

# Khảo sát quá trình thủy nhiệt $\text{TiO}_2$ sử dụng dung môi sâu eutectic để ứng dụng trong pin mặt trời chất màu nhạy quang

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

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

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

## Tóm tắt:

$\text{TiO}_2$  thô thương mại được sử dụng làm tiền chất cho phản ứng thủy nhiệt trong dung môi sâu (DES) gồm choline chloride/urea theo tỷ lệ mol 1:2 với thời gian phản ứng và nhiệt độ khác nhau. Hạt  $\text{TiO}_2$  sau khi tổng hợp được ứng dụng làm keo  $\text{TiO}_2$  lớp tán xạ cho pin mặt trời chất màu nhạy quang (DSC) nhằm tăng hiệu suất hoạt động của pin. Phân tích  $\text{TiO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy không có khác biệt về thành phần pha, độ tinh thể hóa so với mẫu tiền chất. Tuy nhiên, hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thể hiện hạt  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt ít kết tụ hơn so với mẫu không thủy nhiệt, đồng thời kích thước hạt không đổi trong khoảng hơn 100 nm. Keo  $\text{TiO}_2$  được tổng hợp với tỷ lệ thể tích dung môi ethyl acetate/terpineol là 3:7 và 4:6. Sản phẩm keo có tính ổn định được làm lớp tán xạ cho pin bằng phương pháp quét màng lụa. Pin DSC sử dụng keo  $\text{TiO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với DES ở  $140^\circ\text{C}$  trong 18, 24 và 36 giờ giúp tăng hiệu suất pin 6,7-6,9%, cao hơn pin đối chứng khoảng 7%. Như vậy, mẫu  $\text{TiO}_2$  biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt với DES có tiềm năng cho ứng dụng trong DSC.

**Từ khóa:** dung môi sâu DES, phương pháp thủy nhiệt, pin mặt trời DSC,  $\text{TiO}_2$ .

**Chỉ số phân loại:** 1.4

## 1. Đặt vấn đề

Pin mặt trời chất màu nhạy quang (Dye-sensitized solar cell - DSC) là một trong những vấn đề mà lĩnh vực năng lượng quan tâm nghiên cứu hiện nay. Năm 1991, B. O'regan và cs (1991) [1] lần đầu tiên công bố nghiên cứu về DSC với hiệu suất chuyển đổi 7,1-7,9%. Cấu tạo của pin gồm 3 phần chính: (i) Điện cực làm việc từ kính dẫn điện được phủ một lớp oxide bán dẫn (thường là  $\text{TiO}_2$ ) được tẩm chất màu nhạy quang (Dye); (ii) Điện cực đối tượng từ kính dẫn điện phủ một lớp xúc tác (thường là Platin); (iii) Giữa hai điện cực chứa hệ dung dịch điện ly gồm cặp chất oxy hóa khử ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) pha trong dung môi thường là acetonitrile [2, 3]. DSC có những ưu điểm nổi bật như quy trình chế tạo đơn giản, giá thành thấp, ít độc hại và đặc biệt hoạt động tốt trong môi trường ánh sáng yếu... [1, 4]. Với những lợi thế đó, các nghiên cứu về DSC được công bố nhằm hướng tới mục tiêu thương mại hóa [5]. Những nghiên cứu về DSC tập trung trên từng đối tượng cụ thể như cải thiện chất màu nhạy quang, dung dịch điện ly, thay đổi chất xúc tác làm điện cực đối [6, 7]... Ngoài ra, các nghiên cứu liên quan đến quá trình tổng hợp hoặc biến tính bề mặt  $\text{TiO}_2$  nhằm tạo ra lớp phản xạ để tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong pin DSC cũng được quan

tâm nhiều. Cần phải nói rõ điện cực  $\text{TiO}_2$  được chế tạo từ 2 loại gồm:  $\text{TiO}_2$ -HT (Haf transparent: bán truyền qua) có vai trò hấp thụ chất màu nhạy quang và  $\text{TiO}_2$ -D (Diffusion: tán xạ) giúp tán xạ ánh sáng chiếu tới, tùy vào mục đích sử dụng keo  $\text{TiO}_2$  mà ta lựa chọn phương pháp điều chế  $\text{TiO}_2$ . Mỗi phương pháp tổng hợp  $\text{TiO}_2$  sẽ thu được sản phẩm có thành phần pha, kích thước, hình dạng hạt, mức độ tinh thể hóa... khác nhau. Tuy nhiên, đối với yêu cầu  $\text{TiO}_2$  được sử dụng làm lớp tán xạ trong pin DSC có những đặc điểm sau: thông thường có dạng pha anatase; độ tinh thể hóa cao; có thể tạo cấu trúc màng xốp; iv) Kích thước hạt vài trăm nm. Các phương pháp tổng hợp  $\text{TiO}_2$  đã công bố hiện tại đều có khả năng ứng dụng làm keo D trong DSC như phương pháp sol-gel [8], thủy nhiệt [9]... M.A. Khan và cs (2010) [10] đã tổng hợp  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp sol-gel ứng dụng trong pin DSC cho hiệu suất hoạt động 7,59%. Trong nghiên cứu này cũng cho thấy sự ảnh hưởng nhiệt độ nung đến thành phần pha, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất pin. Nghiên cứu của L.S. Chougala và cs (2017) [11] cũng tổng hợp  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp sol-gel nhưng lại cho hiệu suất thấp hơn, chỉ khoảng 5%. Như vậy, phương pháp tổng hợp  $\text{TiO}_2$  đã ảnh hưởng đáng kể đến keo  $\text{TiO}_2$  thành phẩm.

