

# NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN CỦA ĐIỆN CỰC ANODE QUANG TRONG PIN MẶT TRỜI CHẤM LƯỢNG TỬ $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{ZnS}$

## THE OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{ZnS}/\text{CdSe}$ CO-SENSITIZED $\text{TiO}_2$ SOLAR CELLS

Nguyễn Thành Phương<sup>(1)</sup>, Lâm Quang Vinh<sup>(2)</sup>, Lê Minh Tuấn

<sup>(1)</sup> Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp. HCM

<sup>(2)</sup> Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. HCM

### TÓM TẮT

Hiện nay, pin mặt trời chấm lượng tử (QDSSC – Quantum Dot Sensitized Solar Cell) mang một hứa hẹn đầy tiềm năng cho pin mặt trời thế hệ thứ ba. Vì thế, trong công trình nghiên cứu này, chấm lượng tử CdSe được tổng hợp bằng phương pháp Colloide được sử dụng để làm chất nhạy quang trong cấu trúc pin. Các điện cực anode quang  $\text{TiO}_2/\text{QDs}$  (Quantum dots) CdSe/ZnS được chế tạo bằng phương pháp ngâm, phương pháp hấp phụ và phản ứng các lớp ion liên tục (SILAR – Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Các tính chất quang điện của điện cực anode quang  $\text{TiO}_2/\text{QDs}$  CdSe/ZnS được khảo sát thông qua các phép đo hấp thụ UV – vis, phổ quang phát quang (PL), phổ nhiễu xạ tia X, phân tích ảnh FE – SEM. Các thông số pin mà chúng tôi tổng hợp được như sau:  $V_{oc} = 0.33 \text{ V}$ ,  $I_{sc} = 2.26 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.41$ ,  $\eta = 0.31\%$ .

**Từ khóa:** Chấm lượng tử CdSe, pin mặt trời chấm lượng tử CdSe.

### ABSTRACT

Quantum dots sensitized nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  solar cells (QDSSCs) are promising third-generation photovoltaic devices. In this study, CdSe quantum dots (Qds) have been prepared via a colloidal route using Mercaptoethanol (Thioglycol) ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ) as a capping agent, ZnS/CdSe co-sensitized  $\text{TiO}_2$  photoanodes for QDSSCs were prepared by ionic layer adsorption and reaction (SILAR) for improving overall photoconversion efficiency. The structural of materials the  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{ZnS}$ , optical, morphological and photoelectrochemical properties of anode  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{ZnS}$  thin films were investigated by optical spectrum, TEM, FE- SEM, X-Ray.

**Key word:** quantum dots, CdSe, CdSe/ZnS,  $\text{TiO}_2$ , Silar, mercaptoethanol, photoelectrochemical properties, solar cell.

### I. GIỚI THIỆU

Pin mặt trời chất màu nhạy quang đã được nghiên cứu rất nhiều trong vài thập kỷ qua do chúng tương đối đơn giản, hiệu suất tương đối cao và có tiềm năng ứng dụng trong tương lai. Bên cạnh đó vẫn còn một vài hạn chế như: độ bền chất màu nhạy quang chưa cao, vùng phổ hấp thụ ánh sáng của chất màu nhạy quang còn hẹp. Do đó, để

khắc phục những hạn chế trên, chấm lượng tử CdSe được sử dụng để thay thế chất nhạy quang nhằm nâng cao độ bền của pin cũng như hiệu suất pin do chấm lượng tử có các tính chất độc đáo như: điều khiển được vùng phổ hấp thụ bằng cách điều khiển kích thước hạt, tạo ra nhiều cặp exciton khi hấp thụ một photon tới [1]. Trong công trình nghiên cứu này, chấm lượng tử CdSe được sử dụng

trong cấu trúc điện cực anode quang  $\text{TiO}_2/\text{QDs CdSe/ZnS}$ . Các chấm lượng tử CdSe được hấp thụ lên màng  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp ngâm, phương pháp phản ứng, hấp phụ lớp ion liên tục (SILAR) nhằm hấp thụ được nhiều chấm lượng tử CdSe trên màng  $\text{TiO}_2$ . Theo nhóm tác giả [1], thì lượng chấm lượng tử CdSe hấp thụ trên màng càng nhiều thì mật độ dòng càng cao. Bên cạnh đó, nhằm nâng cao hiệu suất pin, lớp phủ ZnS được sử dụng để tạo lớp rào thế ngăn chặn sự tái hợp của điện tử với dung dịch chất điện ly. Theo nhóm tác giả [7], khi chế tạo pin QDSSC có phủ lớp ZnS thì hiệu suất pin đã được cải thiện đáng kể bởi vì lớp ZnS có đáy vùng dẫn cao hơn CdSe. Lớp ZnS có thể đóng các vai trò sau: hoạt động như một lớp thụ động bề mặt; tạo lớp rào thế giữa mặt phân cách giữa chấm lượng tử CdSe và dung dịch chất điện ly.

