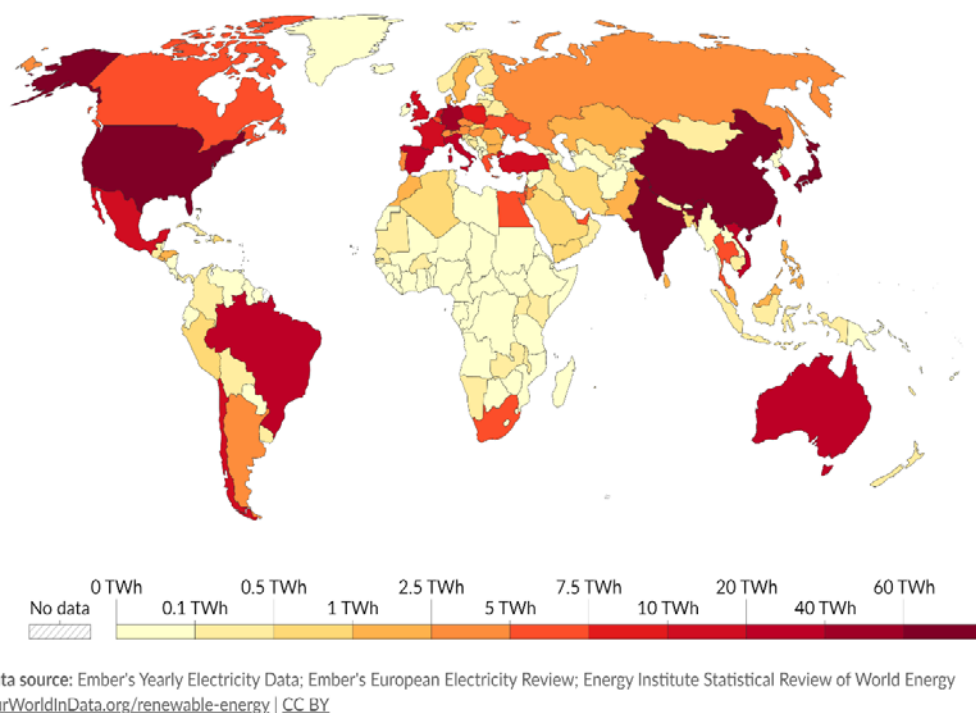
Thế hệ thứ ba: Thế hệ này tính các công nghệ quang điện dựa trên các hợp chất hóa học Ngoài ra, các công nghệ sử dụng “màng” tinh thể nano, chấm lượng tử, pin mặt trời nhạy quang, pin mặt trời dựa trên polymer hữu cơ..., cũng thuộc thế hệ này.

- Pin năng lượng mặt trời nhạy quang: Hiệu suất từ $5 \div 20\%$ dựa trên chấm lượng tử, hiệu suất từ $11 \div 17\%$ dựa trên tế bào quang điện hữu cơ và polymer, hiệu suất từ $9 \div 11\%$ dựa trên perovskite [84].

Thế hệ thứ tư: Thế hệ này có chi phí thấp, là sự kết hợp của các polymer màng mỏng cùng với độ bền của "các cấu trúc nano vô cơ như oxit kim loại và hạt nano kim loại hoặc vật liệu nano hữu cơ như graphene, CNT và các dẫn xuất graphene" [74].

1.1.2. Hiện trạng phát triển điện mặt trời trên thế giới

NLMT đã và đang được tập trung khai thác và phát triển trên toàn thế giới, đặc biệt là trong năm 2022 khi có sự thúc đẩy bởi giá năng lượng tăng vọt, ổn định chuỗi cung ứng và các chương trình phục hồi sau đại dịch, bước vào một chiều hướng tăng trưởng mới. Năm 2022, thế giới đã kết nối 239 GW công suất NLMT mới vào lưới điện, và ghi nhận tốc độ tăng trưởng hàng năm ấn tượng (45%), cao nhất kể từ năm 2016. Do đó, tổng công suất lắp đặt NLMT toàn cầu đã vượt ngưỡng Terawatt vào đầu năm 2022 và lên tới gần 1,2 TW vào cuối năm, với mức tăng 25% so với mức năm 2021. Điện mặt trời đã chiếm hai phần ba tổng công suất NLTT mới được lắp đặt vào năm 2022 và tốc độ tăng trưởng cao nhất về sản xuất điện trên bất kỳ công nghệ phát điện nào (24%). Tuy nhiên, NLMT vẫn chỉ đáp ứng 4,5% nhu cầu điện toàn cầu, trong khi hơn 70% được cung cấp bởi các nguồn không tái tạo (Hình 1.2). Vào năm 2022, những xáo trộn chuỗi cung ứng đáng kể, ảnh hưởng COVID-19 kéo dài và áp lực lạm phát, gây ra bởi cuộc chiến ở Ukraine, đã gây ra sự gia tăng đầu tiên về chi phí điện NLMT (LCOE) trong hơn một thập kỷ. Tuy nhiên, điều đó không

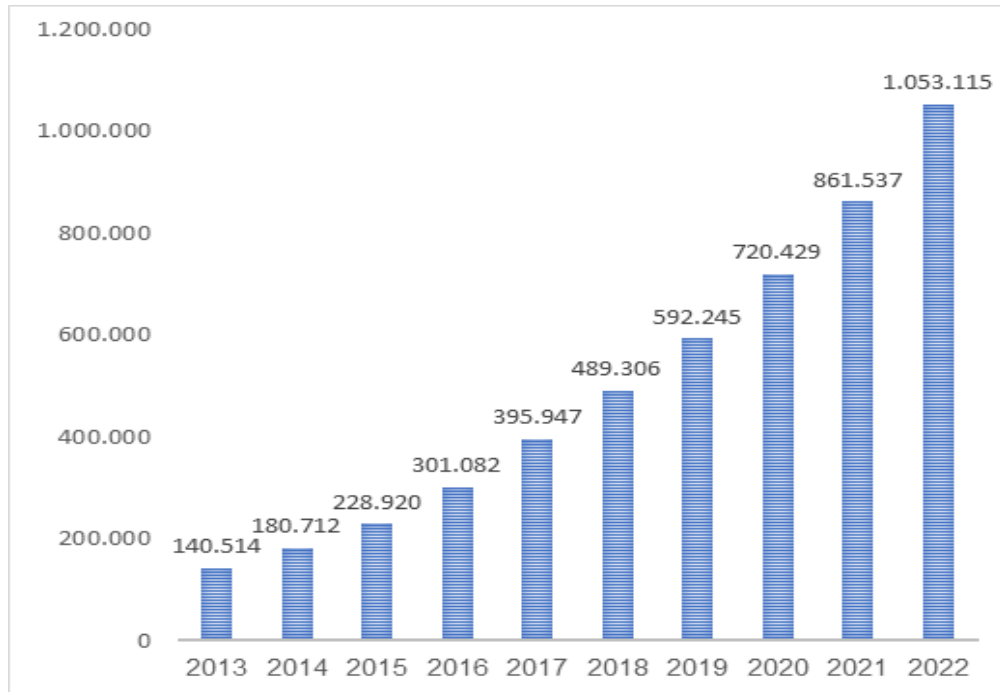


Hình 1. 4: Sản lượng sản xuất điện mặt trời trên thế giới năm 2022[72]

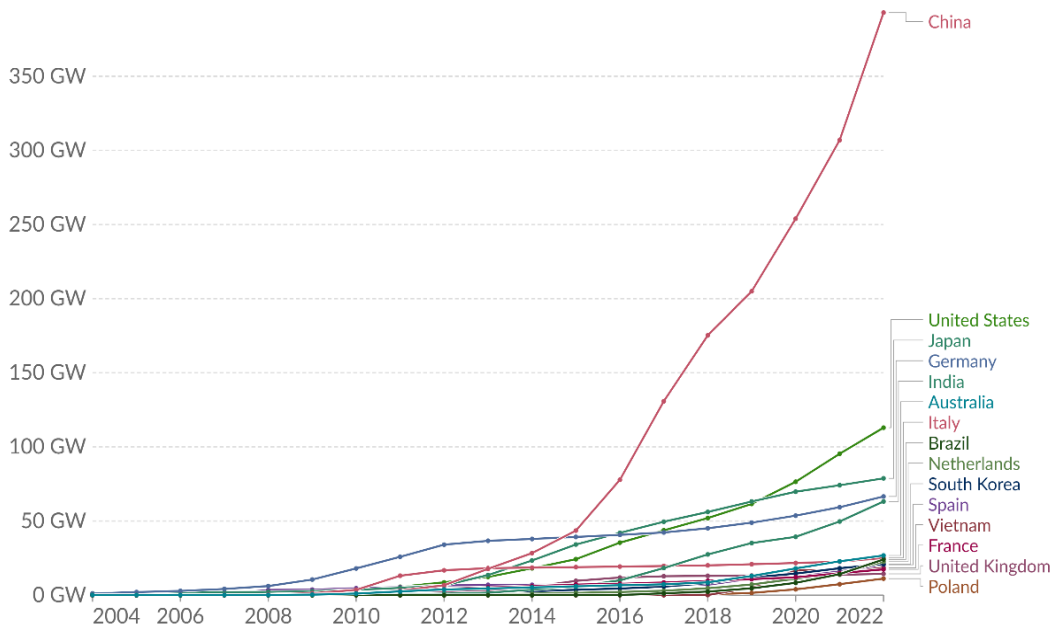
đặt ra thách thức đối với khả năng cạnh tranh về chi phí; điện mặt trời vẫn rẻ hơn đáng kể so với nhiên liệu hóa thạch và hạt nhân mới, và giá sản phẩm đã bắt đầu giảm trong những tháng gần đây và phần lớn dự kiến sẽ sớm trở lại mức trước khủng hoảng [89].

Công suất lắp đặt pin quang điện trên toàn cầu những năm gần đây và đóng góp của mười bốn quốc gia hàng đầu được trình bày trong Hình 1.6, Hình 1.7 và Bảng 1.1 [54,55]. Các nước tại Châu Âu có đóng góp quan trọng cho các dự án PV toàn cầu trong những năm đầu phát triển điện mặt trời. Năm 2013, 60% việc lắp đặt PV trên thế giới có liên quan đến châu lục này. Sự phát triển PV nhanh chóng đã xảy ra ở các khu vực khác kể từ năm 2013, đặc biệt là ở Trung Quốc. Năm 2017, Trung Quốc trở thành thị trường điện mặt trời lớn nhất, vượt trội so với châu Âu, với xấp xỉ 1/3 công suất lắp đặt của thế giới. Công suất lắp đặt tích lũy của thế giới đã vượt qua 1.046 GW vào năm 2022 [54,55]. Bảng 1.1 cho thấy mức tăng vượt bậc khoảng 22% (192 GW) công suất lắp đặt điện mặt trời từ năm 2021 đến năm 2022. Trung Quốc chiếm gần 37% toàn bộ công suất lắp đặt điện mặt trời trong năm 2022. Năm 2022,

sự mở rộng đáng kể nhất trong thị trường điện mặt trời xảy ra ở Trung Quốc, Mỹ và Ấn Độ, với mức tăng lần lượt là 86,1; 17,8 và 13,5 GW [54,55].



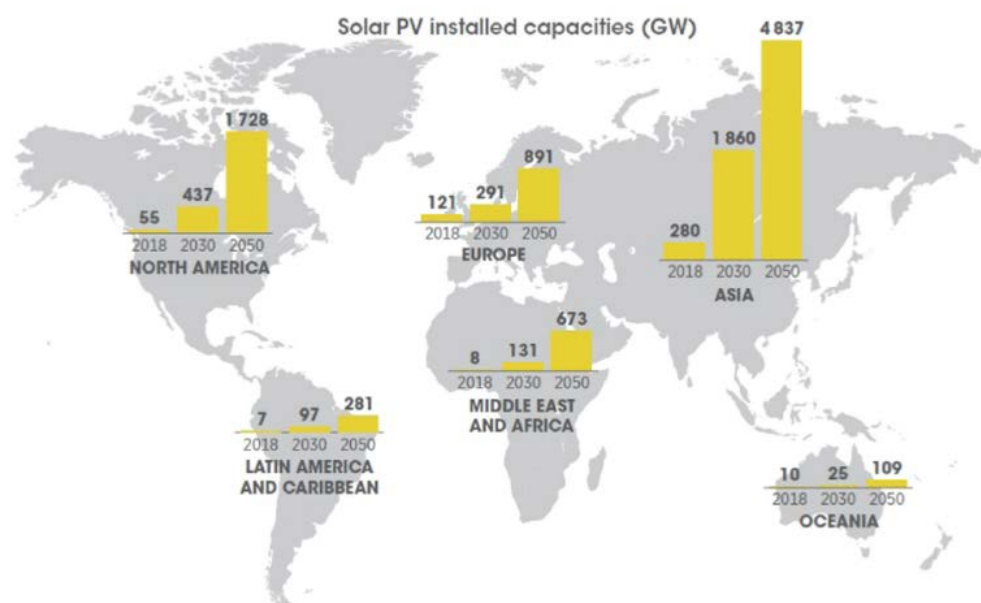
Hình 1. 5: Công suất lắp đặt điện mặt trời trên thế giới giai đoạn 2013-2022 (Đơn vị tính: MW) [77]



Hình 1. 6: Công suất lắp đặt điện mặt trời của một số quốc gia qua các năm (Đơn vị: GW) [72]

Bảng 1. 1: Nhóm 14 quốc gia có công suất lắp đặt điện mặt trời cao nhất [54]

<i>STT</i>	<i>Quốc gia</i>	<i>Công suất lắp đặt (GW)</i>
1	Trung Quốc	392,4
2	Mỹ	111,5
3	Nhật	78,8
4	Đức	66,5
5	Ấn Độ	62,8
6	Úc	26,8
7	Ý	25,1
8	Brazil	24,1
9	Hà Lan	22,6
10	Hàn Quốc	20,9
11	Việt Nam	18,5
12	Tây Ban Nha	18,2
13	Pháp	17,4
14	Anh	14,4



Hình 1. 7: Công suất lắp đặt điện mặt trời dự báo đến năm 2050 [55]

Theo Cơ quan năng lượng mặt trời Châu Âu [89], kịch bản trung bình dự đoán rằng 341 GW công suất NLMT mới sẽ được lắp đặt trên toàn thế giới vào năm 2023, tương đương với mức tăng trưởng 43% (về cơ bản lặp lại hiệu suất của năm 2022).

Trong điều kiện thị trường năng lượng tái tạo được phục hồi sau Covid và ngày càng phát triển, việc lắp đặt mới điện mặt trời có thể vượt quá 400 GW vào năm 2023. Việc triển khai NLMT dự kiến sẽ tiếp tục trong bốn năm tới, với 401 GW được bổ sung vào năm 2024 và 617 GW vào năm 2027. Điều này sẽ nâng tổng công suất hoạt động lên trên 2 TW vào đầu năm 2025 và 3,5 TW vào cuối năm 2027. Sự mở rộng mạnh mẽ của năm 2022 đã mang lại một số lượng kỷ lục các thị trường NLMT. Số lượng thị trường NLMT quy mô GW - các quốc gia lắp đặt ít nhất 1 GW - đã tăng từ 17 GW vào năm 2021 lên 26 GW vào năm 2022.

Bất chấp những thách thức hiện tại liên quan đến chi phí đầu tư cao hơn bất nguồn từ giá hàng hóa tăng cao, NLMT được xem như một lựa chọn hiệu quả nhất về chi phí cho sản xuất điện mới ở phần lớn các quốc gia trên toàn cầu. Ngoài ra, lĩnh vực điện mặt trời áp mái, bao gồm lắp đặt trên mái nhà trên các tòa nhà, được dự đoán sẽ tăng trưởng nhanh. Triển vọng tương lai nhấn mạnh vai trò quan trọng của PV trong việc định hình năng lượng toàn cầu, cung cấp một giải pháp bền vững và khả thi về mặt kinh tế để mở rộng sản xuất điện.

1.2. Phát triển điện mặt trời tại Việt Nam

1.2.1. Tiềm năng năng lượng mặt trời tại Việt Nam

Việt Nam được đánh giá là một quốc gia có tiềm năng khá lớn về NLMT. Số giờ nắng cao và bức xạ mặt trời lớn khác nhau tại các khu vực trên cả nước, cao nhất là ở Tây Nguyên, Nam Trung Bộ và khu vực phía Nam. Trong khoảng thời gian từ năm 2007 đến 2018, dữ liệu GHI tại nhiều tỉnh thuộc khu vực phía Nam và Trung đã vượt quá 5 kWh/m² mỗi ngày hoặc 1900 kWh/m² mỗi năm [10].

Tiềm năng của NLMT đã được định lượng theo từng loại hình, như tiềm năng kỹ thuật của điện mặt trời mái nhà, điện mặt trời trên mặt đất, điện mặt trời trên mặt nước, tính toán cho từng khu vực trên toàn quốc (Bảng 1.2). Theo Viện Năng lượng - Bộ Công Thương năm 2021, theo đánh giá tại Dự thảo Quy hoạch phát triển điện lực giai đoạn 2021-2030, tầm nhìn đến năm 2045 (Báo cáo dự thảo lần III)[10], tiềm năng kỹ thuật để phát triển NLTT tại Việt Nam là đáng kể. Tổng công suất ước đạt 1.694.218 MW (Bảng 1.2). Đây được xem là một trong những giải pháp tối ưu đáp

ứng nhu cầu tiêu thụ điện ngày càng tăng tại Việt Nam.

Bảng 1. 2: Tiềm năng năng lượng mặt trời tại Việt Nam theo từng loại hình [10]

	Công suất (MW)	Sản lượng (MWh/năm)
Điện mặt trời mái nhà	48.491	76.342.864
Điện mặt trời trên mặt đất	1.568.551	2.292.808.795
Điện mặt trời trên mặt nước	77.176	123.481.098
Tổng	1.694.218	2.492.632.757

1.2.2. Thực trạng phát triển điện mặt trời tại Việt Nam

Sự bùng nổ NLMT ở Việt Nam xảy ra từ năm 2017 đến năm 2020, chủ yếu do giá FITs mới tương đối cao. Mức giá ban đầu là 0,0935 USD / kWh (0,087 EUR / kWh) đã được cung cấp cho các dự án hoàn thành trước ngày 30 tháng 6 năm 2019, tiếp theo là khung FITs thứ hai từ ngày 1 tháng 7 năm 2019. Khung này bao gồm mức giá 0,0709 USD / kWh (0,066 EUR / kWh) cho các trang trại NLMT, 0,0769 USD / kWh (0,072 EUR / kWh) cho NLMT nổi và 0,0838 USD / kWh (0,078 EUR / kWh) cho NLMT trên mái nhà, áp dụng cho các dự án hoàn thành vào cuối năm 2020. Trong giai đoạn 2019-2020, công suất lắp đặt điện mặt trời của Việt Nam tăng lên đáng kể (16 GW). Tuy nhiên, Việt Nam phải đối mặt với những thách thức khi tỷ trọng điện mặt trời trong hệ thống điện đạt 24% vào năm 2020, thuộc hàng cao nhất toàn cầu, gây căng thẳng cho lưới điện do thiếu các giải pháp linh hoạt cho sản xuất NLMT lớn [89]

Các động lực chính cho việc mở rộng nhanh chóng NLMT này ở Việt Nam bao gồm tiềm năng sản xuất NLMT đáng kể của đất nước, các chương trình FITs hấp dẫn và các chính sách hỗ trợ của chính phủ như giảm thuế doanh nghiệp và giảm thuế nhập khẩu. Cam kết của chính phủ đối với an ninh năng lượng và phát triển bền vững, như Thủ tướng Chính phủ nhấn mạnh tại Hội nghị biến đổi khí hậu của Liên hợp quốc (COP26), đã thúc đẩy tăng trưởng hơn nữa ngành NLTT. Ngoài ra, sự suy giảm quốc tế về chi phí của các mô-đun PV và sự phát triển công nghệ quang điện đóng một vai trò quan trọng [89].

Sự tăng trưởng bùng nổ của ngành NLMT, bao gồm cả phân khúc NLMT trên mái nhà, đã làm căng thẳng mạng lưới phân phối quốc gia do khả năng hấp thụ hạn chế của mạng lưới hiện tại để hấp thụ sự gia tăng mạnh mẽ của điện năng được tạo ra bởi NLMT. Sự căng thẳng này đã dẫn đến việc cắt giảm sản lượng điện, ảnh hưởng đến các nhà máy NLMT lớn ở khu vực miền Trung và miền Nam, với một số nhà máy bị giảm tới 50% sản lượng NLMT trong kỳ nghỉ Tết. Các chủ sở hữu NLMT trên mái nhà cũng phải đối mặt với việc cắt giảm sản lượng đáng kể, với một số buộc phải giảm sản lượng tới 80%, đồng thời chưa có hướng dẫn cụ thể cho mua bán điện áp mái trực tiếp [10].

Ngoài những thách thức đặt ra bởi sự phát triển nhanh chóng của điện mặt trời vượt quá khả năng truyền tải điện, ngành điện mặt trời ở Việt Nam phải đối mặt với những trở ngại khác. Chúng bao gồm sự không chắc chắn trong khung pháp lý, khả năng thanh toán của các Hợp đồng mua bán điện do EVN độc quyền, thủ tục đầu tư kéo dài và phức tạp, và khả năng tiếp cận tài chính dự án bị hạn chế.

Theo quy hoạch phát triển điện lực quốc gia thời kỳ 2021-2030, tầm nhìn đến năm 2050 [8], phương án phát triển điện lực liên quan đến NLMT bao gồm:

- Đẩy nhanh phát triển nguồn điện từ NLTT (điện gió, điện mặt trời, điện sinh khối...), tiếp tục gia tăng tỷ trọng của NLTT trong cơ cấu nguồn điện và điện năng sản xuất:

- + Đẩy mạnh phát triển điện gió trên bờ và ngoài khơi, điện mặt trời phù hợp với khả năng hấp thụ của hệ thống, khả năng giải tỏa công suất của lưới điện, giá thành điện năng và chi phí truyền tải hợp lý gắn với bảo đảm an toàn vận hành và tính kinh tế chung của hệ thống điện, tận dụng tối đa cơ sở hạ tầng lưới điện hiện có. Ưu tiên, khuyến khích phát triển điện gió, điện mặt trời tự sản tự tiêu (trong đó có điện mặt trời mái nhà của người dân và mái công trình xây dựng, điện mặt trời tại các cơ sở sản xuất kinh doanh, tiêu thụ tại chỗ, không đấu nối hoặc không bán điện vào lưới điện quốc gia). Định hướng phát triển điện mặt trời phải kết hợp với pin lưu trữ khi giá thành phù hợp.

- + Định hướng phát triển mạnh điện gió ngoài khơi kết hợp với các loại hình

NLTT khác (điện mặt trời, điện gió trên bờ...) để sản xuất năng lượng mới (hydro, amoniac xanh...) phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu. Các nguồn điện NLTT sản xuất năng lượng mới phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu được ưu tiên/cho phép phát triển không giới hạn trên cơ sở bảo đảm an ninh quốc phòng, an ninh năng lượng và mang lại hiệu quả kinh tế cao, trở thành một ngành kinh tế mới của đất nước.

+ Tiềm năng điện mặt trời của Việt Nam khoảng 963.000 MW (mặt đất khoảng 837.400 MW, mặt nước khoảng 77.400 MW và mái nhà khoảng 48.200 MW). Từ nay đến năm 2030, tổng công suất các nguồn điện mặt trời dự kiến tăng thêm 4.100 MW; định hướng đến năm 2050, tổng công suất 168.594 - 189.294 MW, sản xuất 252,1-291,5 tỷ kWh. Trong đó:

+ Ưu tiên và có chính sách đột phá để thúc đẩy phát triển điện mặt trời mái nhà của người dân và mái công trình xây dựng, nhất là các khu vực có nguy cơ thiếu điện như miền Bắc và điện mặt trời tự sản, tự tiêu. Từ nay đến năm 2030, công suất các nguồn điện loại hình này ước tính tăng thêm 2.600 MW. Loại hình nguồn điện này được ưu tiên phát triển không giới hạn công suất, với điều kiện giá thành hợp lý và tận dụng lưới điện sẵn có, không phải nâng cấp.

- Về cơ cấu nguồn điện đến năm 2030: Tổng công suất các nhà máy điện phục vụ nhu cầu trong nước 150.489 MW (không bao gồm xuất khẩu, điện mặt trời mái nhà hiện hữu, năng lượng tái tạo để sản xuất năng lượng mới), trong đó: Điện mặt trời 12.836 MW (8,5%, không bao gồm điện mái nhà hiện hữu), gồm các nguồn điện mặt trời tập trung 10.236 MW, nguồn điện mặt trời tự sản, tự tiêu khoảng 2.600 MW. *Nguồn điện mặt trời tự sản, tự tiêu được ưu tiên phát triển không giới hạn công suất.*

- Về cơ cấu nguồn điện định hướng năm 2050: Tổng công suất các nhà máy điện 490.529 – 573.129 MW (không bao gồm xuất khẩu, năng lượng tái tạo để sản xuất năng lượng mới), trong đó: Điện mặt trời 168.594 -189.294 MW (33,0-34,4%)

Với định hướng trên có thể thấy tiềm năng phát triển điện mặt trời là rất lớn. Việc đầu tư vào nghiên cứu và phát triển điện mặt trời nói chung cũng như công nghệ tổng hợp vật liệu ứng dụng trong pin năng lượng mặt trời đã và đang có vai trò quan trọng trong định hướng phát triển của Việt Nam nhằm đạt được các mục tiêu về năng

lượng bền vững, phát triển bền vững, Net zero,...

1.3. Tác động môi trường của các dự án điện mặt trời

Nhìn chung, các ảnh hưởng của môi trường tập trung vào giai đoạn chế tạo pin mặt trời và sau khi hệ thống pin mặt trời hết hạn sử dụng. Do đó, các công nghệ chế tạo đơn giản, thân thiện với môi trường, sử dụng nguồn nguyên liệu sẵn có, ít độc hại, khả năng tái chế chất thải pin cao sẽ góp phần giảm thiểu đáng kể các tác động môi trường của dự án pin NLMT.

Mức tiêu thụ nước của hệ thống PV nên được đánh giá dựa trên toàn bộ vòng đời của chúng. Theo Tawalbeh và công sự nghiên cứu năm 2021 [92], mức tiêu thụ nước trọn đời của các nhà máy điện PV thấp hơn hầu hết các nhà máy năng lượng khác, dao động từ 0,15 đến 0,35 m³/MWh. Trong khi đó, lượng nước tiêu thụ của các nhà máy nhiệt điện than dao động từ 1,0 đến 5,4 m³/MWh, nhà máy tập trung NLMT tiêu thụ khoảng 3,8 m³/MWh, nhà máy điện hạt nhân khoảng 2,3 m³/MWh, nhà máy điện sinh khối 0,85 đến 2,20 m³/MWh, nhà máy điện địa nhiệt từ 0,5 đến 1,0 m³/MWh, trong khi các nhà máy điện gió có mức tiêu thụ thấp nhất khoảng 0,04 m³/MWh.

Phân tích vòng đời của hệ thống điện mặt trời cho thấy phát thải khí nhà kính chỉ xảy ra trong quá trình sản xuất linh kiện, xử lý và vận chuyển vật liệu, lắp đặt nhà máy, ngừng hoạt động và tháo dỡ, còn trong quá trình vận hành nhà máy điện PV không có khí thải (nếu chúng ta bỏ qua việc làm sạch các tấm). Theo Silva và công sự [87], giá trị trung bình của phát thải khí nhà kính đối với màng đơn tinh thể, đa tinh thể và mỏng được ước tính lần lượt là 61,8, 52,2 và 35,5 g CO₂ eq/kWh. Hiệu quả của các nhà máy điện PV liên quan trực tiếp đến bức xạ mặt trời và thời gian nắng. Do đó, lượng khí thải CO₂ eq/kWh cao hơn ở những vùng có bức xạ mặt trời thấp.

Các dự án điện mặt trời quy mô lớn chủ yếu sử dụng đất nông nghiệp hoặc đất tự nhiên chưa sử dụng, vị trí xây dựng dự án cần xem xét lựa chọn địa điểm phù hợp, tránh xa các khu vực đông dân cư, các điểm di tích, mang giá trị văn hóa của địa phương và có các chính sách hỗ trợ người dân nhường đất cho dự án nhanh chóng tái

lập và ổn định cuộc sống mới. Các dự án điện mặt trời nổi (lắp đặt nổi phía trên mặt nước nuôi trồng thủy sản, mặt sông hồ, mặt biển gần bờ), điện mặt trời mái nhà (lắp đặt trực tiếp trên mái nhà, công trình), điện mặt trời kết hợp với nông nghiệp giúp tiết kiệm quỹ đất rất lớn.

Chất thải phát sinh từ hoạt động thi công xây dựng dự án điện mặt trời được tổng hợp trong Bảng 1.3. Các loại chất thải kể trên chỉ phát sinh trong giai đoạn thi công, xây dựng từ các phương tiện vận tải, máy xúc, máy san ủi... và sinh hoạt của công nhân. Các tác động này chủ yếu phát sinh cục bộ trong phạm vi khu vực dự án.

Quản lý cuối tuổi thọ cho hệ thống PV bao gồm ngừng vận hành, tháo dỡ, và tái chế hoặc vứt bỏ các mô-đun và thành phần. Cả tái chế và tái sử dụng đều có lợi ích môi trường và kinh tế so với việc tiêu hủy. Quy trình tái chế mô-đun PV bao gồm loại bỏ khung và hộp nối, tách thủy tinh và wafer silic bằng quy trình nhiệt, cơ, hoặc hóa học, và tinh lọc các tế bào silic và kim loại bằng quy trình hóa học và điện. Quy trình này đòi hỏi năng lượng, hóa chất và nước, phát ra khí thải[19]. Tỷ lệ tái chế mô-đun PV hiện chưa rõ do thiếu tiêu chuẩn hoặc quy định toàn cầu. Dự kiến tỷ lệ tái chế trung bình toàn cầu đạt 35% vào năm 2030 và 70% vào năm 2050. Việc tái chế biến tần cũng phức tạp, liên quan đến kỹ thuật, kinh tế và môi trường [19]

DSSC là một trong những công nghệ NLMT có tính ứng dụng cao do có hiệu suất cao và chi phí sản xuất thấp[57,84,101]. Tuy nhiên, việc đánh giá ảnh hưởng môi trường của quy trình chế tạo DSSC là cần thiết để đảm bảo tính bền vững và thân thiện với môi trường.

Bảng 1. 3: Các nguồn tác động chính trong quá trình thi công, xây dựng các dự án điện mặt trời [4]

Loại chất thải	Nguồn gây ảnh hưởng	Các chất ô nhiễm	Ảnh hưởng
Khí thải	Hoạt động của phương tiện/thiết bị phục vụ quá trình thi công xây dựng	-Bụi, CO _x , NO _x , SO _x , CH ₄ , VOC - Tiếng ồn, rung	- Ảnh hưởng chất lượng không khí xung quanh - Tác động đến sức khỏe công

			nhân và người dân xung quanh
Chất thải lỏng	- Hoạt động sinh hoạt của công nhân thi công - Hoạt động thi công, lắp đặt các thiết bị, công trình dự án	- Nước thải sinh hoạt - Nước thải có nguy cơ nhiễm dầu mỡ từ các máy móc, phương tiện thi công	- Ảnh hưởng đến chất lượng môi trường nước
Chất thải rắn	- Sinh hoạt của công nhân thi công - Hoạt động xây dựng công trình dự án	- Chất thải rắn sinh hoạt - Chất thải xây dựng và chất thải nguy hại như sơn, chất thải dầu mỡ và thùng chứa dầu nhớt, sơn, hóa chất, giẻ lau dính dầu,..	- Ảnh hưởng đến chất lượng môi trường nước - Ảnh hưởng đến chất lượng môi trường đất

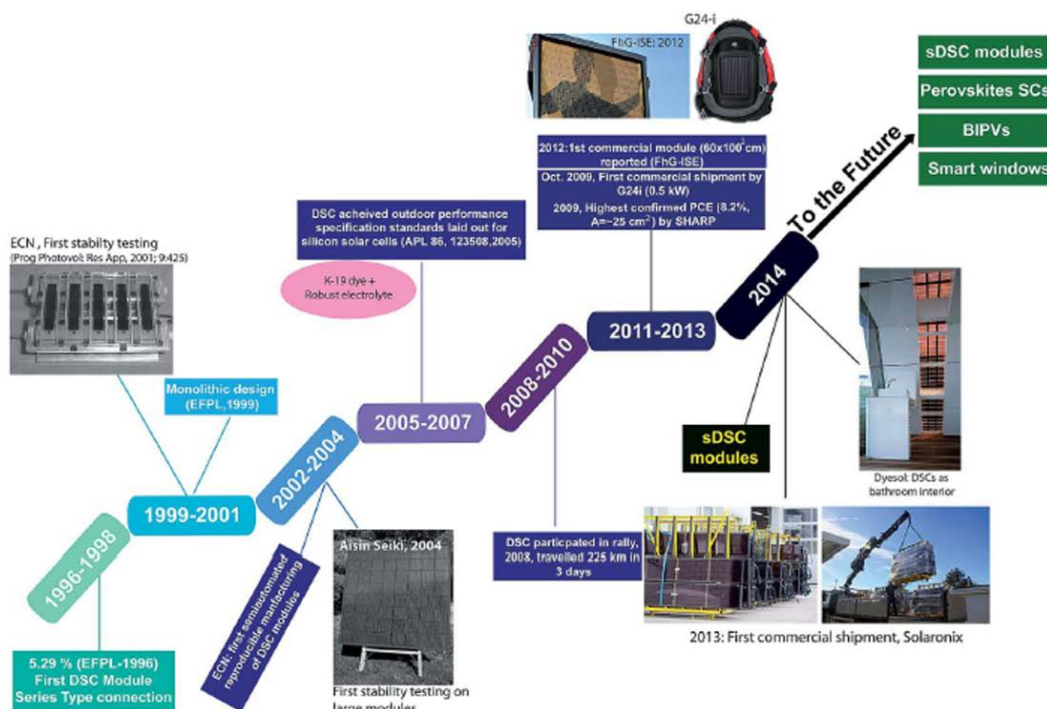
1.4. Tổng quan về pin năng lượng mặt trời nhạy quang

1.4.1. Lịch sử của pin năng lượng mặt trời nhạy quang

DSSC được công nhận là đại diện nổi bật của pin mặt trời thế hệ thứ ba, nổi bật trong lĩnh vực quang điện do các đặc tính đặc biệt của chúng, cạnh tranh với các tế bào NLMT dựa trên silicon thông thường ở nhiều khía cạnh khác nhau[44,57,84,101]. DSSC có các đặc tính như bán trong suốt, tính linh hoạt cao, đa dạng màu sắc, quy trình chế tạo hiệu quả về chi phí và thân thiện với môi trường. Công trình nghiên cứu của Grätzel và O'Regan năm 1991 đã đánh dấu một bước đột phá quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu DSSC [71].

Khám phá của James Moser vào năm 1887 về 'quang điện nhạy quang' đầu tiên sử dụng chất nhạy quang với halogen bạc trong môi trường gelatin tạo ra điện áp xấp xỉ 0,04 V. Nghiên cứu đầu tiên về DSSC vào năm 1960 bởi Gerisher và Tributsch đã sử dụng cực dương ZnO và chất diệp lục làm chất nhạy quang. Năm 1977, Spitler và Calvin đã chứng minh sự phù hợp của TiO₂ thay vì ZnO trong ứng dụng của điện cực làm việc trong DSSC với độ hấp thụ chất nhạy quang cao và mật độ dòng điện tuyệt vời [95].

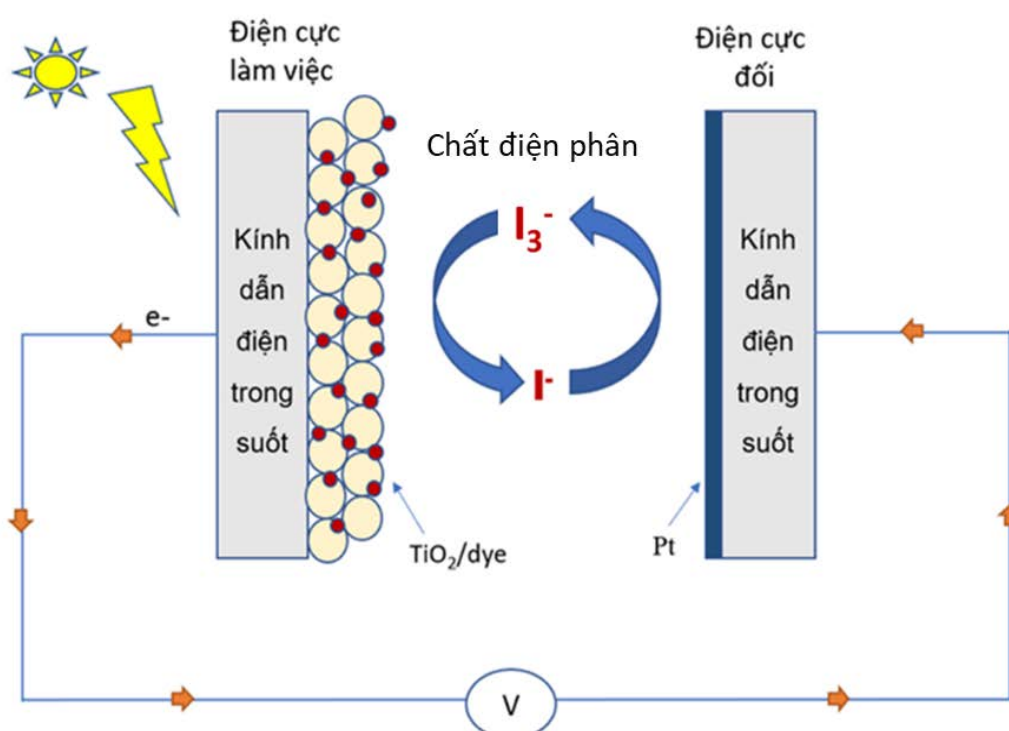
Công trình đột phá của Grätzel và O'Regan vào năm 1991, sử dụng các hạt TiO_2 có kích thước nano và chất nhạy quang ruthenium, đã mở ra một kỷ nguyên mới cho DSSC, tăng cường tính ổn định và hiệu suất của pin [71]. Trong hai thập kỷ qua, có rất nhiều nghiên cứu nhằm cải thiện hiệu suất quang điện của DSSC với vật liệu nano đóng vai trò then chốt. TiO_2 được sử dụng rộng rãi vì những ưu điểm của nó trong cực dương và công nghệ nano đã cho phép chế tạo TiO_2 với nhiều hình thái khác nhau, như sợi nano, dây nano, thanh nano, ống nano, nano/mesoflowers, góp phần cải thiện hiệu suất của DSSC. Những nghiên cứu gần đây nhằm hướng tới mục tiêu tăng thêm diện tích bề mặt của cấu trúc nano TiO_2 . Vật liệu nano đóng vai trò quan trọng trong CE của DSSC. Chất xúc tác Platin thông thường được sử dụng chủ yếu để xúc tác tái tạo I^- từ I_3^- và thu thập electron từ tải bên ngoài đến chất điện phân. Tuy nhiên, vì chi phí cao và sự khan hiếm của bạch kim, các hướng nghiên cứu vật liệu thay thế một phần hay hoàn toàn Platin trong CE của DSSC ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Các lựa chọn thay thế như carbon đen, CNT, graphene, polymer và các cacbua, nitrua kim loại chuyển tiếp cho thấy tiềm năng thay thế bạch kim trong CE của DSSC [95].



Hình 1. 8: Lịch sử phát triển của pin năng lượng mặt trời nhạy quang [15]

1.4.2. Cấu tạo và nguyên lý làm việc của DSSC

Cấu tạo của DSSC cơ bản gồm năm phần chính: kính dẫn điện trong suốt (thường là kính dẫn điện trong suốt trên cơ sở In:SnO₂ (ITO) hoặc kính dẫn điện trong suốt trên cơ sở F:SnO₂ (FTO)), một lớp oxit bán dẫn (thường TiO₂), chất nhạy quang (dye hấp thụ ánh sáng), chất điện phân (thường là dung dịch iodide/triiodide), và CE (Pt hoặc carbon phủ trên FTO). Với cấu tạo này cho phép các DSSC hấp thụ ánh sáng, chất nhạy quang chuyển lên trạng thái kích thích tạo ra các điện tử tự do và các điện tử sau khi đi qua mạch ngoài sẽ tới CE và chuyển giao năng lượng để khử ion I₃⁻ thành ion I⁻ trong chất điện phân, hoàn thành mạch điện để tạo ra dòng điện. [57,84,101]



Hình 1. 9: Cấu tạo cơ bản của DSSC

1.4.2.1. Chất nhạy quang

Thành phần quan trọng trong DSSC, thường được gọi là chất nhạy quang hoặc dye, đóng một vai trò cơ bản trong quá trình quang điện [16,57,84]. Nhiệm vụ chính của nó liên quan đến việc hấp thụ photon và tạo ra các electron, sau đó chuyển chúng vào dải dẫn (CB) của oxit bán dẫn. Để có hiệu suất tối ưu, chất nhạy quang phải có

các đặc tính LUMO và HOMO phù hợp[12]. Ngoài ra, chất nhạy quang nên có các nhóm cấu trúc tạo điều kiện cho quá trình hấp thụ hóa học trên oxit bán dẫn và khả năng duy trì hiệu suất oxy hóa khử, đảm bảo tuổi thọ hoạt động ít nhất 20 năm [84].

DSSC sử dụng các chất nhạy quang khác nhau, bao gồm phức kim loại, hợp chất hữu cơ không chứa kim loại, và chất nhạy quang tự nhiên... Chất nhạy quang phổ biến nhất đối với DSSC là polypyridyl Ruthenium (II) (N719 với công thức hóa học $C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$), được đánh giá cao vì các đặc tính như khả năng hấp thụ ánh sáng cao, tuổi thọ trạng thái kích thích kéo dài và tăng cường tính chất vận chuyển điện tích[16,47,49,81].