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

# Synthesis of $\text{TiO}_2$ by hydrothermal method using deep eutectic solvent for application in dye-sensitised solar cell

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

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

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

## Abstract:

Raw  $\text{TiO}_2$  powder from a commercial source was used as a precursor in the hydrothermal process with deep eutectic solvent (DES) of choline chloride and urea with a molar ratio of 1:2 at different temperatures and interval times. The synthesised  $\text{TiO}_2$  was further utilised to produce diffracting  $\text{TiO}_2$  paste for application in dye-sensitised solar cells (DSCs) to improve the power conversation efficiency of devices. The  $\text{TiO}_2$  product analysed by X-ray diffraction (XRD) showed a similar phase and crystallinity to the raw material. However, scanning electron microscope (SEM) images showed that the hydrothermal  $\text{TiO}_2$  product had less particle aggregation than the raw one. The particle size was exceedingly 100 nm. The  $\text{TiO}_2$  pastes were prepared with a mixture of ethyl acetate and terpineol at volume ratios of 3:7 and 4:6. The paste was suitable to make thin films by the screen-printing method as a diffusion layer in cells. DSC devices using the  $\text{TiO}_2$  produced by the hydrothermal process with DES at  $140^\circ\text{C}$  for 18, 24, and 36 hours, respectively, enhanced the power conversion efficiency by 6.7-6.9%, which was higher than the ones using raw  $\text{TiO}_2$  by about 7%. Therefore,  $\text{TiO}_2$  powder modified by the hydrothermal process in DES solvent has great potential for application in DSC manufacture.

**Keywords:** deep eutectic solvent (DES), dye-sensitised solar cell (DSC), hydrothermal method,  $\text{TiO}_2$ .

**Classification number:** 1.4

Thông thường, phương pháp sol-gel sử dụng để tổng hợp  $\text{TiO}_2$  có kích thước hạt từ vài nanomet đến vài chục nanomet phù hợp cho keo  $\text{TiO}_2$ -HT. Tuy nhiên, việc áp dụng phương pháp sol-gel không phù hợp trong quy trình chế tạo keo  $\text{TiO}_2$ -D do hiệu suất thấp, thành phần pha dễ thay đổi [12]. Trong khi đó, phương pháp thủy nhiệt tổng hợp  $\text{TiO}_2$  có hiệu suất cao, kích thước hạt và thành phần pha phù hợp với yêu cầu tổng hợp keo  $\text{TiO}_2$ -D. Một điểm đáng chú ý là  $\text{TiO}_2$  thành phẩm phụ thuộc vào dung môi sử dụng thủy nhiệt [6, 9]. Các nghiên cứu tổng hợp  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt thường được thực hiện trong môi trường kiềm nồng độ cao hoặc môi trường acid [13].  $\text{TiO}_2$  sau khi thủy nhiệt đã thay đổi kích thước hạt, nhóm chức bề mặt và mức độ phân tán hạt. Dựa vào nghiên cứu của Q. Wang và cs (2018) [14] đã tổng hợp thành công  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt DES đóng vai trò là dung môi cho quá trình thủy nhiệt. Việc sử dụng DES có thể cải thiện bề mặt vật liệu cũng như khả năng phân tán hạt  $\text{TiO}_2$  trong keo. Hơn nữa, DES cũng đảm bảo yếu tố an toàn hơn so với sử dụng môi trường kiềm hay acid [13, 14]. DES được tạo thành từ hỗn hợp của acid và base Lewis (hoặc Brønsted) thông qua các liên kết hydrogen [15]. Nó gồm các ion có kích thước lớn, không đối xứng và có năng lượng mạng tinh thể thấp, do đó DES thường có nhiệt độ nóng chảy thấp [16, 17]. Bên cạnh đó, DES có một số tính chất vật lý như độ bền nhiệt cao, áp suất hơi thấp và đặc biệt không độc hại, có khả năng phân hủy sinh học cao [18, 19]. Do đó, sử dụng DES làm dung môi cho quá trình thủy nhiệt  $\text{TiO}_2$  giúp đảm bảo an toàn về mặt kỹ thuật và thân thiện với môi trường hơn. Tuy có nhiều ưu điểm nhưng DES chưa được nghiên cứu, ứng dụng phổ biến cho DSC. Đa số các nghiên cứu công bố chủ yếu sử dụng DES làm chất phụ gia cho dung dịch điện ly [20-23].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi cải thiện vật liệu  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường DES để tăng khả năng phân tán, từ đó ứng dụng trong pin DSC. DES được điều chế từ hệ hai cấu tử gồm choline chloride (ChCl) và urea theo tỷ lệ mol 1:2.  $\text{TiO}_2$  sau khi thủy nhiệt được phân tích bằng XRD, SEM để đánh giá thành phần pha, độ tinh thể hóa, hình thái bề mặt và kích thước hạt. Sau đó,  $\text{TiO}_2$  tiếp tục được ứng dụng làm keo tán xạ cho điện cực trong DSC. Tỷ lệ thể tích ethyl acetate:terpineol trong thành phần chế tạo keo được thay đổi từ 1:9 đến 4:6 nhằm khảo sát, đánh giá khả năng ứng dụng các hệ keo cho pin. Các pin được đánh giá hiệu suất chuyển đổi quang năng bằng phương pháp đo đường đặc trưng dòng - thế (J-V). Các thông số pin của các điện cực từ keo  $\text{TiO}_2$  tổng hợp có tỷ lệ dung môi khác nhau được so sánh với pin chuẩn (pin sử dụng keo làm từ  $\text{TiO}_2$  thô). Các kết quả phân tích làm rõ sự ảnh hưởng của  $\text{TiO}_2$  sau thủy nhiệt đến hoạt động pin DSC.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Cải thiện vật liệu $\text{TiO}_2$ bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá sản phẩm