## II. THỰC NGHIỆM

### 1. Vật liệu

Cadmium acetate dihydrate ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) của Merck; Dimethyl formamide (DMF) ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) của Merck; Mercaptoethanol (Thioglycol) ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ) của Merck; Sodium selenite pentahydrate ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) của Merck,  $M = 263,02 \text{ g/mol}$ .

### 2. Tổng hợp chấm lượng tử CdSe

Đầu tiên, hòa tan 1.066 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trong 15ml DMF, tiếp theo cho thêm 2ml dung NaOH 1M vào tạo thành dung dịch có màu trắng đục (dung dịch này có  $\text{pH} = 8$ ), sau đó bơm nhanh 0.2ml mercaptoethanol vào dung dịch trên, tương ứng với tỷ lệ mol  $M = \text{Cd} : \text{Se} : \text{Mercaptoethanol}$  là 4:1:2.14. Quá trình này được khuấy từ liên tục trong 30 phút để được dung dịch phức chất trong suốt có chứa ion  $\text{Cd}^{2+}$  với các tỷ lệ chất bao khác nhau.

Tiếp theo, hòa tan 0.263 g  $\text{Na}_2\text{SeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vào 5 ml nước cất để tạo dung dịch trong suốt chứa ion  $\text{Se}^{2-}$ . Bơm nhanh dung dịch

này vào dung dịch chứa các ion  $\text{Cd}^{2+}$  bên trên và khuấy từ trong 30 phút, sau đó hồi lưu nhiệt ở  $90^\circ\text{C}$  trong 3 giờ (không khuấy) để thu được dung dịch hạt nano CdSe có màu vàng.

### 3. Chế tạo điện cực anode quang $\text{TiO}_2/\text{CdSe/ZnS}$

Dung dịch CdSe được tổng hợp với tỷ lệ mol 4:1:2.14 được chọn để ngâm màng  $\text{TiO}_2$ . Sau thời gian ngâm 20 giờ, màng  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  được lấy ra rửa sạch bằng methanol và sấy khô. Sau đó, chúng được nhúng trong các dung dịch chứa các ion phức chất  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{S}^{2-}$ . Trình tự như sau:

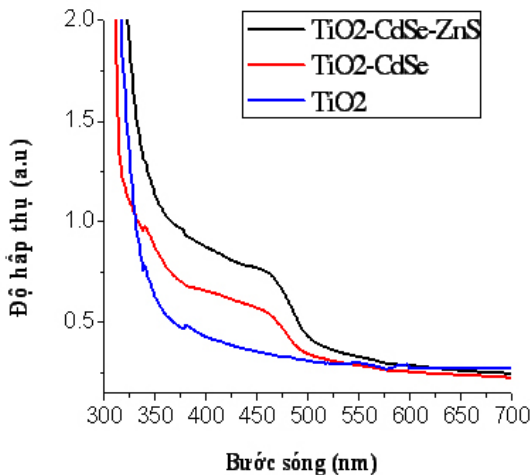
- Tạo lớp màng CdSe bằng phương pháp SILAR: Điện cực anode quang FTO/ $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  sẽ được nhúng trong các dung dịch chứa các ion  $\text{Cd}^{2+}$  nồng độ 0.5M trong 5 phút, sau đó lấy ra rửa sạch bằng ethanol. Tiếp theo, điện cực này sẽ được nhúng trong dung dịch chứa các ion  $\text{Se}^{2-}$  nồng độ 0.3M trong 5 phút ở nhiệt độ  $50^\circ\text{C}$ , lấy ra rửa sạch bằng nước cất.
- Tạo lớp phủ ZnS bằng phương pháp SILAR: Màng FTO/ $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  (SILAR 2 lớp, 3 lớp, 5 lớp, 7 lớp) sẽ được nhúng trong các dung dịch ion  $\text{Zn}^{2+}$  có nồng độ 0.1M trong 1 phút, rửa sạch bằng nước cất. Tiếp theo, nhúng màng này vào dung dịch chứa các ion  $\text{S}^{2-}$  có nồng độ 0.5M trong 1 phút, rửa sạch bằng nước cất. Quy trình này được thực hiện 2 lần.