Các loại chất nhạy quang khác bao gồm các chấm lượng tử (QD) và chất nhạy quang dựa trên vật liệu perovskite. Mặc dù hiệu suất quang điện cao, vật liệu perovskite có những nhược điểm đáng chú ý, bao gồm không thân thiện với môi trường do kim loại nặng nguy hiểm, chuyển pha trong phạm vi nhiệt độ hoạt động của pin mặt trời, không ổn định trong các điều kiện môi trường xung quanh khác nhau và nhạy cảm với độ ẩm trong môi trường. [84]

1.4.2.2. Điện cực làm việc

Điện cực làm việc (working electrode) đóng một vai trò quan trọng trong hoạt động của DSSC[37,41]. Các chức năng chính của điện cực làm việc bao gồm hỗ trợ cho chất nhạy quang, tiếp nhận các electron từ chất nhạy quang và vận chuyển các electron quang kích thích này đến mạch ngoài [16,47]. Do đó, một điện cực làm việc lý tưởng phải có diện tích bề mặt riêng lớn để hấp phụ tốt chất nhạy quang và khoảng cách băng tần phù hợp, cho phép chấp nhận và chuyển electron hiệu quả sang mạch ngoài. Thông thường, các tiêu chí chỉ ra rằng dải dẫn của chất bán dẫn phải thấp hơn 0,2 hoặc 0,3 eV so với chất nhạy quang[16,47].

Thêm vào đó, khoảng cách băng tần phải đủ lớn để truyền hiệu quả tất cả ánh sáng chiếu đến chất nhạy quang với tổn thất năng lượng tối thiểu, và các vật liệu điện cực làm việc có cấu trúc đặc biệt với kích thước nano có khả năng làm tăng hiệu ứng tán xạ để thu và truyền nhiều ánh sáng hơn đến chất nhạy quang [47].

TiO₂ thường được sử dụng trong các điện cực làm việc vì chi phí tổng hợp

thấp mà cho hiệu quả sử dụng cao, sự phong phú nguyên liệu trong tự nhiên cũng như đa dạng phương pháp tổng hợp, không độc hại, các tính chất lý hóa phù hợp cho ứng dụng trong điện cực làm việc [28,67]. TiO_2 trong các hình thái khác nhau, chẳng hạn như các hạt nano (1D), ống nano, dây nano, thanh nano (2D) và cấu trúc 3D như hình cầu hoặc khối hạt, đã được sử dụng hiệu quả làm điện cực làm việc trong DSSC [28,33,38,40,42,60,85,88]. Các nghiên cứu đã báo cáo hiệu suất của DSSC lên tới 10%. Các chất bán dẫn khác, sở hữu cấu trúc băng tần tương tự như TiO_2 và cung cấp các đặc tính độc đáo, cũng đã được áp dụng làm cực dương trong DSSC [66,67].

Vấn đề tái tổ hợp electron trong cực làm việc đặt ra một thách thức đáng kể trong DSSC, dẫn đến giảm hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE) của chúng. Để giải quyết hạn chế này, một lớp chặn (blocking layer), đôi khi được đưa vào giữa kính dẫn điện và vật liệu điện cực dương. Các vật liệu khác nhau đã được sử dụng để tạo ra các lớp chặn, bao gồm ZnO , SnO_2 , TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Nb_2O_5 , Nb-TiO_2 và $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [26,45,60]. Các lớp chặn này đóng một vai trò quan trọng trong việc đảm bảo tạo ra điện tích hiệu quả và giảm thiểu sự tái tổ hợp electron.

1.4.2.3. Chất điện phân

Chất điện phân trong DSSC đóng một vai trò quan trọng trong việc tái tạo chất nhạy quang sau khi truyền electron vào CB của điện cực dương và tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển chất mang điện tích giữa hai điện cực [57,84]. Do đó, các đặc tính thiết yếu cho chất điện phân bao gồm độ dẫn điện cao, phân bố electron nhanh do độ nhớt thấp, tương tác tốt với điện cực làm việc và CE, ái lực thấp đối với sự giải hấp chất nhạy quang từ bề mặt bị oxy hóa và giảm hấp thụ ánh sáng trong phạm vi nhìn thấy được [46,47]. Vai trò của chất điện phân là then chốt, ảnh hưởng đến cả tính ổn định và hiệu quả của DSSC. Thông thường, chất điện phân chứa các ion oxy hóa khử đóng vai trò trung gian giữa cực dương và CE.

1.4.2.4. Điện cực đối

Trong cấu trúc của pin năng lượng mặt trời nhạy quang (Dye-Sensitized Solar Cell – DSSC), điện cực đối (counter electrode – CE) giữ vai trò thiết yếu trong việc thu nhận electron từ mạch ngoài và xúc tác phản ứng khử của chất oxy hóa trong chất

điện ly, qua đó hoàn tất chu trình chuyển tải điện tích. Hiệu quả hoạt động của điện cực đối ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng và độ ổn định lâu dài của thiết bị [71]. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển các vật liệu điện cực đối phù hợp là một trong những trọng tâm của lĩnh vực pin năng lượng mặt trời thế hệ mới.

Vật liệu điện cực đối truyền thống phổ biến nhất là bạch kim (Pt), do đặc tính dẫn điện tốt, hoạt tính xúc tác cao và khả năng tương thích với các chất điện ly chứa cặp redox I^-/I_3^- [48]. Tuy nhiên, bạch kim có chi phí cao, trữ lượng hạn chế và dễ bị ăn mòn trong môi trường điện ly, đặc biệt là dưới điều kiện làm việc kéo dài. Những hạn chế này đã thúc đẩy sự phát triển của các vật liệu thay thế nhằm giảm chi phí và nâng cao độ bền hóa học, đồng thời duy trì hiệu suất điện hóa ở mức tối ưu.

Trong số các vật liệu thay thế, nhóm vật liệu carbon, bao gồm carbon đen, graphite, graphene và ống nano carbon (CNT), được nghiên cứu rộng rãi do đặc tính dẫn điện tốt, chi phí thấp và khả năng hoạt động ổn định trong môi trường điện ly [101]. Các polymer dẫn điện như polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), và poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) cũng là các lựa chọn tiềm năng nhờ cấu trúc linh hoạt, dễ gia công và khả năng điều chỉnh tính chất điện hóa thông qua các phương pháp tổng hợp [95,101,104]. Bên cạnh đó, các hợp chất kim loại chuyển tiếp như sulfide (CoS, NiS, CuS), selenide và oxit kim loại (NiO, Co₃O₄) đã được chứng minh có hoạt tính xúc tác cao và tiềm năng thay thế bạch kim trong một số điều kiện cụ thể [95,101,104]. Ngoài ra, vật liệu lai kết hợp giữa các thành phần dẫn điện và xúc tác, như graphene-PANI, CNT-kim loại, hoặc PEDOT-oxit kim loại, đang được quan tâm đặc biệt nhằm khai thác hiệu quả các ưu điểm tương hỗ giữa các pha vật liệu [81,95,105].

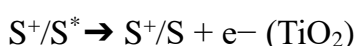
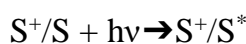
Một điện cực đối hiệu quả cần đáp ứng đồng thời nhiều yêu cầu kỹ thuật khắc khe, bao gồm: (i) hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng khử ion I_3^- , (ii) độ dẫn điện lớn để đảm bảo dòng điện không bị suy giảm, (iii) độ bền hóa học và cơ học cao trong môi trường hoạt động khắc nghiệt, (iv) khả năng bám dính tốt với nền dẫn điện như FTO hoặc ITO, và (v) chi phí hợp lý, đáp ứng yêu cầu thương mại hóa [81,95,104].

Ngoài ra, quy trình chế tạo điện cực cũng cần đảm bảo tính tái lập, khả năng kiểm soát các đặc tính và tương thích với các vật liệu khác trong hệ DSSC.

1.4.3. Nguyên lý hoạt động

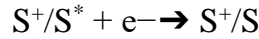
DSSC hoạt động dựa trên nguyên lý chuyển đổi năng lượng ánh sáng thành điện năng. Khi được chiếu sáng, các phân tử chất nhạy quang của DSSC (thường là các hợp chất hữu cơ hoặc kim loại phức) hấp thụ năng lượng từ các photon. Sự hấp thụ này làm chất nhạy quang chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích (tạo thành electron có mức năng lượng cao hơn). Sau khi được kích thích, các electron từ chất nhạy quang sẽ được chuyển vào lớp bán dẫn và di chuyển đến kính dẫn điện trong suốt, tạo ra dòng dịch chuyển electron qua mạch ngoài về phía điện cực đối. Sau đó, các electron đến CE và tham gia vào phản ứng khử ion I_3^- thành I^- trong dung dịch chất điện phân. Ion I^- sau đó tái tạo lại chất nhạy quang, hoàn thành mạch điện khép kín. Quá trình này liên tục diễn ra, chuyển đổi năng lượng ánh sáng thành điện năng [84]. Các bước sau đây liên quan đến việc chuyển đổi photon thành dòng điện (như trong Hình 1.11):

- i. Ánh sáng tới (photon) được hấp thụ bởi một chất nhạy quang, các electron của chất nhạy quang được đẩy từ trạng thái cơ bản (S^+/S) sang trạng thái kích thích (S^+/S^*), trong đó sự hấp thụ của hầu hết chất nhạy quang nằm trong khoảng 700 nm tương ứng với năng lượng photon khoảng 1,72 eV.
- ii. Các electron bị kích thích với thời gian sống trong phạm vi nano giây được đưa vào dải dẫn của điện cực TiO_2 xốp nano nằm dưới trạng thái kích thích của chất nhạy quang, nơi TiO_2 hấp thụ một phần nhỏ photon từ vùng UV. Kết quả là, chất nhạy quang bị oxy hóa.

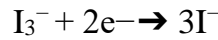


- iii. Các electron kích thích này được vận chuyển giữa các hạt nano TiO_2 và khuếch tán về phía kính dẫn điện. Thông qua mạch ngoài, các electron di chuyển đến CE.
- iv. Các electron ở CE khử I_3^- thành I^- ; do đó, tái sinh electron trở lại lấp vào lỗ trống hoặc tái tạo trạng thái cơ bản của chất nhạy quang diễn ra do sự chấp

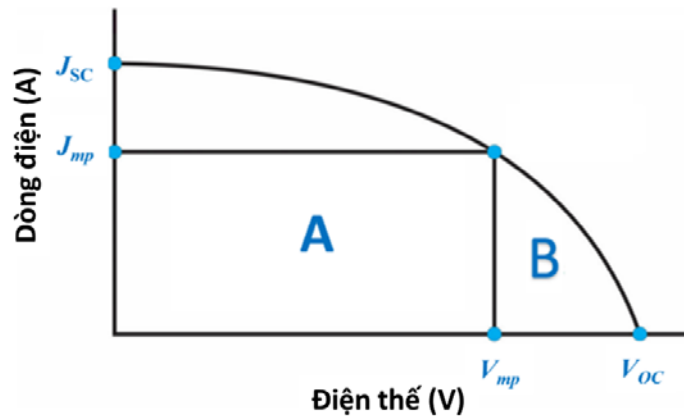
nhận các electron từ chất trung gian oxy hóa khử ion Γ^- và Γ^- bị oxy hóa thành I_3^- (trạng thái oxy hóa).



- v. Một lần nữa, chất trung gian bị oxy hóa (I_3^-) khuếch tán về phía CE và khử thành ion Γ^- .



1.4.4. Đánh giá hiệu suất DSSC



Hình 1. 10: Đường cong I-V để đánh giá hiệu suất của các tế bào quang điện

[101]

Hiệu suất của DSSC có thể được đánh giá bằng cách sử dụng hiệu suất chuyển đổi dòng điện (IPCE, %), dòng ngắn mạch (J_{sc} , mAcm^{-2}), điện áp mạch hở (V_{oc} , V), công suất đầu ra tối đa [P_{max}], hiệu suất tổng thể [PCE, %] và hệ số lấp đầy (Fill Factor) [FF] (như thể hiện trong Hình 1.12) ở mức độ chiếu sáng không đổi.

Dòng điện tạo ra khi các điện cực âm và dương của tế bào bị ngắn mạch ở điện áp bằng không là J_{sc} . V_{oc} (V) là điện áp trên các điện cực âm và dương trong điều kiện mạch hở ở dòng điện milliamper (mA) hoặc đơn giản là chênh lệch điện thế giữa năng lượng dải dẫn của vật liệu bán dẫn và thế oxy hóa khử của chất điện phân. P_{max} là hiệu suất tối đa của DSSC để chuyển đổi ánh sáng mặt trời thành điện năng. Tỷ lệ công suất đầu ra tối đa ($J_{mp} \times V_{mp}$) so với sản phẩm ($V_{oc} \times J_{sc}$) cho ra giá trị FF.

$$FF = \frac{\text{Diện tích vùng A}}{\text{Diện tích vùng B}} = \frac{J_{mp} \times V_{mp}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

Ngoài ra, hiệu suất tổng thể (%) là tỷ lệ phần trăm NLMT (chiếu vào thiết bị quang điện [PV]) chuyên đổi thành năng lượng điện.

$$PCE (\%) = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

Hiệu suất lượng tử bên ngoài (còn được gọi là IPCE) là tỷ lệ giữa số lượng electron chạy qua mạch ngoài với số lượng photon tới trên bề mặt tế bào ở bất kỳ bước sóng nào. Công thức tính được đưa ra như sau:

$$IPCE (\%) = 1240 \times \frac{J_{sc}}{P_{in} \times \lambda}$$

1.5. Điện cực đối trong pin năng lượng mặt trời nhạy quang

1.5.1. Tầm quan trọng và vai trò của điện cực đối

Điện cực đối (CE) là một trong những thành phần quan trọng nhất trong DSSC. Hầu hết các nghiên cứu về DSSC tập trung vào việc tăng mật độ dòng điện ngắn mạch (J_{sc}), điện áp hở mạch (V_{oc}) và hệ số lấp đầy (FF) để tăng hiệu quả. Thông thường, FTO phủ Pt được sử dụng làm CE cho DSSC truyền thống. Bằng cách cải thiện vật liệu CE, hệ số lấp đầy (FF) của tế bào quang điện tăng lên bằng cách giảm điện trở truyền điện tích ở CE và giao diện điện phân (R_{ct}).[81,101]

Sự chuyển electron bề mặt giữa CE và chất điện phân làm giảm điện trở nối tiếp (R_s), do đó tạo ra FF cao hơn, dẫn đến hiệu suất chuyển đổi cao. Hoạt động xúc tác của CE có thể được giải thích dưới dạng mật độ dòng điện (J), được tính từ resistance truyền điện tích (R_{ct}), được đưa ra bởi phương trình:

$$R_{ct} = RT/nFJ$$

trong đó R, T, n và F là hằng số khí, nhiệt độ, số electron được truyền trong phản ứng điện cực cơ bản (n = 2) và hằng số Faradays, tương ứng.

Các phản ứng tại CE chủ yếu phụ thuộc vào các cặp oxy hóa khử được sử dụng

để chuyển các electron giữa điện cực làm việc và CE. Vật liệu CE được chọn theo ứng dụng cụ thể của DSSC. Vật liệu CE trong DSSC phải có hoạt tính xúc tác cao và ổn định đối với chất điện phân được sử dụng trong tế bào quang điện. Pt được chọn là một vật liệu tiêu chuẩn cho CE trong DSSC do các đặc tính hấp dẫn của nó như hoạt tính xúc tác cao, độ ổn định tuyệt vời đối với các cặp oxy hóa khử, v.v.

1.5.2. Các phương pháp chế tạo điện cực đối

Có nhiều loại phương pháp chế tạo CE trong DSSC, bao gồm phân hủy nhiệt, lắng đọng điện hóa, khử hóa học, lắng đọng hơi hóa học, phản ứng thủy nhiệt, lắng đọng phún xạ, trùng hợp *in-situ*, v.v. Các phương pháp chuẩn bị có ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt, diện tích bề mặt, hình thái cũng như tính chất xúc tác và điện hóa của các điện cực. Các hạt nhỏ hơn và diện tích bề mặt lớn hơn của các điện cực sẽ tạo ra nhiều vị trí hoạt động xúc tác hơn và thúc đẩy cải thiện hoạt động điện xúc tác của các điện cực. Với sự phát triển nhanh chóng của vật liệu điện cực trong những năm gần đây, các phương pháp chuẩn bị rất đa dạng. Tất cả các kỹ thuật tổng hợp đều nhằm mục đích tạo ra vật liệu có khả năng xúc tác cao và dẫn điện tốt [101].

1.5.2.1. Phân hủy nhiệt

Phân hủy nhiệt hoặc nhiệt phân thường được sử dụng để chuẩn bị CE, và tương đối dễ dàng và đơn giản. Nó có thể giúp thu được vật liệu CE có cấu trúc xốp bằng cách phân hủy nhiệt tiền chất. Tang và cộng sự đã chuẩn bị một màng Pt siêu xốp với đường kính lỗ rỗng 100–150nm bằng phương pháp phân hủy nhiệt nhanh chóng [91]. Điện cực Pt vi xốp có hoạt tính xúc tác cao hơn và điện trở nhỏ hơn điện cực Pt thông thường. DSSC dựa trên Pt CE vi xốp đạt hiệu suất 8,15%; hiệu suất này được tăng 21,28% so với DSSC với Pt CE thông thường.

1.5.2.2. Lắng đọng điện hóa

Lắng đọng điện hóa được sử dụng rộng rãi và hiệu quả trong việc chuẩn bị CE của DSSC. Do lắng đọng ở nhiệt độ thấp hơn, các điện cực được chuẩn bị bằng điện cực có lực kết dính mạnh và không có ứng suất nhiệt dư giữa lớp lắng đọng và lớp nền; màng đồng nhất có thể được thực hiện trên bề mặt với các hình dạng phức tạp khác nhau; Độ dày lớp phủ và thành phần hóa học của màng có thể được kiểm soát

dễ dàng. Lắng đọng điện hóa bao gồm lắng đọng điện cực tĩnh điện, lắng đọng điện cực điện thế, lắng đọng điện cực xung, lắng đọng điện di, v.v. Hiệu suất của CE khi chuẩn bị dựa trên các điều kiện lắng đọng như phương pháp lắng đọng, nồng độ ion trong dung dịch, giá trị pH, thời gian và nhiệt độ phản ứng, tiềm năng lắng đọng, mật độ dòng điện, v.v. Trong số các yếu tố này, phương pháp lắng đọng và các thông số điện hóa có ảnh hưởng nhiều hơn đến thành phần, hình thái và tính chất của các điện cực. [101]

1.5.2.3. Khử hóa học

So với các phương pháp khác, kỹ thuật khử hóa học có một số ưu điểm, chẳng hạn như quy trình đơn giản, vận hành dễ dàng, phản ứng ở nhiệt độ thấp và chi phí thấp, làm cho kỹ thuật này phù hợp với các ứng dụng sản xuất quy mô lớn [11]

1.5.2.4. Lắng đọng hơi hóa học

Lắng đọng hơi hóa học (CVD) là một quá trình hóa học được sử dụng để sản xuất vật liệu rắn chất lượng cao [76] Trong CVD điển hình, chất nền được tiếp xúc với một hoặc nhiều tiền chất dễ bay hơi; Các tiền chất phản ứng và / hoặc phân hủy trên bề mặt của chất nền để tạo ra vật liệu mong muốn [76] Lắng đọng hơi vật lý sử dụng nguồn lỏng hoặc rắn và lắng đọng hơi hóa học sử dụng hơi hóa học. Ngày nay, công nghệ CVD được áp dụng rộng rãi trong điều chế các vật liệu khác nhau, bao gồm chất bán dẫn, kim cương tổng hợp, oxit, sunfua, nitrua, cacbua và hai hoặc hợp chất đa nguyên tố. Phản ứng trùng hợp bằng CVD có tính chất linh hoạt ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó có tổng hợp vật liệu điện cực. Các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu đã chuẩn bị có thể được kiểm soát chính xác bằng pha tạp khí trong quá trình lắng đọng.

1.5.2.5. Phản ứng thủy nhiệt

Phản ứng thủy nhiệt là một phản ứng xảy ra trong môi trường nước ở nhiệt độ và áp suất cao. So với các phương pháp khác, phương pháp phản ứng thủy nhiệt dễ dàng hơn cho các nhà nghiên cứu vận hành và thực hiện chuẩn bị quy mô lớn. Phương pháp này giúp sản xuất các vật liệu và cấu trúc khác nhau bằng cách kiểm soát nhiệt độ phản ứng, thời gian, áp suất và tỷ lệ chất phản ứng. Phản ứng thủy nhiệt thường

được sử dụng trong tổng hợp CE, đặc biệt là trong hợp chất kim loại chuyển tiếp và CE composite [20,68]

1.5.2.6. Lắng đọng phún xạ

Lắng đọng phún xạ là một phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD) của lắng đọng màng mỏng bằng cách phún xạ [24,28,37]. Các màng được chuẩn bị bằng cách phún xạ có độ tinh khiết cao, đồng đều, lặp lại, độ bám dính tốt hơn trên chất nền và kiểm soát chính xác lượng tải. Phún xạ có thể được thực hiện từ trên xuống trong khi bay hơi phải được thực hiện từ dưới lên. Dựa trên các vật liệu được sử dụng và chế độ điều khiển, có phún xạ tần số vô tuyến (RF), phún xạ chân không, phún xạ magnetron, phún xạ chùm ion, phún xạ phản ứng, phún xạ hỗ trợ ion, v.v. CE tiêu chuẩn, thường được sử dụng để so sánh, điện cực Pt phún xạ, được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng phún xạ.

1.5.2.7. Trùng hợp *in-situ*

Phản ứng trùng hợp *in-situ* thường được sử dụng trong điều chế các CE polymer dẫn điện, chẳng hạn như các chất dựa trên polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy) và các dẫn xuất polythiophene (PT), poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrenesulfonate (PEDOT), v.v. [11]. Chất nền thích hợp được thêm vào dung dịch monomer hữu cơ, kích hoạt quá trình trùng hợp các monomer hữu cơ này. Nếu một chất nền thủy tinh dẫn điện được đặt trong dung dịch phản ứng, polymer sẽ phát triển tại chỗ trên bề mặt của chất nền, và do đó thu được một polymer dẫn điện CE tại chỗ. Phương pháp trùng hợp thông thường rất đơn giản, nhưng nó thường tạo ra một số nhược điểm, bao gồm sự kết tụ của các polymer và khả năng truyền điện tích xen kẽ lớn giữa các polymer và chất nền, không có lợi cho việc cải thiện hiệu suất quang điện của DSSC. Sử dụng trùng hợp *in-situ*, những nhược điểm sẽ tránh được và các thông số quang điện của DSSC sẽ được cải thiện.

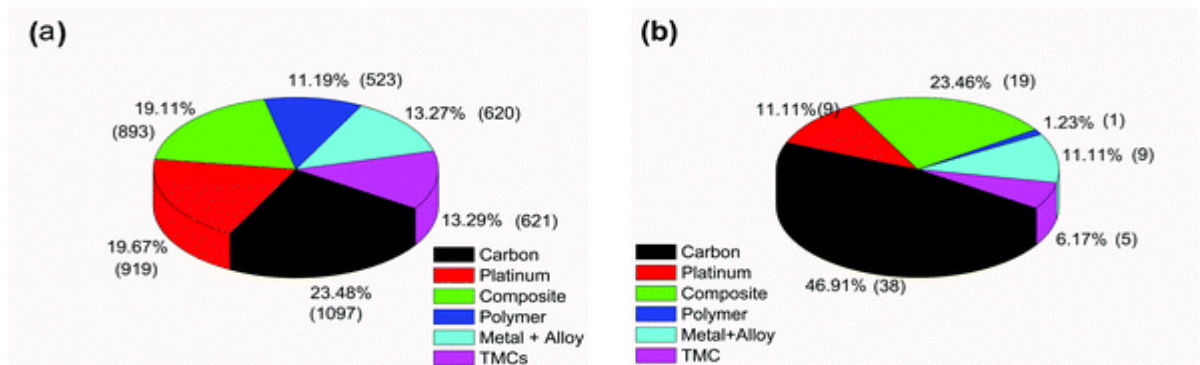
1.5.2.8. Công nghệ khử plasma

Phương pháp khử plasma trong chế tạo điện cực đối của DSSC có thể được thực hiện theo hai dạng chính: plasma khô và plasma ướt (lỏng), mỗi phương pháp có cơ chế và ứng dụng riêng nhằm tối ưu hóa đặc tính xúc tác và độ dẫn điện của điện

cực[23,31,42,60]. Plasma khô (Dry plasma reduction) sử dụng môi trường khí ion hóa, như H₂, Ar, hoặc O₂, để tạo plasma ở áp suất thấp (thường là trong chân không) [42]. Các hạt mang năng lượng cao từ plasma (ion, electron, hoặc phân tử kích thích) tương tác với bề mặt điện cực, loại bỏ tạp chất, khử oxit kim loại (như PtO₂) về trạng thái kim loại hoạt tính, và tạo ra vi cấu trúc trên bề mặt. Plasma khô đặc biệt hiệu quả trong việc kiểm soát chính xác các phản ứng bề mặt, giúp giảm điện trở và tăng khả năng xúc tác mà không sử dụng hóa chất. Phương pháp này phù hợp cho các vật liệu nhạy cảm với môi trường ẩm hoặc yêu cầu độ tinh khiết cao. Plasma lỏng (Liquid plasma reduction) sử dụng dung dịch ion hóa để tạo plasma, thường kết hợp với chất điện ly hoặc các khí hòa tan (như H₂ hoặc O₂) để tăng hiệu quả xử lý [38]. Trong môi trường lỏng, plasma tạo ra các ion và gốc tự do năng lượng cao, phản ứng trực tiếp với bề mặt điện cực, khử oxit kim loại, đồng thời làm sạch và tái cấu trúc bề mặt. Phương pháp này thường dễ triển khai và chi phí thấp hơn plasma khô, nhưng có thể ít hiệu quả hơn về kiểm soát vi mô và yêu cầu xử lý vật liệu chịu nước. Cả hai dạng khử plasma đều tăng cường hoạt tính xúc tác của điện cực đối, cải thiện hiệu quả phản ứng khử I₃⁻ → I⁻, và nâng cao hiệu suất chuyển hóa của DSSC. Lựa chọn phương pháp tùy thuộc vào yêu cầu về tính chất vật liệu và điều kiện sản xuất cụ thể.

1.5.3. Vật liệu ứng dụng làm điện cực đối trong DSSC

Đã có rất nhiều nghiên cứu về các dạng vật liệu ứng dụng trong CE của DSSC như được trình bày trên Hình 1.11. Cụ thể là vật liệu Pt, carbon, composite, polymer, kim loại hoặc hợp kim, các kim loại chuyển tiếp,...



Hình 1. 11: Tỷ lệ phần trăm (số) của (a) bài báo đã xuất bản và (b) bằng sáng chế về điện cực đối trong DSSC [101]

Số liệu thống kê các nghiên cứu từ ISI Web of Science và WIOP (Tổ chức Sở hữu Trí tuệ Thế giới) Patentscope (2017-05-08) bằng cách tìm kiếm từ khóa: "pin năng lượng mặt trời nhạy quang" + "điện cực đối" + "carbon ■"; + "Platinum ■"; + "composite ■"; + "polymer ■"; + "kim loại và hợp kim ■" + "hợp chất kim loại chuyển tiếp bao gồm carbide; nitride; oxide; and sulfide ■".

1.5.3.1. Điện cực đối dựa trên Pt

Pt được cho là vật liệu tốt nhất ứng dụng trong CE của DSSC do các đặc điểm như độ bền hóa học cao, độ dẫn điện tốt, hoạt tính xúc tác cao, có khả năng tương thích với nhiều loại chất điện phân [39,38,47,88,95]. Trong DSSC, Pt đóng vai trò là chất xúc tác chính trong điện cực đối, đảm nhận nhiệm vụ thúc đẩy phản ứng oxy hóa-khử của cặp điện ly I_3^-/I^- . Quá trình này là chìa khóa để tái tạo chất điện ly, đảm bảo dòng electron được lưu thông liên tục. Cụ thể, Pt xúc tác phản ứng khử I_3^- thành I^- thông qua phương trình: $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$. Nhờ tính chất dẫn điện vượt trội, Pt dễ dàng truyền electron từ mạch ngoài vào dung dịch điện ly, giảm đáng kể năng lượng kích hoạt cho phản ứng này. Bề mặt Pt có năng lượng bề mặt cao, cho phép hấp phụ mạnh ion I_3^- , tạo điều kiện để các electron được chuyển từ Pt sang I_3^- , phá vỡ liên kết trong ion này và chuyển nó thành I^- . Quá trình này diễn ra nhanh chóng và hiệu quả, giúp tăng tốc độ phản ứng điện hóa. Hơn nữa, Pt có tính ổn định hóa học cao, giữ cho hiệu suất xúc tác không bị suy giảm trong thời gian dài dù hoạt động trong môi trường điện ly phức tạp. Một lợi ích quan trọng khác của Pt là khả năng giảm hiện tượng tái tổ hợp electron. Khi phản ứng khử I_3^- diễn ra nhanh chóng nhờ xúc tác Pt, thời gian tồn tại của I_3^- gần điện cực được rút ngắn, hạn chế sự tái tổ hợp giữa I_3^- và electron từ điện cực TiO_2 , từ đó tăng hiệu quả chuyển đổi quang-điện. Nhờ những ưu điểm này, Pt được xem là chất xúc tác lý tưởng trong DSSC, đảm bảo hiệu quả và ổn định hoạt động của hệ thống, đồng thời cải thiện đáng kể hiệu suất tổng thể của pin mặt trời.

Nhìn chung, vật liệu CE lý tưởng cần có cả độ dẫn điện cao và hoạt tính xúc tác tốt [95] Tuy nhiên, không dễ để các vật liệu đồng thời đáp ứng tốt được cả hai khía cạnh này. Ví dụ, một lớp Pt được phun trực tiếp lên chất nền thủy tinh FTO thường

đạt được độ dẫn điện tốt, nhưng nó có hoạt tính xúc tác thấp vì diện tích bề mặt hoạt động không đủ lớn. Hơn nữa, việc sử dụng xử lý chân không và giá thành cao của Pt cũng có thể đòi hỏi chi phí sản xuất cao. So với số lượng lớn Pt, các hạt nano Pt có các đặc tính đặc trưng như diện tích bề mặt cao, độ truyền cao, khả năng truyền điện tích thấp, độ dẫn điện cao và chống ăn mòn, tốt hơn bất kỳ kim loại quý nào khác. Những tính năng chính này làm cho Pt trở nên thích hợp để sử dụng làm vật liệu CE trong DSSC.

i) Hạt nano Pt

Pt nổi bật là vật liệu phù hợp ứng dụng cho CE trong DSSC do hoạt động điện xúc tác của nó đối với việc khử I_3^- . Thiết kế CE tiên tiến nhất cho DSSC liên quan đến Pt phun xạ trên FTO, với độ dày từ 0,2 đến 2 micro. Những màng CE này thể hiện độ dẫn điện cao, hoạt động xúc tác đối với I_3^- và đặc tính phản xạ tuyệt vời. Ngoài lớp phủ phun xạ, các kỹ thuật lắng đọng khác nhau như lắng đọng điện hóa dòng xung (PED), lắng đọng hơi nhiệt, nhiệt phân phun, v.v., sử dụng một lượng đáng kể Pt đắt tiền. Các cân nhắc chính cho CE trong DSSC bao gồm độ trong suốt quang học và chi phí thấp. Để đạt được một màng trong suốt, các hạt nano Pt có thể được tổng hợp thông qua việc khử điện hóa hexachloroplatinate hoặc phân hủy nhiệt của axit chloroplatinic. Các phương pháp thay thế này đòi hỏi số lượng Pt thấp hơn, khoảng 10-100 mg/cm², do đó giảm chi phí.

Đối với một CE trong suốt và ổn định, các hạt nano Pt thể hiện sự phù hợp hơn do diện tích bề mặt cao và mật độ các vị trí xúc tác lớn hơn. Ngoài ra, đặc tính phản chiếu của màng Pt giúp tăng cường hiệu quả thu hoạch ánh sáng của chất nhạy quang được hấp thụ trên màng TiO₂, từ đó cải thiện hiệu suất của tế bào quang điện.

Các nghiên cứu gần đây chứng minh rằng việc sửa đổi các đặc điểm cấu trúc và hình thái của Pt giúp tăng cường hoạt động xúc tác của nó. Sự xuất hiện của các cấu trúc nano 3D với diện tích bề mặt cao, bao gồm multipod, dây nano, hoa nano, ống nano, v.v., phù hợp cho ứng dụng làm CE của DSSC. Jeong và cộng sự đề xuất sử dụng các cấu trúc nano 3D của Pt (Pt NC) làm CE trong DSSC [56]. Diện tích bề mặt lớn của cốc nano Pt cho phép chất điện phân tiếp xúc với cả mặt trong và mặt

ngoài của vật liệu. Các Pt NC được căn chỉnh theo chiều dọc được lắng đọng trên FTO phủ Pt, và các tính chất vật lý và thông số quang điện của chúng được so sánh với Pt 2D [95].

ii) Vật liệu Composite trên cơ sở Pt

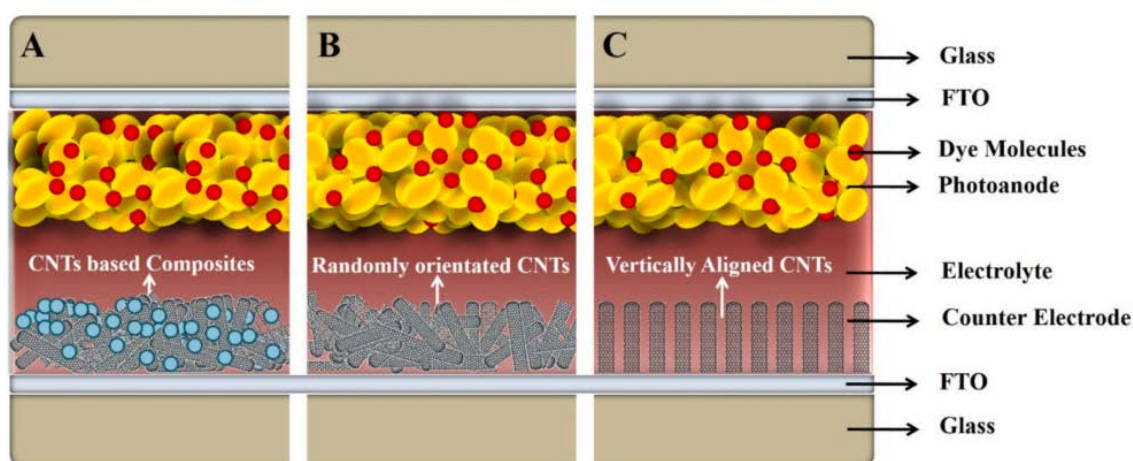
Để cải thiện hoạt động điện xúc tác của CE, composite Pt và carbon/polymer đã được nghiên cứu. Lần đầu tiên, Yen và cộng sự đã chế tạo các hạt nano Pt gắn trên FTO phủ graphene (Pt NPs/GR) bằng phương pháp ethylene-glycol [95]. Các tính chất vật lý và hiệu suất quang điện của CE Pt NP/GR được so sánh với các CE màng graphene và Pt. Kết quả đo thế tuần hoàn (CV) chỉ ra rằng so với màng Pt, Pt NP/GR có tốc độ truyền electron cao hơn, diện tích bề mặt cao và ưa nước, giúp tăng điện xúc tác đối với việc khử I_3^- . Tương tự, các phép đo EIS đã chỉ ra rằng vật liệu composite có điện trở trong (R_{ct}) giảm, khoảng $0,67 \Omega/cm^2$ và điện trở khuếch tán thấp (R_d) là $0,023 \Omega/cm^2$, làm tăng FF của DSSC. Hiệu suất quang điện của DSSC dựa trên CE Pt NP/GR đạt 6,35%, cao hơn so với thiết bị dựa trên Pt. Ưu điểm chính của việc kết hợp hai vật liệu là vật liệu composite thu được tất cả các tính chất vật lý, như truyền điện tích electron, diện tích riêng cao, v.v., có thể nâng cao hiệu suất tổng thể của tế bào quang điện. Mặc dù Pt là vật liệu phù hợp cho DSSC, nhưng Pt CE cũng có một số nhược điểm, như chi phí cao, sự phong phú, sẵn có ngoài tự nhiên thấp, giảm tính chất xúc tác khi tiếp xúc với dung dịch chất nhạy quang và giảm tính ổn định do tính chất ăn mòn của chất điện phân (tạo thành PtI_4 hoặc H_2PtI_6). Do đó, việc nghiên cứu các dạng vật liệu dẫn điện mới cho CE, như hạt nano carbon, CNT, graphene, carbon đen, polymer dẫn điện, kim loại chuyển tiếp, vật liệu lai, v.v đã và đang được nhiều nhà khoa học nghiên cứu nhằm khắc phục những hạn chế trên [95].

1.5.3.2. Điện cực đối dựa trên vật liệu CNT

Trong những thập kỷ gần đây, CNT đã thu hút được sự chú ý đáng kể trong cộng đồng năng lượng, do những ưu điểm vốn có của chúng như độ dẫn điện cao, ổn định hóa học vượt trội, hoạt động xúc tác tốt, tính linh hoạt cơ học và ổn định lâu dài. Nhiều quan điểm về việc sử dụng các vật liệu dựa trên CNT làm lựa chọn thay thế cho Pt được nghiên cứu, trong nhiều trường hợp, PCE của CE dựa trên CNT có thể

so sánh hoặc thậm chí vượt trội so với các điện cực Pt [82].

CNT có thể sử dụng trực tiếp làm vật liệu CE hoặc kết hợp với nhiều vật liệu khác (Hình 1.14). Với cấu trúc hình ống của CNT tạo điều kiện cho phản ứng oxy hóa - khử diễn ra nhanh chóng và giảm khả năng chống khuếch tán chất điện phân, thúc đẩy quá trình truyền electron nhanh. Tuy nhiên, hiệu suất của CNT và vật liệu composite của chúng về hiệu quả và độ ổn định khác nhau do các quy trình tổng hợp và sản xuất đa dạng. Trong khi tất cả các loại CNT được nghiên cứu, phần lớn nghiên cứu tập trung vào MWCNT do hiệu quả chi phí và dễ sản xuất. Các nghiên cứu so sánh cho thấy DWCNT vượt trội hơn do diện tích bề mặt lớn hơn, nhưng với chi phí cao hơn. SWCNT là một lựa chọn tốt nhưng phải đối mặt với những thách thức liên quan đến sự ổn định cấu trúc yếu và chi phí cao hơn. Mặt khác, MWCNT thể hiện diện tích bề mặt riêng tương đối thấp và độ dẫn điện không đồng nhất. Tuy nhiên, cấu trúc của chúng có thể dễ dàng điều chỉnh trong khi vẫn duy trì cấu trúc, độ dày thành bên trong, mặc dù hiệu suất điện xúc tác của CNT vẫn còn gây tranh cãi và không liên quan rõ ràng đến các khuyết tật cấu trúc hoặc tạp chất kim loại từ quá trình tổng hợp. Các CNT đã cho thấy hiệu suất thậm chí còn tốt hơn Pt, nhờ tính chất kết tinh tốt và khả năng kết nối cao.



Hình 1. 12: Các dạng CNT ứng dụng làm vật liệu điện cực đối trong DSSCs [82]

Doping được nghiên cứu như một phương pháp khác để tăng cường hoạt động xúc tác của CNT, vì nó không chỉ làm tăng hoạt động nội tại mà còn làm tăng số lượng các vị trí hoạt động. CNT pha tạp nitơ được nghiên cứu rộng rãi do sự kết hợp

của các dị hợp tử N, dẫn đến các vị trí hoạt động mạnh hơn để xúc tác các cặp oxy hóa khử. Vật liệu tổng hợp polymer thể hiện hiệu suất không nhất quán cho các CE do các đặc điểm cấu trúc phức tạp và mức độ trùng hợp của chúng. Các hợp chất kim loại chuyển tiếp được tổng hợp để tăng cường tính dẫn điện, xem xét các yếu tố như điều chỉnh các yếu tố thành phần, hình thái kỹ thuật và thiết kế cấu trúc. CE lai, kết hợp các thành phần khác nhau, được coi là lựa chọn thay thế phù hợp cho Pt, kết hợp các điểm mạnh của từng thành phần để đạt được các đặc tính hiệp đồng và hiệu quả vượt trội. Độ dày màng ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất thiết bị, với sự gia tăng dẫn đến hiệu quả tổng thể cao hơn thông qua các cải tiến đồng thời về hệ số lấp đầy, điện áp và mật độ dòng điện.

Tuy nhiên, để thương mại hóa DSSC, cần có những nỗ lực nghiên cứu chuyên sâu để nghiên cứu các chiến lược mới nhằm tăng cường PCE của pin mặt trời và ổn định lâu dài trong khi giảm chi phí sản xuất.

1.5.3.3. Điện cực đối hợp kim

Hợp kim đã thu hút sự quan tâm đáng kể trong nhiệm vụ phát triển các chất điện xúc tác tiên tiến. Việc bổ sung một kim loại khác vào kim loại hoạt động xúc tác để tạo thành hợp kim có thể làm thay đổi sự sẵn có của các vị trí bề mặt hoạt động (hiệu ứng đồng bộ) hoặc độ bền liên kết của chất phản ứng, chất trung gian, sản phẩm và các phụ phẩm (hiệu ứng điện tử và / hoặc biến dạng). Thay đổi các đặc điểm như kích thước hạt, hình dạng và thành phần làm thay đổi mạnh mẽ khả năng xúc tác của vật liệu [90].

Mặc dù một số chất xúc tác CE hợp kim Pt với cấu trúc nano tiên tiến đã cho thấy hoạt động đáng chú ý và tăng cường khả năng chống hòa tan trong chất điện phân oxy hóa khử I^- / I_3^- , việc duy trì cấu trúc nano xúc tác hoạt động thấp trong hoạt động của DSSC vẫn còn là một vấn đề. Ví dụ, môi trường nhiệt động lực học trong DSSC có thể làm thay đổi các vị trí hoạt động xúc tác của các CE.