**Điều chế DES:** Các hóa chất gồm  $\text{CHCl}_3$  (Sigma-Aldrich) và urea (Sigma-Aldrich) được sấy chân không để loại bỏ hơi nước trước khi sử dụng. Cân và trộn hỗn hợp theo tỷ lệ mol  $\text{CHCl}_3$  với urea là 1:2. Hỗn hợp được khuấy từ cho đến khi tan hoàn toàn tạo thành dung dịch trong suốt. Kết quả phân tích tổng hợp DES đã được nhóm công bố trước đây [20].

**Thủy nhiệt  $\text{TiO}_2$ :** Cân 2,00 g  $\text{TiO}_2$  thô (>99,0%, Merck KGaK, Đức) cho vào hỗn hợp DES đã chuẩn bị; tiến hành khuấy từ kết hợp gia nhiệt ở  $80^\circ\text{C}$  trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được rung siêu âm trong 30 phút để phân tán hoàn toàn  $\text{TiO}_2$  trong DES. Hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng teflon (Autoclave teflon) và thủy nhiệt tại các nhiệt độ 140, 160 và  $180^\circ\text{C}$  trong 18 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch thu được tách thành hai lớp riêng biệt. Tiến hành lọc rửa pha rắn bằng nước cất để rửa sạch hết DES và sấy ở  $100^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Sau đó, sản phẩm được nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Quy trình thủy nhiệt  $\text{TiO}_2$  với DES tại  $140^\circ\text{C}$  trong 24 và 30 giờ được thực hiện tương tự.

Các mẫu được ký hiệu lần lượt  $\text{TiO}_2$  thô: mẫu tiền chất;  $\text{TiO}_2$ -X-t: mẫu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt  $X^\circ\text{C}$  trong t giờ (ví dụ:  $\text{TiO}_2$ -140-18: mẫu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt  $140^\circ\text{C}$  trong 18 giờ).

Sản phẩm được phân tích bằng XRD trên thiết bị Bruker X-ray Diffraction - D8 Advance. Kích thước tinh thể được trích xuất từ đỉnh nhiễu xạ  $25,4^\circ$  và tính theo phương trình Debye Scherrer. Hình thái bề mặt sản phẩm được phân tích

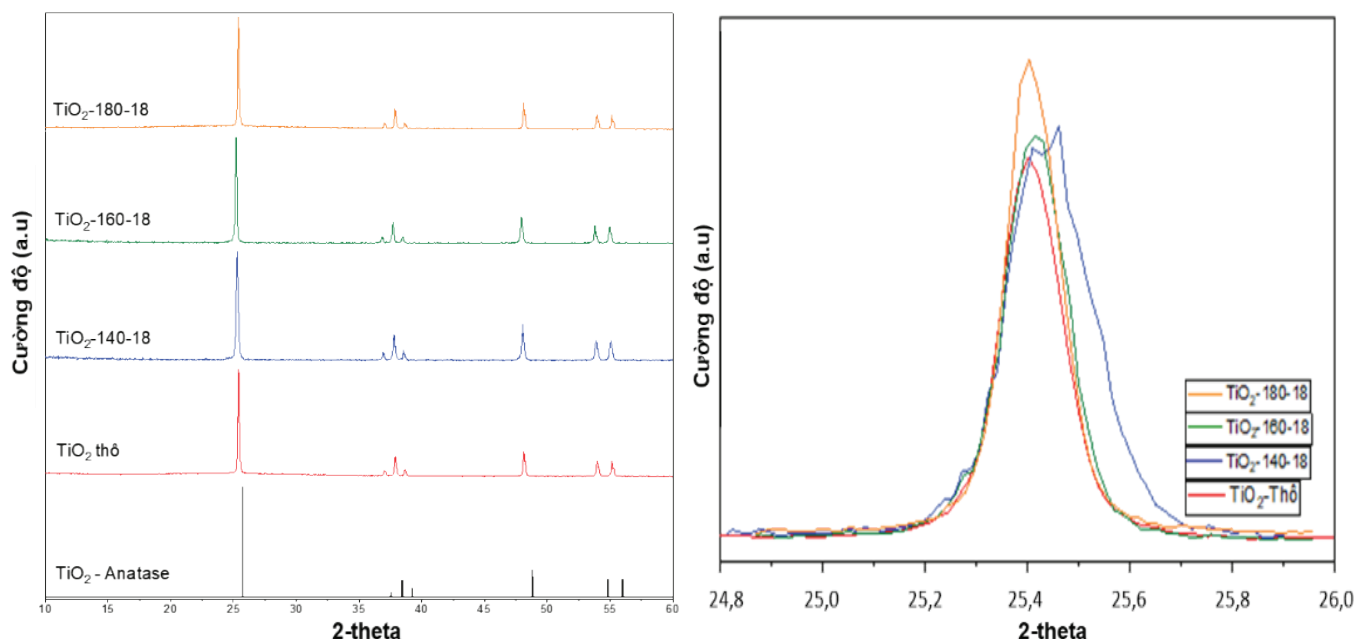
bằng SEM (SEM\_S4800 Hitachi). Phần mềm ImageJ được sử dụng để xác định kích thước hạt trung bình.

### 2.2. Tổng hợp keo $\text{TiO}_2$ , chế tạo pin DSC và đánh giá hiệu quả hoạt động của pin

Cân 1,5 g  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt tại  $140^\circ\text{C}$  trong 18 giờ phân tán trong dung môi ethyl acetate (Sigma-Aldrich) và terpeneol (Sigma-Aldrich) với tỷ lệ thể tích thay đổi gồm 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6. Cân 0,1 g ethyl cellulose (Sigma-Aldrich) và chất phân tán Triton X-100 (Sigma-Aldrich) thêm vào hệ; tiếp tục phân tán bởi hệ khuấy trực kết hợp rung siêu âm liên tục trong 6 giờ, sau khi phân tán thu được keo  $\text{TiO}_2$  đóng vai trò như keo D. Tương tự, tiến hành tổng hợp keo sử dụng  $\text{TiO}_2$  thô và thủy nhiệt  $140^\circ\text{C}$  trong 24, 30 giờ với tỷ lệ dung môi ethyl acetate với terpeneol là 3:7 để so sánh hiệu quả hoạt động của mỗi loại  $\text{TiO}_2$  trong pin DSC. Keo  $\text{TiO}_2$  tạo thành được sử dụng để chế tạo pin DSC. Quy trình chế tạo pin DSC đã được công bố chi tiết trước đây [20]. Điện cực làm việc chế tạo từ kính dẫn phủ lớp  $\text{TiO}_2$ -HT và  $\text{TiO}_2$ -D, sau đó được nung  $500^\circ\text{C}$  và ngâm chất màu N719 trong 12 giờ. Điện cực đối tượng tự lớp kính dẫn phủ keo platin và nung  $450^\circ\text{C}$ . Hai điện cực được ghép với nhau và tiêm dung dịch điện ly gồm cặp oxy hóa khử  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  trong acetonitrile vào giữa 2 điện cực. Đánh giá hiệu quả hoạt động pin DSC bằng đường đặc trưng dòng thế (I-V) trên hệ đo điện hóa Versa-STAT 3 với cường độ chiếu xạ  $1000 \text{ W/m}^2$ .

## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Phân tích đánh giá $\text{TiO}_2$ biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với DES



Hình 1. Giản đồ XRD  $\text{TiO}_2$  thô và  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt 140, 160 và  $180^\circ\text{C}$  trong 18 giờ.

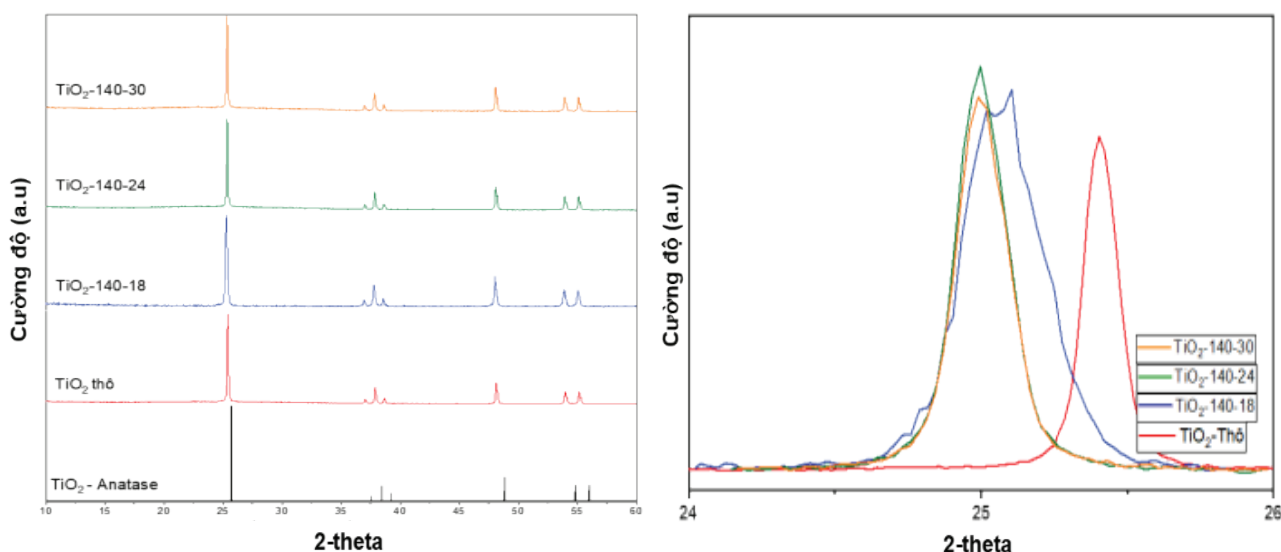
Hình 1 thể hiện giản đồ XRD của  $\text{TiO}_2$  thô và  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt trong 18 giờ tại các nhiệt độ gồm 140, 160 và 180°C. Tất cả các mẫu đều có các tín hiệu đặc trưng tại vị trí 2-theta lần lượt là 25,4, 37,5 và 48,1°, tương ứng với các mặt mạng (101), (004) và (200) của pha anatase [24]. Giản đồ XRD cho thấy, các mẫu có đường nền thấp, đỉnh nhiễu xạ nhọn, chứng tỏ  $\text{TiO}_2$  ban đầu và sau thủy nhiệt đều có độ tinh thể hóa cao, không có tín hiệu của tạp chất hay thành phần pha thứ hai. Kích thước tinh thể của mẫu được tính toán theo phương trình Debye Scherrer [11]:  $d=0,9\lambda/\beta\cos\theta$ , trong đó kích thước tinh thể  $d$  (nm) tính theo  $\lambda$  là bước sóng tia X thiết bị đo có giá trị bằng 1,5418 Å;  $\beta$  là 1/2 bề rộng đỉnh nhiễu xạ lớn nhất tại vị trí  $\theta$  (góc nhiễu xạ) có cường độ lớn nhất khoảng 25,4°. Kết quả tính toán các mẫu ở bảng 1 cho thấy,  $\text{TiO}_2$  có kích thước tinh thể dao động trong khoảng vài chục nanomet. Đồng thời,  $\text{TiO}_2$  sau khi thủy nhiệt có kích thước tinh thể nhỏ hơn so với  $\text{TiO}_2$  tiền chất, đặc biệt mẫu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt ở 140°C có kích thước tinh thể nhỏ nhất khoảng 39 nm. Kết quả XRD đã thể hiện nhiệt độ thủy nhiệt không thay đổi cấu trúc tinh thể, thành phần pha, nhưng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể. Đồng thời, nhiệt độ thủy nhiệt 140°C thấp nhất nhưng  $\text{TiO}_2$  thu được lại có kích thước tinh thể nhỏ nhất. Do đó, thủy nhiệt ở 140°C được sử dụng để khảo sát yếu tố thời gian thủy nhiệt. Điều này nhằm mục đích tiết kiệm về mặt năng lượng, đảm bảo an toàn khi tiến hành thực nghiệm nhưng vẫn cho kết quả biến tính  $\text{TiO}_2$  ổn định.