Nhưng thách thức trong tương lai cần được xem xét đó là (i) tối ưu hóa hình học, thành phần và cấu trúc của chất xúc tác CE hợp kim để cải thiện hơn nữa hoạt động xúc tác và độ ổn định của chúng; (ii) phân tích các cơ chế tiềm năng từ tính toán

lý thuyết và chức năng làm việc của CE hợp kim; (iii) tiếp tục nghiên cứu các hình thái xúc tác mới bằng các chiến lược mới để giải quyết vấn đề lưu giữ thấp trong các cấu trúc nano hoạt động cao; (iv) phát triển các CE hợp kim không có Pt hiệu quả hơn về chi phí để đáp ứng các yêu cầu thương mại hóa DSSC; (v) tăng cường khả năng chống oxy hóa của các loại kim loại chuyển tiếp trong CE hợp kim bằng các thiết kế cấu trúc và hình thái hợp lý; (vi) tích hợp các chất điện xúc tác hợp kim không chứa Pt hoặc Pt thấp với vật liệu carbon hoặc polymer dẫn điện [90].

1.5.3.4. Điện cực đối polymer

Polymer dẫn điện là một loại polymer hữu cơ có khả năng dẫn điện, thể hiện tính dẫn kim loại hoặc tính chất bán dẫn. Các đặc tính điện của các hợp chất này có thể được tinh chỉnh thông qua các phương pháp tổng hợp hữu cơ và kỹ thuật phân tán tiên tiến. Một lợi thế đáng chú ý của polymer dẫn điện nằm ở khả năng xử lý của chúng, chủ yếu thông qua sự phân tán. Phần lớn các polymer dẫn điện là dẫn xuất của polyacetylene, polyaniline, polypyrrole hoặc polythiophenes, chia sẻ cấu trúc phân tử đặc trưng bởi các liên kết đôi liên hợp có lợi cho dẫn điện. Do dễ dàng tổng hợp, cấu trúc xốp, dẫn điện, hiệu quả chi phí, phong phú và tính chất xúc tác thuận lợi, polymer dẫn điện được ứng dụng hiệu quả cho vật liệu CE không có Pt trong DSSC [14].

Có nhiều dạng vật liệu được sử dụng làm CE trong DSSC như nano Pt, vật liệu Pt composite, vật liệu carbon, hợp kim, polymer,... Việc nghiên cứu các dạng vật liệu mới, nâng cao hiệu suất của pin cũng như tăng khả năng thương mại hóa sản phẩm, giảm giá thành sản xuất và thân thiện với môi trường đang là những thách thức đặt ra cho các nhà khoa học.

1.5.4. Tình hình nghiên cứu về DSSC tại Việt Nam

DSSC đã và đang được nghiên cứu chế tạo và phát triển trong nước với một số nhóm nghiên cứu. Nhóm Lê Viết Hải và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo và khảo sát độ bền nhiệt của pin mặt trời chất màu nhạy quang [3]. Pin mặt trời DSSC chế tạo được đạt hiệu suất 8%, dòng ngắn mạch 17,5 mA/cm², thế mạch hở 0,752 V và hệ số lấp đầy 0,62. Sau 1.000 giờ thử nghiệm gia tốc ở 85°C, 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. Phân tích

EIS xác định nguyên nhân suy giảm tính năng pin: điện cực quang anod suy giảm tính năng sau 120 giờ do tăng tổng trở trên giao diện TiO_2 /dung dịch điện phân; sau 240 giờ, chất điện phân bắt đầu giảm cấp. Hiệu suất pin được phục hồi khi thay mới dung dịch điện phân sau 1.000 giờ phơi nhiệt.

Nhóm của Hà Thanh Tùng và Nguyễn Thành Luận đã nghiên cứu cải tiến quy trình chế tạo DSSC trên chất màu N719 nhằm nâng cao hiệu suất của pin [6]. DSSC được chế tạo bằng phương pháp in lụa, theo đó, TiO_2 và Pt được phủ lên kính dẫn điện FTO để chế tạo điện cực làm việc và CE. Hiệu suất thu được cao nhất của pin là 3,02% đo bằng thiết bị Keiley 2400 dưới cường độ chiếu sáng $100\text{mW}/\text{cm}^2$. Các thông số đặc trưng của pin như thế mạch hở, dòng ngắn mạch và hệ số FF lần lượt là 0,68 V; 7,38 mA và 0,59. Nhóm nghiên cứu của Đào Văn Dương tập trung nghiên cứu chế tạo CE với hiệu quả cao, giá thành thấp cho pin NLMT sử dụng chất nhạy quang như chất nhạy quang, chấm lượng tử [35,36,39,41,27,28,34,38,42,51,60,66,85,88]. Các dạng vật liệu đa dạng đã được nghiên cứu tổng hợp để ứng dụng cho CE của DSSC như: Platinum, PtSe, PtPd, FeNi/RGO, MoFe, PtRu/RGO, ...

Hiện nay, vật liệu lai đang trở thành nhóm vật liệu phổ biến trong việc thay thế hoặc giảm giá thành của Pt nhờ hiệu ứng cộng hưởng. Có rất nhiều loại vật liệu lai đã được phát triển với nhiều phương pháp khác nhau. Xét trên khía cạnh xúc tác cho CE của pin NLMT, vật liệu lai có thể chia thành hai nhóm: nhóm chứa Pt và nhóm không chứa Pt. Các vật liệu nền (support materials) thường được sử dụng là carbon, hợp chất cao phân tử, kim loại chuyển tiếp và các kim loại khác. Việc sử dụng vật liệu lai sẽ không chỉ giảm giá thành của pin NLMT mà nó còn ngăn cản quá trình tụ lại của Pt nhờ sự có mặt của vật liệu nền cũng như dễ dàng điều chỉnh hàm lượng Pt. Thêm vào đó, vật liệu lai với việc gắn Pt lên vật liệu nền có thể nâng cao tính chất cơ học, cũng như khả năng chống ăn mòn. Đối với vật liệu lai không sử dụng Pt thì vật liệu carbon, hợp chất cao phân tử và hợp chất kim loại chuyển tiếp thường được sử dụng như các thành phần của vật liệu lai.

Tiểu kết chương I:

Năng lượng mặt trời là nguồn tài nguyên dồi dào, sạch và bền vững, có tiềm năng to lớn trong việc thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch truyền thống. Với sự gia tăng dân số và nhu cầu tiêu thụ điện ngày càng cao, nhiều quốc gia đã và đang đẩy mạnh khai thác nguồn năng lượng này nhằm hướng tới mục tiêu phát triển bền vững. Việt Nam, nhờ vào vị trí địa lý thuận lợi với bức xạ mặt trời cao quanh năm, đã chứng kiến sự phát triển mạnh mẽ của điện mặt trời trong những năm gần đây, đặc biệt là trong lĩnh vực điện mặt trời áp mái và các trang trại năng lượng quy mô lớn.

Trong số các công nghệ chuyển đổi năng lượng mặt trời, DSSC nổi bật như một giải pháp tiềm năng nhờ quy trình chế tạo đơn giản, chi phí thấp và khả năng hoạt động hiệu quả trong điều kiện ánh sáng yếu hoặc phân tán. Tuy nhiên, so với các loại pin mặt trời truyền thống như pin silicon tinh thể, DSSC vẫn còn một số hạn chế, đặc biệt là hiệu suất chuyển đổi năng lượng chưa cao và độ ổn định kém trong thời gian dài, chủ yếu do sự suy giảm của các thành phần vật liệu trong quá trình vận hành.

Một trong những thành phần then chốt ảnh hưởng đến hiệu suất và độ bền của DSSC là điện cực đối. Điện cực này có nhiệm vụ xúc tác phản ứng khử của ion trong chất điện ly, đồng thời duy trì vòng tuần hoàn electron. Các nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc thay thế điện cực đối bằng bạch kim (có hiệu suất cao nhưng chi phí đắt đỏ và độ bền giới hạn) bằng các vật liệu thay thế như cacbon, vật liệu dẫn điện polymer, hợp chất kim loại chuyển tiếp hoặc vật liệu 2D như graphene. Tuy nhiên, các vật liệu thay thế này vẫn còn tồn tại nhiều thách thức, bao gồm độ dẫn điện chưa tối ưu, tính xúc tác thấp và khả năng kết dính không bền với nền điện cực. Để nâng cao tính ứng dụng thực tế của DSSC, cần tiếp tục cải tiến vật liệu chế tạo điện cực đối nhằm cân bằng giữa hiệu suất, độ bền và chi phí. Ngoài ra, các nghiên cứu về DSSC cần quan tâm đến sự sẵn có của nguồn tài nguyên chế tạo điện cực, đơn giản hóa quy trình nhằm phù hợp với điều kiện thực tế tại Việt Nam.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và Phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu:

+ Các dạng vật liệu lai (NiO/Pt, WO₃/Pt, NiO/Cdot, CNT/Ru) ứng dụng cho điện cực đối của DSSC.

+ Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng DSSC chế tạo được tại Việt Nam như: Tiềm năng năng lượng mặt trời (bức xạ mặt trời) theo thời gian các tháng trong năm tại Việt Nam, Sự sẵn có của nguyên liệu chế tạo (Ni, W, vật liệu cacbon CNT, Cdot, ...), ...

Phạm vi nghiên cứu:

+ Phạm vi nội dung: Nghiên cứu tập trung vào vật liệu lai của NiO và WO₃ với Pt và 2 dạng vật liệu lai không chứa Pt là NiO/Cdot và CNT/Ru.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Một số hoá chất chính được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu được trình bày trong Bảng 2.1.

Bảng 2. 1: Danh mục hóa chất chính sử dụng cho nghiên cứu

STT	Hóa chất	Nguồn gốc
1	Natri tungstate hydrate (Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O)	Sigma-Aldrich
2	Chất hoạt động P123	Sigma-Aldrich
3	Natri clorua (NaCl)	Sigma-Aldrich
4	Axit Clohidric (HCl) và ethanol (C ₂ H ₅ OH)	Merck-USA
5	H ₂ PtCl ₆ .xH ₂ O (Pt tối thiểu 37,5%)	Sigma-Aldrich
6	Kính FTO	Pilkington - USA
7	Chất nhạy quang N719	Solaronix, Thụy Sĩ
8	TiO ₂	Solaronix, Thụy Sĩ
9	Acetonitrile (C ₂ H ₃ N)	Sigma-Aldrich
10	Tert-butyl alcohol (C ₄ H ₁₀ O)	Aldrich
11	1-methyl-3-butylimidazolium iodide (C ₈ H ₁₅ IN ₂)	Sigma-Aldrich
12	I ₂	Sigma-Aldrich
13	4-tert-butylpyridine (C ₉ H ₁₃ N)	Aldrich

14	Guanidinium thiocyanate (C ₂ H ₆ N ₄ S)	Sigma-Aldrich
15	NiCl ₂ ·6H ₂ O (Nickel(II) chloride hexahydrate)	Sigma-Aldrich

Ngoài ra, trong quá trình thực nghiệm đã sử dụng một số thiết bị, dụng cụ như: lò nung, tủ sấy, máy li tâm, máy rung siêu âm, máy đo pH, hệ thống mô phỏng ánh sáng mặt trời, máy nghiền ba trục, hệ plasma, các dụng cụ thủy tinh,...

2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu

2.2.1.1. NiO kích thước nano dạng tấm xếp (*nanophorous NiO nanosheet*)

Vật liệu NiO kích thước nano dạng tấm xếp đã được tổng hợp thông qua một quy trình hai bước được mô tả chi tiết trong tài liệu tham khảo [43]. Quy trình này bao gồm việc chế tạo các tinh thể Ni(OH)₂ dạng tấm kích thước nano bằng phương pháp thủy nhiệt, tiếp theo là quá trình nung để chuyển hóa thành NiO dạng tấm xếp.

Đầu tiên, 1,29 g NiCl₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, độ tinh khiết cao) được hòa tan hoàn toàn trong 50 mL nước cất để tạo dung dịch phản ứng. Độ pH của dung dịch được điều chỉnh chính xác đến giá trị 10, nhằm tạo điều kiện hình thành các hạt nhân Ni(OH)₂. Dung dịch sau đó được tiến hành thủy nhiệt trong autoclave thép không gỉ lót Teflon ở nhiệt độ 160 °C trong thời gian 6 giờ. Sau khi hoàn tất, sản phẩm Ni(OH)₂ dạng tấm nano tinh thể được thu hồi bằng phương pháp ly tâm tại tốc độ 4000 vòng/phút trong 15 phút. Các tấm nano sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol để loại bỏ tạp chất, đảm bảo độ tinh khiết của sản phẩm.

Tiếp theo, các tấm nano Ni(OH)₂ thu được được xử lý nhiệt trong lò nung ở nhiệt độ 600 °C trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí. Quá trình này dẫn đến sự phân hủy nhiệt của Ni(OH)₂, tạo ra cấu trúc NiO kích thước nano dạng tấm xếp với các đặc tính cấu trúc và hình thái học được cải thiện, phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực quang điện và xúc tác [24].

Quy trình tổng hợp này đảm bảo kiểm soát chặt chẽ các thông số phản ứng, từ đó tạo ra vật liệu NiO có cấu trúc nano đồng nhất, hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong các hệ thống năng lượng mặt trời và các thiết bị lưu trữ năng lượng. Các nghiên cứu sâu hơn về đặc tính quang điện và cấu trúc của vật liệu sẽ được tiến hành để đánh giá hiệu suất và khả năng ứng dụng thực tiễn.

2.2.1.2. Phương pháp tổng hợp Cdot

Vật liệu được tổng hợp từ 2,0 g axit citric monohydrat và 0,62 g glycine (8,3 mmol) bằng cách hòa tan trong 5,0 mL nước Deion (DI), sau đó bay hơi ở 70°C trong 12 giờ để tạo xi-rô đặc sệt. Xi-rô này được xử lý thủy nhiệt trong autoclave thép không gỉ lót Teflon tại 200°C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Sản phẩm xi-rô đen thu được được trung hòa bằng dung dịch NaOH 1 M và pha loãng đến 100 mL bằng nước DI.

2.2.1.3. Phương pháp chế tạo WO₃ hình bánh xe tự tổng hợp (micro-wheels composed of self-assembled tungsten oxide nanorods)

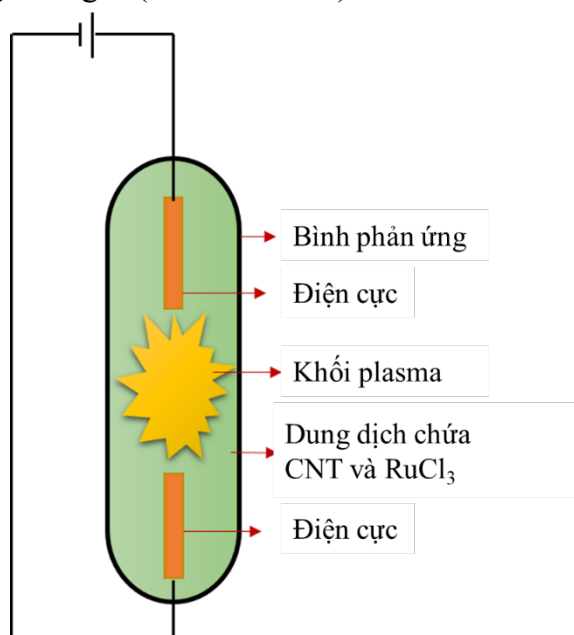
Vật liệu WO₃ đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình đã được công bố [96]. Cụ thể, 1,5 g natri tungstate ngậm nước (Na₂WO₄·xH₂O), 0,5 g natri clorua (NaCl), và 0,5 g chất hoạt động bề mặt P123 (đều do Sigma-Aldrich cung cấp) được hòa tan trong 80 mL nước cất. Để điều chỉnh pH của dung dịch về giá trị 2,0, axit clohydric đậm đặc được bổ sung từ từ vào hỗn hợp. Dung dịch thu được sau đó được chuyển vào autoclave thép không gỉ lót Teflon và tiến hành xử lý thủy nhiệt ở 200 °C trong vòng 12 giờ. Sau khi quá trình phản ứng kết thúc, hệ được làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng.

Sản phẩm kết tủa được thu hồi bằng cách ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút, sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol nhằm loại bỏ hoàn toàn các tạp chất, bao gồm muối natri dư và các hợp chất hữu cơ khác. Cuối cùng, sản phẩm được ly tâm và sấy khô ở 60 °C. Vật liệu thu được sau đó được sử dụng để xác định đặc trưng cấu trúc và khảo sát khả năng ứng dụng làm điện cực đối (CE) trong pin năng lượng mặt trời nhạy quang (DSSC).

2.2.1.4. Phương pháp chế tạo vật liệu nano CNT/Ru

Vật liệu ống nano carbon (CNT) được làm sạch bằng phương pháp xử lý axit theo quy trình đã được công bố bởi Đào Văn Dương và cộng sự (2012) [38]. Sau quá trình làm sạch, dung dịch CNT với nồng độ 0,1 g·L⁻¹ được chuẩn bị cho các bước tổng hợp tiếp theo.

Để tổng hợp vật liệu nanohybrid CNT/Ru, 207 mg ruthenium(III) chloride ngâm nước ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99,8%, Sigma-Aldrich) được hòa tan trong 200 mL dung dịch CNT đã phân tán ở nồng độ nêu trên. Hỗn hợp sau đó được xử lý bằng siêu âm trong 30 phút nhằm tăng cường khả năng phân tán của các pha thành phần. Quá trình xử lý plasma lỏng được thực hiện trong điều kiện không sử dụng khí mang, với công suất 200 W trong thời gian 1 giờ (xem Hình 2.1).



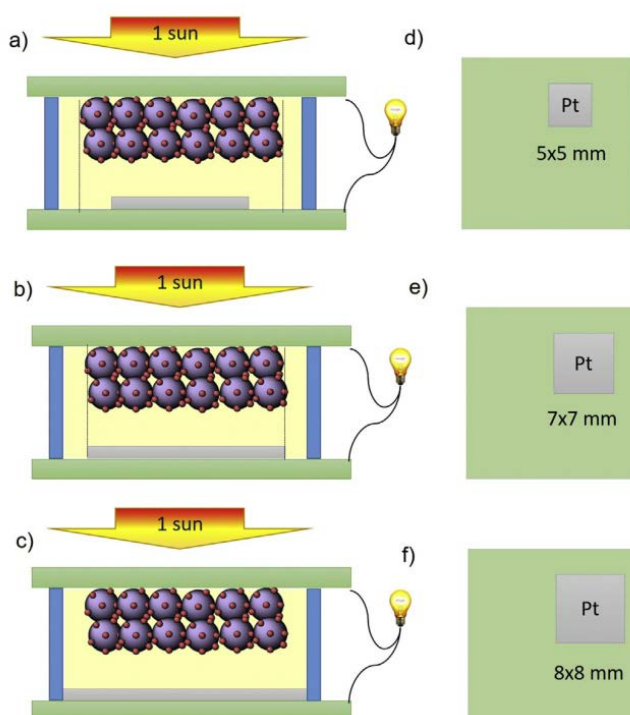
Hình 2. 1: Cấu trúc hệ plasma lỏng

Sau khi xử lý, hệ phản ứng được ly tâm ở 10.000 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ tạp chất. Sản phẩm thu được tiếp tục được rửa nhiều lần bằng nước cất và isopropyl alcohol nhằm loại bỏ hoàn toàn các tạp chất còn sót lại. Cuối cùng, vật liệu được phân tán trong 6 mL nước cất, thu được dung dịch mực CNT/Ru.

2.2.2. Phương pháp chế tạo điện cực đối

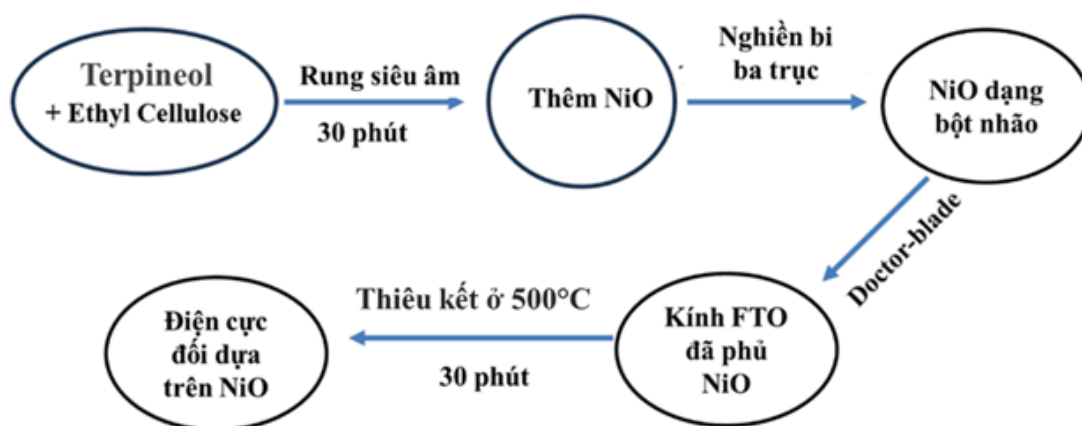
Trong nghiên cứu của Đặng Thị Hải Linh cùng cộng sự năm 2020 [22], nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ diện tích điện cực đối Pt trong môi trường điện phân và diện tích điện cực làm việc (REP) đối với hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC. Kết quả khảo sát cho thấy REP ảnh hưởng trực tiếp đến PCE của các thiết bị. Các giá trị REP được khảo sát là 25/49, 49/49 và 64/49 (mm^2/mm^2), tương ứng với các giá trị PCE

thu được lần lượt là 7,77%, 8,02% và 8,40%. Khi tăng REP thì hiệu suất chuyển đổi năng lượng của thiết bị tăng lên tương ứng. Nhóm tác giả lựa chọn giá trị REP=49/49 (kích thước CE 7x7) (Hình 2.2) cho các thí nghiệm chế tạo điện cực tiếp theo do sự tối ưu về kinh tế cũng như hiệu quả sử dụng thiết bị.



Hình 2. 2: Cấu hình của ba CE trong cấu trúc DSSC: a), b), c) hiển thị mặt cắt ngang của DSSC với các CE khác nhau; d), e) và f) hiển thị hình chiếu đứng từ trên xuống của Pt CE với các diện tích hoạt động khác nhau tương ứng

2.2.2.1. Phương pháp chế tạo điện cực đối NiO, NiO/Cdot, NiO/Pt



Hình 2. 3: Quy trình chế tạo điện cực đối dựa trên NiO dạng tấm xốp

CE dựa trên NiO được chế tạo theo quy trình minh họa trong Hình 2.3. Cụ thể, 780 mg terpineol được trộn với 10 mg ethyl cellulose, sau đó hỗn hợp được rung siêu âm trong 30 phút nhằm đảm bảo sự đồng nhất. Tiếp theo, thêm 10 mg vật liệu NiO đã được tổng hợp từ trước vào dung dịch và tiến hành nghiền bằng máy nghiền bi ba trục nhằm tạo thành dạng bột nhão đồng nhất. Bột nhão NiO sau đó được phủ lên đế kính dẫn điện FTO bằng phương pháp doctor-blade. Các điện cực được xử lý nhiệt ở 500 °C trong 30 phút để hình thành lớp điện cực đối NiO hoàn chỉnh, sẵn sàng cho ứng dụng trong pin năng lượng mặt trời nhạy quang (DSSC).

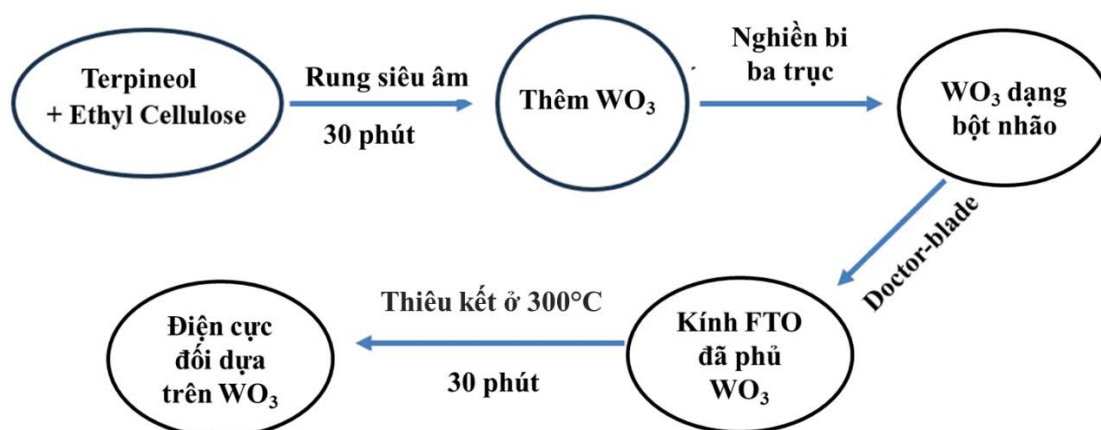
Đối với điện cực đối NiO/Pt, 3 μ L dung dịch H_2PtCl_6 10 mM trong isopropyl alcohol được nhỏ trực tiếp lên bề mặt điện cực NiO đã chuẩn bị. Mẫu sau đó được nung ở 400 °C trong 15 phút, theo phương pháp đã được công bố trước đó [51].

Trong trường hợp điện cực đối NiO/Cdot, điện cực NiO được ngâm trong dung dịch Cdot ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) trong 15 phút. Sau quá trình ngâm, mẫu được rửa kỹ nhiều lần bằng nước cất nhằm loại bỏ phần Cdot không liên kết. Cuối cùng, điện cực được sấy ở 70 °C trong 30 phút để hoàn tất quá trình chế tạo.

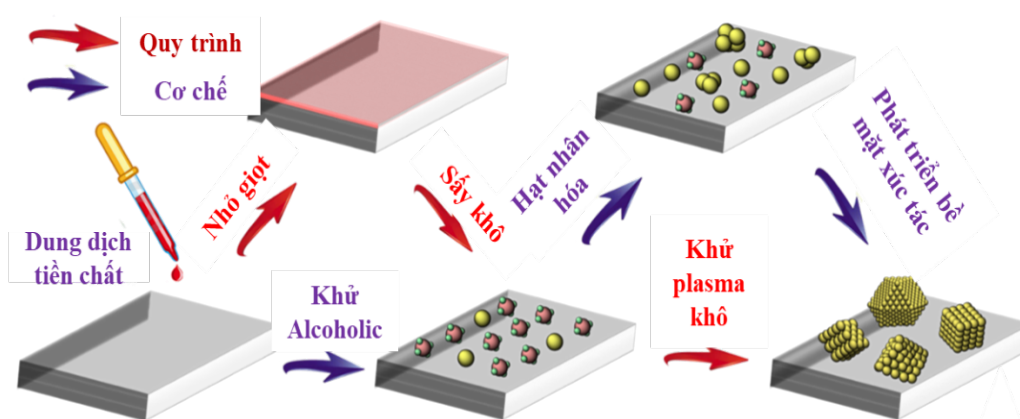
2.2.2.2. *Phương pháp chế tạo điện cực đối WO_3*

Điện cực đối trên cơ sở WO_3 được chế tạo theo quy trình trình bày trong Hình 2.4, tương tự như phương pháp đã áp dụng cho hệ NiO. Cụ thể, 780 mg terpineol và 10 mg ethyl cellulose được hòa trộn và xử lý siêu âm trong 30 phút. Sau đó, 10 mg bột WO_3 đã tổng hợp được bổ sung vào dung dịch và hỗn hợp thu được được nghiền ba trục nhằm tạo thành dạng bột nhão đồng nhất.

Lớp vật liệu này được phủ lên kính dẫn điện FTO ($8 \Omega/\square$, Pilkington – USA) bằng phương pháp doctor-blade. Cuối cùng, màng phủ được thiêu kết ở 300 °C trong 30 phút để hoàn thiện điện cực đối WO_3 .



Hình 2. 4: Quy trình chế tạo điện cực đổi dựa trên WO_3 hình bánh xe



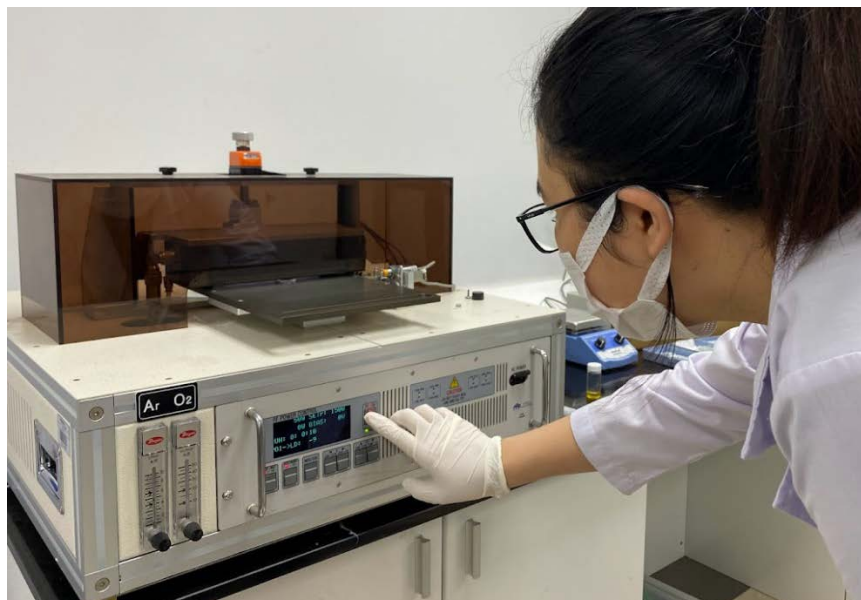
Hình 2. 5: Sơ đồ tổng hợp các hạt nano trên kính dẫn điện FTO bằng công nghệ plasma khô trong điều kiện khí quyển[29]

2.2.2.3. Chế tạo điện cực đổi WO_3/Pt

Điện cực đổi WO_3/Pt được chế tạo bằng cách kết hợp các hạt nano Pt lên bề mặt điện cực WO_3 [94]. Cụ thể, 3 μL dung dịch H_2PtCl_6 10 mM ($\geq 37,5\%$ Pt, Sigma-Aldrich) trong isopropyl alcohol được nhỏ lên bề mặt điện cực WO_3 , sau đó được sấy ở 70°C trong 10 phút để loại bỏ dung môi.

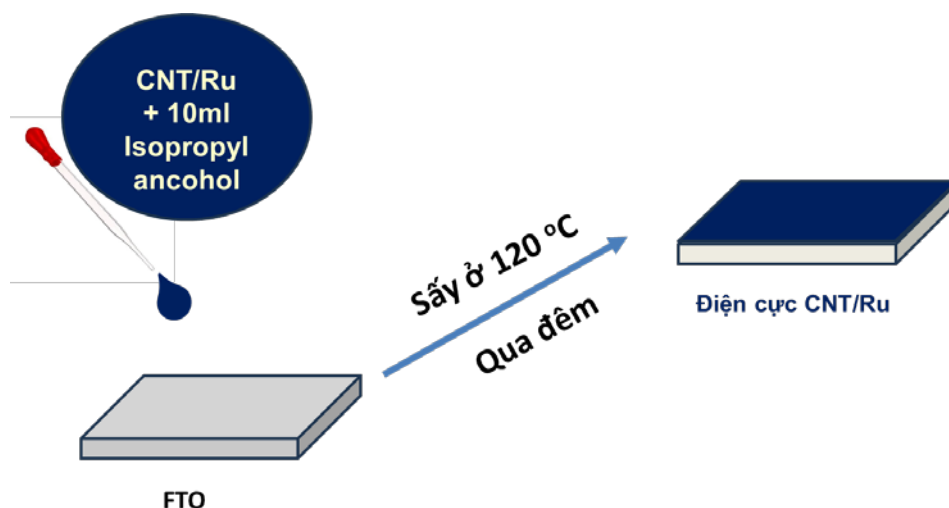
Quá trình khử muối Pt và hình thành hạt nano kim loại được thực hiện bằng công nghệ plasma khô trong điều kiện khí quyển (Hình 2.5 và 2.6). Trước khi xử lý, bề mặt vật liệu được xử lý sơ bộ bằng plasma nhằm tăng khả năng ướt và phân bố đều dung dịch tiền chất. Sau khi sấy, một phần muối Pt được khử thông qua phản ứng với cùn. Phần còn lại được chuyển hoàn toàn thành các hạt nano Pt nhờ chiếu xạ

plasma với khí trợ argon, với các thông số tối ưu: công suất 150 W, lưu lượng khí 5 L/phút, tốc độ quét 5 mm/s và thời gian xử lý 15 phút.



Hình 2. 6: Hệ plasma khô khí quyển tại Phòng thí nghiệm nghiên cứu chuyển đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECSLAB)

2.2.2.4. Phương pháp chế tạo điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru



Hình 2. 7: Quy trình chế tạo điện cực CNT/Ru

Quy trình chế tạo điện cực CNT/Ru được thực hiện như hình 2.7. Cụ thể là thêm 10mL IPA vào 10 μ L mực CNT/Ru. Sau đó, nhỏ dung dịch trên lên kính FTO, sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C. Tương tự thực hiện các bước trên với quy trình chế

tạo điện cực RGO/Ru làm điện cực đối chứng.

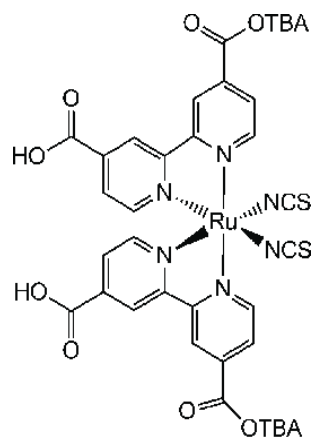
2.3.3.5. Chế tạo điện cực đối Pt

Điện cực đối Pt được chế tạo bằng phương pháp phun xạ truyền thống DC-sputtering trong điều kiện 10mA và 2×10^{-3} Torr trong 5 phút, nhằm tạo ra điện cực đối chứng Pt CE.

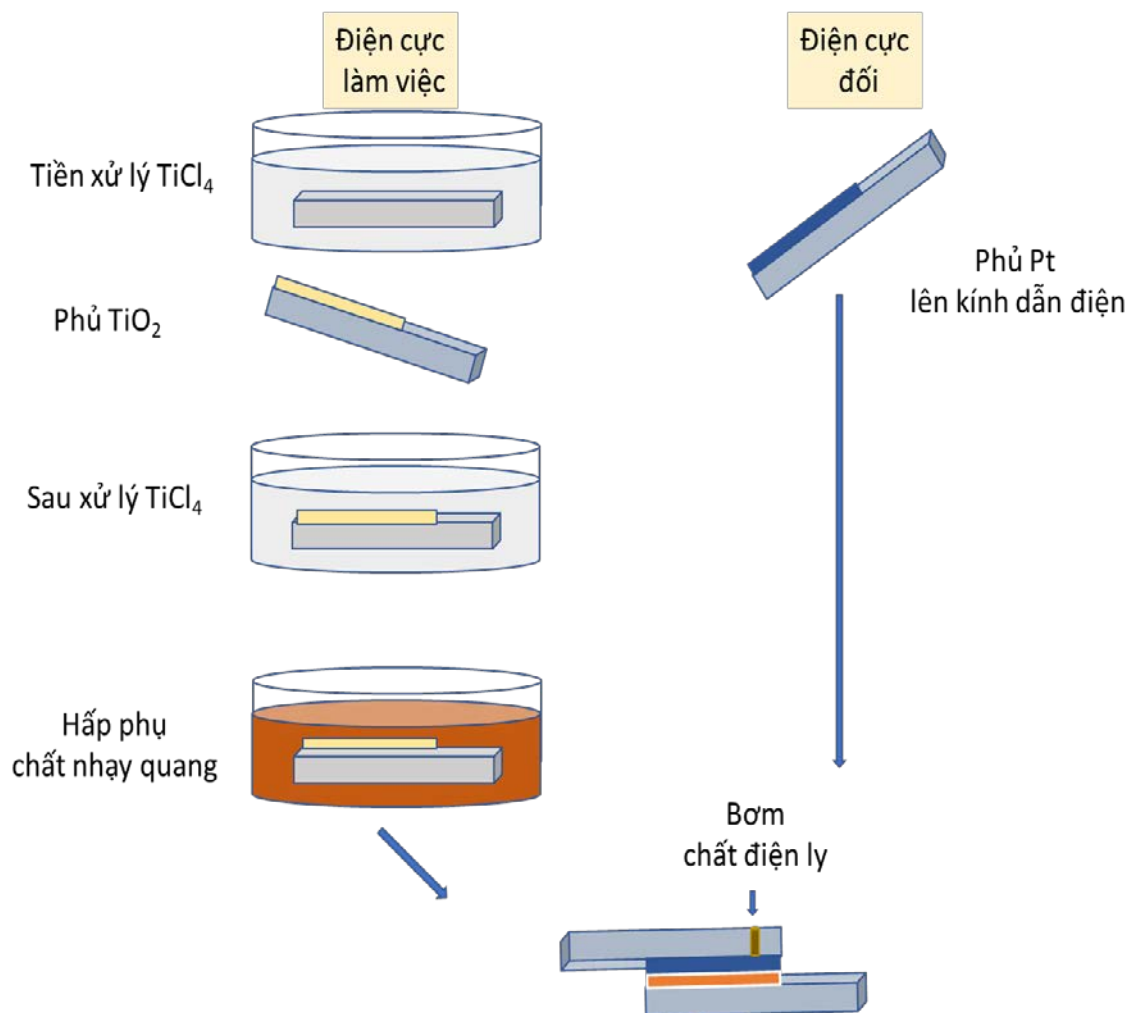
2.2.3. Chế tạo pin năng lượng mặt trời nhạy quang

Các pin DSSC được chế tạo bằng quy trình truyền thống. Điện cực TiO_2 bao gồm một lớp TiO_2 mesoporous (T/SP, kích thước: 15–20 nm, 100% anatase) có độ dày 12 μm và một lớp TiO_2 phân tán có độ dày 4 μm (Dyesol 18NR-AO) được chế tạo bằng phương pháp in lưới. Điện cực làm việc được nung lần lượt ở 325°C trong 5 phút, ở 375°C trong 5 phút, ở 450°C trong 15 phút, và ở 500°C trong 15 phút. Trước khi in lưới, kính FTO đã được phủ blocking-layer bằng cách ngâm trong dung dịch 40 mM của TiCl_4 ở 70°C trong 30 phút. Việc xử lý nhiều lần bằng TiCl_4 tạo ra các blocking-layer ngăn cản sự tái tổ hợp điện tích ở bên trong thiết bị DSSC, đồng thời cải thiện khả năng bám của lớp TiO_2 trên điện cực.

Đối với quá trình hấp thụ chất nhạy quang, các điện cực TiO_2 được ngâm trong dung dịch chất nhạy quang N719 0,3 mM (Hình 2.8) trong một dung môi hỗn hợp của acetonitrile và tert-butyl alcohol với tỉ lệ thể tích 1:1, trong 24 giờ trong điều kiện bóng tối, sau đó rửa lại bằng acetonitrile, sấy khô ở 70°C trong 30 phút. Các điện cực TiO_2 ngâm chất nhạy quang và CE tạo thành một tế bào quang điện dạng sandwich và được gắn chặt bằng polymer (Meltonix 1170) có độ dày 60 μm , sấy ở 120°C trong 5 phút. Các tế bào được bơm chất điện phân (dung dịch của 0,6 M 1-methyl-3-butylimidazolium iodide, 0,03 M I_2 , 0,10 M guanadium thiocyanate, và 0,5 M 4-tert-butylpyridine trong một dung môi hỗn hợp của acetonitrile và valeronitrile với tỉ lệ thể tích là 85:15) thông qua các lỗ đã được khoan sẵn ở phía sau của CE. Cuối cùng, các lỗ được bít lại bằng polymer. (Hình 2.9)



Hình 2. 8: Cấu trúc hóa học và hình ảnh của dye N719



Hình 2. 9: Quy trình chế tạo tế bào quang điện nhạy quang (DSSC) cơ bản với điện cực đối là Pt

2.2.4. Phương pháp xác định tính chất vật liệu

2.2.4.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Trong nghiên cứu này, hình thái của vật liệu lai, điện cực đếm được phân tích bằng SEM, kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (HRSEM, JEOL JSM-7000F) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM; Hitachi S-4800, Hitachi) không có lớp phủ dây dẫn. Phép đo được thực hiện tại Trung tâm Nanofab Quốc gia Hàn Quốc (National Nanofab Center Ministry of Science and ICT KAIST).

2.2.4.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Trong nghiên cứu này, hình thái cấu trúc của vật liệu lai, điện cực đếm được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (JEM-2100F, Joel, Nhật Bản). Phép đo được thực hiện tại Trung tâm Nanofab Quốc gia Hàn Quốc (National Nanofab Center Ministry of Science and ICT KAIST).

2.2.4.3. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS, EDX hoặc XEDS) được sử dụng trong nghiên cứu này để phân tích nguyên tố hoặc đặc tính hóa học của mẫu. EDS có khả năng phân tích có thể được kết hợp với một số ứng dụng bao gồm SEM, TEM và kính hiển vi điện tử truyền qua quét (STEM). Trong nghiên cứu này, phép đo EDS được thực hiện bởi thiết bị JEM-2100F, Joel, Nhật Bản, được thực hiện tại Trung tâm Nanofab Quốc gia Hàn Quốc (National Nanofab Center Ministry of Science and ICT KAIST).

2.2.4.4. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

Quang phổ quang điện tử tia X là một kỹ thuật phân tích nhạy cảm bề mặt, trong đó tia X bắn phá bề mặt vật liệu và động năng của các electron phát ra được đo. Trong nghiên cứu này, phép đo XPS được thực hiện bởi thiết bị Sigma Pribe Thermo Fisher VG Scientific Spectrometer được trang bị với nguồn đơn sắc Al K α X-ray. Phép đo được thực hiện tại Trung tâm Nanofab Quốc gia Hàn Quốc (National Nanofab Center Ministry of Science and ICT KAIST).

2.2.4.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X Ray Diffraction - XRD) là phương pháp dùng

để nghiên cứu cấu trúc, nhận dạng pha và thành phần tinh thể của các vật liệu. Thí nghiệm nhiễu xạ tia X được thực hiện với máy đo nhiễu xạ bột tia X tự động (D / Max 2400, RIGAKU), tại Trung tâm Nanofab Quốc gia Hàn Quốc (National Nanofab Center Ministry of Science and ICT KAIST).