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

| Tên mẫu                | Kích thước tinh thể (nm) |
|------------------------|--------------------------|
| $\text{TiO}_2$ thô     | 55,8                     |
| $\text{TiO}_2$ -140-18 | 39,0                     |
| $\text{TiO}_2$ -160-18 | 46,7                     |
| $\text{TiO}_2$ -180-18 | 51,9                     |
| $\text{TiO}_2$ -140-24 | 49,9                     |
| $\text{TiO}_2$ -140-30 | 49,8                     |

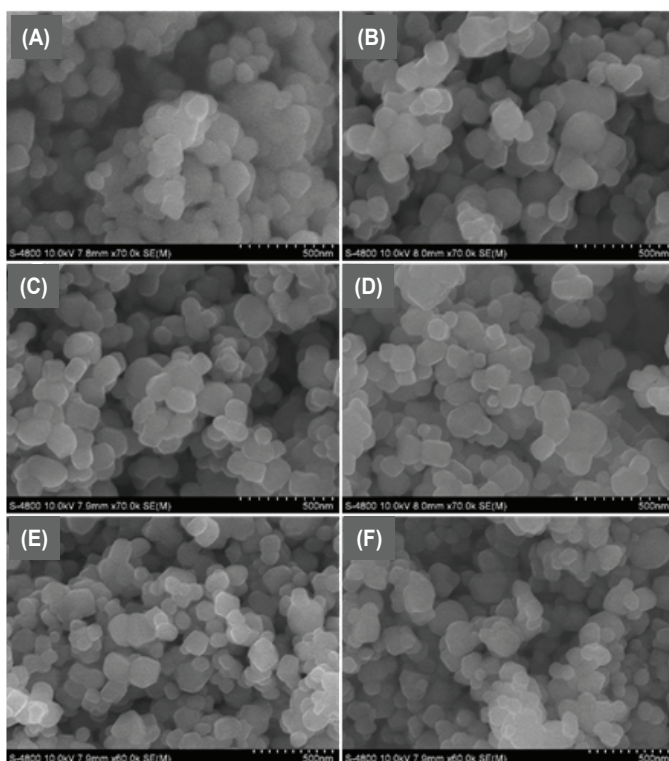
Quan sát giản đồ XRD mẫu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt ở 140°C trong các khoảng thời gian khác nhau (hình 2) cũng thu được pha anatase duy nhất, độ tinh thể cao và không lẫn pha tạp. Kết quả tính toán ở bảng 1 cho thấy, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt đến 24 và 30 giờ làm tăng kích thước tinh thể lớn hơn so với mẫu  $\text{TiO}_2$ -140-18.

Quan sát ảnh SEM các mẫu  $\text{TiO}_2$  trước và sau khi thủy nhiệt ở hình 3 cho thấy  $\text{TiO}_2$  thô và sau thủy nhiệt đều có dạng hình cầu. Tuy nhiên, hạt  $\text{TiO}_2$  của mẫu sau thủy nhiệt phân bố đồng đều hơn và giảm sự kết tụ so với  $\text{TiO}_2$  tiền chất. Đồng thời, quan sát hình SEM mẫu  $\text{TiO}_2$ -140-24 (hình 3E) và  $\text{TiO}_2$ -140-30 (hình 3F) cho thấy,  $\text{TiO}_2$  sau khi thủy nhiệt có hạt phân bố đều nhất, đường biên của các hạt rõ hơn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phần mềm ImageJ để xác định kích thước hạt, kết quả được thể hiện ở bảng 2. Nhìn chung tất cả các mẫu có kích thước hạt hơn 100 nm. Kết quả cho thấy, quá trình thủy nhiệt tại nhiệt độ và thời gian khác nhau không ảnh hưởng đến hình thái bề mặt, kích thước hạt  $\text{TiO}_2$ .



**Hình 2.** Giản đồ XRD mẫu  $\text{TiO}_2$  thô và  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt 140°C trong 18, 24 và 30 giờ.





Hình 3. Ảnh SEM ở độ phóng đại 70k của các mẫu:  $\text{TiO}_2$  thô (A),  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt 18 giờ tại các nhiệt độ khác nhau 140°C (B), 160°C (C), 180°C (D) và ở độ phóng đại 60k mẫu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt tại 140°C trong 24 giờ (E), 30 giờ (F). Tất cả các mẫu trên thang đo 500 nm.

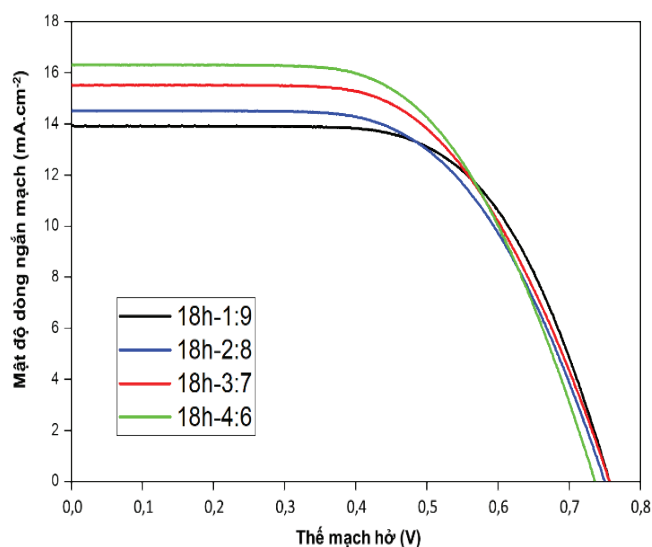
Bảng 2. Kích thước hạt trung bình mẫu  $\text{TiO}_2$  thô và sau thủy nhiệt được xác định bằng phần mềm ImageJ.

| Mẫu                    | Kích thước hạt trung bình (nm) |
|------------------------|--------------------------------|
| $\text{TiO}_2$ thô     | 123±32                         |
| $\text{TiO}_2$ -140-18 | 123±32                         |
| $\text{TiO}_2$ -160-18 | 117±31                         |
| $\text{TiO}_2$ -180-18 | 121±34                         |
| $\text{TiO}_2$ -140-24 | 123±37                         |
| $\text{TiO}_2$ -140-30 | 126±40                         |

Các kết quả phân tích XRD và SEM của các mẫu  $\text{TiO}_2$  chứng tỏ quá trình thủy nhiệt không làm thay đổi thành phần pha, mức độ tinh thể hóa, hình thái và kích thước hạt  $\text{TiO}_2$  so với mẫu tiền chất mà chỉ ảnh hưởng đến kích thước tinh thể. Nhiệt độ thủy nhiệt quá cao (hơn 140°C) và quá trình kéo dài thời gian thủy nhiệt (hơn 18 giờ) không chỉ bất lợi về mặt năng lượng, tính an toàn mà còn làm tăng kích thước tinh thể so với  $\text{TiO}_2$ -140-18. Để đánh giá khả năng sử dụng  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt làm lớp vật liệu tán xạ, vật liệu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt được sử dụng làm keo D trong DSC với công thức keo được chúng tôi khảo sát, đánh giá trong phần tiếp theo.

### 3.2. Phân tích đường cong dòng - thế (J-V) pin DSC chế tạo từ keo $\text{TiO}_2$ thủy nhiệt

Như chúng tôi đã đề cập ở phần trên, quá trình thủy nhiệt tại 140°C thu được  $\text{TiO}_2$  có thành phần pha, kích thước tinh thể, hình thái và kích thước hạt phù hợp hơn để ứng dụng cho lớp keo tán xạ trong DSC. Trong phần chế tạo keo chúng tôi chỉ tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng tỷ lệ dung môi ethyl acetate với terpineol trên nhóm mẫu  $\text{TiO}_2$ -140°C. Các mẫu được ký hiệu ah-x:y (với a: thời gian thủy nhiệt, x:y lần lượt là tỷ lệ ethyl acetate với terpineol) so sánh với pin sử dụng  $\text{TiO}_2$  thô ký hiệu thô - 3:7 (hình 4).



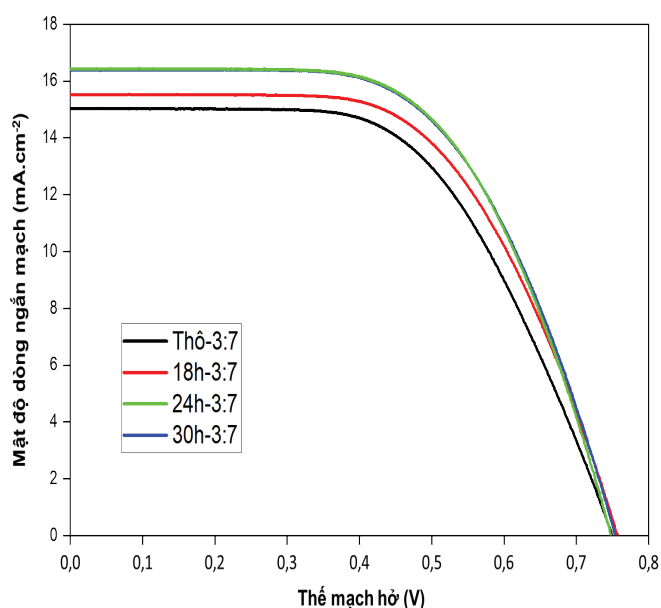
Hình 4. Đường cong đặc trưng J-V của các pin chế tạo từ điện cực  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt ở 140°C trong 18 giờ với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol lần lượt là 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6.