2.2.5. Phương pháp xác định tính chất điện hóa của pin

2.2.5.1. Phương pháp quét thế CV

Phép đo CV được sử dụng để khảo sát hoạt tính điện hóa và đặc tính trao đổi electron của điện cực đối trong pin năng lượng mặt trời nhạy quang (DSSC). Phép đo được thực hiện trong hệ ba điện cực bằng máy đo điện hóa ở nhiệt độ phòng, theo quy trình chuẩn trong các nghiên cứu điện hóa [21,48,73]. Hệ điện cực bao gồm:

+ Điện cực làm việc (WE): điện cực đối cần khảo sát (ví dụ: FTO/NiO, FTO/WO₃, các điện cực vật liệu lai NiO/Pt, NiO/Cdot, WO₃/Pt, CNT/Ru,...).

+ Điện cực so sánh (RE): Ag/AgCl (3 M KCl).

+ Điện cực đối (CE): dây Pt.

+ Dung dịch điện ly: dung dịch của 0,6 M 1-methyl-3-butylimidazolium iodide, 0,03 M I₂, 0,10 M guanadium thiocyanate, và 0,5 M 4-tert-butylpyridine trong một dung môi hỗn hợp của acetonitrile và valeronitrile với tỉ lệ thể tích là 85:15.

Điều kiện đo tiêu chuẩn:

+ Dải thế: từ -0,6 V đến +1,0 V (so với Ag/AgCl) [1,3].

+ Tốc độ quét: phổ biến trong khoảng 10–100 mV·s⁻¹; 50 mV·s⁻¹ thường được sử dụng để cân bằng độ phân giải và độ nhạy [21].

Phép đo CV được thực hiện trên máy Ivium Stat.XR kết nối với máy tính tại Phòng thí nghiệm nghiên cứu lưu trữ và chuyển hóa năng lượng tái tạo (RECS LAB) trường Đại học Phenikaa, Hà Nội.

2.2.5.2. Phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS)

Quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) là một phương pháp đo đáp ứng dòng điện đối với việc áp dụng điện áp xoay chiều như một hàm của tần số. EIS đã được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu động học của các quá trình điện hóa và quang hóa trong DSSC [89]. Phép đo được thực hiện trong hệ ba điện cực bằng máy đo điện hóa

ở nhiệt độ phòng, theo quy trình chuẩn trong các nghiên cứu điện hóa. Phép đo được thực hiện trên máy Ivium Stat.XR kết nối với máy tính tại Phòng thí nghiệm chuyên đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa.

2.2.5.3. *Phổ đồ pha Bode*

Như các thông tin xúc tác khác của phép đo EIS, biểu đồ pha Bode có thể cung cấp tuổi thọ electron (τ). Tuổi thọ electron thấp hơn cho thấy các electron từ mạch ngoài nhanh chóng được chuyển đến chất điện phân để tái tạo các ion Γ^- , tức là điện cực có khả năng xúc tác vượt trội. Phép đo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm chuyên đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa.

2.2.5.4. *Đường cong phân cực Tafel*

Đường cong Tafel được sử dụng rộng rãi trong đánh giá tính chất điện hóa, đặc biệt là trong nghiên cứu ăn mòn. Sử dụng đường cong Tafel, người ta có thể xác định tiềm năng mạch hở. Hệ số truyền điện tích cũng có thể được xác định là độ dốc của đường cong Tafel. Phép đo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm chuyên đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa.

2.2.5.5. *Đặc tính dòng quang điện – thế (photocurrent – voltage)*

Đặc tính dòng quang điện – thế (J–V) của các tế bào DSSC được khảo sát nhằm đánh giá hiệu suất chuyển đổi năng lượng dưới điều kiện chiếu sáng chuẩn. Các phép đo được thực hiện bằng thiết bị đo điện Keithley 2400 kết nối với giá gắn mẫu tiêu chuẩn. Mẫu DSSC bao gồm điện cực làm việc (photoanode), chất điện ly và điện cực đối (CE) được lắp ráp hoàn chỉnh theo cấu trúc sandwich. Các phép đo J–V được tiến hành dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời chuẩn AM 1.5G với cường độ $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, sử dụng bộ mô phỏng ánh sáng (solar simulator, 94023A SOLAR SIM S/N 547 - NEWPORT). Điện thế được quét trong khoảng từ 0 đến 1 V với tốc độ quét $10\text{--}50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Từ đường cong thu được, các thông số chính bao gồm mật độ dòng ngắn mạch (J_{SC}), điện thế hở mạch (V_{OC}), hệ số lấp đầy (FF), và hiệu suất chuyển đổi năng lượng (η). Phép đo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm chuyên đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa.

2.2.5.6. *Khảo sát đường cong IPCE (Incident photo-to-current efficiency)*

Hiệu suất chuyển hóa quang điện (còn được gọi là IPCE) là tỷ lệ giữa số lượng electron chạy qua mạch ngoài với số lượng photon tới trên bề mặt tế bào ở bất kỳ bước sóng nào. Phép đo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm chuyển đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa.

2.2.5.7. *Khảo sát mối tương quan giữa dòng quang điện và thời gian (photocurrent density – time curve)*

Khảo sát đường cong mật độ dòng quang điện theo thời gian đã được tiến hành để đánh giá khả năng ổn định của DSSC chế tạo. Phép đo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm chuyển đổi và lưu trữ năng lượng tái tạo (RECS LAB), Đại học Phenikaa.

2.2.6. *Phương pháp mô hình hóa sử dụng phần mềm Opengrads*

Trong nghiên cứu này, dữ liệu về bức xạ mặt trời được thu thập từ nguồn dữ liệu trung bình tháng trên toàn cầu trong đất liền (ERA5-Land monthly averaged data from 1950 to present-<https://cds.climate.copernicus.eu/>). Định dạng dữ liệu ở dạng file NetCDF4 (Experimental). Số liệu được thu thập là giá trị trung bình tháng của 12 tháng trong các năm 2020, 2021, 2022 và 2023.

Dữ liệu được xử lý và mô hình hóa thông qua phần mềm Opengrads với các lệnh cơ bản như sau:

```
'reinit'  
'set display color white'  
'c'  
  
'set vpage 0 11 0 8.5'  
time=1  
while(time<13)  
vehinh(time)  
'set strsiz 0.2'  
'draw string 6 4.8 HoangSa'  
'draw string 6 1.8 TruongSa'  
'printim D:/bucxa/Ave/2020.png'
```

```

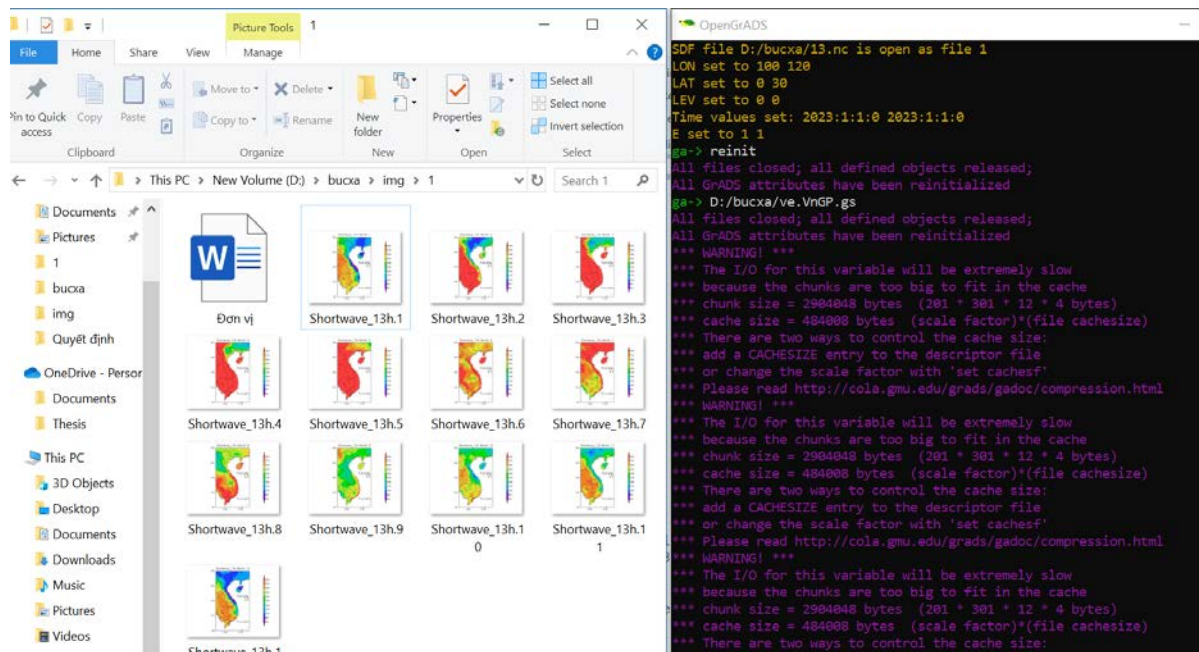
'c'
time=time+1
endwhile

function vehinh(time)
'set mpdset hires'
'sdfopen D:/bucxa/2020.nc'
'set grads off'
'set grid off'
'set xlopts 1 4 0.19'
'set ylopts 1 4 0.19'
'set xlint 5'
'set ylint 4'
'set t 'time
'set lon 102 113'
'set lat 8 24'
'set gxout shaded'
'set rgb 16 0 0 255'
'set rgb 17 55 55 255'
'set rgb 18 110 110 255'
'set rgb 19 165 165 255'
'set rgb 20 220 220 255'
* These are the RED shades
'set rgb 21 255 220 220'
'set rgb 22 255 165 165'
'set rgb 23 255 110 110'
'set rgb 24 255 55 55'
'set rgb 25 255 0 0'
'set clevs 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000'

```

```
'set ccols 9 14 4 11 5 13 3 10 7 12 8 2 6'
'd ave(ssrd,t=1,t=12)*365/3600/1000'
'cbarn 1 1'
'draw title Tong buc xa nam 2020'
'draw shp D:/bucxa/haidao.shp'
'close 1'
return
```

Từ đó minh họa được năng lượng bức xạ mặt trời chiếu trực tiếp xuống bề mặt trái đất trong năm 2020, 2021, 2022 và 2023 tại khu vực đất liền Việt Nam (Hình 2.11). Đồng thời thể hiện sự thay đổi bức xạ mặt trời đến mặt đất theo tháng trong năm tại Việt Nam.



Hình 2. 10: Quá trình xử lý số liệu bằng phần mềm OpenGrads

2.3. Khung logic của luận án

Mục tiêu nghiên cứu	Nội dung nghiên cứu	Phương pháp nghiên cứu	Kết quả đạt được
<p>Chế tạo CE cho DSSCs sử dụng vật liệu lai từ oxit kim loại và Pt.</p>	<p>+ Tổng quan nghiên cứu về NLMT, DSSC, các vật liệu ứng dụng trong CE của DSSC</p> <p>+ Chế tạo oxit kim loại (NiO, WO₃) có hình thái, cấu tạo đặc biệt làm tăng diện tích bề mặt riêng, tính chất xúc tác của vật liệu.</p> <p>+ Chế tạo vật liệu lai (NiO/Pt, WO₃/Pt) ứng dụng trong các CE kháng của DSSC thay thế một phần hoặc toàn bộ Pt trong CE, cải thiện đặc tính điện hóa của điện cực đếm, dẫn đến hiệu suất cao của DSSC.</p>	<p>+ Tổng hợp và phân tích, xử lý tài liệu thứ cấp</p> <p>+ Chế tạo vật liệu trong Phòng thí nghiệm</p> <p>+ Các phương pháp phân tích đánh giá tính chất vật liệu: SEM, FESEM, XRD, TEM, HRTEM, EDS.</p> <p>Các phương pháp xác định tính chất điện hóa của tế bào quang điện: Khảo sát Cyclic voltammetry (CV); Khảo sát Quang phổ trở kháng điện hóa (EIS); Khảo sát biểu đồ pha Bode; Đo lường Tafel; Đặc tính dòng quang điện – thế (photocurrent – voltage); Khảo sát đường cong IPCE (Incident photo-to-current efficiency); Khảo sát mối tương quan giữa dòng quang điện và thời gian (photocurrent – time</p>	<p>+ Vật liệu NiO, WO₃, NiO/Pt, WO₃/Pt và các CE, tế bào quang điện dựa trên những vật liệu tương ứng trên.</p> <p>+ Các kết quả về tính chất vật liệu, tính chất điện hóa của tế bào quang điện.</p>

		curve)	
Thay thế hoàn toàn Pt trong vật liệu lai ứng dụng trong CE của DSSC.	Chế tạo vật liệu lai không Pt (NiO/Cdot, CNT/Ru) ứng dụng trong các CE kháng của DSSC thay thế hoàn toàn Pt trong CEs, nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC.	+ Tổng hợp và phân tích, xử lý tài liệu thứ cấp + Chế tạo vật liệu trong Phòng thí nghiệm + Các phương pháp phân tích đánh giá tính chất vật liệu: SEM, FESEM, XRD, TEM, HRTEM, EDS. Các phương pháp xác định tính chất điện hóa của tế bào quang điện: Khảo sát Cyclic voltammetry (CV); Khảo sát Quang phổ trở kháng điện hóa (EIS); Khảo sát biểu đồ pha Bode; Đo lường Tafel; Đặc tính dòng quang điện – thế (photocurrent – voltage); Khảo sát đường cong IPCE (Incident photo-to-current efficiency); Khảo sát mối tương quan giữa mật độ dòng quang điện và thời gian (photocurrent density– time curve)	+ Vật liệu NiO/Cdot, CNT/Ru và các CE, tế bào quang điện dựa trên những vật liệu tương ứng trên. + Các kết quả về tính chất vật liệu, tính chất điện hóa của tế bào quang điện.
Đánh giá tiềm năng	Phân tích dữ liệu bức xạ mặt trời năm 2023	+ Tổng hợp và phân tích, xử lý tài liệu thứ cấp	+ Bản đồ bức xạ mặt trời tới

<p>và định hướng ứng dụng pin năng lượng mặt trời nhạy quang tại Việt Nam.</p>	<p>Định hướng ứng dụng phát triển DSSC tại Việt Nam</p>	<p>+ Thu thập dữ liệu bức xạ mặt trời năm 2023</p> <p>+ Đánh giá sự phù hợp phát triển DSSC tại Việt Nam thông qua phân tích dữ liệu bức xạ mặt trời bằng phần mềm OpenGrads</p> <p>+ Phân tích hiện trạng, tính đa dạng nguồn tài nguyên và khả năng tổng hợp nguyên liệu chế tạo DSSC tại Việt Nam</p>	<p>mặt đất tại Việt Nam theo giờ, 12 tháng trong năm.</p> <p>+ Kết quả phân tích vùng tiềm năng, tính phù hợp và khả năng phát triển DSSC tại Việt Nam</p> <p>+ Hiện trạng, trữ lượng, khả năng khai thác chế biến và tổng hợp nguồn nguyên liệu cho chế tạo DSSC (phát triển trong nghiên cứu này) tại Việt Nam.</p>
--	---	--	---

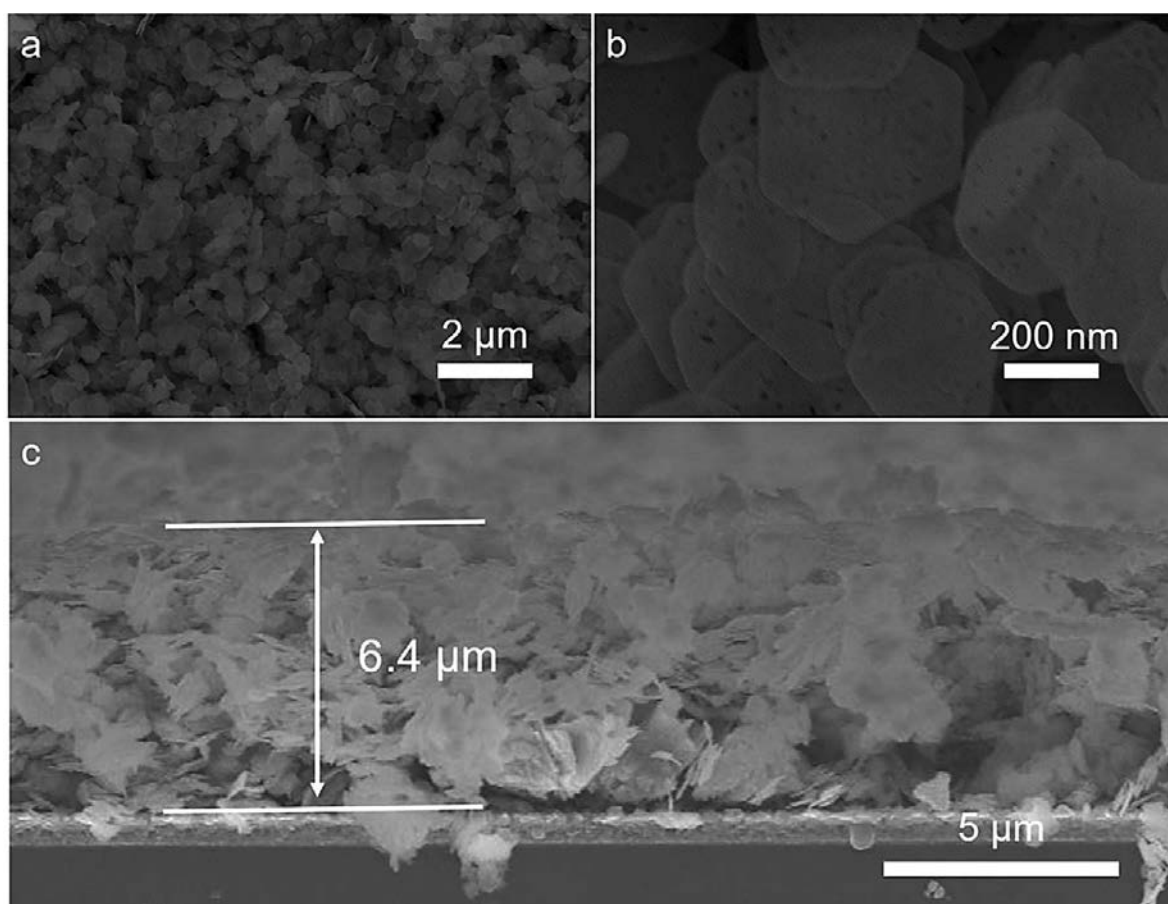
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phát triển vật liệu lai dựa trên NiO ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang

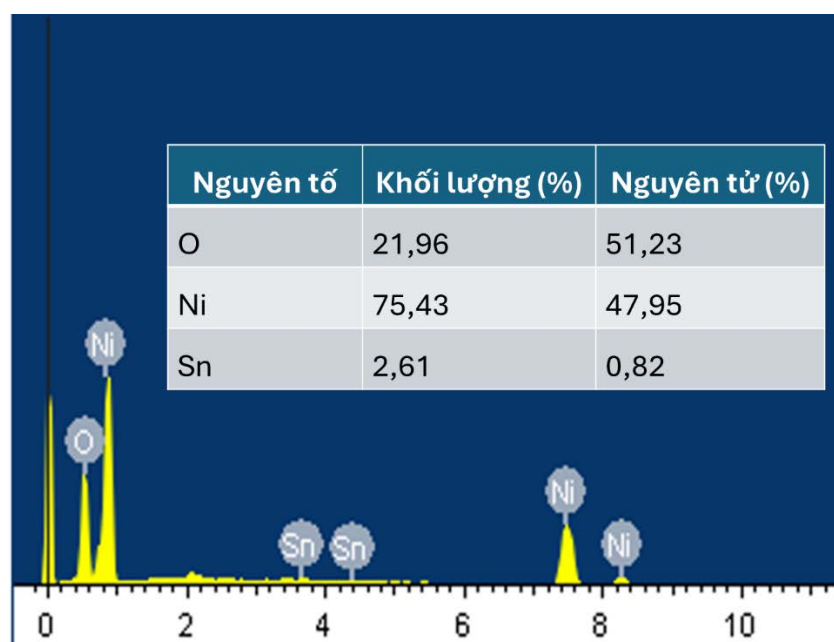
3.1.1. Đặc tính của vật liệu lai dựa trên NiO

3.1.1.1. Đặc tính của vật liệu NiO

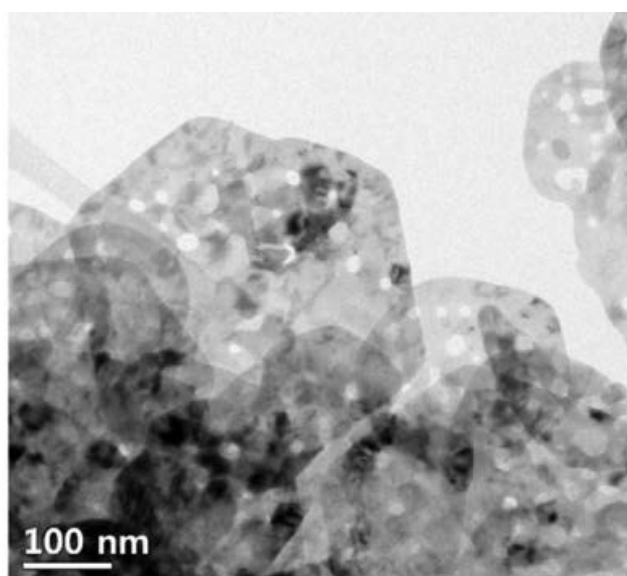
Các đặc tính của vật liệu được khảo sát thông qua các phép đo SEM, TEM, EDS. Hình ảnh SEM của vật liệu NiO (Hình 3.1) cho thấy cấu trúc bề mặt của vật liệu ở các độ phóng đại khác nhau. Hình 3.1a và 3.1b thể hiện rõ cấu trúc dạng tấm phẳng hình bát giác của NiO với kích thước trong khoảng 200-500nm.



Hình 3. 1: (a) và (b) Hình thái bề mặt của NiO với độ phân giải khác nhau. (c) Mặt cắt ngang của màng NiO trên nền kính dẫn điện.



Hình 3. 2: Kết quả đo SEM-EDS của vật liệu NiO dạng tấm xốp

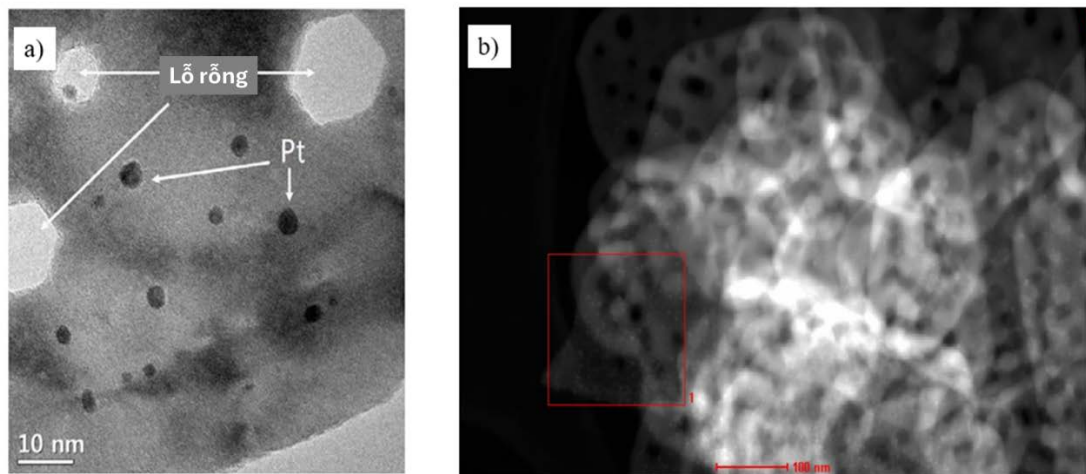


Hình 3. 3: Ảnh TEM của NiO dạng tấm xốp kích thước nano

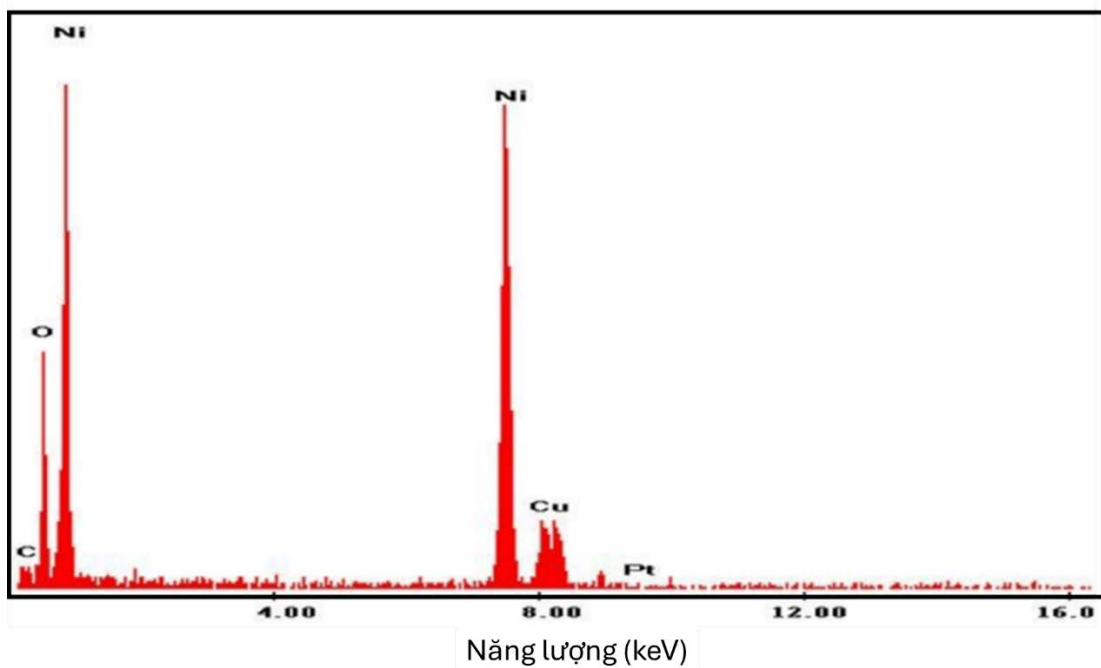
Hình 3.1c hiển thị mặt cắt ngang của lớp vật liệu điện cực được phủ trên lớp kính dẫn điện FTO. Cấu trúc lớp cho thấy các tấm NiO được xếp chồng lên nhau, tạo nên cấu trúc 3D với độ dày của lớp vật liệu điện cực đối khoảng 6.4 μm . Điều này cho thấy vật liệu có tính chất xốp với cấu trúc xếp lớp, giúp tăng diện tích bề mặt và hiệu quả xúc tác trong các ứng dụng điện cực. Kết quả SEM-EDS (Hình 3.2) cho thấy vật liệu NiO được tạo ra thành công với sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng cho Ni

và O tương ứng. Đồng thời, trong kết quả phân tích có xuất hiện hàm lượng nhỏ của nguyên tố Sn do sử dụng điện cực NiO trên đế nền FTO (F:SnO₂) cho phân tích SEM-EDS. Không tồn tại các tạp chất khác trong vật liệu chế tạo được. Ảnh TEM (Hình 3.3) cho thấy rõ sự xuất hiện các vị trí lỗ rỗng trên bề mặt vật liệu NiO hình lục giác, khẳng định tính chất rỗng xốp của vật liệu chế tạo được.

3.1.1.2. Đặc tính của vật liệu NiO/Pt



Hình 3. 4: Ảnh TEM của vật liệu lai NiO/Pt với độ phóng đại khác nhau

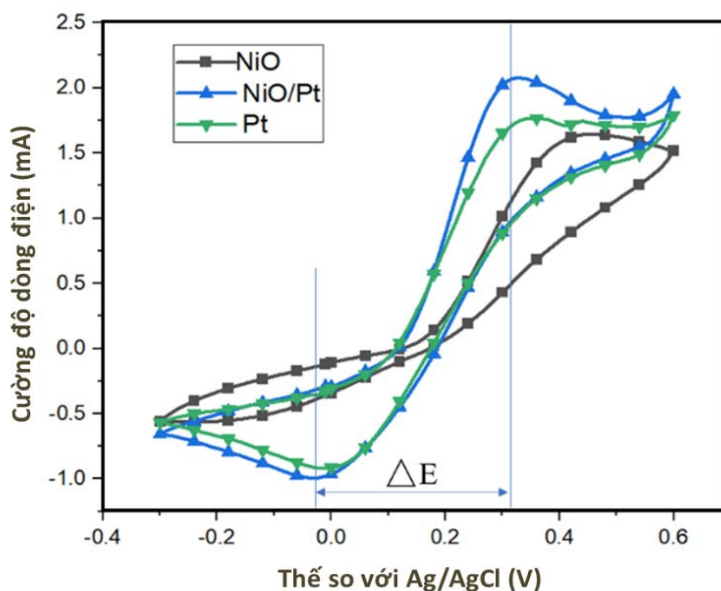


Hình 3. 5: Kết quả TEM-EDS của vật liệu NiO/Pt

Pt được gắn trực tiếp lên CE NiO thông qua quá trình khử plasma khô. Hình ảnh TEM (Hình 3.4) cho thấy hạt Pt kích thước nano đã được gắn trên các tấm vật liệu NiO. Có thể thấy Pt NPs không chỉ gắn trên bề mặt của vật liệu nano NiO dạng tấm mà còn nằm ở thành của các lỗ rỗng như được thể hiện trong Hình 3.4a. Không có nhiều sự khác biệt về kích thước của Pt (từ 2 đến 5nm) trên các tấm NiO xốp rỗng.

Sự hình thành của Pt NPs trên vật liệu nano NiO được xác nhận thêm bằng phép đo TEM-EDS (Hình 3.5). Ngoài các đỉnh đặc trưng cho vật liệu NiO, có xuất hiện peak đặc trưng cho Pt, tuy nhiên cường độ đỉnh rất nhỏ do hàm lượng Pt sử dụng trong quy trình chế tạo vật liệu lai là rất thấp. Sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho Cu và C trong kết quả do phép đo TEM-EDS có sử dụng copper grit phủ carbon. Các chất điện phân có thể thấm qua các lỗ rỗng và bề mặt của các tấm NiO/Pt. Việc cố định các Pt NPs trên bề mặt của tấm nano NiO xốp rỗng có thể tạo ra các vị trí hoạt động và tăng cường hoạt động xúc tác để tái tạo các ion iodide từ ion triiodide, làm tăng hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC.

3.1.2. Tính chất điện hóa của điện cực đối dựa trên NiO



Hình 3. 6: Kết quả khảo sát CV cho điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt

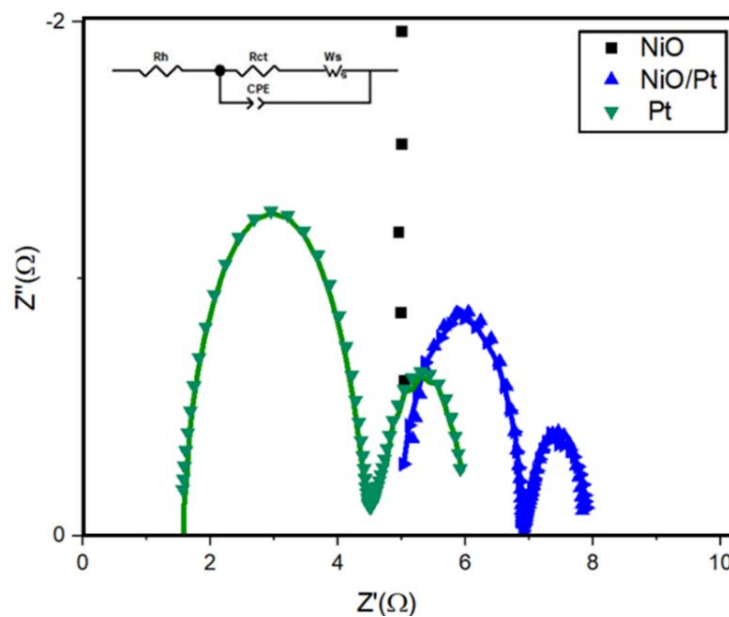
Hoạt động xúc tác của các CE được khảo sát thông qua các phép đo CV, EIS (Nyquist Plots), Bode curve, và Tafel. Trong nghiên cứu này, điện cực đối Pt phún

xạ được sử dụng làm đối chứng cho các điện cực dựa trên NiO chế tạo được.

Như thể hiện trên Hình 3.6, kết quả các phép đo CV cho thấy dòng khử tuyệt đối ($|J_{red}|$) của các CE được tuân theo một quy luật như sau $NiO/Pt > Pt > NiO$. Việc so sánh các giá trị của $|J_{red}|$ cho thấy lượng phản ứng oxy hóa khử xảy ra trên các CE giảm dần từ CE NiO/Pt đến CE Pt và thấp nhất tại CE NiO. Qua đó có thể dự đoán hoạt tính xúc tác của NiO/Pt tốt hơn so với Pt và NiO đơn lẻ.

Ngoài ra, từ phép đo CV cho thấy sự khác biệt về khoảng cách từ giữa các đỉnh (ΔE) đặc trưng cho quá trình oxy hóa khử. Giá trị ΔE thể hiện tốc độ phản ứng oxy hóa khử I_3^- / I^- tại các CE theo tỉ lệ thuận [27]. ΔE càng thấp, V_{OC} của tế bào càng cao, trong khi $|J_{red}|$ càng cao, R_{ct} của tế bào quang điện càng thấp. Từ đó dự đoán giá trị ΔE đối với CE NiO/Pt thấp hơn so với điện cực Pt và điện cực NiO. Xu hướng này được xác nhận bằng phân tích EIS.

Từ phép đo EIS, tác giả xây dựng đồ thị Nyquist plots (Hình 3.7) để phân tích cụ thể hơn về hoạt tính xúc tác của các CE. Phần mềm Z-view với mạch điện tương đương được sử dụng nhằm tính toán các thông số về đặc tính điện hóa của điện cực đối và được liệt kê trong bảng 3.1 và 3.2. Giá trị R_{ct} thấp có nghĩa là hoạt động xúc tác cho quá trình khử ion triiodide của các CE cao hơn [85,99]. Giá trị R_{ct} của các điện cực đối



Hình 3. 7: Đồ thị Nyquist plots cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt dạng dummy cell

chế tạo được thay đổi theo thứ tự giảm dần của NiO/Pt (1,79 Ω) < Pt (2,92 Ω) < NiO (295,4 Ω). Giá trị V_{OC} đối với DSSC (dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO, Pt, và NiO/Pt lần lượt là 715; 715 và 735 mV. Các kết quả thu được chỉ ra sự thay đổi trong hoạt động xúc tác của các CE theo thứ tự giảm dần NiO/Pt > Pt > NiO. Kết quả này phù hợp với các nhận định về đặc tính cấu trúc của các vật liệu.

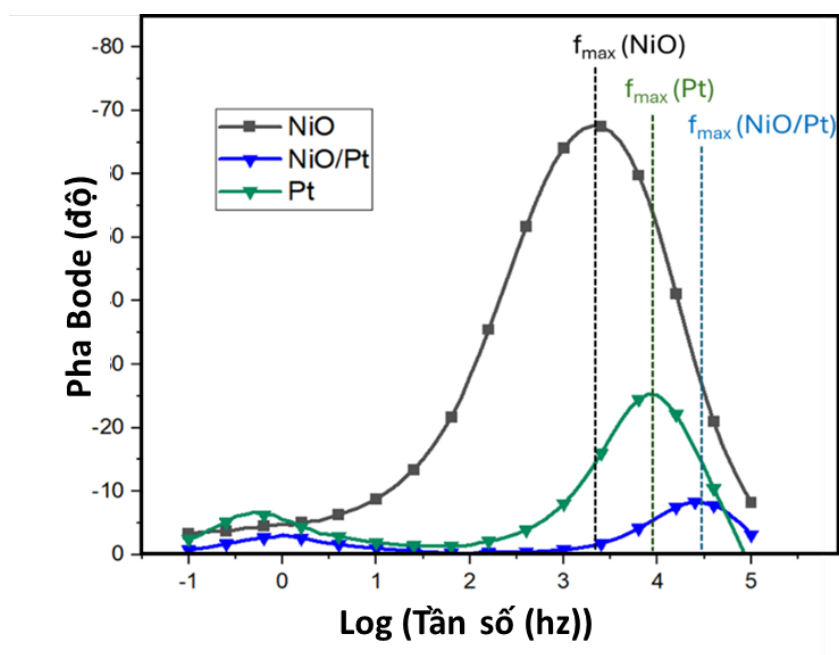
Từ kết quả Bode Curve có thể thấy giá trị f_{max} thay đổi tăng dần từ vật liệu điện cực NiO đến Pt và đạt giá trị cao nhất đối với vật liệu NiO/Pt. Theo đó, thời gian tồn tại của electron sẽ giảm dần theo thứ tự NiO/Pt > Pt > NiO. Thời gian tồn tại của electron càng ngắn thì tốc độ phản ứng oxi hóa khử càng nhanh. Từ các kết quả trên có thể thấy vật liệu NiO/Pt có hoạt tính xúc tác điện hóa cao nhất, tốt hơn so với vật liệu Pt phún xạ truyền thống. Dòng điện trao đổi theo kết quả khảo sát Tafel (Hình 3.9) tuân theo thứ tự tăng dần từ tế bào dạng dummy cell sử dụng điện cực đối NiO đến Pt và đạt cao nhất với điện cực đối NiO/Pt. Các kết quả thu được cho thấy sự thay đổi trong hoạt động xúc tác của CE tuân theo trình tự giảm dần từ CE NiO/Pt > Pt > NiO và hoàn toàn phù hợp với kết quả CV và EIS. Từ đó dự báo hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC sử dụng CE NiO/Pt có hiệu suất tốt hơn so với CE Pt và CE NiO.

Bảng 3. 1: Các thông số đặc trưng của điện cực đối dựa trên NiO và Pt

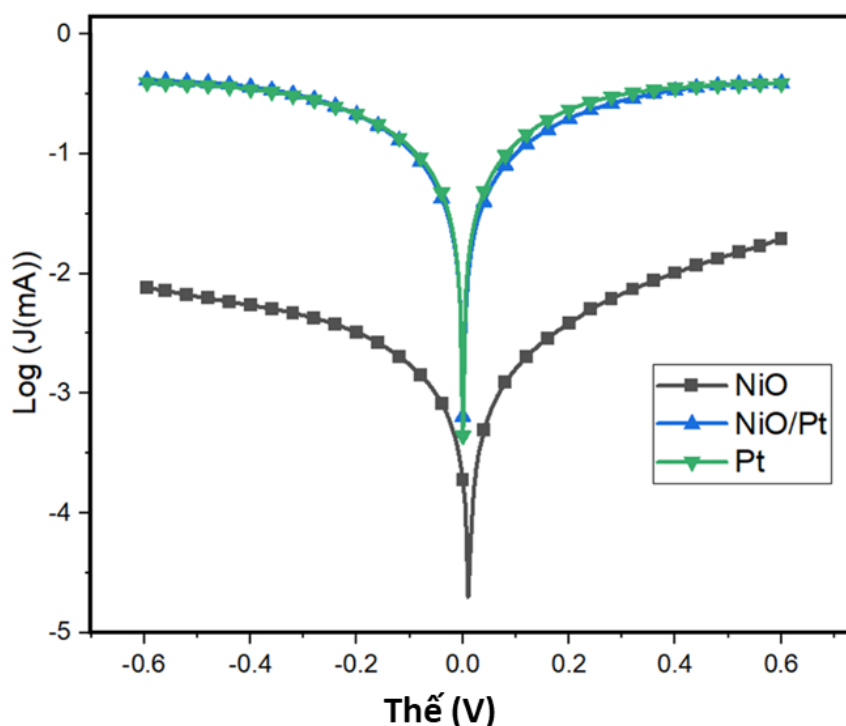
CE	R_{ct} (Ω)	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Pt	2,92	17,30	715	71,29	8,82
NiO	295,4	11,50	715	20,83	1,71
NiO/Pt	1,79	17,76	735	73,97	9,66

Bảng 3. 2: Thông số trở kháng của các tế bào quang điện (dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO và Pt

CE	R_h (Ω)	R_{ct} (Ω)	W			CPE	
			R (Ω)	T	P	T (μF)	P
Pt	1,53	2,92	1,53	0,85	0,5	28,91	0,91
NiO	4,90	295,4	67,64	0,53	0,5	14,56	0,79
NiO/Pt	5,08	1,79	0,97	0,49	0,5	35,15	0,98

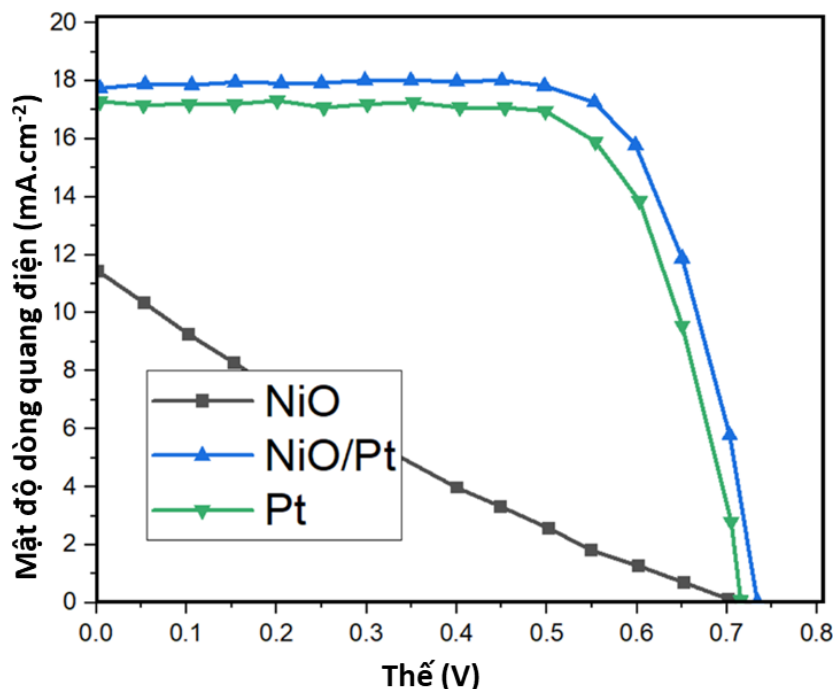


Hình 3. 8: Kết quả khảo sát Bode curve cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt dạng dummy cell



Hình 3. 9: Kết quả phép đo Tafel cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối NiO, NiO/Pt, Pt dạng dummy cell

3.1.3. Hiệu suất của pin năng lượng mặt trời nhạy quang sử dụng điện cực đối dựa trên NiO

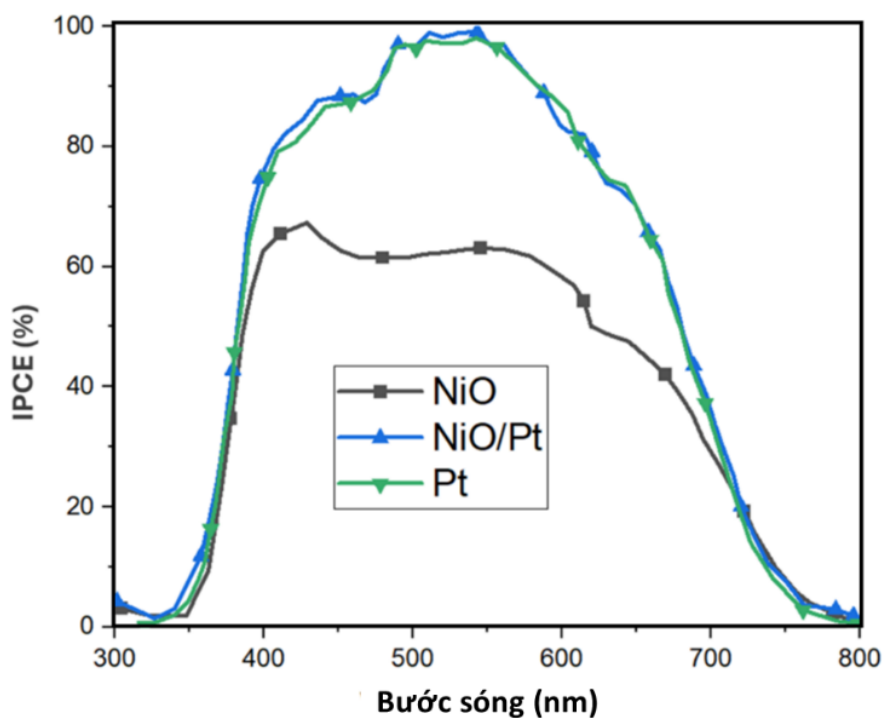


Hình 3. 10: Kết quả khảo sát Dòng quang điện – thế của các tế bào quang điện dựa trên NiO và Pt

Để đánh giá hiệu suất của các tế bào quang điện sử dụng các điện cực đối dựa trên NiO chế tạo được, các phép đo khảo sát mối tương quan giữa mật độ dòng và điện áp được thực hiện. Các thông số của tế bào quang điện cũng như PCE được liệt kê trong Bảng 3.1.