Kết quả trích xuất từ đường J-V (bảng 3) cho các giá trị thông số của các pin sử dụng keo  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt 18 giờ tại 140°C với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate:terpineol lần lượt là: 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6, tương ứng với các mẫu ký hiệu từ 18 giờ - 1:9 đến 18 giờ - 4:6. Quan sát kết quả thu được cho thấy, các pin có giá trị thế mạch hở ( $V_{oc}$ ) chênh lệch không đáng kể. Tuy nhiên, giá trị mật độ dòng ngắn mạch ( $J_{sc}$ ) của 2 loạt pin 3:7 và 4:6 cao hơn 12% so với các tỷ lệ còn lại, hiệu suất chuyển đổi năng lượng của các linh kiện này lần lượt là 6,72 và 6,91%, cao hơn khoảng 3% so với các linh kiện sử dụng keo với các tỷ lệ dung môi khác. Như vậy, keo  $\text{TiO}_2$  với tỷ lệ ethyl acetate và terpineol là 3:7 và 4:6 có khả năng ứng dụng làm điện cực cho pin DSC với hiệu suất cao. Với kết quả khảo sát tỷ lệ dung môi, chúng tôi chọn tỷ lệ 3:7 để đánh giá khả năng ứng dụng  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt tại 140°C trong thời gian lần lượt 18, 24 và 36 giờ. Các pin với  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt đều có giá trị  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  và PCE cao hơn so với pin sử dụng  $\text{TiO}_2$  thô khoảng 7%. Điều này cho thấy, quá trình thủy nhiệt mặc dù không thay đổi đáng kể các yếu tố về

thành phần pha, kích thước, hình thái hạt..., nhưng chính khả năng giảm kết tụ các hạt góp phần tăng khả năng phân tán  $\text{TiO}_2$  trong hệ keo từ đó tăng hiệu quả lớp keo tán xạ, góp phần tăng hiệu suất pin cao hơn so với  $\text{TiO}_2$  thô. So sánh các pin sử dụng  $\text{TiO}_2$  với thời gian thủy nhiệt khác nhau cho thấy hiệu suất pin thay đổi không đáng kể. Do đó, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt không ảnh hưởng đến  $\text{TiO}_2$  (thông qua kết quả XRD, SEM) và khả năng ứng dụng trong DSC (kết quả phân tích pin). Các kết quả trên cho thấy, các linh kiện pin mặt trời sử dụng hệ keo với tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol là 3:7 hoặc 4:6 đều cho hiệu suất cao và ổn định (hình 5).

**Bảng 3.** Các thông số  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF (hệ số lấp đầy) và PCE (hiệu suất) của các pin chế tạo từ  $\text{TiO}_2$  thô và  $\text{TiO}_2$  biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt ở  $140^\circ\text{C}$  trong các khoảng thời gian 18, 24, 30 giờ với tỷ lệ dung môi ethyl acetate:terpinol khác nhau.

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



**Hình 5.** Đường cong đặc trưng J-V của các pin chế tạo từ điện cực  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt với tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol là 3:7 so với pin chuẩn (sử dụng  $\text{TiO}_2$  thô).

## 4. Kết luận

$\text{TiO}_2$  thô sau khi được thủy nhiệt với DES gồm choline chloride/urea theo tỷ lệ 1:2 tại các nhiệt độ và thời gian khác nhau thu được sản phẩm  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc và hình thái không thay đổi đáng kể so với tiền chất. Thông qua kết quả phân tích XRD và SEM cho thấy, nhiệt độ thủy nhiệt càng cao (hơn  $140^\circ\text{C}$ ) không chỉ bất lợi về mặt năng lượng mà còn làm tăng kích thước tinh thể so với mẫu  $\text{TiO}_2$ -140-18. Kết quả khảo sát quá trình thủy nhiệt theo thời gian tại nhiệt độ  $140^\circ\text{C}$  cũng cho thấy, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt không tác động cấu trúc, thành phần pha tinh thể hay hình thái, kích thước hạt và thời gian thủy nhiệt 18 giờ được xem là có lợi về mặt năng lượng. Tuy nhiên, kết quả ảnh SEM cho thấy, các hạt  $\text{TiO}_2$  sau khi thủy nhiệt đã giảm khả năng kết tụ, kích thước hạt khoảng 100 nm phù hợp ứng dụng làm keo tán xạ cho DSC. Khả năng ứng dụng nhóm mẫu  $\text{TiO}_2$ - $140^\circ\text{C}$  vào quy trình chế tạo được khảo sát đã cho những tín hiệu khả quan khi ứng dụng vào DSC. Với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol lần lượt thay đổi từ 1:9 đến 4:6 thể hiện rõ pin có tỷ lệ 3:7 và 4:6 có hiệu suất đạt giá trị ( $>6,7\%$ ) cao hơn so với các pin còn lại. Các kết quả trên cho thấy, việc sử dụng dung môi xanh DES trong quá trình thủy nhiệt  $\text{TiO}_2$  làm giảm sự kết tụ so với mẫu ban đầu và được ứng dụng cho pin DSC có hiệu suất cao, ổn định. Điều này chứng tỏ quy trình tổng hợp keo  $\text{TiO}_2$  đáp ứng tốt yêu cầu chế tạo pin mặt trời DSC trong điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, từ đó mở ra một hướng ứng dụng nhằm mục đích thương mại hóa trong tương lai.

## LỜI CẢM ƠN

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

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. O'regan, M. Grätzel (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films", *Nature*, **353**(6346), pp.737-740.
- [2] M. Yeoh, K. Chan (2017), "Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: A review", *Int. J. Energy Res.*, **41**(15), pp.2446-2467, DOI: 10.1002/er.3764.
- [3] K.E. Jasim (2011), "Dye-sensitized solar cells-working principles, challenges and opportunities", *Sol. Cells-Dye-Sensitized Devices*, **8**, pp.172-210, DOI: 10.5772/19749.
- [4] A.N.B. Zulkifli, T. Kento, M. Daiki, et al. (2015), "The basic research on the dye-sensitized solar cells (DSSC)", *J. Clean Energy Technol.*, **3**(5), pp.382-387, DOI: 10.7763/JOCET.2015.V3.228.
- [5] Z. Yu (2012), *Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells*, Thesis of KTH Royal Institute of Technology, 60pp.

- [6] A. Colombo, C. Dragonetti, F. Fagnani, et al. (2019), "Improving the efficiency of copper-dye-sensitized solar cells by manipulating the electrolyte solution", *Dalt. Trans.*, **48(26)**, pp.9818-9823, DOI: 10.1039/C9DT01448A.
- [7] N.E.H. Diyanahesa, A. Supriyanto, A.H. Ramelan (2020), "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSC) transparent by optimizing of anthocyanin dyes hybrid dyenamo yellow (DN-F01)", *AIP Conference Proceedings*, **2217(1)**, DOI: 10.1063/5.0000868.
- [8] M.Z. Yahaya, M.A. Azam, M.A.M. Teridi, et al. (2017), "Recent characterisation of sol-gel synthesised TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Recent Appl. Sol-Gel Synth.*, **6**, pp.109-129, DOI: 10.5772/7822.
- [9] R. Vijayalakshmi, V. Rajendran (2012), "Synthesis and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> via different methods", *Arch. Appl. Sci.*, **4(2)**, pp.1183-1190.
- [10] M.A. Khan, M.S. Akhtar, O.B. Yang (2010), "Synthesis, characterization and application of sol-gel derived mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy*, **48(12)**, pp.2195-2201, DOI: 10.1016/j.solener.2010.08.008.
- [11] L.S. Chougala, M.S. Yatnatti, R.K. Linganagoudar, et al. (2017), "A simple approach on synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application in dye-sensitized solar cells", *J. Nano- and Electron. Phys.*, **9(4)**, DOI: 10.21272/jnep.9(4).04005.
- [12] A.M. Nor, M.F. Achoi, M.H. Mamat, et al. (2012), "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanowires via hydrothermal method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51(6S)**, DOI: 10.1143/JJAP.51.06FG08.
- [13] S. Qiu, S.J. Kalita (2006), "Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide", *Mater. Sci. Eng. A*, **435-436**, pp.327-332, DOI: 10.1016/j.msea.2006.07.062.
- [14] Q. Wang, B. Dong, Y. Zhao, et al. (2018), "Controllable green synthesis of crassula peforata-like TiO<sub>2</sub> with high photocatalytic activity based on deep eutectic solvent (DES)", *Chemical Engineering Journal*, **384**, pp.811-819, DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.020.
- [15] J.K. Oh, J.K. Lee, S.J. Kim, et al. (2009), "Synthesis of phase-and shape-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles via hydrothermal process", *J. Ind. Eng. Chem.*, **15(2)**, pp.270-274, DOI: 10.1016/j.jiec.2008.10.001.
- [16] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder (2014), "Deep eutectic solvents (DESs) and their applications", *Chem. Rev.*, **114(21)**, pp.11060-11082, DOI: 10.1021/cr300162p.
- [17] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, et al. (2001), "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: Plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2:1)", *Chem. Commun.*, **19**, pp.2010-2011, DOI: 10.1039/B106357J.
- [18] D. Carriazo, M.C. Serrano, M.C. Gutiérrez, et al. (2012), "Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials", *Chem. Soc. Rev.*, **41(14)**, pp.4996-5014, DOI: 10.1039/C2CS15353J.
- [19] B.Y. Zhao, P. Xu, F.X. Yang, et al. (2015), "Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: Characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora Japonica*", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3(11)**, pp.2746-2755, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00619.
- [20] C. Ruß, B. König (2012), "Low melting mixtures in organic synthesis - An alternative to ionic liquids?", *Green Chem.*, **14(11)**, pp.2969-2982, DOI: 10.1039/C2GC36005E.
- [21] P.T. Nguyen, T.D.T. Nguyen, V.S. Nguyen, et al. (2019), "Application of deep eutectic solvent from phenol and choline chloride in electrolyte to improve stability performance in dye-sensitized solar cells", *Journal of Molecular Liquids*, **277**, pp.157-162, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.114.
- [22] T.D.T. Nguyen, P.T. Nguyen, P.H. Tran (2018), "Dye-sensitized solar cells using deep eutectic solvents mixed with ethanol as an effective electrolyte medium", *Sci. Technol. Dev. J.*, **21(1)**, pp.15-23, DOI: 10.32508/stdj.v21i1.424.
- [23] D. Nguyen, T.V. Huynh, V.S. Nguyen, et al. (2021), "Choline chloride-based deep eutectic solvents as effective electrolytes for dye-sensitized solar cells", *RSC Advances*, **11(35)**, pp.21560-21566, DOI: 10.1039/D1RA03273A.
- [24] A.J. Haider, S.Y. Taha, Z.N. Jameel (2014), "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by using sol-gel method and its applications as antibacterial agents", *Eng. & Tech. Journal*, **32(3)**, pp.418-426.