Từ kết quả khảo sát mật độ dòng quang điện và thế (Hình 3.10), PCE của DSSC với CE NiO được tính toán và xác định là 1,73%, trong khi đó PCE của DSSC dựa trên CE NiO/Pt được cải thiện lên đến 9,66%. Để khẳng định thêm hoạt động xúc tác của các CE đã phát triển, mẫu đối chứng đã được xây dựng là tế bào quang điện dựa trên Pt phún xạ. Có thể dễ dàng nhận thấy rằng PCE của thiết bị có điện cực Pt phún xạ là 8,82%, thấp hơn so với hiệu suất 9,66% của DSSC dựa trên CE NiO/Pt. Có thể thấy, quy trình chế tạo chỉ sử dụng một lượng rất nhỏ Pt để kết hợp với NiO (chỉ 3 μ l H₂PtCl₆ 10 mM trong dung dịch isopropyl) có thể cung cấp PCE cao hơn so với tế bào sử dụng điện cực Pt phún xạ. Hoạt tính xúc tác cao của NiO/Pt đã giúp cải

thiện hiệu suất của tế bào quang điện nhạy quang, đồng thời giảm lượng Pt cần sử dụng trong chế tạo điện cực đối. Có thể thấy, hoạt động xúc tác điện hóa cao của các điện cực giúp cải thiện các giá trị J_{SC} và Fill Factor (FF) của các tế bào quang điện. Mặt khác, các giá trị R_{ct} thấp dẫn đến giảm điện trở nối tiếp, làm tăng giá trị FF và J_{SC} .



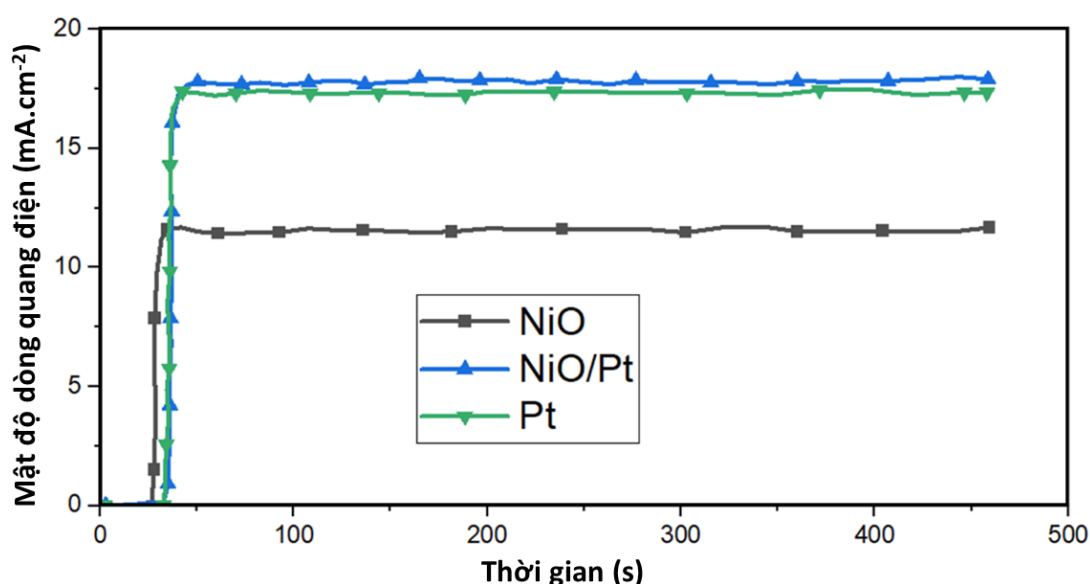
Hình 3. 11: Kết quả khảo sát IPCE của các tế bào quang điện dựa trên NiO và Pt

Các phép đo IPCE được thực hiện để khẳng định sự cải thiện của J_{SC} của DSSC. Các giá trị IPCE (Hình 3.11) có cùng xu hướng với J_{SC} được ghi nhận trong khảo sát hiệu suất hoạt động của tế bào quang điện (Bảng 3.1). Kết quả IPCE khẳng định DSSC với điện cực đối NiO/Pt có tính ưu việt tương đương với DSSC sử dụng CE Pt truyền thống.

So sánh với một số vật liệu NiO/Pt đã được nghiên cứu trước đây (Bảng 3.3) cho thấy vật liệu lai NiO/Pt với cấu trúc tấm có các lỗ rỗng kích thước nano phù hợp ứng dụng cho điện cực đối của DSSC, cho PCE vượt trội đạt 9,66%.

Bảng 3. 3: Tính chất điện hóa và PCE của DSSC với điện cực đối NiO/Pt và NiO trong các nghiên cứu khác nhau

STT	Vật liệu CE	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	Voc(V)	PCE(%)	PCE (Pt-%)	Tài liệu tham khảo
1	NiO	4,83	0,799	0,28	8,70	[99]
2	NiO	11,50	0,715	1,71	8,82	<i>Nghiên cứu này</i>
3	NiO/Pt	20,20	0,796	8,4	9,15	[59]
4	NiO/Pt	17,16	0,690	8,17	7,23	[64]
5	NiO/Pt	17,76	0,735	9,66	8,82	<i>Nghiên cứu này</i>



Hình 3. 12: Kết quả khảo sát Dòng quang điện theo thời gian của các tế bào quang điện dựa trên NiO và Pt

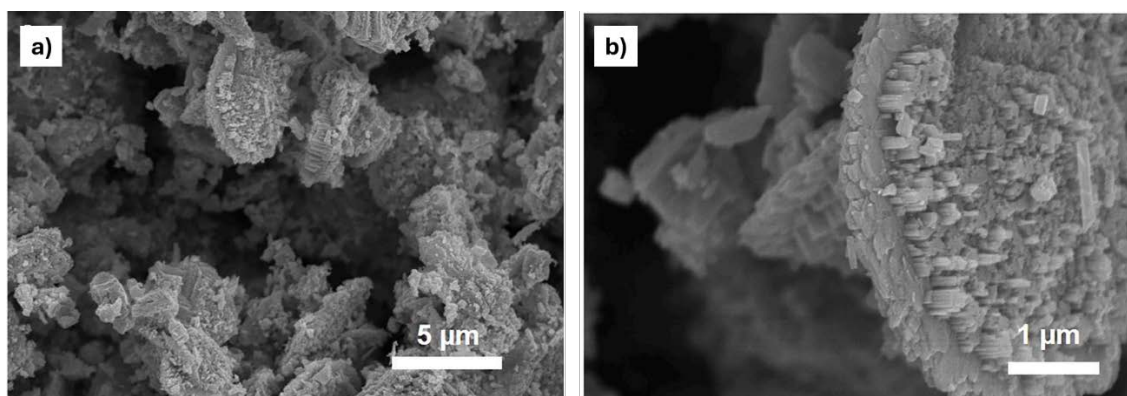
Sự ổn định lâu dài của DSSC với các CE khác nhau là yếu tố chính trong các ứng dụng công nghiệp quy mô lớn. Với mục đích này, nghiên cứu đã tiến hành khảo sát sự ổn định của dòng điện J_{sc} theo thời gian cho các DSSC với các CE khác nhau. Các kết quả thu được được trình bày trong Hình 3.12. Có thể thấy, các giá trị J_{sc} không thay đổi trong cả quá trình khảo sát dưới ánh sáng chiếu xạ mặt trời. Từ đó cho thấy các CE cho thấy độ ổn định cao dưới sự khử của các ion triiodua. Đây là yếu

tổ quan trọng kết luận DSSC với điện cực đối NiO/Pt có khả năng phát triển thương mại hóa theo quy mô lớn.

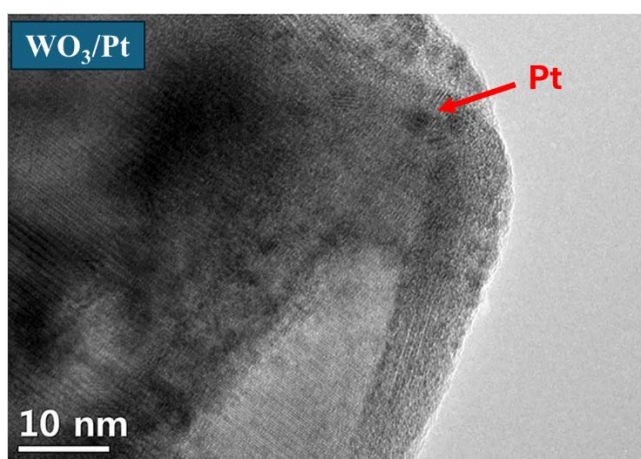
3.2. Phát triển vật liệu lai dựa trên WO_3 ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang

3.2.1. Đặc tính vật liệu lai WO_3 /Pt

Hình thái của vật liệu lai WO_3 và hạt nano Pt được khảo sát qua SEM. Qua hình 3.13 có thể thấy không có sự khác biệt về hình thái giữa WO_3 /Pt và WO_3 [96]. Cấu trúc bánh xe có đường kính khoảng 5 μm trong khi chiều dài của các thanh WO_3 nằm trong khoảng 200-500 nm (như thể hiện trong Hình 3.13b).



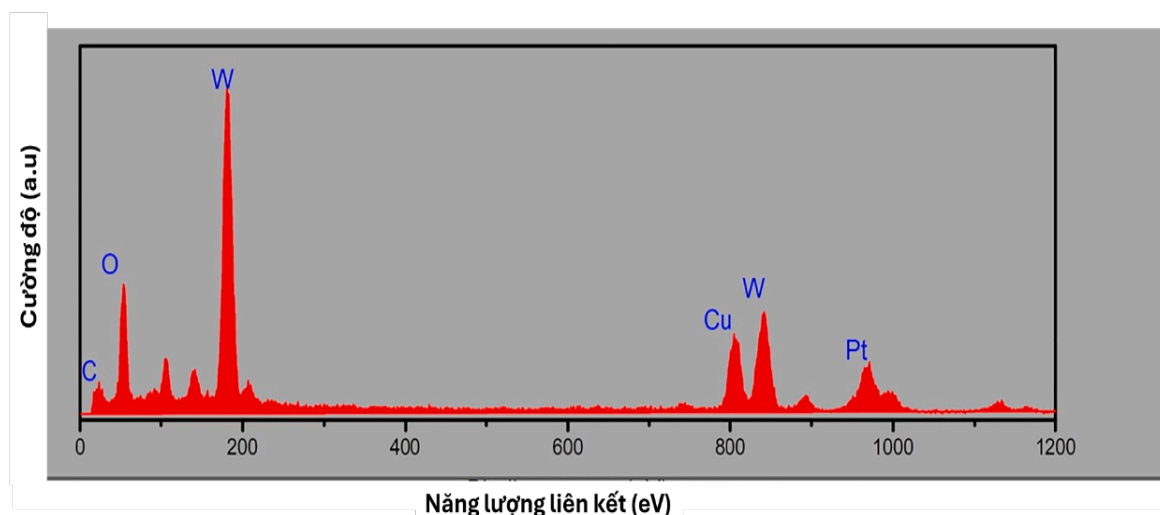
Hình 3. 13: Hình ảnh SEM của WO_3 /Pt ở các độ phóng đại khác nhau



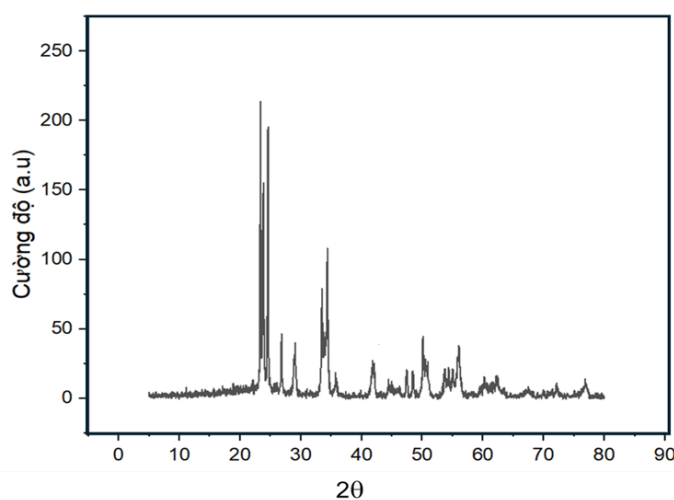
Hình 3. 14: Hình ảnh TEM của vật liệu WO_3 /Pt

Để khẳng định sự tồn tại của Pt trong vật liệu WO_3 /Pt chế tạo, TEM đã được thực hiện. Các hạt nano Pt có kích thước 2 nm được cố định tốt trên bề mặt của WO_3 (Hình 3.13). Hình ảnh và đồ thị Quang phổ tia X (EDS) như thể hiện trong Hình 3.15

xác nhận thêm về sự tồn tại của Pt trên bề mặt của WO_3 . Kết quả đo EDS cho thấy sự xuất hiện các đỉnh của C, O, Cu có nguồn gốc từ đế lưới đồng, các đỉnh W, O, Pt một lần nữa khẳng định sự tồn tại của vật liệu lai WO_3/Pt chế tạo được.



Hình 3. 15: Phổ EDS của vật liệu WO_3/Pt

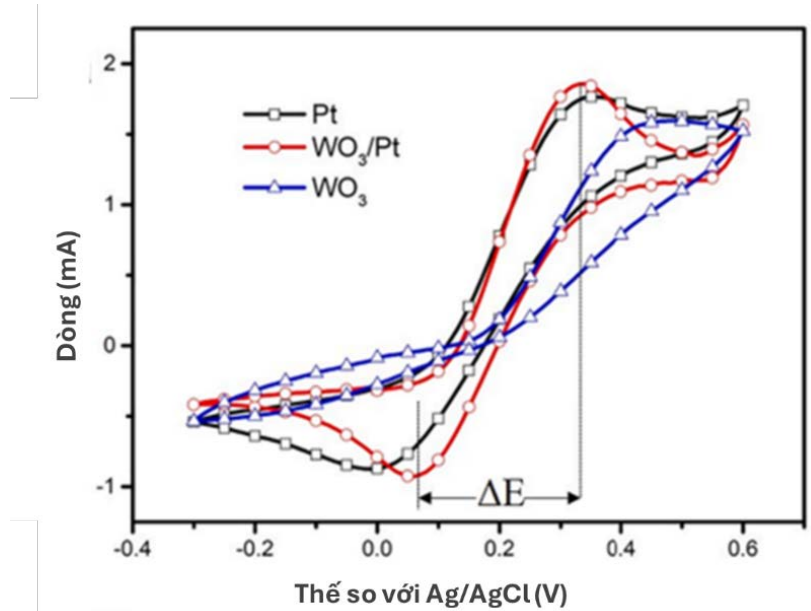


Hình 3. 16: Giải đồ XRD của WO_3/Pt

Sự hình thành của hạt nano Pt trên bề mặt của WO_3 được khẳng định thêm thông qua phép đo XRD (Hình 3.16). Các đỉnh nhiễu xạ lần lượt là $23,34^\circ$, $23,82^\circ$, $24,58^\circ$, $26,84^\circ$, $29,04^\circ$, $33,45^\circ$, $34,41^\circ$, $50,18^\circ$ và $56,07^\circ$ được quy cho các mặt phẳng của (0 0 2), (0 2 0), (2 0 0), (1 2 0), (1 1 2), (0 2 2), (2 2 0), (4 0 0) và (1 4 -1) tương ứng cho WO_3 (JCPDS số 00-152-8915). Có một đỉnh nhiễu xạ tại $41,29^\circ$ được gán

cho mặt phẳng của (1 1 1) cho Pt. Kết quả thu được xác nhận sự hình thành các hạt nano Pt trên bề mặt WO_3 .

3.2.2. Tính chất điện hóa của điện cực đối dựa trên WO_3



Hình 3. 17: Kết quả khảo sát CV cho các điện cực đối WO_3 , WO_3/Pt , Pt

Để xác nhận tính chất xúc tác của các CE dựa trên WO_3 , khảo sát CV, EIS, phổ đồ pha Bode và khảo sát Tafel đã được thực hiện. Các thí nghiệm đo được thực hiện với các tế bào quang điện dạng dummy cell, bao gồm hai CE đối xứng.

Kết quả khảo sát CV được mô tả trên Hình 3.17. Dòng khử tuyệt đối ($|J_{red}|$) của các CE giảm dần theo thứ tự là $WO_3/Pt > Pt > WO_3$. So sánh các giá trị của $|J_{red}|$ chỉ ra rằng tốc độ của các phản ứng ô xy hóa khử diễn ra trên các CE giảm dần theo thứ tự $WO_3/Pt > Pt > WO_3$. Giá trị $|J_{red}|$ của tế bào quang điện càng cao thì sự kháng lại quá trình truyền tải điện tử càng kém (nghĩa là R_{ct} càng nhỏ) [56]. Đo lường CV cũng chỉ ra sự không đồng đều trong khoảng cách giữa hai đỉnh (ΔE). Giá trị ΔE cho CE WO_3/Pt và CE Pt tương đương nhau và nhỏ hơn so với điện cực WO_3 . Các kết quả thu được gợi ý sự thay đổi của điện áp mạch hở (V_{oc}) trong hiệu suất quang điện [30,56]. Từ đó dự báo rằng V_{oc} của thiết bị được chế tạo với vật liệu CE WO_3/Pt và điện cực Pt sẽ bằng nhau và giá trị V_{oc} thấp nhất sẽ được đạt được ở thiết bị với điện cực WO_3 .

Khảo sát EIS được thực hiện và xây dựng nên đồ thị Nyquist plots, cung cấp các số liệu tính toán các thông số điện hóa của điện cực. Có thể thấy WO_3 chế tạo được có các tính chất điện hóa phù hợp cho ứng dụng là CE của DSSC. Giá trị R_{ct} ước tính từ đồ thị Nyquist plot khoảng 29,42 Ω , nhỏ hơn rất nhiều so với giá trị R_{ct} của vật liệu CE NiO (295,4 Ω). Tuy nhiên, với các thông số điện hóa như trong bảng 3.4, vật liệu WO_3 cấu trúc bánh xe cần được cải thiện các tính chất để nâng cao hiệu suất của DSSC chế tạo được. Từ đó, tác giả định hướng lai tạo WO_3 cùng hạt nano Pt nhằm kết hợp được các tính chất phù hợp với CE của hai dạng vật liệu, đồng thời giảm lượng Pt cần sử dụng cho CE thông thường.

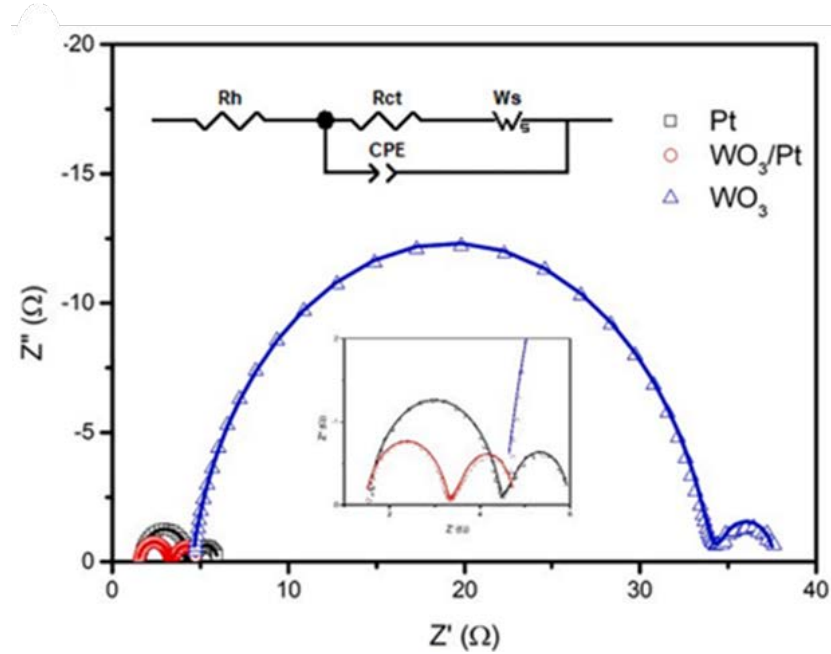
Biểu đồ Nyquist plots như thể hiện trong Hình 3.18 đã xác nhận thêm về tính chất xúc tác của các CE dựa trên WO_3 , WO_3/Pt và Pt. Các thông số điện hóa của CE như giá trị R_{ct} , ΔE , J_{SC} , V_{OC} , ... được tính toán và biểu thị trên bảng 3.4. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng điện cực đối có giá trị kháng dòng điện càng thấp (R_{ct} thấp) thì phản ứng oxy hóa khử diễn ra trong DSSC càng mạnh mẽ [30,83]. Trong nghiên cứu này, giá trị R_{ct} của các CE được đánh giá thông qua phần mềm Z-view với mạch điện tương đương (như thể hiện ở phía trên của Hình 3.19). Các giá trị của R_{ct} biến đổi theo quy luật sau đây: WO_3/Pt (1,84 Ω) < Pt (2,91 Ω) < WO_3 (29,42 Ω). Điều này thể hiện hoạt tính xúc tác của CE đạt giá trị cao nhất với vật liệu WO_3/Pt , tiếp theo là Pt và thấp nhất đối với vật liệu WO_3 . Các vật liệu dựa trên WO_3 đều dự đoán có tính chất xúc tác tốt hơn vật liệu dựa trên NiO tương ứng.

Bảng 3. 4: Một số thông số điện hóa của DSSC với CE dựa trên WO_3 và Pt

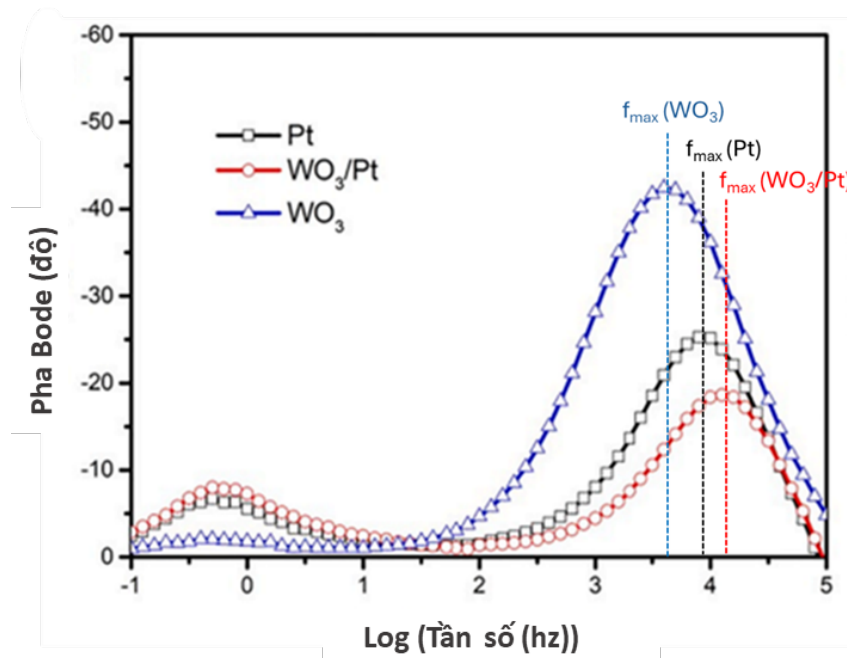
Thông số	 Jred (mA)	R_{ct} (Ω)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm⁻²)	FF (%)	PCE (%)
<i>Pt</i>	0,88	2,91	765,00	15,75	63,26	7,61
<i>WO₃</i>	0,45	29,42	500,00	10,10	67,84	4,36
<i>WO₃/Pt</i>	0,94	1,84	763,66	16,35	64,61	8,10

Các tế bào quang điện sử dụng vật liệu điện cực đối là Pt và WO_3/Pt có giá trị V_{OC} và J_{SC} cao hơn nhiều so với sử dụng WO_3 . Kết quả cho thấy việc lai Pt với vật liệu

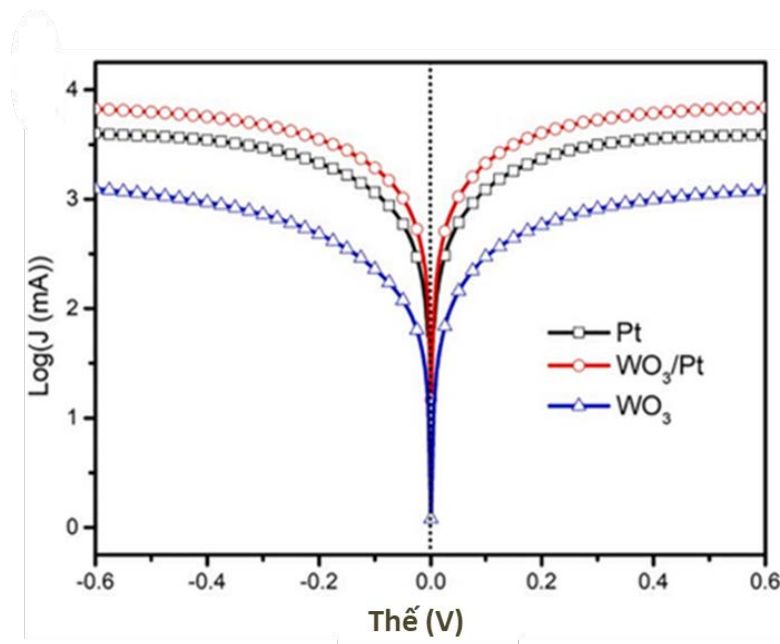
WO_3 giúp cải thiện khả năng xúc tác của vật liệu WO_3 , từ đó dự báo giúp cải thiện hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC sử dụng vật liệu điện cực đối WO_3/Pt .



Hình 3. 18: Kết quả khảo sát Nyquist Plots cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối WO_3 , WO_3/Pt , Pt dạng dummy cell



Hình 3. 19: Kết quả khảo sát Bode curve cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối WO_3 , WO_3/Pt , Pt dạng dummy cell

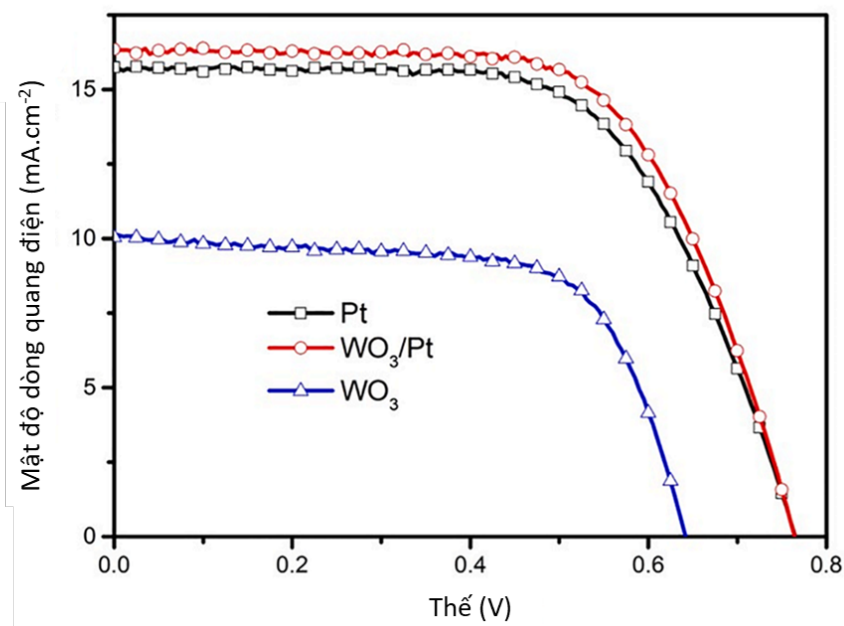


Hình 3. 20: Kết quả phép đo Tafel cho tế bào quang điện dựa trên điện cực đối WO_3 , WO_3/Pt , Pt dạng dummy cell

Ngoài ra, để xác nhận thêm tính chất xúc tác của vật liệu CE, thời gian sống của electron (τ) được khảo sát thông qua biểu đồ Bode curve (Hình 3.19), có tỉ lệ nghịch với tần suất đỉnh (f_{max}). Các giá trị f_{max} tăng lên theo thứ tự vật liệu $WO_3/Pt > Pt > WO_3$. Từ đó cho thấy thời gian truyền electron qua giao diện CE/ chất điện phân theo thứ tự $WO_3/Pt > Pt > WO_3$. Tốc độ phản ứng oxi hóa khử cao nhất đạt được tại giao diện của điện cực đối WO_3/Pt và chất điện phân. Hình 3.20 chỉ ra rằng dòng hoán chuyển tăng dần theo thứ tự $WO_3 < Pt < WO_3/Pt$. Kết quả thu được phù hợp với các kết quả khảo sát CV và EIS trước đó, đều chỉ ra rằng khả năng xúc tác của các CE tuân theo thứ tự giảm dần như sau $WO_3/Pt > Pt > WO_3$.

3.2.3. Hiệu suất của pin năng lượng mặt trời nhạy quang dựa trên WO_3

Mối tương quan giữa mật độ dòng điện tạo ra và điện áp của DSSC được khảo sát nhằm xác định ảnh hưởng của tính chất xúc tác điện hóa của các CE khác nhau đến hiệu suất của DSSC (Hình 3.21). Các thông số chính về điện hóa của tế bào NLMT với các CE WO_3 , Pt, WO_3/Pt được minh họa trong Bảng 3.4. Có thể chỉ ra rằng hiệu suất chuyển đổi điện năng (PCE) của các tế bào quang điện được chế tạo với CE WO_3/Pt cao hơn so với các tế bào quang điện sử dụng CE WO_3 và CE Pt phún



Hình 3. 21: Đường cong đặc trưng của mật độ dòng – thế của DSSCs với các điện cực đối khác nhau được đánh giá dưới điều kiện tiêu chuẩn

xạ (sputtered Pt), với các giá trị PCE lần lượt là 8,10%, 4,36%, và 7,61%. Trong nghiên cứu này chỉ sử dụng một lượng nhỏ Pt cho quy trình chế tạo điện cực đối WO₃/Pt (chỉ có 3 μ l H₂PtCl₆ 10 mM trong isopropyl alcohol), thiết bị DSSC với CE WO₃/Pt đạt được hiệu suất chuyển đổi điện năng (PCE) cao hơn so với thiết bị DSSC cơ bản. Kết quả cho thấy vật liệu lai WO₃/Pt có hoạt tính xúc tác tốt, phù hợp cho ứng dụng trong điện cực đối của DSSC. Cần nhấn mạnh rằng PCE của DSSC có thể được cải thiện hơn nữa bằng cách tối ưu hóa nồng độ tiền tố Pt sử dụng. Đây sẽ là định hướng nghiên cứu tiếp theo của luận án.

Bảng 3.5 thể hiện PCE của các DSSC sử dụng các vật liệu điện cực đối dựa trên Wolfram khác nhau như FeWO₄, FeWO₄/BC, CoWO₄, CoWO₄/BC, NiWO₄, NiWO₄/BC, W₁₈O₄₉, WO₃, WO₂, v.v. [37,61,63,98,102,107,108]

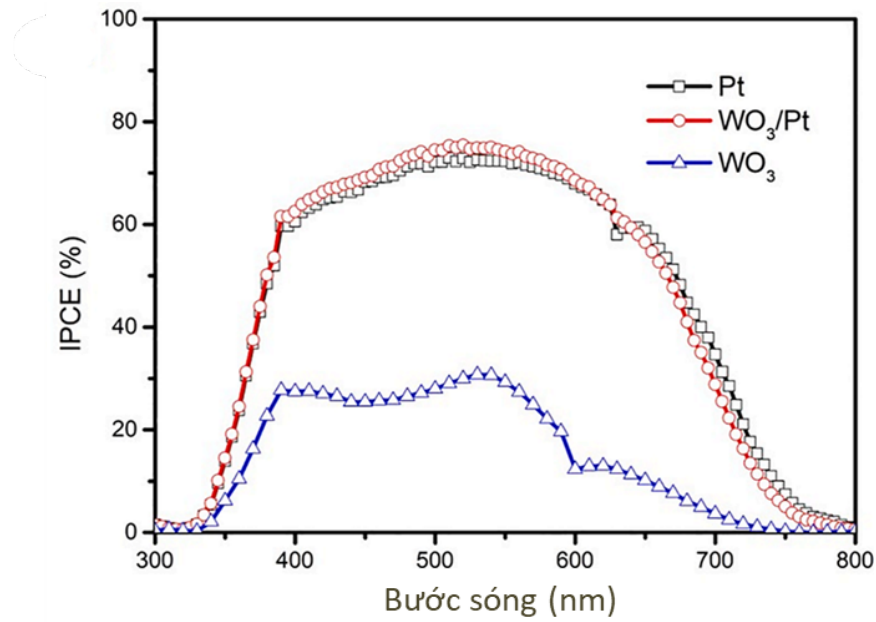
Bảng 3. 5: So sánh công suất của pin với các điện cực đối khác nhau dựa trên Vonfram

Điện cực đối	PCE (%)	Tài liệu tham khảo
<i>FeWO₄</i>	4,65	[107]
<i>FeWO₄/BC</i>	5,38	[107]

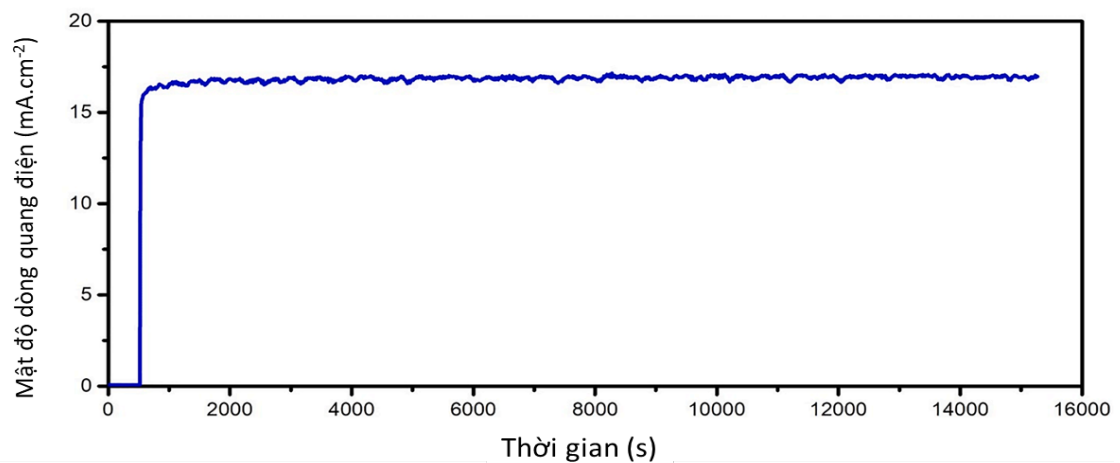
<i>CoWO₄</i>	4,46	[107]
<i>CoWO₄/BC</i>	6,07	[107]
<i>NiWO₄</i>	5,10	[95]
<i>NiWO₄/BC</i>	7,08	[95]
<i>BC</i>	5,20	[95]
<i>Pt</i>	6,46	[95]
<i>W₁₈O₄₉</i>	6,69	[57]
<i>W₂N</i>	5,97	[57]
<i>WC</i>	5,20	[57]
<i>WO₃</i>	4,69	[57]
<i>W₁₈O₄₉</i>	8,03	[96]
<i>WO₃</i>	4,60	[96]
<i>WO₂</i>	7,25	[91]
<i>WO₃</i>	0,98	[88]
<i>MWO</i>	4,17	[54]
<i>MWO-C</i>	7,33	[54]
<i>ZWO</i>	4,23	[54]
<i>ZWO-C</i>	7,61	[54]
<i>CWO</i>	3,53	[61]
<i>CWO-C</i>	6,52	[54]
<i>BC</i>	6,40	[54]
<i>Pt</i>	7,04	[54]
<i>WO₃</i>	4,36	<i>Nghiên cứu này</i>
<i>Pt</i>	7,61	<i>Nghiên cứu này</i>
<i>WO₃/Pt</i>	8,10	<i>Nghiên cứu này</i>

Như đã chỉ ra trong Bảng 3.3, một yếu tố quyết định để cải thiện giá trị J_{SC} và FF là hoạt tính xúc tác điện hóa cao của điện cực. Ngoài ra, giá trị thấp của R_{ct} cũng dẫn đến sự giảm điện trở kháng theo dòng, làm tăng giá trị FF và J_{SC} của DSSCs. Đo lường IPCE đã được thực hiện để xác nhận sự cải thiện của J_{SC} (Hình 3.22). Kết quả

IPCE cho thấy hiệu suất chuyển đổi photon - electron đạt được cao nhất là khoảng 76% tại bước sóng 520 nm đối với DSSC sử dụng WO_3/Pt . DSSC chế tạo được có khả năng ứng dụng cao trong điều kiện ánh sáng ở vùng khả kiến.



Hình 3. 22: Đường cong IPCE của các DSSC với điện cực đối WO_3 , WO_3/Pt và Pt.



Hình 3. 23: Khảo sát độ ổn định của dòng điện tạo ra theo thời gian của DSSC với WO_3/Pt CE

Tính ổn định lâu dài của DSSC là yếu tố quyết định để mở rộng quy mô công nghiệp hóa, thương mại hóa các thiết bị DSSC trên thị trường. Để đánh giá tính ổn định của thiết bị phát triển với CE WO_3/Pt , nghiên cứu này đã thực hiện khảo sát sự

thay đổi của J_{SC} theo thời gian. Kết quả đạt được thể hiện rõ trong Hình 3.23 rằng giá trị J_{SC} duy trì không đổi trong thời gian thí nghiệm, tế bào quang điện được chiếu sáng bởi ánh sáng mặt trời. Điều này chứng minh CE với WO_3/Pt có độ ổn định cao dưới điều kiện của phản ứng oxi hóa khử.

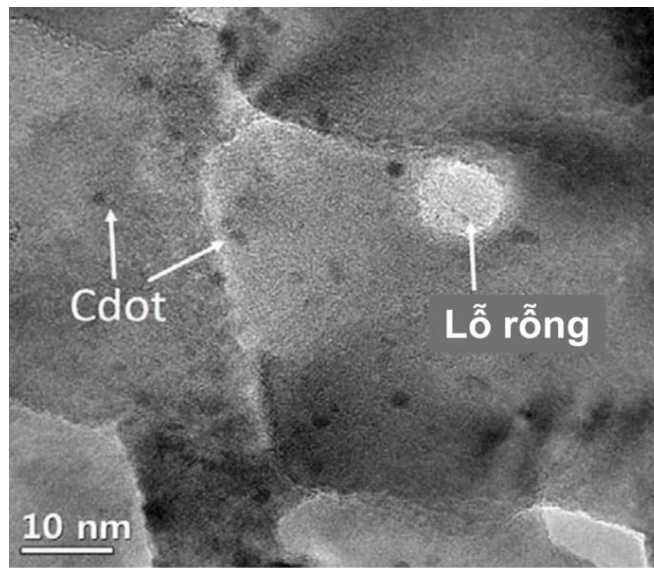
3.3. Phát triển vật liệu lai không chứa Platinum ứng dụng trong điện cực đôi của pin năng lượng mặt trời nhạy quang

3.3.1. Phát triển vật liệu lai NiO/Cdot ứng dụng trong điện cực đôi của pin năng lượng mặt trời nhạy quang

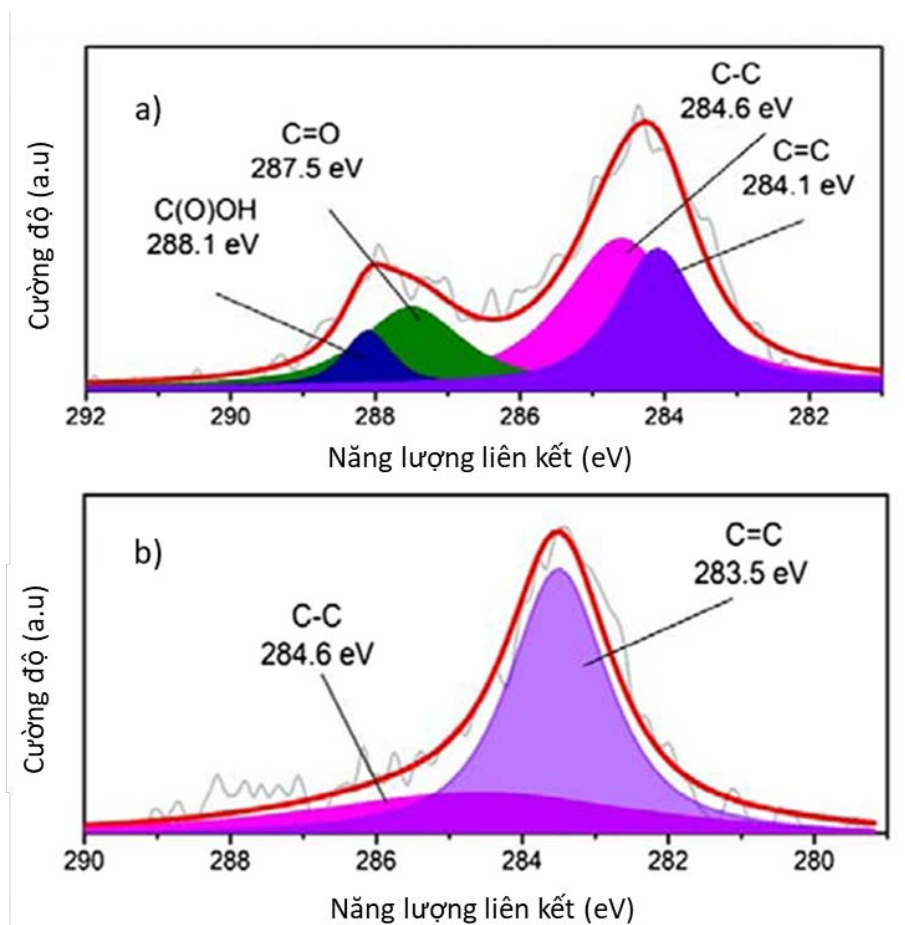
3.3.1.1. Đặc tính vật liệu NiO/Cdot

Kết quả TEM của vật liệu NiO/Cdot (Hình 3.24) cho thấy sự cố định của Cdot trên bề mặt của các tấm nano NiO cấu trúc bát giác. Cdots không chỉ gắn trên bề mặt của các tấm nano NiO mà còn cố định trên thành các lỗ rỗng. Do chất điện phân có thể đi qua các lỗ hoặc bề mặt của các tấm nano, sự cố định Cdot trên các tấm nano NiO có thể đóng vai trò là các vị trí hoạt động và tăng cường hoạt động xúc tác để tái tạo các ion iodide từ các ion triiodua, dẫn đến cải thiện PCE của DSSC. Không có nhiều sự khác biệt về kích thước Cdot (từ 2 đến 5nm) trên các tấm nano NiO. Cdot đã cố định và gắn chặt vào bề mặt của các tấm nano NiO bởi lực van der Waals [35]. Ưu điểm của việc sử dụng Cdot so với graphene là Cdot có thể dễ dàng gắn vào các thành lỗ rỗng của các tấm nano NiO trong khi graphene có xu hướng bọc trên bề mặt NiO. Việc cố định Cdot trên các tấm nano NiO xấp xỉ không chỉ tăng cường hoạt động xúc tác điện hóa mà còn cải thiện tính ổn định của NiO/Cdot trong môi trường điện phân do sự hình thành cấu trúc đặc biệt, Cdot bị khử trong quy trình tạo vật liệu lai NiO/Cdot [62].

Để làm rõ quá trình khử Cdot trên bề mặt của các tấm nano NiO, các phép đo XPS đã được tiến hành. Hình 3.25a và b thể hiện các nhóm chức bề mặt của Cdot trước và sau quá trình ngâm, kết hợp tạo vật liệu lai. Phổ C1s của Cdot ban đầu được phân tích gồm bốn thành phần: C=C trong các vòng thơm (284,1 eV); C-C trong aliphatic (284,6 eV); C=O trong nhóm carbonyl (287,5 eV) và C(O)-(OH) trong nhóm carboxyl (288,1 eV). Sau khi xảy ra quá trình khử, Cdot trên vật liệu WO_3/Pt không còn các nhóm carboxyl và carbonyl. Điều này khẳng định xảy ra sự khử Cdot trên bề mặt của các tấm nano NiO [35].

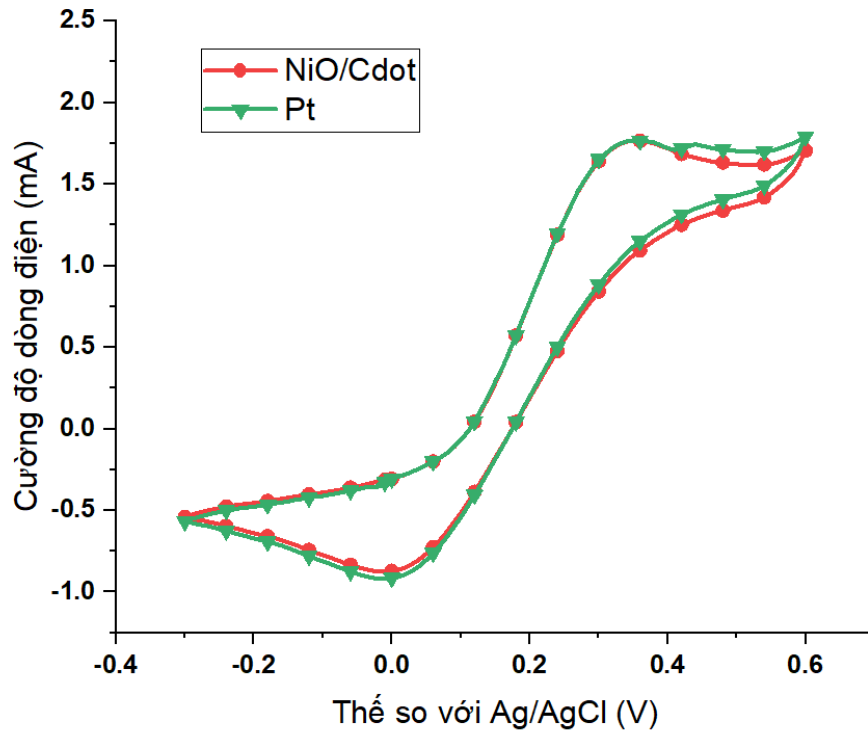


Hình 3. 24: Hình ảnh TEM của vật liệu NiO/Cdot



Hình 3. 25: Kết quả XPS của vật liệu NiO/Cdot

3.3.1.2. Tính chất điện hóa của điện cực đối NiO/Cdot



Hình 3. 26: Kết quả khảo sát CV cho các điện cực đối NiO/Cdot và Pt

Các tính chất điện hóa của điện cực đối NiO/Cdot được đánh giá, so sánh với các điện cực NiO, NiO/Pt và điện cực Pt truyền thống. Kết quả khảo sát CV (Hình 3.26 và Hình 3.6) cho thấy các giá trị dòng khử tuyệt đối của CE dựa trên NiO/Cdot gần như tương đương với CE dựa trên Pt phún xạ truyền thống. Thứ tự $|j_{red}|$ tăng dần từ NiO < NiO/Cdot < Pt < NiO/Pt.

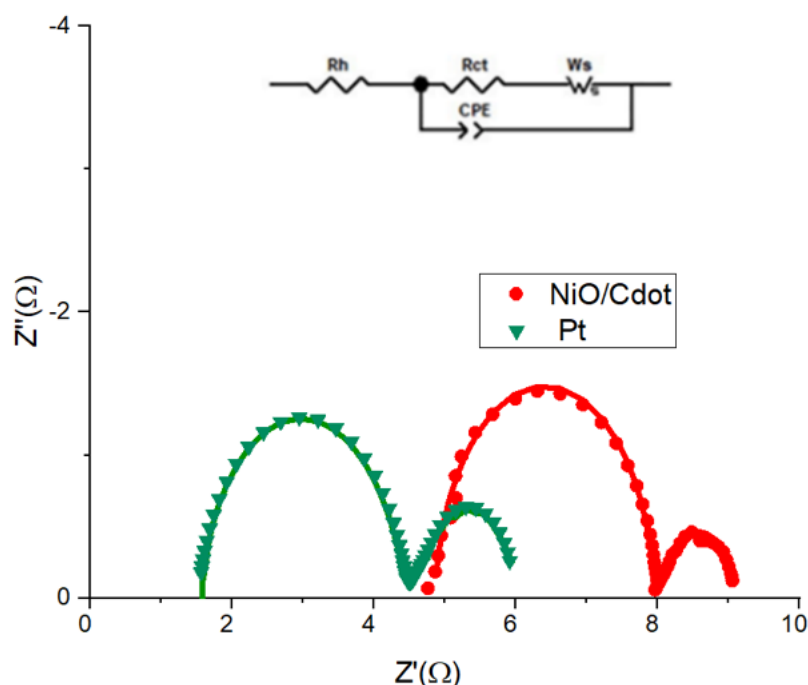
Các giá trị ΔE tỉ lệ nghịch với R_{ct} của các CE. Điều này được thể hiện qua các số liệu tại Bảng 3.6 và Bảng 3.3. Các biểu đồ Nyquist (Hình 3.27) đã được thực hiện để nghiên cứu thêm hoạt động xúc tác của các CE. Kết quả tính toán được mô tả trong Bảng 3.6 và Bảng 3.3 cho thấy vật liệu CE không chứa Pt có tính chất tương đối tốt với R_{ct} thấp tương đương Pt phún xạ truyền thống. Các giá trị R_{ct} được thay đổi theo thứ tự NiO/Pt (1,79 Ω) < Pt (2,92 Ω) < NiO / Cdot (3,07 Ω) < NiO (295,4 Ω). Có thể thấy vật liệu lai NiO/Cdot có các đặc tính điện hóa phù hợp cho DSSC hơn so với vật liệu NiO đơn thuần, đồng thời đạt được các tính chất gần tương đương với vật liệu dựa trên Pt phún xạ truyền thống. Từ số liệu trên có thể dự báo hiệu suất chuyển đổi

năng lượng của DSSC dựa trên vật liệu NiO/Pt vẫn đạt giá trị cao nhất. Tuy nhiên, điện cực không chứa Pt là NiO/Cdot cũng thể hiện những đặc trưng điện hóa vượt trội so với NiO thông qua các thông số như $R_{ct}=3,07 \Omega$, $J_{SC}=15,72 \text{ mA.cm}^{-2}$ và $V_{OC} = 735 \text{ mV}$.

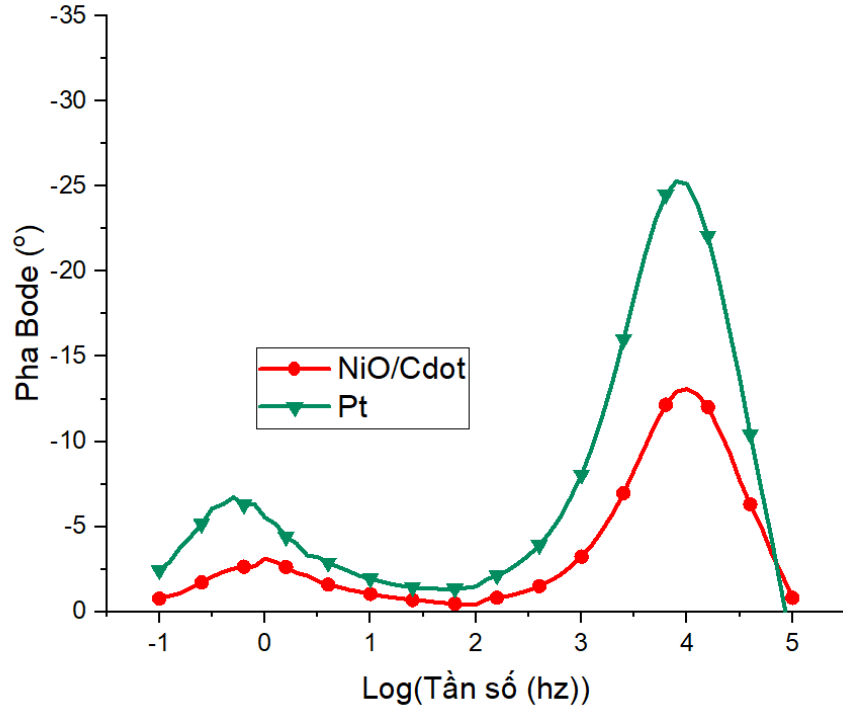
Sự thay đổi thời gian sống của electron trong các đường cong Bode tỷ lệ nghịch với tần số cực đại (f_{max}). Hình 3.28 biểu thị các giá trị f_{max} thay đổi theo quy luật giảm dần NiO/Pt < Pt < NiO/Cdot < NiO trong khi dòng trao đổi thể hiện trên khảo sát Tafel (Hình 3.29) tuân theo thứ tự NiO/Pt > Pt > NiO/Cdot > NiO. Kết quả thu được cho thấy sự thay đổi trong hoạt động xúc tác của các CE tuân theo trình tự NiO/Pt > Pt > NiO/Cdot > NiO và phù hợp với kết quả khảo sát CV và EIS. Điện cực đối NiO/Cdot thể hiện hoạt tính xúc tác tương đối tốt trong khi hoàn toàn không sử dụng Pt.

Bảng 3. 6: Các thông số đặc trưng của điện cực đối dựa trên NiO và Pt

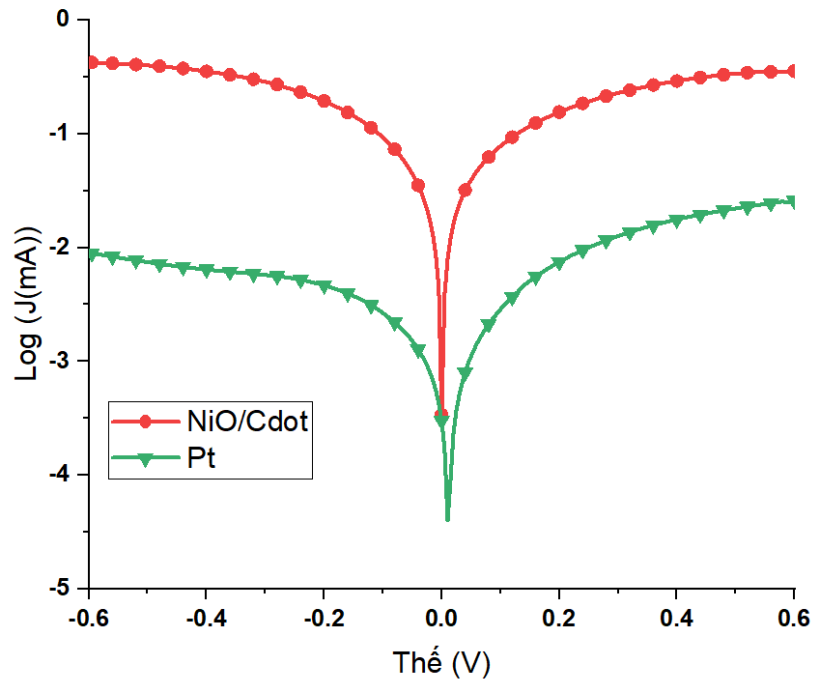
CE	$R_{ct}(\Omega)$	$J_{SC}(\text{mAcm}^{-2})$	$V_{OC}(\text{mV})$	FF (%)	PCE (%)
NiO/Cdot	3,07	15,72	735	73,97	8,25
Pt	2,92	17,30	715	71,29	8,82



Hình 3. 27: Kết quả Nquist Plots cho các tế bào quang điện (dạng dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO/Cdot và Pt



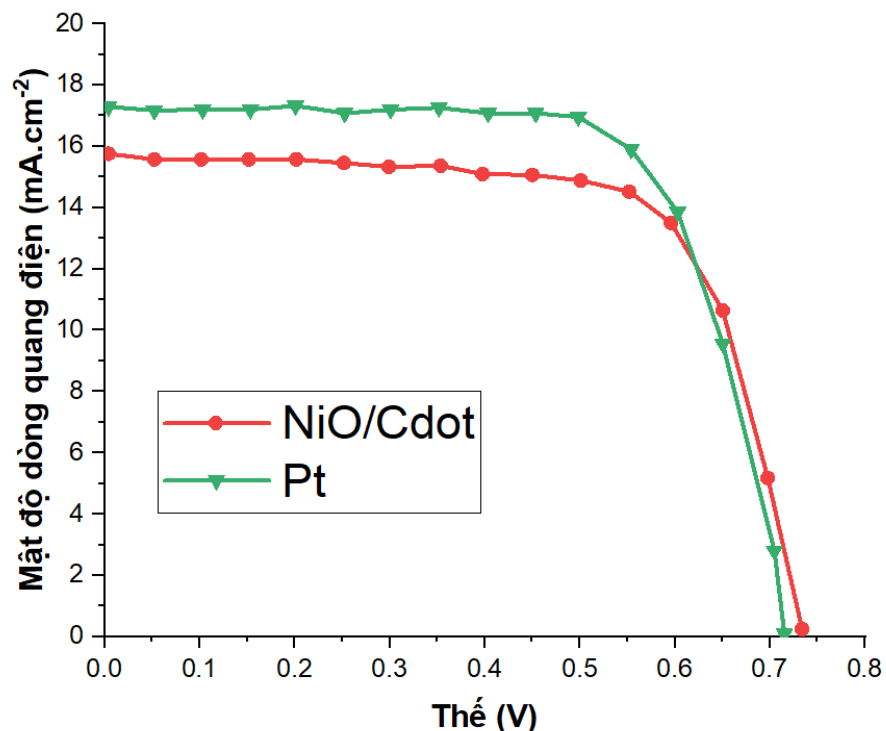
Hình 3. 28: Kết quả Bode Curve cho các tế bào quang điện (dạng dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO/Cdot và Pt



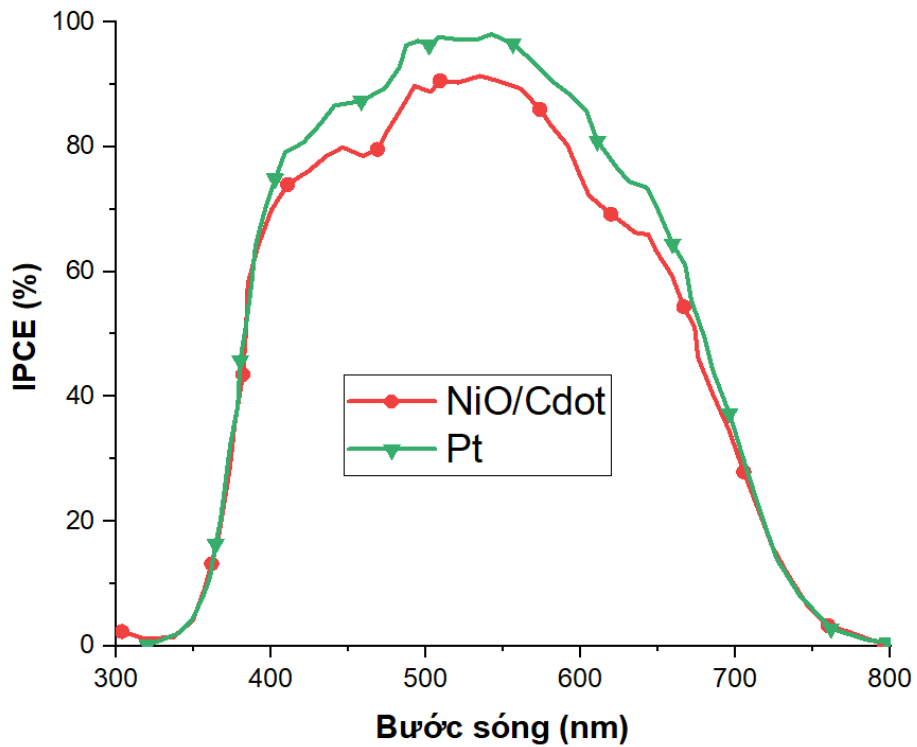
Hình 3. 29: Kết quả khảo sát Tafel cho các tế bào quang điện (dạng dummy cell) dựa trên điện cực đối NiO/Cdot và Pt

3.3.1.3. Hiệu suất của DSSC với điện cực đối NiO/Cdot

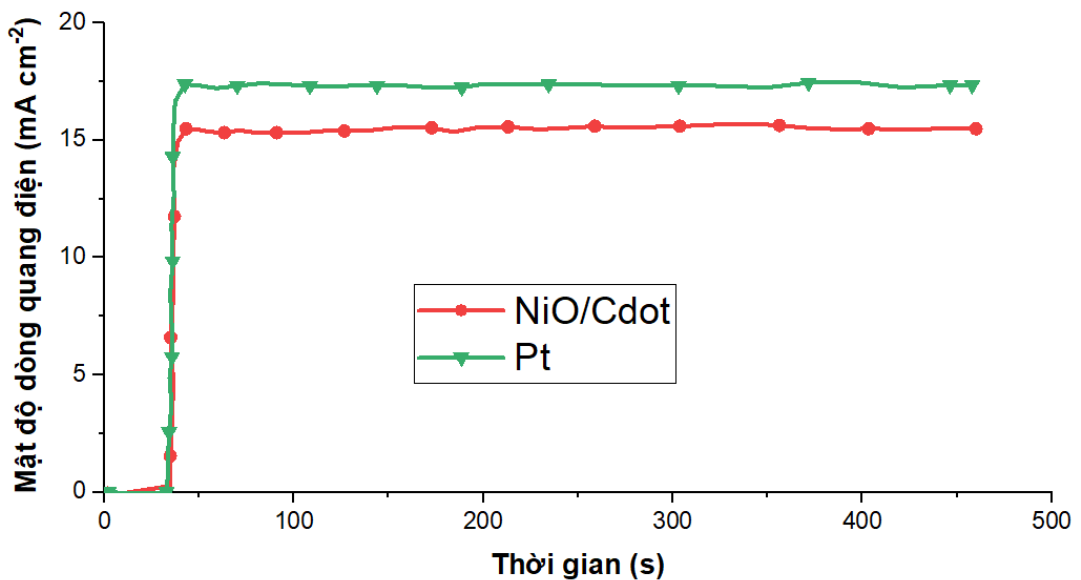
Các khảo sát tương quan dòng quang điện và thế, khảo sát IPCE của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt được thực hiện nhằm đánh giá hiệu suất của thiết bị (Hình 3.30-31). Đồng thời, hoạt tính xúc tác của điện cực NiO/Cdot được khảo sát và so sánh với các điện cực NiO, NiO/Pt. Các thông số PV được liệt kê tóm tắt trong Bảng 3.6 và Bảng 3.3. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của thiết bị pin NLMT dựa trên vật liệu NiO chỉ đạt là 1,73% (như phân tích ở phần 3.1), được cải thiện lên 8,25 đối với các tế bào quang điện dựa trên CE NiO/Cdot (nhỏ hơn một chút so với DSSC dựa trên NiO/Pt là 9,66% và gần tương đương với DSSC dựa trên Pt phún xạ là 8,82%). Có thể thấy, vật liệu điện cực không chứa Pt cung cấp hoạt tính xúc tác tương đối tốt, PCE của DSSC sử dụng CE NiO/Cdot đạt 8,25%, hiệu quả tương đương với tế bào quang điện truyền thống phún xạ Pt (8,82%). Giá trị PCE này có thể được tăng cường bằng cách tối ưu hóa thời gian lai hoặc nồng độ Cdot trong dung dịch, và định hướng này sẽ được thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. 30: Kết quả khảo sát tương quan dòng quang điện và thế của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt



Hình 3. 31: Kết quả khảo sát IPCE của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt



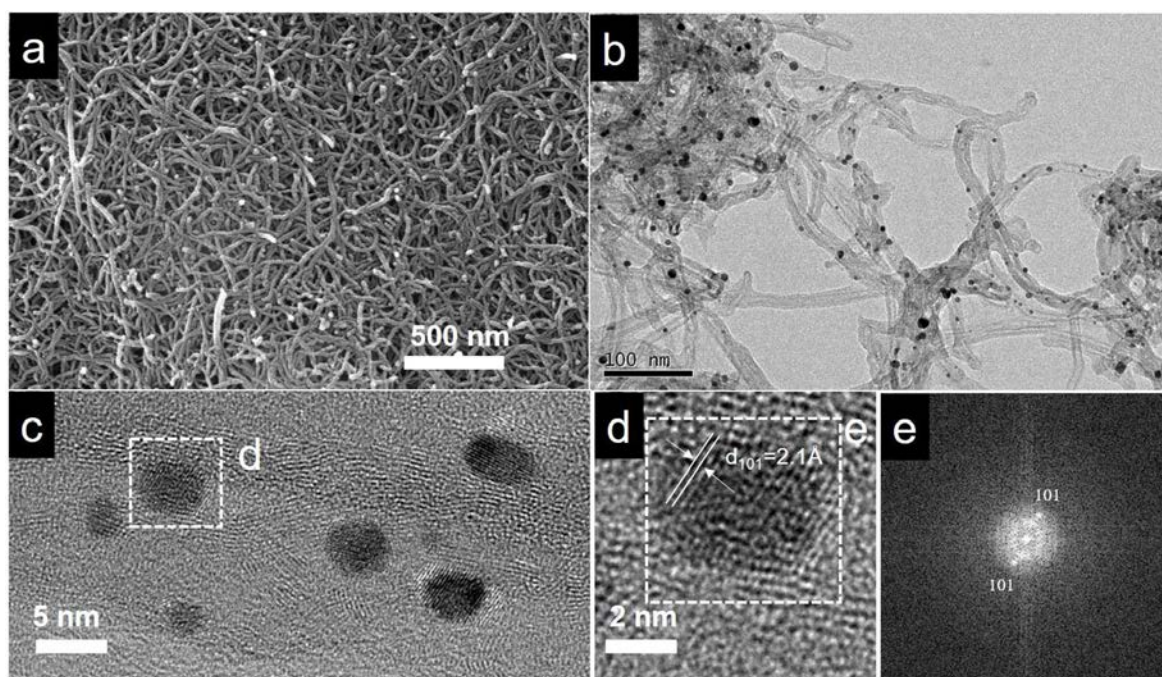
Hình 3. 32: Kết quả khảo sát độ ổn định dòng điện tạo ra theo thời gian của tế bào quang điện dựa với điện cực đối NiO/Cdot và Pt

Việc khảo sát độ ổn định dòng của các tế bào quang điện được tiến hành tương tự như đối với các vật liệu CE dựa trên NiO/Cdot và Pt. Các kết quả khảo sát được

trình bày trong Hình 3.32. Từ hình trên có thể thấy thiết bị CE không chứa Platin (NiO/Cdot) cho độ ổn định cao, tương thích đối với chất điện phân I_3^-/I^- . Điều này cho thấy việc thay thế hoàn toàn Pt trong CE của pin NLMT nhạy quang là khả thi và có thể ứng dụng trong quy mô rộng.

3.3.2. Phát triển vật liệu lai CNT/Ru ứng dụng trong điện cực đối của pin năng lượng mặt trời nhạy quang

3.3.2.1. Đặc tính vật liệu CNT/Ru

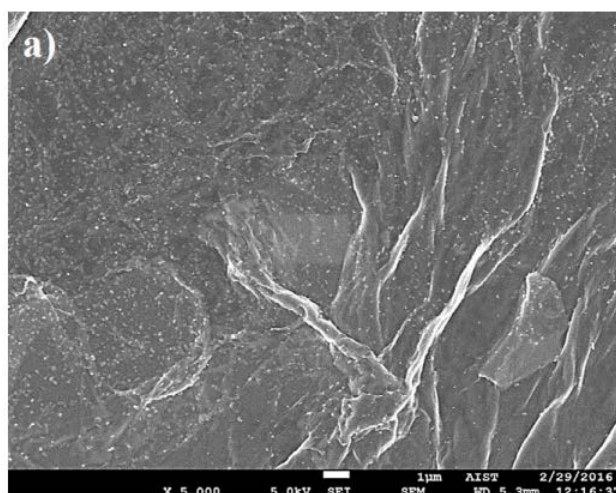


Hình 3. 33: (a) Hình ảnh SEM của CNT/Ru; (b,c,d) Hình ảnh TEM của CNT/Ru với độ phân giải khác nhau; (e) Hình thái FFT của vùng được đánh dấu (e) Sự hình thành [101] trong hình (c)

Các khảo sát SEM, TEM về đặc điểm cấu trúc của CNT/Ru được thể hiện trên Hình 3.33. Các đặc tính lý hóa của CNT/Ru được so sánh với RGO/Ru (dạng vật liệu đã được nghiên cứu ứng dụng trong điện cực đối của DSSC). Với quy trình chế tạo tương tự, màng CNT/Ru có độ xốp cao được hình thành như trên hình 3.33a trong khi màng RGO/Ru thu được có bề mặt nhẵn với độ xốp thấp hơn (Hình 3.34).

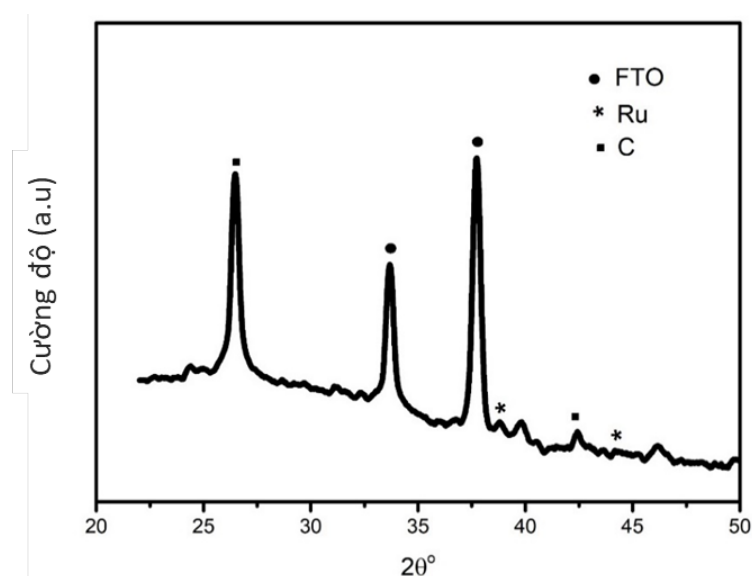
Kết quả quan sát được cho thấy các ion triiodide và iodide dễ dàng khuếch tán trên bề mặt CNT/Ru, tăng cường hoạt động xúc tác cho quá trình khử. Hình 3.33d thể hiện hình ảnh HRTEM cho hạt nano Ru (Ru NPs). Nghiên cứu xác định rằng khoảng

cách 2,1 Å tính toán được tương ứng với khoảng cách mạng (101) của Ru. Để xác nhận thêm sự tồn tại của hạt nano Ru, các phép đo Biến đổi Fourier nhanh (FFT) đã được thực hiện cho khu vực đã chọn (Hình 3.33e). Kết quả FFT biểu thị mặt phẳng (101) của hạt nano Ru.

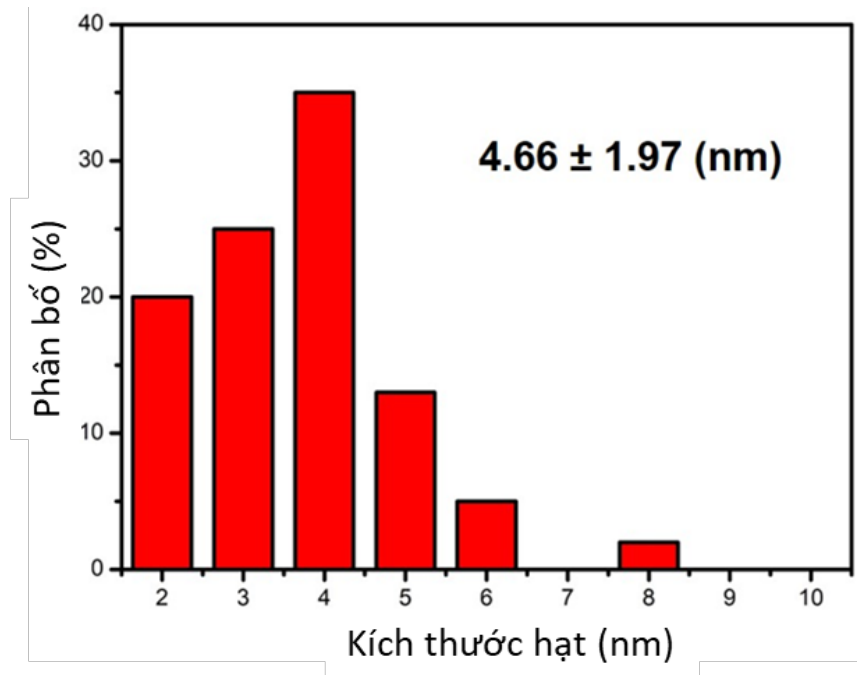


Hình 3. 34: Hình ảnh SEM của vật liệu RGO/Ru [32]

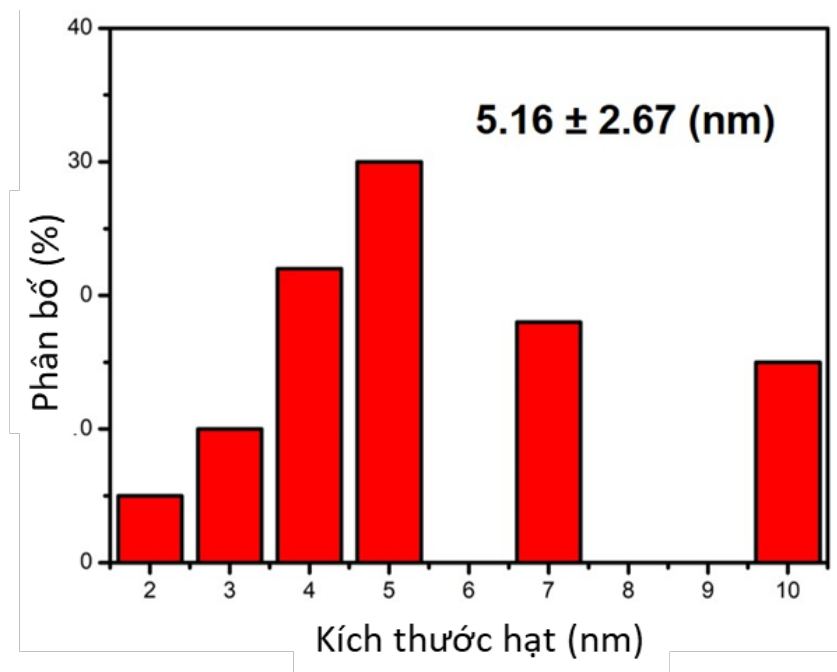
Như có thể thấy trên kết quả phân tích XRD (Hình 3.35), cường độ đỉnh nhiễu xạ của chất nền thủy tinh C và FTO cao hơn so với đỉnh nhiễu xạ Ru. Trên thực tế, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với tinh thể Ru rất thấp ở mức $2\theta = 38,5$ và $44,2^\circ$ (Thẻ JCPDS # 89-3942). Lượng Ru sử dụng rất nhỏ, góp phần giảm chi phí chế tạo điện cực đối (do đây cũng là kim loại quý hiếm).



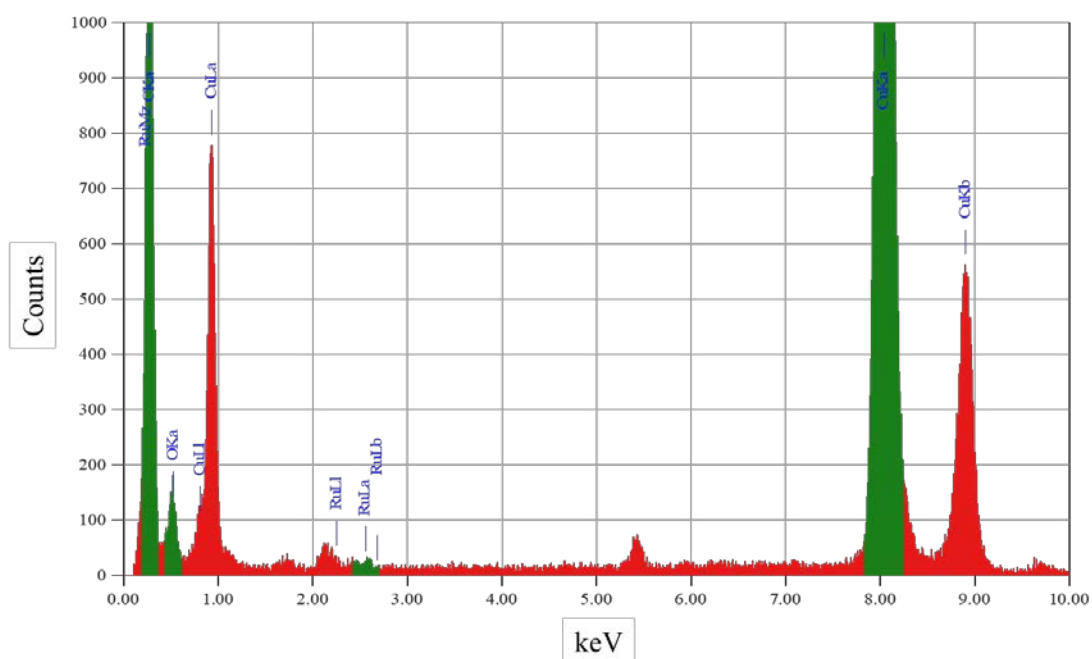
Hình 3. 35: Kết quả đo XRD của vật liệu CNT/Ru trên kính dẫn điện FTO



Hình 3. 36: Biểu đồ phân bố kích thước hạt của Ru trên CNT



Hình 3. 37: Biểu đồ phân bố kích thước hạt của Ru trên RGO



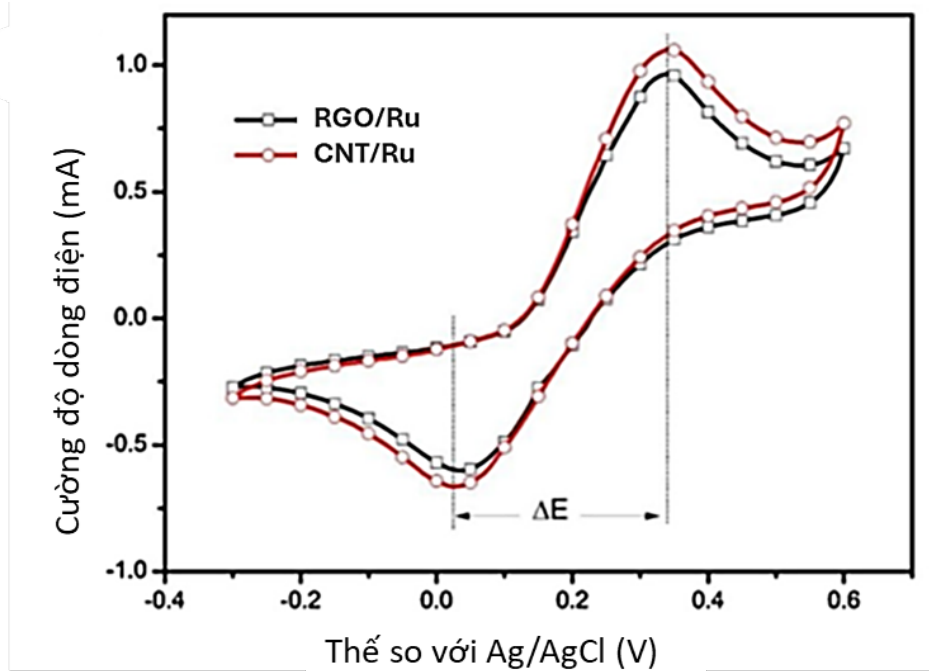
Hình 3. 38: Kết quả đo EDS của vật liệu CNT/Ru

Các hạt nano Ru được phân tán tốt trên bề mặt của CNT. Các Ru NPs có kích thước từ 2 đến 8nm được phân tán tốt trên bề mặt CNT, dẫn đến diện tích bề mặt cao của CNT/Ru. Kích thước trung bình của Ru NPs trên bề mặt CNT là 4,66 (nm), thấp hơn một chút so với 5,16 (nm) đối với Ru NPs trên bề mặt RGO (Hình 3.36, 3.37). Trong quá trình plasma, gốc hydro và electron trở thành chất khử chính cho sự hình thành Ru NPs thông qua phản ứng nguyên tử hóa của tiền chất Ru. Theo đó, bằng cách sử dụng xử lý plasma khô, các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt vật liệu carbon đã bị khử. Để xác nhận sự hình thành của Ru trên bề mặt CNT, EDS được tiến hành như trong Hình 3.38. Các đỉnh C, O và Ru được quan sát trực tiếp từ biểu đồ có nguồn gốc từ CNT và Ru.

3.3.2.2. Tính chất điện hóa của điện cực đối CNT/Ru

Hoạt động xúc tác điện hóa của CNT/Ru được khảo sát thông qua các phép đo CV, Nyquist Plots, Bode curve, Tafel và được so sánh với vật liệu RGO/Ru (đã được nghiên cứu ứng dụng làm CE của DSSC và công bố trước đó trong [31]). Kết quả khảo sát CV được trình bày trong Hình 3.39. Có thể thấy dòng khử tuyệt đối của điện cực CNT/Ru cao hơn so với GRO/Ru do độ xốp của điện cực CNT/Ru cao hơn so với điện cực RGO/Ru. Sự thay đổi nhỏ của điện thế cực đại có thể là do tốc độ khử

cao của việc biến đổi các ion triiodide thành các ion iodua. Kết quả thu được chỉ ra rằng điện trở truyền điện tích (R_{ct}) và điện áp hở mạch (V_{OC}) của điện cực CNT/Ru thấp hơn so với điện cực RGO/Ru. Dự đoán CNT/Ru có hoạt tính xúc tác tốt hơn so với RGO/Ru.



Hình 3. 39: Kết quả khảo sát CV với các điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru

Để đánh giá ảnh hưởng của CE đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng của tế bào quang điện, các phép đo quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) được sử dụng trong nghiên cứu này. Các biểu đồ Nyquist plots cho các tế bào quang điện được xây dựng cho CE khác nhau trong điều kiện tiêu chuẩn đã được thể hiện trong Hình 3.40. Điện trở truyền điện tích của CE (R_{ct}) và điện cực làm việc (R_{ct2}) và các tham số phần tử pha không đổi (CPE) cho các giao diện của cả hai điện cực của DSSC được tính toán dựa trên khảo sát Nyquist plots (Bảng 3.7 và 3.8). Giá trị R_{ct} của tế bào quang điện có điện cực CNT/Ru là $1,07 \Omega$, thấp hơn so với tế bào quang điện có điện cực RGO/Ru ($1,93 \Omega$). Việc giảm R_{ct} thể hiện sự gia tăng hoạt động xúc tác của CE. Hơn nữa, điện cực CNT/Ru có diện tích bề mặt lớn hơn điện cực RGO/Ru dẫn đến thực tế là hoạt động xúc tác của điện cực CNT/Ru tốt hơn so với điện cực RGO/Ru. Điều này đã được xác minh thêm bởi các giá trị CPE1-T. Như có thể quan sát trong Bảng

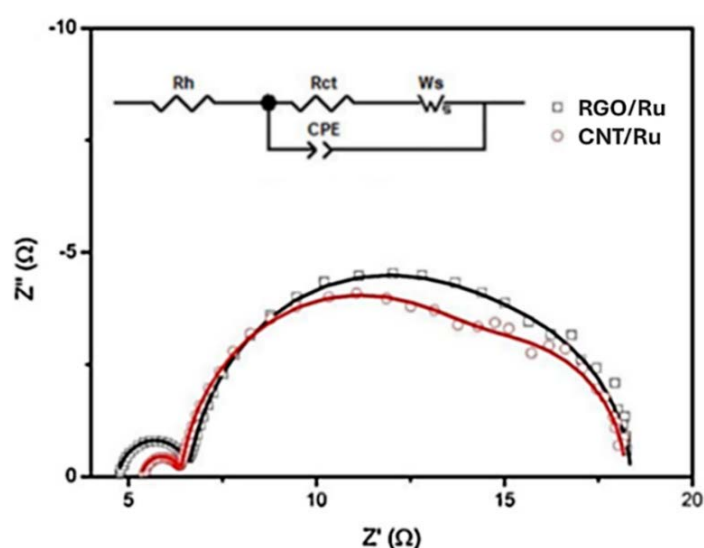
3.7, CPE1-T cho điện cực CNT/Ru là 58,35 μF trong khi CPE1-T cho điện cực RGO/Ru là 39,27 μF . Lưu ý rằng giá trị CPE-T cao hơn có nghĩa là diện tích bề mặt hoạt động lớn hơn.

Bảng 3. 7: Các thông số chính về điện hóa của tế bào NLMT với các điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru

Điện cực đối	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
RGO/Ru	15,04	0,795	68,61	8,20 ($\pm 0,11$)
CNT/Ru	16,39	0,78	68,74	8,79 ($\pm 0,12$)

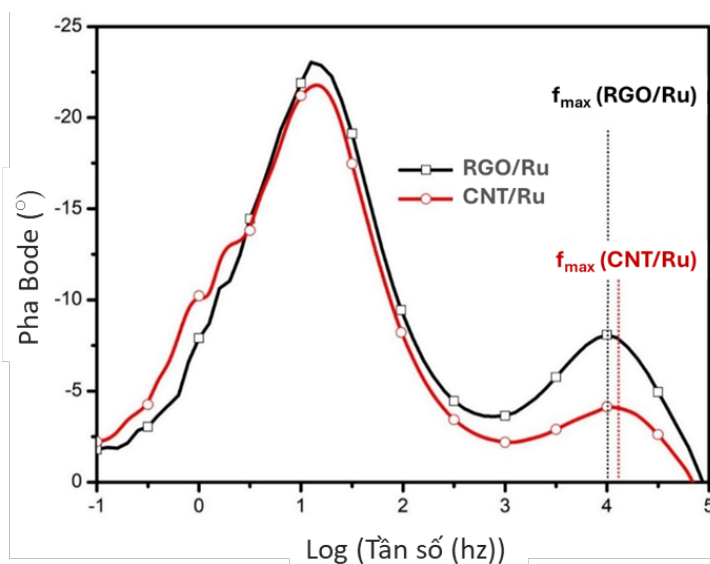
Bảng 3. 8: Thông số trở kháng của các tế bào quang điện dựa trên điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru

Điện cực đối	R_h (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE1-T (μF)	CPE1-P	R_{ct2} (Ω)
RGO/Ru	4,71	1,93	39,27	0,87	9,47
CNT/Ru	5,34	1,07	58,25	0,82	8,38



Hình 3. 40: Kết quả khảo sát Nyquist Plots của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru

Tần số đỉnh tối đa thu được (f_{\max}) trong khảo sát Bode curve (Hình 3.41) chỉ ra rằng f_{\max} (CNT/Ru) cao hơn f_{\max} (RGO/Ru). Theo đó, thời gian sống của electron ($\tau = 1/2\pi f_{\max}$) của điện cực CNT/Ru thấp hơn so với điện cực RGO/Ru. Mặt khác, tốc độ truyền electron qua giao diện CE / chất điện phân của CNT/Ru nhanh hơn so với RGO/Ru.



Hình 3. 41: Kết quả khảo sát Bode Curve của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru

3.3.2.3. Hiệu suất của DSSC với điện cực đối CNT/Ru

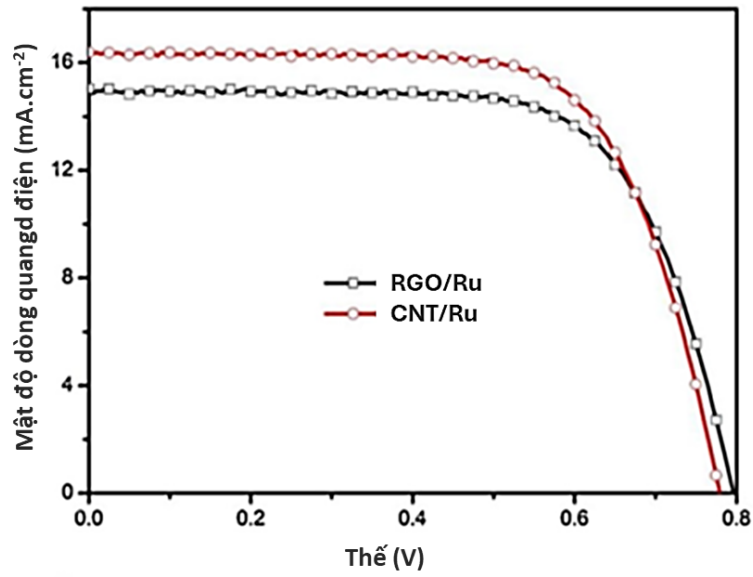
Kết quả khảo sát tương quan dòng quang điện - thế và phép đo IPCE của các thiết bị DSSC có CE khác nhau (CNT/Ru và RGO/Ru) được thể hiện trong Hình 3.42 và Hình 3.46. Các thông số của tế bào quang điện nhạy quang được liệt kê tóm tắt trong Bảng 3.7. Thiết bị DSSC có điện cực RGO/Ru cho thấy hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE) là 8,20% trong khi tế bào có CNT/Ru có PCE là 8,79%. Sự cải tiến PCE của thiết bị có điện cực CNT/Ru so với điện cực RGO có thể do việc tăng cường hoạt động xúc tác điện hóa của CNT/Ru so với RGO/Ru. V_{oc} của DSSC có CE RGO/Ru cao hơn một chút so với thiết bị còn lại, lần lượt là 795 mV và 780 mV. Mật độ dòng điện ngắn mạch (J_{sc}) là 15,04 mAcm^{-2} được quan sát thấy từ DSSC sử dụng vật liệu RGO/Ru, thấp hơn so với 16,39 mAcm^{-2} của DSSC sử dụng vật liệu CNT/Ru. Phép đo IPCE (Hình 3.43) cũng chỉ ra rằng dòng điện tạo ra của thiết bị DSSC với CE CNT/Ru luôn có giá trị cao hơn so với thiết bị sử dụng vật liệu RGO/Ru.

Bảng 3.9 cho thấy trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng các dạng vật liệu carbon, vật liệu lai dựa trên CNT hoặc Ru ứng dụng cho điện cực đối của DSSC. Các kết quả đều chỉ ra rằng các dạng vật liệu lai cho kết quả PCE tốt hơn so với các vật liệu đơn lẻ và các cấu trúc hình thái đặc biệt, kích thước nano giúp cải thiện tính chất điện hóa của điện cực đối. Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu lai CNT/Ru bằng phương pháp khử plasma lỏng, ứng dụng trong CE của DSSC cho hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao.

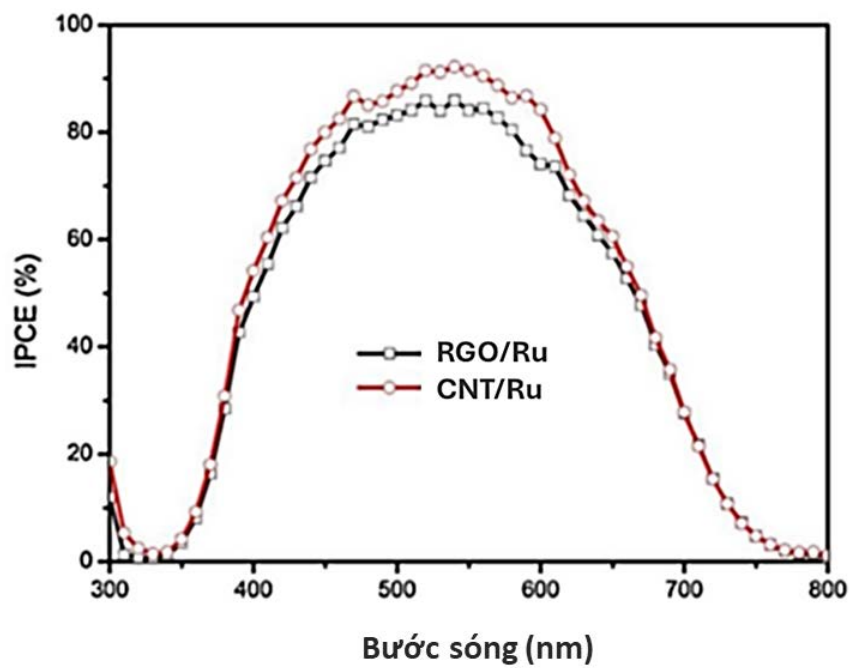
Bảng 3. 9: Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của một số vật liệu lai dựa trên CNT hoặc Ru không chứa Platin

STT	Vật liệu lai	PCE (%)	PCE (Pt-%)	Tài liệu tham khảo
1	rGO	7,25	7,64	[103]
2	rGO/CNT	9,24	7,64	[103]
3	CNT	3,39	5,66	[79]
4	CNT/Graphene	4,66	5,66	[79]
5	Ru NPs/carbon dạng sợi nano	4,97	6,04	[12]
6	RuO ₂ /Ru dạng sợi nano	5,66	6,04	[12]
7	Ru dạng sợi nano	6.23	6,04	[12]
8	RGO/Ru	6,78	6,02	[31]
9	RGO/Ru	8,20	N/A	<i>Nghiên cứu này</i>
10	CNT/Ru	8,79	N/A	<i>Nghiên cứu này</i>

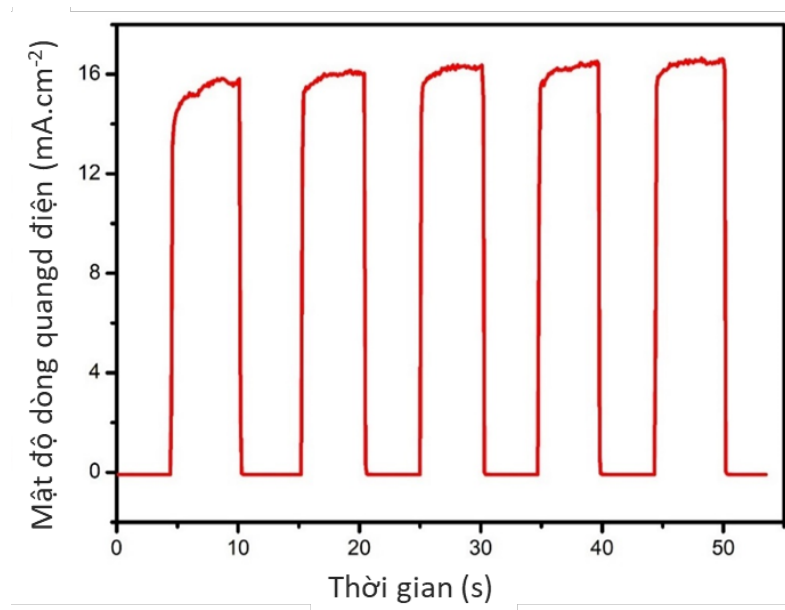
Hình 3.44 biểu thị phản ứng của thiết bị áp dụng CNT/Ru trong điện cực khi được chiếu sáng và không được chiếu sáng bởi ánh sáng mặt trời theo thời gian. Có thể thấy rằng phản ứng với bức xạ ánh sáng của tế bào quang điện sử dụng vật liệu CE CNT/Ru là nhanh chóng, tức thời. Hơn nữa, giá trị J_{sc} không có thay đổi theo thời gian cho thấy sự ổn định của thiết bị được chế tạo được. Từ đó cho thấy DSSC sử dụng điện cực đối CNT/Ru có tính khả thi cao trong việc phát triển và mở rộng quy mô.



Hình 3. 42: Kết quả khảo sát tương quan dòng quang điện và thế của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru



Hình 3. 43: Kết quả đo IPCE của các tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru và RGO/Ru



Hình 3. 44: Biểu đồ khảo sát tính ổn định theo thời gian và sự phản hồi với các điều kiện chiếu sáng liên tục (bật-tắt đèn) của tế bào quang điện với điện cực đối CNT/Ru

3.4. Định hướng ứng dụng pin năng lượng mặt trời nhạy quang chế tạo được tại Việt Nam

3.4.1. Ảnh hưởng của tiềm năng NLMT đến khả năng ứng dụng DSSC chế tạo được tại Việt Nam

Năng lượng bức xạ mặt trời đến mặt đất chủ yếu là bức xạ sóng ngắn với bước sóng từ 300nm-3000nm. [86] Dựa trên khảo sát IPCE đối với các tế bào quang điện có điện cực đối NiO/Pt, WO₃/Pt, NiO/Cdot và CNT/Ru (Hình 3.11, Hình 3. 25, Hình 3.31 và Hình 3.43) cho thấy DSSC chế tạo được có khả năng hoạt động tốt trong dải bước sóng từ 300nm đến 800nm. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng lớn nhất đạt được ở khoảng bước sóng 500-550nm. Điều này một phần là do loại chất nhạy quang được sử dụng trong nghiên cứu này để chế tạo DSSC là N719. Dye N719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)), thường được sử dụng làm chất nhuộm trong pin năng lượng mặt trời loại DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell), có dải hấp thụ ánh sáng rộng và hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến. Dye N719 hấp thụ mạnh ánh sáng có bước sóng trong khoảng 400-600nm trong vùng ánh sáng khả kiến, với đỉnh hấp thụ chính thường nằm ở khoảng 535nm.

Điều này cho thấy DSSC chế tạo được hoàn toàn phù hợp để ứng dụng thực tế, đặc biệt là đối với Việt Nam – nơi có tiềm năng năng lượng mặt trời lớn.

Bằng phương pháp mô hình hóa sử dụng phần mềm OpenGrads, kết quả tính toán tổng năng lượng bức xạ mặt trời đến mặt đất (bức xạ sóng ngắn) trong các năm 2020, 2021, 2022 và 2023 được thể hiện trên Hình 3.45. Tiềm năng năng lượng bức xạ tại các khu vực trên lãnh thổ Việt Nam có sự khác biệt rõ rệt, phụ thuộc vào điều kiện địa lý và khí hậu từng vùng. Tại khu vực Tây Bắc, năng lượng bức xạ khá đồng đều giữa các địa phương, với giá trị dao động từ 1.500 đến 1.600 KWh/m²/năm, mức trung bình khá phù hợp để khai thác năng lượng mặt trời. Trong khi đó, vùng Đông Bắc có tiềm năng năng lượng bức xạ thấp nhất cả nước, chỉ đạt từ 1.400 đến 1.500 KWh/m²/năm, do đặc điểm khí hậu nhiều mây che phủ. Đồng Bằng Bắc Bộ cũng có mức năng lượng bức xạ tương tự, khá đồng nhất giữa các địa phương với giá trị dao động trong khoảng 1.400 đến 1.500 KWh/m²/năm. Ở khu vực Bắc Trung Bộ, tiềm năng năng lượng bức xạ phân bố rộng hơn, từ 1.400 đến 1.600 KWh/m²/năm, phản ánh sự đa dạng khí hậu trong vùng. Đặc biệt, Nam Trung Bộ là khu vực có tiềm năng năng lượng bức xạ cao nhất cả nước, đạt trung bình trên 1.900 KWh/m²/năm, nhờ điều kiện khí hậu khô nóng và ít mây. Tây Nguyên và Nam Bộ cũng là những vùng dồi dào năng lượng bức xạ, với giá trị trung bình khoảng 1.800 KWh/m²/năm. Có thể thấy Nam Trung Bộ, Tây Nguyên và Nam Bộ là những khu vực rất thích hợp cho các dự án khai thác năng lượng mặt trời quy mô lớn.

Sự thay đổi bức xạ mặt trời theo mùa tại Việt Nam bắt nguồn từ các yếu tố địa lý, khí hậu và hiện tượng tự nhiên. Góc chiếu ánh sáng mặt trời thay đổi theo mùa là nguyên nhân chính, khi vào mùa hè, góc chiếu trực tiếp hơn, làm bức xạ tăng cao, trong khi mùa đông, góc chiếu nhỏ hơn, khiến bức xạ giảm. Thời gian ban ngày cũng đóng vai trò quan trọng, với mùa hè có ngày dài hơn, tăng tổng lượng bức xạ, còn mùa đông thì ngắn hơn, làm bức xạ giảm. Lượng mây che phủ và mưa, đặc biệt ở miền Bắc vào mùa đông và miền Trung, miền Nam vào mùa mưa (tháng 5–10), cũng ảnh hưởng lớn đến lượng bức xạ mặt trời. Ngoài ra, các hiện tượng khí hậu như gió mùa, bão, và độ ẩm cao làm giảm khả năng mặt trời xuyên qua khí quyển. Những yếu

tổ này kết hợp tạo ra sự thay đổi rõ rệt về bức xạ mặt trời theo mùa trên toàn quốc. Bằng phương pháp mô hình hóa, nghiên cứu đã xây dựng các bản đồ Tiềm năng năng lượng bức xạ mặt trời theo các tháng trong năm 2020, 2021, 2022, 2023 như được thể hiện trên hình 3.46-49.

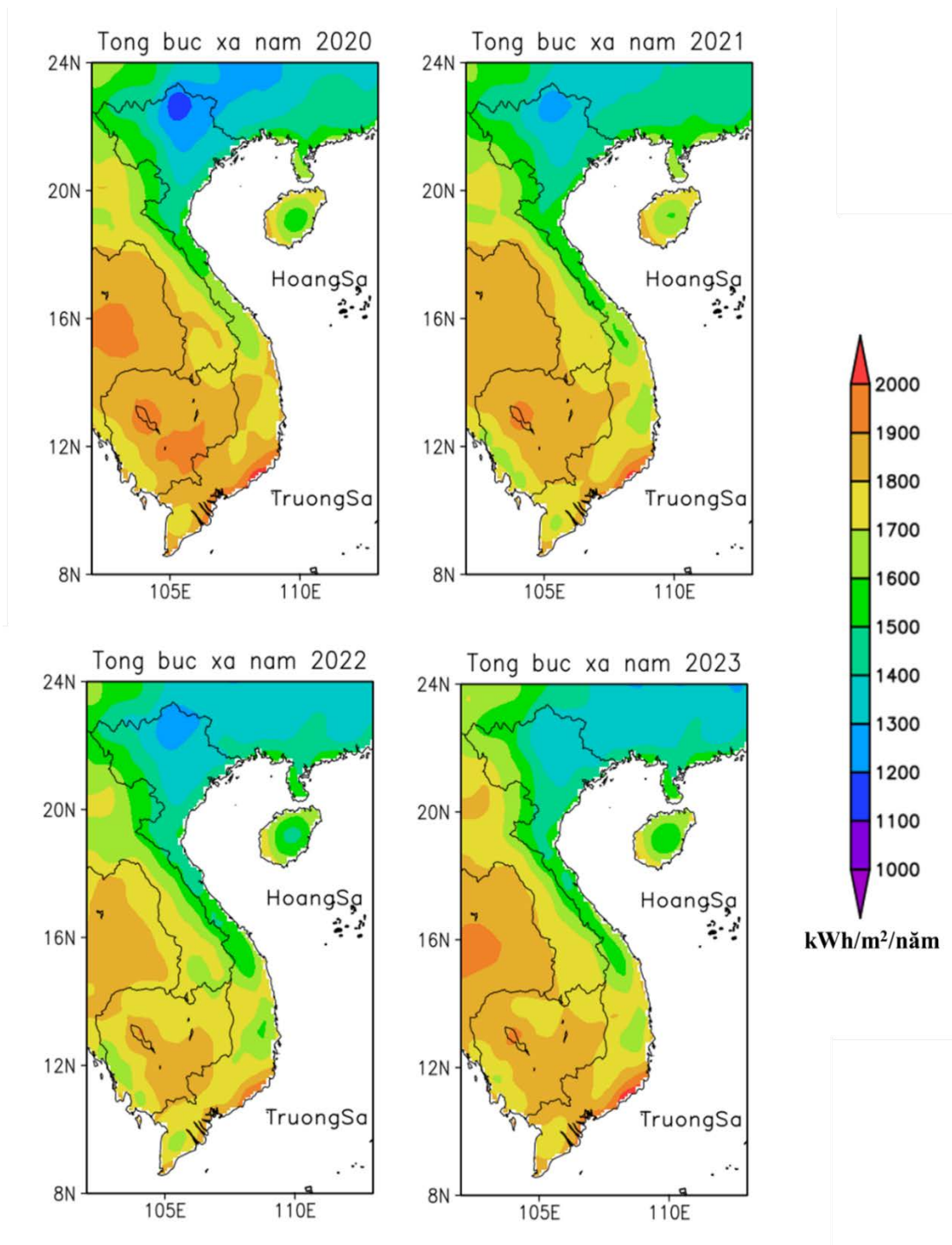
Tại miền Bắc Việt Nam, bức xạ mặt trời có sự thay đổi rõ rệt theo mùa, chủ yếu do ảnh hưởng của khí hậu nhiệt đới gió mùa. Vào mùa hè (tháng 5 đến tháng 9), bức xạ mặt trời đạt mức cao nhất trong năm, nhờ thời gian ban ngày dài và lượng mây che phủ giảm. Trong giai đoạn này, giá trị bức xạ mặt trời trung bình thường dao động từ 4,5 đến 6,0 kWh/m²/ngày, tạo điều kiện thuận lợi cho các hoạt động khai thác năng lượng mặt trời. Ngược lại, vào mùa đông (tháng 11 đến tháng 2), bức xạ mặt trời giảm đáng kể, chỉ đạt khoảng 2,5 đến 3,5 kWh/m²/ngày, do thời gian ban ngày ngắn, mật độ mây dày đặc hơn và sương mù xuất hiện thường xuyên. Sự thay đổi bức xạ mặt trời theo mùa này cần được xem xét trong việc thiết kế và vận hành các hệ thống năng lượng mặt trời tại miền Bắc, nhằm tối ưu hóa hiệu suất trong cả năm.

Tại miền Trung Việt Nam, bức xạ mặt trời có sự thay đổi theo mùa, nhưng mức độ biến động không quá lớn như miền Bắc, nhờ vào đặc điểm khí hậu nhiệt đới gió mùa với mùa khô kéo dài và lượng mưa tập trung vào một số tháng nhất định. Vào mùa khô (từ tháng 1 đến tháng 8), bức xạ mặt trời thường ở mức cao, đặc biệt là trong các tháng từ tháng 3 đến tháng 7, khi trời ít mây và nắng kéo dài. Trong giai đoạn này, giá trị bức xạ trung bình dao động từ 5,0 đến 6,5 kWh/m²/ngày, tạo điều kiện lý tưởng cho các hoạt động khai thác năng lượng mặt trời. Tuy nhiên, vào mùa mưa (từ tháng 9 đến tháng 12), đặc biệt trong các tháng chịu ảnh hưởng của gió mùa Đông Bắc và bão lũ, bức xạ mặt trời giảm xuống đáng kể, chỉ đạt khoảng 3,5 đến 5,0 kWh/m²/ngày. Lượng mây che phủ lớn, cùng với thời tiết ẩm ướt và mưa nhiều, khiến việc khai thác năng lượng mặt trời trong mùa này gặp một số khó khăn. Sự thay đổi này cần được tính đến trong thiết kế và vận hành các hệ thống năng lượng mặt trời, để đảm bảo hiệu quả sử dụng năng lượng trong cả năm.

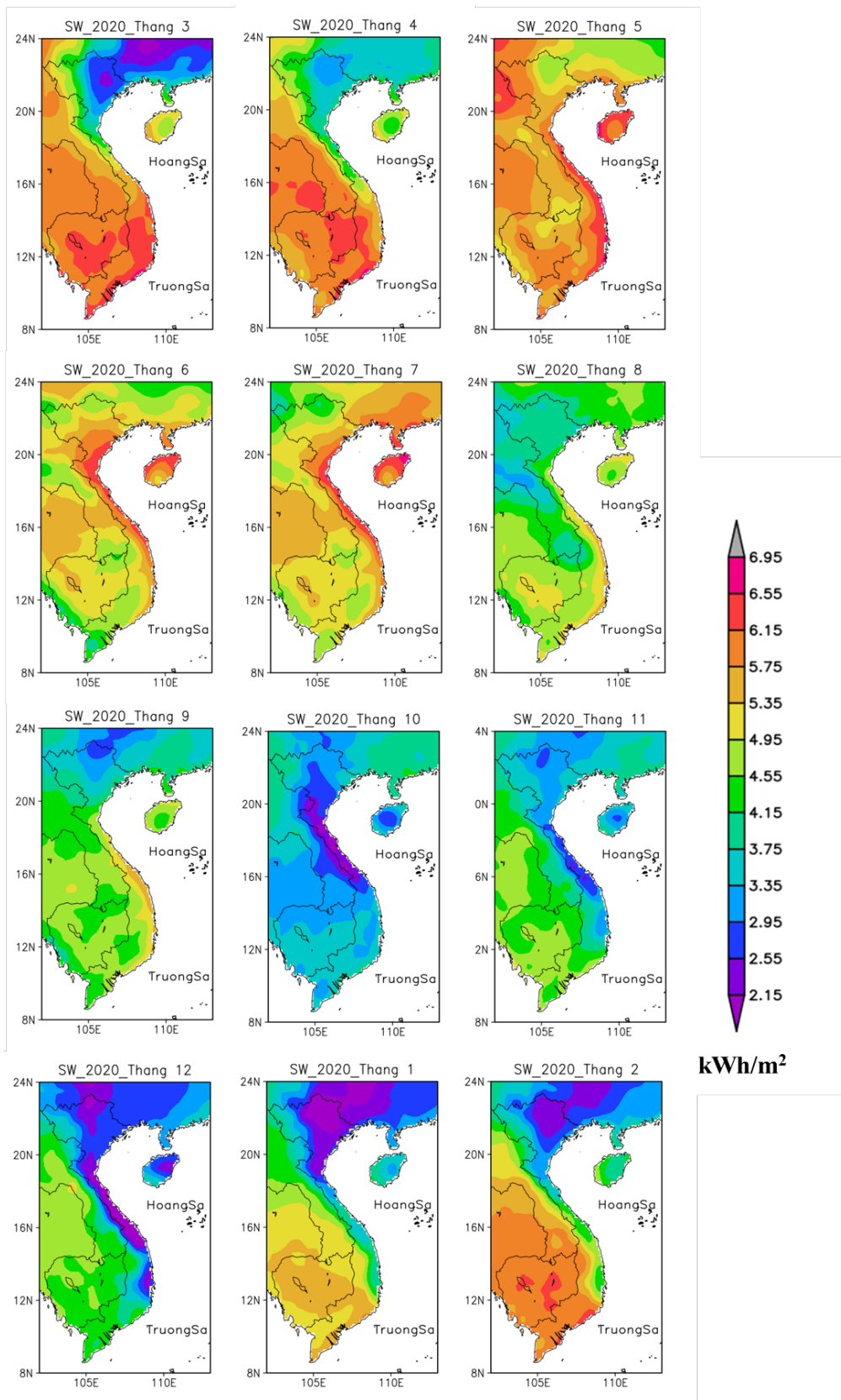
Tại miền Nam Việt Nam, bức xạ mặt trời có sự thay đổi theo mùa nhưng không quá lớn, do khu vực này nằm trong vùng khí hậu cận xích đạo, với đặc trưng là nắng

hiều và ít biến động về thời tiết. Bức xạ mặt trời ở miền Nam thường đạt mức cao ổn định quanh năm, nhưng có sự khác biệt nhỏ giữa mùa mưa và mùa khô. Vào mùa khô (từ tháng 11 đến tháng 4), bức xạ mặt trời đạt giá trị cao nhất, trung bình từ 5,5 đến 6,5 kWh/m²/ngày, nhờ trời quang đãng, ít mây và số giờ nắng dài trong ngày. Đây là thời điểm lý tưởng để tối ưu hóa hiệu quả các hệ thống năng lượng mặt trời. Trong mùa mưa (từ tháng 5 đến tháng 10), bức xạ mặt trời giảm nhẹ, trung bình dao động từ 4,5 đến 5,5 kWh/m²/ngày, do ảnh hưởng của mưa nhiều và mây che phủ trong các buổi chiều. Tuy nhiên, buổi sáng vẫn thường có nắng mạnh, giúp đảm bảo năng suất khai thác năng lượng không bị suy giảm quá đáng kể. Nhìn chung, sự thay đổi bức xạ mặt trời theo mùa tại miền Nam không quá rõ rệt như ở miền Bắc và miền Trung, nhờ điều kiện khí hậu thuận lợi và ổn định. Điều này làm cho miền Nam trở thành khu vực lý tưởng để phát triển các dự án năng lượng mặt trời quy mô lớn.

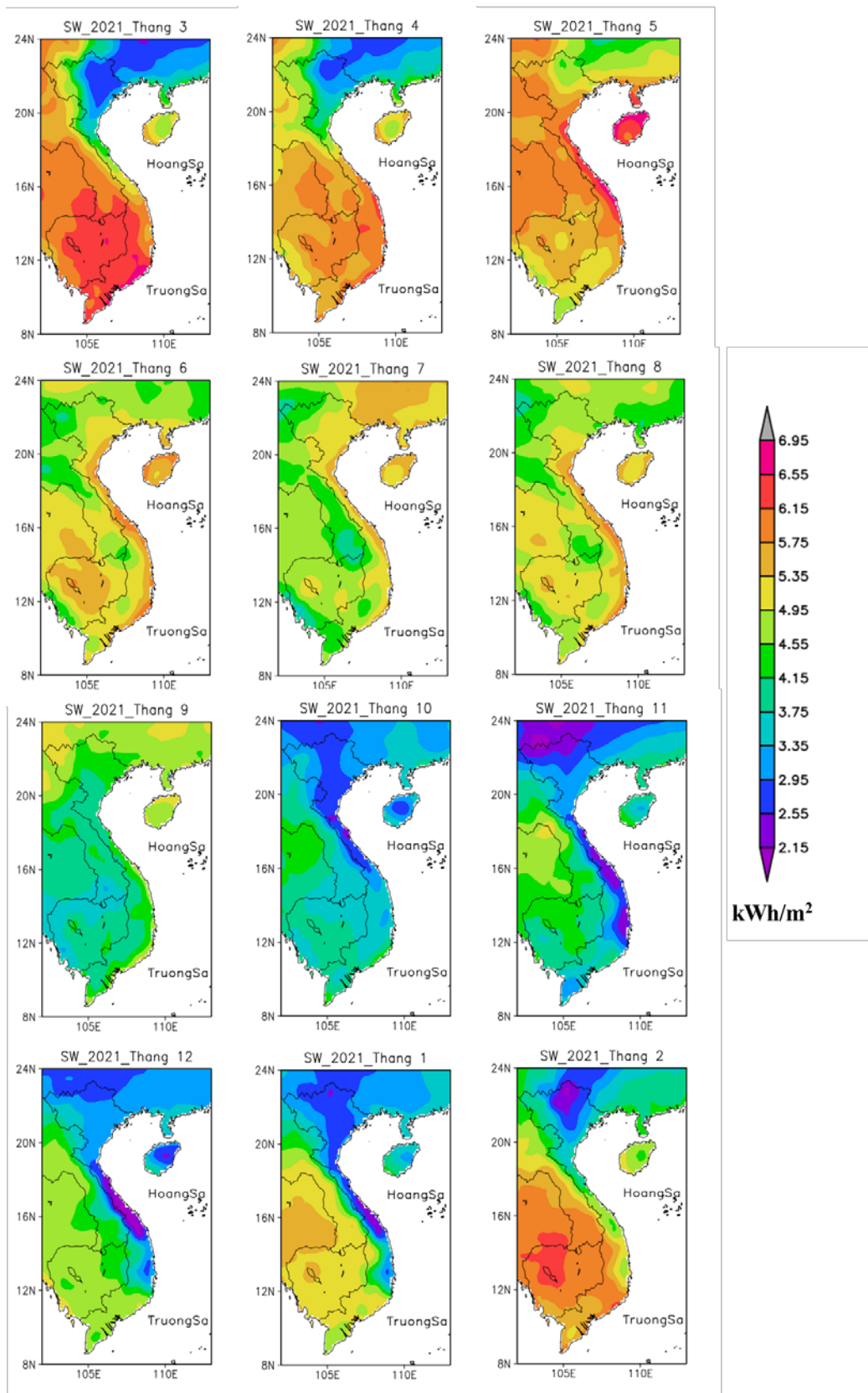
Sự biến động bức xạ mặt trời qua các năm tại Việt Nam chủ yếu chịu ảnh hưởng từ các yếu tố khí hậu toàn cầu và khu vực, như hiện tượng El Niño, La Niña và biến đổi khí hậu. Khi El Niño xảy ra, tình trạng khô hạn và ít mây ở nhiều khu vực, đặc biệt là miền Nam và miền Trung, khiến bức xạ mặt trời tăng cao. Ngược lại, La Niña gây ra mưa nhiều và mây che phủ dày, làm giảm bức xạ. Sự kiện La Niña kéo dài từ cuối năm 2020 đến năm 2023 gây ra tình trạng mưa nhiều hơn bình thường ở miền Bắc và miền Trung Việt Nam, làm gia tăng nguy cơ lũ lụt, đặc biệt trong mùa mưa. La Niña cũng gây ra những đợt rét đậm, rét hại kéo dài ở các khu vực phía Bắc. Mặt khác, La Niña còn làm giảm lượng mưa ở các khu vực phía Nam, dẫn đến tình trạng khô hạn kéo dài. Với sự chuyển mình sang El Niño vào cuối 2023, Việt Nam có thể đối mặt với những đợt nắng nóng kéo dài và thiếu mưa, nhất là ở khu vực miền Trung và miền Nam. Biến đổi khí hậu, với sự gia tăng khí nhà kính, có thể thay đổi mô hình thời tiết, tăng tần suất các hiện tượng cực đoan như bão và hạn hán, tác động trực tiếp đến bức xạ mặt trời. Ngoài ra, ô nhiễm không khí, đặc biệt ở các khu đô thị và khu vực công nghiệp, cũng làm giảm khả năng xuyên qua của ánh sáng mặt trời. Mặc dù sự biến động này không lớn, nhưng vẫn cần theo dõi và nghiên cứu để đảm bảo hiệu quả trong việc triển khai các dự án năng lượng mặt trời.



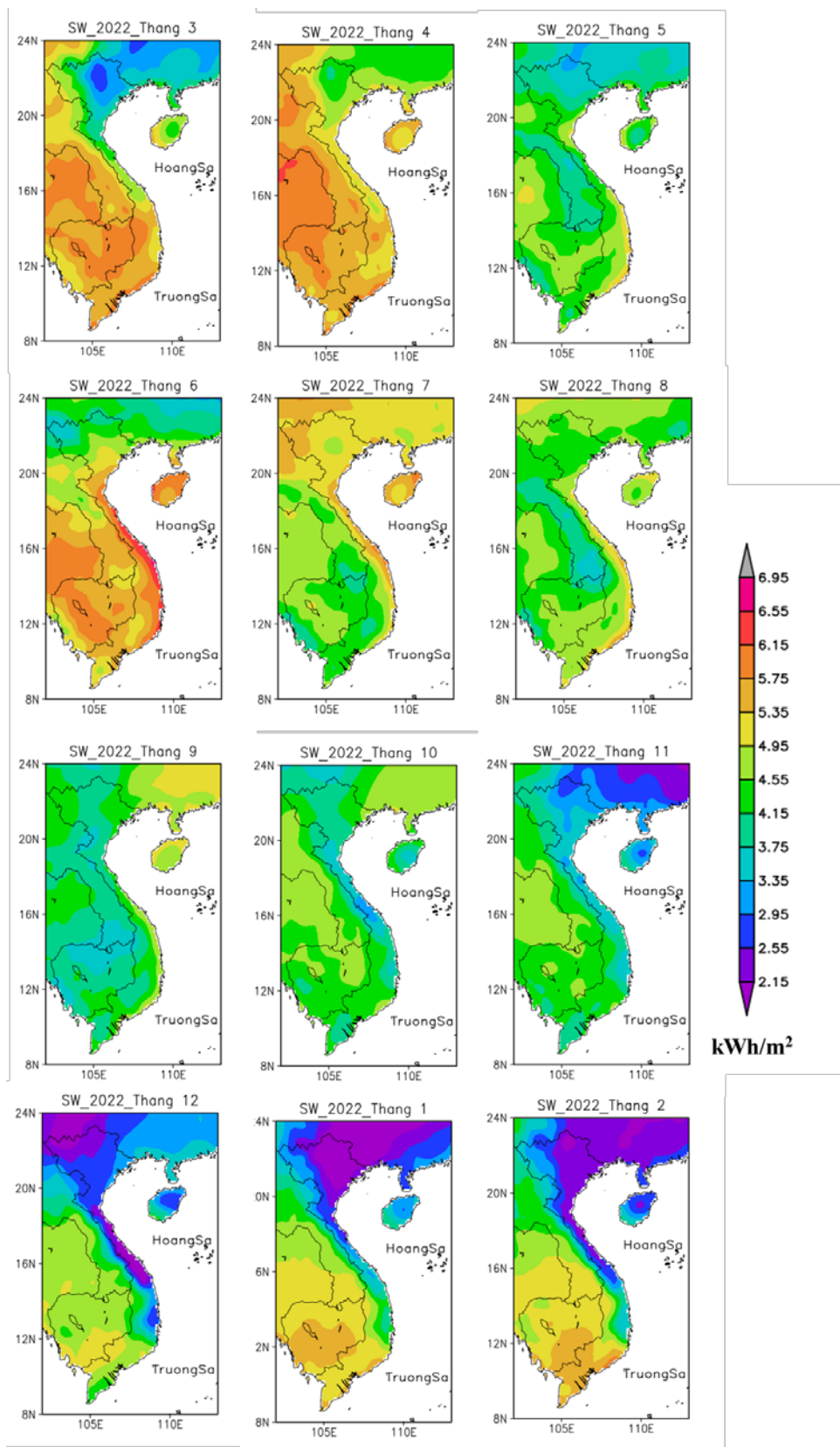
Hình 3. 45: Tổng bức xạ mặt trời đến mặt đất các năm 2020, 2021, 2022 và 2023



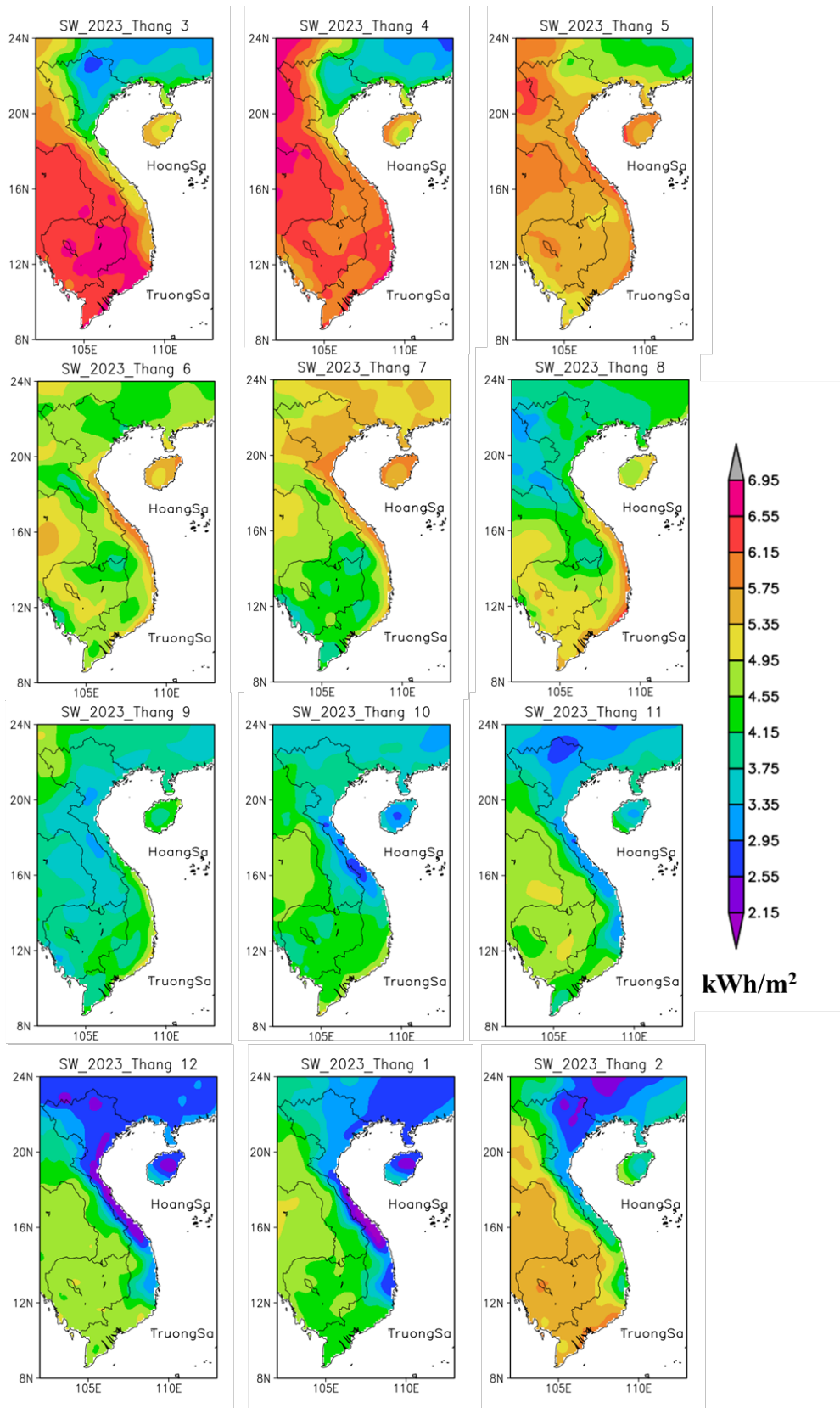
Hình 3. 46: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2020



Hình 3. 47: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2021



Hình 3. 48: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2022



Hình 3. 49: Năng lượng bức xạ mặt trời tại Việt Nam theo các tháng trong năm 2023

3.4.2. Sự sẵn có nguồn nguyên liệu chế tạo vật liệu điện cực đối ứng dụng DSSC tại Việt Nam

Trong nghiên cứu này, điện cực đối của DSSC được chế tạo dựa trên các nguyên liệu Niken, Vonfram, Cdot, Platin, CNT, Ru nhằm thay thế một phần hay hoàn toàn platin (dạng tài nguyên có trữ lượng thấp, giá thành cao) trong DSSC cũng như nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng của DSSC.

Đầu tiên, niken và vonfram là hai kim loại quan trọng trong nghiên cứu này, ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng DSSC chế tạo được tại Việt Nam. Tài nguyên Niken và Vonfram tại Việt Nam được coi là có trữ lượng lớn và có tiềm năng khai thác chế biến cao. Theo Quyết định Phê duyệt Quy hoạch thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng các loại khoáng sản thời kỳ 2021-2030, tầm nhìn đến năm 2050 ký ngày 18 tháng 7 năm 2023 [9], kế hoạch khai thác đến năm 2030 duy trì sản xuất các mỏ Niken Bản Phúc – Sơn La, Niken-đồng Suối Cùn – Cao Bằng, Niken – đồng Hà Trì – Cao Bằng và đầu tư thêm 4 dự án khai thác tại Cao Bằng và Sơn La với mục tiêu đạt 7.200.000 tấn quặng niken/năm, định hướng đạt 13.200.000 tấn quặng/năm vào giai đoạn 2031-2050 (Cụ thể tài nguyên và trữ lượng dự báo trên bảng 3.8)

Bảng 3. 10: Trữ lượng tài nguyên và tài nguyên dự báo quặng Niken tại Việt Nam

TT	Tỉnh, khu vực (số mỏ)	Trữ lượng (1.000 tấn kim loại)			Ghi chú
		Trữ lượng	Tài nguyên + TNDB	Cộng	
1	Cao Bằng (2)	73		73	
2	Hòa Bình (1)		28,6	28,6	
3	Sơn La (3)	71	387	458	
4	Thanh Hóa (1)	468	3.067	3.535	
	Tổng cộng	612	3.482,6	4.094,6	

Đối với tài nguyên Tungsten (Vonfram), giai đoạn đến năm 2030 duy trì hoạt động của các mỏ đã cấp phép và cấp phép khai thác mới 8 mỏ đã được đánh giá trữ lượng với mục tiêu khai thác khoảng 5.115.000 tấn quặng nguyên khai/năm và

khoảng 7.390.000 tấn quặng nguyên khai/năm giai đoạn 2031-2050 (cụ thể trong bảng 3.9). Để tối ưu hóa giá trị tài nguyên tungsten trong nước, Việt Nam cần có các chính sách khuyến khích đầu tư vào công nghệ khai thác hiện đại và phát triển ngành công nghiệp chế biến tungsten. Bên cạnh đó, việc cải thiện các quy trình tái chế tungsten từ các sản phẩm cũ, như điện tử và thiết bị công nghiệp góp phần giảm chi phí và bảo vệ môi trường.

Bảng 3. 11: Trữ lượng tài nguyên và tài nguyên dự báo quặng Vonfram tại Việt Nam

TT	Tỉnh, khu vực (số mỏ)	Trữ lượng (tấn WO ₃)			Ghi chú
		Trữ lượng	Tài nguyên + TNDB	Cộng	
1	Hà Giang (4)		61.687	61.687	
2	Tuyên Quang (2)	288	3.059	3.347	
3	Thái Nguyên (2)	168.096	64.469	232.565	
4	Quảng Ngãi (1)		3.575	3.575	
5	Đắk Nông (2)	1.044	54	1.098	
6	Lâm Đồng (1)		810	810	
7	Bình Thuận (1)	1.348	1.084	2.432	
8	Thanh Hóa (1)	1.274	1.038	2.312	
9	Kon Tum (1)	858	723	1.581	
	Tổng cộng	172.908	136.499	309.407	

Ngoài Nikel và tungsten, CNT và Cdot là nguyên liệu được sử dụng trong quy trình chế tạo điện cực đối của DSSC không chứa Platinum. Sản xuất CNT tại Việt Nam hiện nay chủ yếu ở quy mô phòng thí nghiệm, với các cơ sở nghiên cứu như Viện Khoa học Vật liệu (IMS), Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Viện Dầu khí Việt Nam (VPI), Viện Nhiệt Đới Môi trường (Viện Khoa học Công nghệ Quân sự), và Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh. Công nghệ sản xuất CNT chủ yếu sử dụng xúc tác dạng bột, trong khi xúc tác để mang hoặc bản mỏng

thường sử dụng acetylene (C_2H_2) và ethylene (C_2H_4). Tại Viện Dầu khí Việt Nam (VPI), công nghệ sản xuất CNT từ khí thiên nhiên giàu CO_2 đã được nghiên cứu và phát triển từ năm 2019, sử dụng phương pháp CVD (Chemical Vapor Deposition) với hai loại xúc tác: để mang và để bản mỏng[61]. Nghiên cứu cho thấy, MWCNT có thể được tổng hợp thành công với điều kiện tối ưu: nhiệt độ hoạt hóa xúc tác $850^\circ C$, thời gian hoạt hóa 10 phút, nhiệt độ phản ứng $850^\circ C$, và thời gian phản ứng 60 phút, với tỷ lệ khí nguyên liệu $CH_4/CO_2 \geq 2$. Tỷ lệ $CH_4/CO_2 = 3$ cho kết quả CNT hình thành đồng đều và mật độ cao nhất. Việt Nam sở hữu nhiều mỏ khí thiên nhiên với trữ lượng lớn ở ba miền đảm bảo nguồn nguyên liệu cho tổng hợp vật liệu CNT. Mỏ Cá Voi Xanh, phát hiện năm 2011, là mỏ khí lớn nhất với trữ lượng hơn 150 tỷ m^3 , chứa 60% CH_4 và 30% CO_2 . Các mỏ khác như Lô B - Ô Môn (~21% CO_2), PM3 (~8% CO_2) và Kèn Bầu (~7% CO_2) cũng chứa hàm lượng CO_2 đáng kể.

Bên cạnh việc nghiên cứu CNT, các nhóm nghiên cứu ở Việt Nam cũng đã chế tạo thành công chấm lượng tử carbon (CDs) bằng các phương pháp đơn giản, sử dụng nguyên liệu dễ kiếm. Mặc dù khả năng dẫn điện của CDs không tốt bằng graphene, nhưng việc kết hợp với các vật liệu khác có thể cải thiện đáng kể khả năng dẫn điện, từ đó nâng cao hiệu suất các tế bào quang điện. Nhóm tác giả Phạm Hùng Vượng đã chế tạo CDs từ nước chanh bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ $240^\circ C$ trong 12 giờ.[2] Nhóm tác giả Mai Xuân Dũng vào năm 2019 đã chế tạo CDs từ axit citric (CA) và ethylenediamine, sau đó biến tính với polyvinyl alcohol (PVA).[45] Năm 2022, nhóm tác giả Ngô Khả Quang đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp CDs từ hạt kê [69]. Những nghiên cứu này không chỉ mở ra hướng đi mới trong việc sử dụng nguyên liệu tái tạo mà còn góp phần vào việc phát triển công nghệ vật liệu tại Việt Nam. Từ đó góp phần nâng cao khả năng ứng dụng của DSSC với điện cực đối NiO/Cdot tại Việt Nam.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, luận án đã thu được những kết luận sau:

1. Tổng hợp thành công vật liệu nano NiO dạng tấm có cấu trúc lục giác với sự xuất hiện các lỗ rỗng trên bề mặt. Pt đã được gắn trên bề mặt của các tấm nano NiO rỗng xốp bằng phương pháp thủy nhiệt và cho thấy các đặc tính điện hóa vượt trội so với vật liệu NiO dùng trong điện cực đối của DSSC. Hoạt tính xúc tác của các CE dựa trên NiO tuân theo trình tự giảm dần của vật liệu NiO/Pt > Pt > NiO. Do đó, hiệu suất chuyển đổi quang điện tăng dần lần lượt là 1,73; 8,82 và 9,66% cho các tế bào quang điện có CE NiO, Pt và NiO/Pt.

2. Tổng hợp thành công WO₃ cấu trúc hình bánh xe (micro-wheels) từ các thanh oxit WO₃. WO₃ được kết hợp thành công với Platin thông qua công nghệ khử plasma khô trong khí quyển. Vật liệu WO₃/Pt cho thấy tính chất xúc tác hiệu quả để khử các ion I₃⁻ thành ion I⁻, được minh chứng thông qua giá trị R_{ct} nhỏ nhất. Kết quả cho thấy hạt nano Pt có kích thước 2 nm được phân tán tốt trên bề mặt của WO₃ để tạo thành một cấu trúc 3D, giúp tăng cường đặc tính xúc tác và giảm trở kháng khuếch tán của quá trình tái tạo các ion I⁻ từ ion I₃⁻. Các tính chất điện hóa chỉ ra rằng đặc tính xúc tác của các điện cực đối giảm theo thứ tự WO₃/Pt > Pt phun xạ > WO₃. Do đó, hiệu suất chuyển đổi điện năng (PCE) của các tế bào quang điện tăng dần với CE WO₃, Pt phun sputtering và WO₃/Pt tương ứng là 4,36%, 7,61% và 8,10% dưới cùng điều kiện khảo sát. Hơn nữa, sự ổn định của CE WO₃ với chất điện phân đã chỉ ra tính khả thi trong việc mở rộng quy mô cho DSSC chế tạo được.

3. Điện cực đối không chứa Platin đã được chế tạo thành công. NiO/Cdot, vật liệu điện cực không chứa Pt cung cấp hoạt tính xúc tác vượt trội, cho PCE của thiết bị có NiO/Cdot đạt 8,25%, hiệu quả tương đương với tế bào quang điện truyền thống phun xạ Pt (8,86%). Một cấu trúc lục giác đặc biệt của các tấm nano NiO xốp nano kết hợp với Cdot khử, dẫn đến cải thiện hoạt động xúc tác của điện cực NiO/Cdot. Hiệu suất chuyển đổi có thể được cải thiện bằng cách tối ưu hóa thời gian lai hoặc nồng độ Cdot trong dung dịch sẽ được thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo trong tương lai gần.

4. Vật liệu CE CNT/Ru được chế tạo thành công bằng công nghệ plasma khô

trong khí quyển. RuNP có kích thước từ 2 đến 8nm dễ dàng cố định trên bề mặt CNT. Hoạt tính điện xúc tác của CNT/Ru tốt hơn so với điện cực RGO/Ru. Giá trị JSC của tế bào có điện cực CNT/Ru cao hơn giá trị của điện cực RGO/Ru vì các electron truyền qua giao diện CE / chất điện phân của CNT/Ru nhanh hơn so với RGO/Ru. Các phép đo EIS chỉ ra rằng giá trị Rct của tế bào có CNT/Ru thấp hơn giá trị của điện cực RGO/Ru.

5. Năng lượng bức xạ mặt trời đến mặt đất chủ yếu là bức xạ sóng ngắn với bước sóng từ 300nm-3000nm. DSSC chế tạo được có chất nhạy quang là N719 có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng có bước sóng từ 300 đến 800nm, cho thấy DSSC chế tạo được hoàn toàn phù hợp với điều kiện bức xạ tại Việt Nam. Bản đồ phân bố bức xạ mặt trời trên đất liền tại Việt Nam cho thấy các khu vực có tiềm năng phát triển điện mặt trời cao nhất là khu vực phía Nam, khu vực Tây Bắc; tiếp theo là ở Đông Bắc, Đồng Bằng Bắc Bộ và Bắc Trung Bộ. Khu vực phía Nam có lượng bức xạ mặt trời đến mặt đất đồng đều hơn qua các tháng trong năm, trong khi đó khu vực phía Bắc có ảnh hưởng rõ rệt của mùa đông lạnh, năng lượng bức xạ mặt trời giảm rõ rệt vào tháng 12 đến tháng 2. Biến đổi khí hậu có ảnh hưởng tới năng lượng bức xạ mặt trời tới mặt đất, do đó khi ứng dụng DSSC tại Việt Nam cần nghiên cứu đến sự ảnh hưởng này.

6. Nguồn nguyên liệu Niken, Tungsten (Vonfram) có trữ lượng khai thác tương đối lớn tại Việt Nam, ước tính mục tiêu tới năm 2030 khai thác 5.115.000 tấn quặng nguyên khai Vonfram/năm và 7.200.000 tấn quặng Niken/năm. CNT đã được chế tạo thành công tại một số Viện nghiên cứu tại Việt Nam. Các nhóm tác giả ở Việt Nam đã nghiên cứu và chế tạo thành công chấm lượng tử carbon (CDs) với quy trình và nguyên liệu đơn giản. Với nguồn nguyên liệu phong phú, quy trình chế tạo đơn giản, thiết bị sẵn có tại Việt Nam, DSSC với điện cực đối NiO/Pt, WO₃/Pt, NiO/Cdot, CNT/Ru có tiềm năng để phát triển ứng dụng tại Việt Nam.

KHUYẾN NGHỊ

Hiệu suất chuyển đổi của thiết bị chế tạo được có thể được cải thiện bằng cách tối ưu hóa thời gian lai hoặc nồng độ (Pt, Cdot, Ru) trong dung dịch hoặc nghiên cứu chất nhạy quang phù hợp với điều kiện bức xạ của từng khu vực tại Việt Nam sẽ được thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo.

DANH MỤC CÔNG BỐ KHOA HỌC LIÊN QUAN

** Danh mục bài báo công bố trên tạp chí quốc tế uy tín*

1. **Dang, Hai-Linh Thi**; Dao, Van-Duong; Vu, Ngoc Hung; Quang, Dang Viet; Vu, Hong Ha Thi; Nguyen, Thi Hanh; Mohamed, Ibrahim MA; Hoang, Xuan-Co; Vu, Doan Anh; Tuan, Pham Anh; *Balance between the explored Pt counter electrode in an electrolyte medium and the photoanode for highly efficient liquid-junction photovoltaic devices*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 5, 2, 180-184, 2020, Elsevier. **IF:3.783**
2. Dao, Van-Duong; **Dang, Hai-Linh Thi**; Vu, Ngoc Hung; Vu, Hong Ha Thi; Hoa, Nguyen Duc; Van Hieu, Nguyen; Tuan, Pham Anh; *Nanoporous NiO nanosheets-based nanohybrid catalyst for efficient reduction of triiodide ions*, Solar Energy, 197, 546-552, 2020, Elsevier. **IF:4.608**
3. **Dang, Hai-Linh Thi**; Tran, Nam Anh; Dao, Van-Duong; Vu, Ngoc Hung; Quang, Dang Viet; Vu, Hong Ha Thi; Nguyen, Thi Hanh; Pham, Thanh-Dong; Hoang, Xuan-Co; Nguyen, Hien Thi; *Carbon nanotubes-ruthenium as an outstanding catalyst for triiodide ions reduction*, Synthetic Metals, 260, 116299, 2020, Elsevier. **IF: 2.870**
4. **Dang, Hai Linh Thi**; Dao, Van-Duong; Vu, Ngoc Hung; Vu, Hong Ha Thi; Anh, Tran Nam; Huyen, Nguyen Thi Khanh; Hoang, Xuan-Co; Hanh, Nguyen Thi; Tuan, Pham Anh; *Micro-wheels composed of self-assembled tungsten oxide nanorods supported platinum counter electrode for highly efficient liquid-junction photovoltaic devices*, Solar Energy, 214, 214-219, 2021, Elsevier. **IF: 4.608**

** Danh mục bài báo công bố trên tạp chí chuyên ngành*

5. **Đặng Thị Hải Linh**, Hoàng Xuân Cơ, Trần Văn Quy, Đào Văn Dương, Tổng quan về điện mặt trời và khả năng ứng dụng DSSC tại Việt Nam, Tạp chí Môi trường: Kết quả nghiên cứu trong lĩnh vực công nghệ môi trường xanh, 123-128, 2021.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đào Đoàn Duy, (2020), "Dự báo xu hướng chuyển dịch năng lượng của thế giới đến năm 2020", *Tạp chí Dầu Khí Việt Nam*, Tập 7, tr. 67–77.
- [2] Bùi Thị Hoàn, (2019), "Luận án tiến sĩ: Nghiên cứu chế tạo chấm nano carbon từ nước chanh và ứng dụng", Đại học Bách Khoa Hà Nội.
- [3] Nguyễn Thái Hoàng, Nguyễn Thị Thùy Hương, Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Lê Viết Hải, (2020), "Chế tạo và khảo sát độ bền nhiệt của pin mặt trời chất màu nhạy quang", *Khoa học và Công nghệ Việt Nam* 62(3), tr. 42–47.
- [4] Nguyễn Lê Mỹ Nhân, Lương Kim Ngân, Phạm Thị Lê Na, Trần Phi Hùng, (2021), "Đánh giá tác động môi trường và nguy cơ xảy ra sự cố trong quá trình xây dựng, vận hành các dự án điện mặt trời", *Tạp chí Dầu khí Việt Nam*, Tập 9, tr. 33–38.
- [5] Setech Vietnam, (2024), "Thiết Bị Sấy Năng Lượng Mặt Trời VINASÁY: Cấu Tạo Và Nguyên Lý Vận Hành".
- [6] Hà Thanh Tùng, Nguyễn Thành Luận, (2014), "Nghiên cứu cải tiến quy trình chế tạo pin mặt trời nhạy quang trên chất màu N719 nhằm nâng cao hiệu suất của pin", *Tạp chí Khoa học Xã hội, Nhân văn và Giáo dục*, Tập 4(1), tr. 25-29.
- [7] Tập Đoàn Điện Lực Việt Nam, (2011), *Sử Dụng Bếp Đun Năng Lượng Mặt Trời ở Các Vùng Nông Thôn – Một Giải Pháp Hiệu Quả*.
- [8] Thủ Tướng Chính Phủ, (2023), *Quyết Định Phê Duyệt Quy Hoạch Phát Triển Điện Lực Quốc Gia Thời Kỳ 2021-2030, Tầm Nhìn Đến Năm 2050*.
- [9] Thủ Tướng Chính Phủ, (2023), *Quyết Định Phê Duyệt Quy Hoạch Thăm Dò, Khai Thác, Chế Biến và Sử Dụng Các Loại Khoáng Sản Thời Kỳ 2021-2030, Tầm Nhìn Đến Năm 2050*.
- [10] Viện Năng Lượng - Bộ Công Thương, (2021), *Thuyết Minh Chung: Đề Án Quy Hoạch Phát Triển Điện Lực Quốc Gia Thời Kỳ 2021-2030 Tầm Nhìn Đến Năm 2040*.

Tiếng Anh

- [11] Ahmed U., Alizadeh M., Rahim N.A., Shahabuddin S., Ahmed M.S., Pandey

- A.K., (2018), "A comprehensive review on counter electrodes for dye sensitized solar cells: A special focus on Pt-TCO free counter electrodes", *Solar Energy*, Vol. 174, pp. 1097–1125.
- [12] An G.-H., An H., Ahn H.-J., (2016), "Ruthenium nanofibers as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 775, pp. 280–285.
- [13] Ang T.Z., Salem M., Kamarol M., Das H.S., Nazari M.A., Prabakaran N., (2022), "A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions", *Energy Strategy Reviews*, Vol. 43, p. 100939.
- [14] Angadi R. V, Revanasiddesh K.B., Vineeth Kumar K K.P., *A Review on Different Types of Materials Employed in Solar Photovoltaic Panel*.
- [15] Aslam A., Mehmood U., Arshad M.H., Ishfaq A., Zaheer J., Ul Haq Khan A., Sufyan M., (2020), "Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology for the self-powered internet of things (IoTs) applications", *Solar Energy*, Vol. 207, pp. 874–892.
- [16] Bai S., K. Amirruddin A., K. Pandey A., Samykano M., Shakeel Ahmad M., Sharma K., V. Tyagi V., (2021), "Advancements in the Development of Various Types of Dye-Sensitized Solar Cells: A Comparative Review", *Energy Engineering*, Vol. 118(4), pp. 737–759.
- [17] Bhattacharya T., Chakraborty A.K., Pal K., (2014), "Effects of Ambient Temperature and Wind Speed on Performance of Monocrystalline Solar Photovoltaic Module in Tripura, India", *Journal of Solar Energy*, Vol. 2014, pp. 1–5.
- [18] Blanco J., Malato S., Fernández-Ibañez P., Alarcón D., Gernjak W., Maldonado M.I., (2009), "Review of feasible solar energy applications to water processes", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13(6–7), pp. 1437–1445.
- [19] Bošnjaković M., Santa R., Crnac Z., Bošnjaković T., (2023), "Environmental Impact of PV Power Systems", *Sustainability*, Vol. 15(15), p. 11888.

- [20] Che H., Liu X., Gao Y., Liu J., Cao Z., (2017), "Hydrothermal electrochemical deposition synthesis NiSe₂ as efficient counter electrode materials for dye-sensitized solar cells", *J Alloys Compd*, Vol. 705, pp. 645–651.
- [21] Chen C.-Y., Wang M., Li J.-Y., Pootrakulchote N., Alibabaei L., Ngoc-le C., Decoppet J.-D., Tsai J.-H., Grätzel C., Wu C.-G., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., (2009), "Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells", *ACS Nano*, Vol. 3(10), pp. 3103–3109.
- [22] Dang H.-L.T., Dao V.-D., Vu N.H., Quang D.V., Vu H.H.T., Nguyen T.H., Mohamed I.M.A., Hoang X.-C., Vu D.A., Tuan P.A., (2020), "Balance between the explored Pt counter electrode in an electrolyte medium and the photoanode for highly efficient liquid-junction photovoltaic devices", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol. 5(2), pp. 180–184.
- [23] Dang H.L.T., Tran N.A., Dao V.D., Vu N.H., Quang D.V., Vu H.H.T., Nguyen T.H., Pham T.D., Hoang X.C., Nguyen H.T., Tuan P.A., (2020), "Carbon nanotubes-ruthenium as an outstanding catalyst for triiodide ions reduction", *Synth Met*, Vol. 260, p. 116299.
- [24] Dao V., Bui V., Baek M., Phan T., Yong K., Choi H., (2018), "Au-Coated Honeycomb Structure as an Efficient TCO-Free Counter-Electrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells", *Chemistry – A European Journal*, Vol. 24(3), pp. 561–566.
- [25] Dao V., Quang D.V., Vu N.H., Vu H.H.T., Hoa N.D., Duoc V.T., Van Hieu N., Nguyen T.H., Tran N.A., (2019), "Transition metal oxides as Pt-free counter electrodes for liquid-junction photovoltaic devices", *Vietnam Journal of Chemistry*, Vol. 57(6), pp. 784–791.
- [26] Dao V.-D., (2020), "Bimetallic PtSe nanoparticles incorporating with reduced graphene oxide as efficient and durable electrode materials for liquid-junction photovoltaic devices", *Mater Today Energy*, Vol. 16, p. 100384.
- [27] Dao V.-D., Choi H.-S., (2016), "Highly-Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Created by Means of Dry Plasma Reduction",

Nanomaterials, Vol. 6(4), p. 70.

- [28] Dao V.-D., Choi H.-S., Jung K.-D., (2013), "Effect of ohmic serial resistance on the efficiency of dye-sensitized solar cells", *Mater Lett*, Vol. 92, pp. 11–13.
- [29] Dao V.D., Dang H.L.T., Vu N.H., Vu H.H.T., Hoa N.D., Hieu N. Van, Tuan P.A., (2020), "Nanoporous NiO nanosheets-based nanohybrid catalyst for efficient reduction of triiodide ions", *Solar Energy*, Vol. 197, pp. 546–552.
- [30] Dao V.-D., Hoa N.D., Vu N.H., Quang D.V., Hieu N. Van, Dung T.T.N., Viet N.X., Hung C.M., Choi H.-S., (2019), "A facile synthesis of ruthenium/reduced graphene oxide nanocomposite for effective electrochemical applications", *Solar Energy*, Vol. 191, pp. 420–426.
- [31] Dao V.-D., Jin I.-K., Choi H.-S., (2016), "Design of PtRu alloy/reduced graphene oxide nanohybrid counter electrodes for highly efficient dye-sensitized solar cells", *Electrochim Acta*, Vol. 201, pp. 1–7.
- [32] Dao V.D., Jung S.H., Kim J.S., Tran Q.C., Chong S.A., Larina L.L., Choi H.S., (2015), "AuNP/graphene nanohybrid prepared by dry plasma reduction as a low-cost counter electrode material for dye-sensitized solar cells", *Electrochim Acta*, Vol. 156, pp. 138–146.
- [33] Dao V.D., Kim P., Baek S., Larina L.L., Yong K., Ryoo R., Ko S.H., Choi H.S., (2016), "Facile synthesis of carbon dot-Au nanoraspberries and their application as high-performance counter electrodes in quantum dot-sensitized solar cells", *Carbon N Y*, Vol. 96, pp. 139–144.
- [34] Dao V.-D., Kim S.-H., Choi H.-S., Kim J.-H., Park H.-O., Lee J.-K., (2011), "Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cell Using Pt Hollow Sphere Counter Electrode", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115(51), pp. 25529–25534.
- [35] Dao V.D., Ko S.H., Choi H.S., Lee J.K., (2012), "Pt-NP-MWNT nanohybrid as a robust and low-cost counter electrode material for dye-sensitized solar cells", *J Mater Chem*, Vol. 22(28), pp. 14023–14029.
- [36] Dao V.-D., Larina L.L., Jung K.-D., Lee J.-K., Choi H.-S., (2014), "Graphene–

- NiO nanohybrid prepared by dry plasma reduction as a low-cost counter electrode material for dye-sensitized solar cells", *Nanoscale*, Vol. 6(1), pp. 477–482.
- [37] Dao V.-D., Tran C.Q., Ko S.-H., Choi H.-S., (2013), "Dry plasma reduction to synthesize supported platinum nanoparticles for flexible dye-sensitized solar cells", *J Mater Chem A Mater*, Vol. 1(14), p. 4436.
- [38] Efaz1 E.T., Rhaman M.M., Al Imam S., Bashar K.L., Kabir F., Mourtaza M.E., Sakib S.N., Mozahid F.A., (2021), "A review of primary technologies of thin-film solar cells", *Engineering Research Express*, Vol. 3(3), .
- [39] Freitag M., Teuscher J., Saygili Y., Zhang X., Giordano F., Liska P., Hua J., Zakeeruddin S.M., Moser J.-E., Grätzel M., Hagfeldt A., (2017), "Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting", *Nat Photonics*, Vol. 11(6), pp. 372–378.
- [40] Gao C., Han Q., Wu M., (2018), "Review on transition metal compounds based counter electrode for dye-sensitized solar cells", *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 27(3), pp. 703–712.
- [41] Gibson E.A., Smeigh A.L., Le Pleux L., Hammarström L., Odobel F., Boschloo G., Hagfeldt A., (2011), "Cobalt Polypyridyl-Based Electrolytes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115(19), pp. 9772–9779.
- [42] Gong J., Sumathy K., Qiao Q., Zhou Z., (2017), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 68, pp. 234–246.
- [43] Grätzel M., (2001), "Photoelectrochemical cells", *Nature*, Vol. 414(6861), pp. 338–344.
- [44] Hashmi G., Miettunen K., Peltola T., Halme J., Asghar I., Aitola K., Toivola M., Lund P., (2011), "Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15(8), pp. 3717–3732.

- [45] Hoa N.D., Hung C.M., Van Duy N., Van Hieu N., (2018), "Nanoporous and crystal evolution in nickel oxide nanosheets for enhanced gas-sensing performance", *Sens Actuators B Chem*, Vol. 273, pp. 784–793.
- [46] Hoa N.T.Q., Dao V.D., Choi H.S., (2014), "Fabrication of platinum nanoparticle counter electrode for highly efficient dye-sensitized solar cells by controlled thermal reduction time", *J Mater Sci*, Vol. 49(14), pp. 4973–4978.
- [47] Hoan B.T. T.T.T., T.P.D., T.N.N., C.S., P.V.-H., (2019), "A green luminescence of lemon derived carbon quantum dots and their applications for sensing of V⁵⁺ ions", *Materials Science and Engineering*, Vol. 251, p. 114455.
- [48] International Energy Agency, (2023), *World Energy Outlook 2023*.
- [49] International Energy Agency, (2022), *Renewables 2022: Analysis and Forecast to 2027*.
- [50] International Renewable Energy Agency, (2023), *Renewable Capacity Statistics 2023*.
- [51] Jeong H., Pak Y., Hwang Y., Song H., Lee K.H., Ko H.C., Jung G.Y., (2012), "Enhancing the Charge Transfer of the Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells Using Periodically Aligned Platinum Nanocups", *Small*, Vol.8(24), pp. 3757–3761.
- [52] Karthick S.N., Hemalatha K. V., Balasingam S.K., Manik Clinton F., Akshaya S., Kim H.J., (2019), "Dye-sensitized solar cells: History, components, configuration, and working principle", , *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, Wiley, pp. 1–16.
- [53] Kim H., Park E., Kwon S.J., Ohm J.Y., Chang H.J., (2014), "An integrated adoption model of solar energy technologies in South Korea", *Renew Energy*, Vol. 66, pp. 523–531.
- [54] Lan Z., Que L., Wu W., Wu J., (2016), "High-performance Pt-NiO nanosheet-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 20(3), pp. 759–766.
- [55] Lee W.-Y., Dao V.-D., Choi H.-S., (2016), "Plasma Synthesis of Platinum-

- Palladium Alloy Nanoparticles and Their Application to the Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells", *ECS Meeting Abstracts*, Vol. MA2016-02(17), pp. 1521–1521.
- [56] Li J., Yun S., Han F., Si Y., Arshad A., Zhang Y., Chidambaram B., Zafar N., Qiao X., (2020), "Biomass-derived carbon boosted catalytic properties of tungsten-based nanohybrids for accelerating the triiodide reduction in dye-sensitized solar cells", *J Colloid Interface Sci*, Vol. 578, pp. 184–194.
- [57] Li L., Shi J., Zhang L., Zhao K., Li X., Zhang W., Hagfeldt A., Yun S., (2021), "An experimental and theoretical exploration of the role of tri-element metal-nonmetal nanohybrids in photovoltaics", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 413, p. 127491.
- [58] Liu Y., Yun S., Zhou X., Hou Y., Zhang T., Li J., Hagfeldt A., (2017), "Intrinsic Origin of Superior Catalytic Properties of Tungsten-based Catalysts in Dye-sensitized Solar Cells", *Electrochim Acta*, Vol. 242, pp. 390–399.
- [59] Maiaugree W., Kongprakaiwoot N., Tangtrakarn A., Saekow S., Pimanpang S., Amornkitbamrung V., (2014), "Efficiency enhancement for dye-sensitized solar cells with a porous NiO/Pt counter electrode", *Appl Surf Sci*, Vol. 289, pp. 72–76.
- [60] Maka A.O.M., Alabid J.M., (2022), "Solar energy technology and its roles in sustainable development", *Clean Energy*, Vol. 6(3), pp. 476–483.
- [61] Mohamed I.M.A., Dao V.D., Yasin A.S., Barakat N.A.M., Choi H.S., (2017), "Design of an efficient photoanode for dye-sensitized solar cells using electrospun one-dimensional GO/N-doped nanocomposite SnO₂ /TiO₂", *Appl Surf Sci*, Vol. 400, pp. 355–364.
- [62] Mohamed I.M.A., Dao V.-D., Yasin A.S., Mousa H.M., Mohamed H.O., Choi H.-S., Hassan M.K., Barakat N.A.M., (2016), "Nitrogen-doped& SnO₂-incorporated TiO₂ nanofibers as novel and effective photoanode for enhanced efficiency dye-sensitized solar cells", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 304, pp. 48–60.

- [63] Mutta G.R., Popuri S.R., Vasundhara M., Maciejczyk M., Racu A. V., Banica R., Robertson N., Wilson J.I.B., Bennett N.S., (2016), "Facile hydrothermal synthesis of economically viable VO₂ (M1) counter electrode for dye sensitized solar cells", *Mater Res Bull*, Vol. 83, pp. 135–140.
- [64] Nguyễn H.L., Huỳnh M.T., Nguyễn M.H., Đỗ P.N.U., Nguyễn T.C.G., Đặng N.L., (2022), "Potential to develop carbon nanotubes from CO₂-rich natural gas resources in Vietnam", *Petrovietnam Journal*, Vol. 9, pp. 31–40.
- [65] Nguyen V.-T., Nguyen N.-A., Ali Y., Tran Q.C., Choi H.-S., (2019), "Graphene dot armored PtMo nanosponge as a highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reactions in both acidic and alkaline media", *Carbon N Y*, Vol. 146, pp. 116–124.
- [66] O'Regan B., Grätzel M., (1991), "Gratzel and Regan 1991", *Letter to Nature* .
- [67] Our World in Data, "Solar power installed capacity of some countries over the years", [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/grapher/installed-solar-pv-capacity>. [Accessed: 25-Mar-2024].
- [68] Papageorgiou N., Athanassov Y., Armand M., Bonhomme P., Pettersson H., Azam A., Grätzel M., (1996), "The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications", *J Electrochem Soc* 143(10), pp. 3099–3108.
- [69] Pastuszak J., Węgierek P., (2022), "Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development", *Materials*, Vol. 15(16), p. 5542.
- [70] Peng J., Lu L., Yang H., (2013), "Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 19, pp. 255–274.
- [71] Pierson H.O., (1999), *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*.
- [72] Pourasl H.H., Barenji R.V., Khojastehnezhad V.M., (2023), "Solar energy status in the world: A comprehensive review", *Energy Reports*, Vol. 10, pp. 3474–3493.

- [73] Quang N.K. H.C.T.C., (2022), "Low-cost synthesis of carbon nanodots from millets for bioimaging", *MRS Adv*, Vol. 4(3), pp. 249–254.
- [74] Ratul Kumar Biswas, Nemala S.S., Mallick S., (2019), "Platinum and Transparent Conducting Oxide Free Graphene-CNT Composite Based Counter-Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 55(4), pp. 472–480.
- [75] Sampaio P.G.V., González M.O.A., (2017), "Photovoltaic solar energy: Conceptual framework", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 74, pp. 590–601.
- [76] Shahzad N., Lutfullah, Perveen T., Pugliese D., Haq S., Fatima N., Salman S.M., Tagliaferro A., Shahzad M.I., (2022), "Counter electrode materials based on carbon nanotubes for dye-sensitized solar cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 159, p.112196.
- [77] Sharma K., Sharma V., Sharma S.S., (2018), "Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status", *Nanoscale Res Lett*, Vol. 13.
- [78] Shin S., Dao V.-D., Choi H.-S., (2018), "Cost-Effective Mo Fe Alloy/Reduced Graphene Oxide Counter Electrodes As a New Avenue for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells", *ECS Meeting Abstracts*, Vol. MA2018-01(8), pp. 782–782.
- [79] Shunlin Liang and Jindi Wang, (2020), "Advanced Remote Sensing - Chapter 5: Solar radiation", , *Advanced Remote Sensing*, Elsevier, pp. 157–191.
- [80] Silva M., Raadal H.L., (2019), "Life cycle GHG emissions of renewable and non-renewable electricity generation technologies Part of the RE-Invest project", *RE-Invest Project*.
- [81] Sim E., Dao V.-D., Choi H.-S., (2018), "Pt-free counter electrode based on FeNi alloy/reduced graphene oxide in liquid junction photovoltaic devices", *J Alloys Compd*, Vol. 742, pp. 334–341.
- [82] Solar Power Europe, (2023), *Global Market Outlook For Solar Power*.
- [83] Tang Q., Duan J., Duan Y., He B., Yu L., (2015), "Recent advances in alloy

- counter electrodes for dye-sensitized solar cells. A critical review", *Electrochim Acta*, Vol. 178, pp. 886–899.
- [84] Tang Z., Wu J., Zheng M., Huo J., Lan Z., (2013), "A microporous platinum counter electrode used in dye-sensitized solar cells", *Nano Energy*, Vol. 2(5), pp. 622–627.
- [85] Tawalbeh M., Al-Othman A., Kafiah F., Abdelsalam E., Almomani F., Alkasrawi M., (2021), "Environmental impacts of solar photovoltaic systems: A critical review of recent progress and future outlook", *Science of The Total Environment*, Vol. 759, p. 143528.
- [86] Theerthagiri J., Senthil R.A., Buraidah M.H., Madhavan J., Arof A.K., Ashokkumar M., (2016), "One-step electrochemical deposition of Ni_{1-x}Mo_xS ternary sulfides as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells", *J Mater Chem A Mater*, Vol. 4(41), pp. 16119–16127.
- [87] Thi Dang H.L., Dao V.D., Hung Vu N., Ha Thi Vu H., Nam Anh T., Thi Khanh Huyen N., Hoang X.C., Thi Hanh N., Anh Tuan P., (2021), "Micro-wheels composed of self-assembled tungsten oxide nanorods supported platinum counter electrode for highly efficient liquid-junction photovoltaic devices", *Solar Energy*, Vol. 214, pp. 214–219.
- [88] Thomas S., Deepak T.G., Anjusree G.S., Arun T.A., Nair S. V., Nair A.S., (2014), "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells", *J Mater Chem A Mater*, Vol. 2(13), pp. 4474–4490.
- [89] Van Tong P., Hoa N.D., Van Duy N., Van Hieu N., (2015), "Micro-wheels composed of self-assembled tungsten oxide nanorods for highly sensitive detection of low level toxic chlorine gas", *RSC Adv*, Vol. 5(32), pp. 25204–25207.
- [90] Tyagi V. V., Rahim N.A.A., Rahim N.A., Selvaraj J.A.L., (2013), "Progress in solar PV technology: Research and achievement", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 20, pp. 443–461.
- [91] Vijayakumar P., Pandian M.S., Mukhopadhyay S., Ramasamy P., (2015),

- "Synthesis and characterizations of large surface tungsten oxide nanoparticles as a novel counter electrode for dye-sensitized solar cell", *J Solgel Sci Technol*, Vol. 75(3), pp. 487–494.
- [92] Wang H., Wei W., Hu Y.H., (2014), "NiO as an Efficient Counter Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells", *Top Catal*, Vol. 57(6–9), pp. 607–611.
- [93] Wang Q., Moser J.E., Grätzel M., (2005), "Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109(31), pp. 14945–14953.
- [94] Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G., Lin Y., Xie Y., Wei Y., (2017), "Counter electrodes in dye-sensitized solar cells", *Chem Soc Rev*, Vol. 46(19), pp. 5975–6023.
- [95] Wu M., Lin X., Hagfeldt A., Ma T., (2011), "A novel catalyst of WO₂ nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications*, Vol. 47(15), p. 4535.
- [96] Yu F., Shi Y., Yao W., Han S., Ma J., (2019), "A new breakthrough for graphene/carbon nanotubes as counter electrodes of dye-sensitized solar cells with up to a 10.69% power conversion efficiency", *J Power Sources*, Vol. 412, pp. 366–373.
- [97] Yun S., (2018), *Counter Electrode Catalysts in Dye-Sensitized Solar Cells-An Overview*.
- [98] Yun S., Hagfeldt A., Ma T., (2014), "Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency", *Adv Mater*, Vol. 26(36).
- [99] Zhang Y., Sivakumar M., Yang S., Enever K., Ramezani-pour M., (2018), "Application of solar energy in water treatment processes: A review", *Desalination*, Vol. 428, pp. 116–145.
- [100] Zhang Y., Yun S., Wang C., Wang Z., Han F., Si Y., (2019), "Bio-based carbon-enhanced tungsten-based bimetal oxides as counter electrodes for dye-sensitized solar cells", *J Power Sources*, Vol. 423, pp. 339–348.

[101] Zhou H., Shi Y., Wang L., Zhang H., Zhao C., Hagfeldt A., Ma T., (2013), "Notable catalytic activity of oxygen-vacancy-rich WO_{2.72} nanorod bundles as counter electrodes for dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications*, Vol. 49(69), p. 7626.