### 4. Chế tạo điện cực cathode

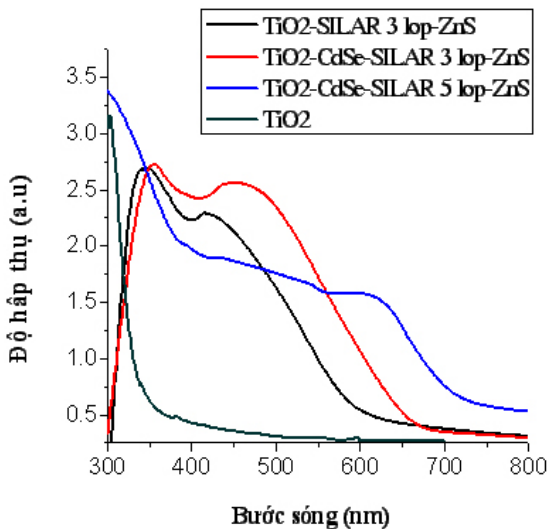
Màng thủy tinh dẫn điện được khoan hai lỗ tròn có đường kính 1mm, khoan từ mặt dẫn xuống. Khoảng cách giữa hai lỗ khoảng tùy thuộc vào kích thước chế tạo pin. Điện cực sau khi khoan lỗ sẽ được rửa sạch bằng nước cất, đánh siêu âm với methanol trong 30 phút, sấy khô. Màng Pt cũng được phủ trên đế FTO từ dung dịch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bằng phương pháp in lụa, màng được quét 4 lớp, đem sấy ở  $70^\circ\text{C}$  trong 15 phút, sau đó nung ở  $400^\circ\text{C}$  trong 15 phút.

### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### III.1. Khảo sát các tính chất quang của màng $TiO_2/CdSe/ZnS$



Hình 1a. Phổ UV – Vis của các màng  $TiO_2$ ,  $TiO_2/CdSe$ , và  $TiO_2/CdSe/ZnS$ .



Hình 1b. Phổ UV – Vis của các màng  $TiO_2/CdSe/ZnS$  với các chu trình SILAR khác nhau

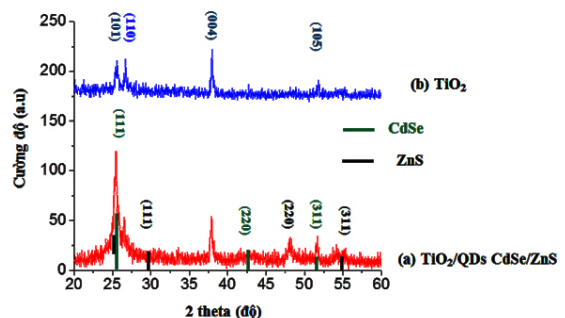
##### III.1.1. Khảo sát phổ UV – Vis

Hình 2 cho thấy màng  $TiO_2$  có bờ hấp thụ nằm trong vùng UV có bước sóng khoảng 339 nm, điện cực  $TiO_2/CdSe$  (ngâm màng  $TiO_2$  trong dung dịch CdSe 20 giờ) cho thấy có bờ hấp thụ dịch về vùng khả kiến khoảng 510 nm, kích thước chấm lượng tử tính theo mô hình khối lượng hiệu dụng khoảng 2.2

nm, điều này chứng tỏ chấm lượng tử CdSe đã hấp thụ thành công lên màng  $TiO_2$  bằng phương pháp ngâm mà không cần các phân tử trợ liên kết nào.

Phổ UV – Vis (Hình 1a) cho thấy màng  $TiO_2$  có bờ hấp thụ nằm trong vùng UV có bước sóng khoảng 339 nm, điện cực  $TiO_2/CdSe$  (ngâm màng  $TiO_2$  trong dung dịch CdSe 20 giờ) cho thấy có bờ hấp thụ dịch về vùng khả kiến khoảng 510 nm, kích thước chấm lượng tử tính theo mô hình khối lượng hiệu dụng khoảng 2.2 nm, điều này chứng tỏ chấm lượng tử CdSe đã hấp thụ thành công lên màng  $TiO_2$ . Hình 1b cho thấy, đối với điện cực nhúng trực tiếp SILAR 3 lần ( $TiO_2/SILAR(3)/ZnS$ ) có bờ hấp thụ khoảng 632 nm, kích thước hạt khoảng 2.5 nm, chứng tỏ lượng CdSe hấp thụ lên màng  $TiO_2$  nhiều hơn so với phương pháp ngâm trực tiếp. Hơn nữa, đối với điện cực  $TiO_2/CdSe/SILAR(3)/ZnS$  bằng cách kết hợp giữa ngâm 20 giờ trong dung dịch CdSe và nhúng bằng SILAR có bờ hấp thụ dịch chuyển về bước sóng khoảng 655 nm, kích thước hạt khoảng 3.4 nm. Các mẫu điện cực tạo đến 5 chu trình SILAR thì bờ hấp thụ dịch chuyển về khoảng 740 nm, kích thước hạt trung bình khoảng 9.5 nm. Từ phổ UV – Vis cho thấy, số chu trình SILAR càng tăng thì bờ hấp thụ càng dịch chuyển về phía bước sóng đỏ, điều này rất thuận lợi cho việc tăng vùng phổ hấp thụ nhằm tăng hiệu suất pin.

##### III.2. Khảo sát phổ XRD

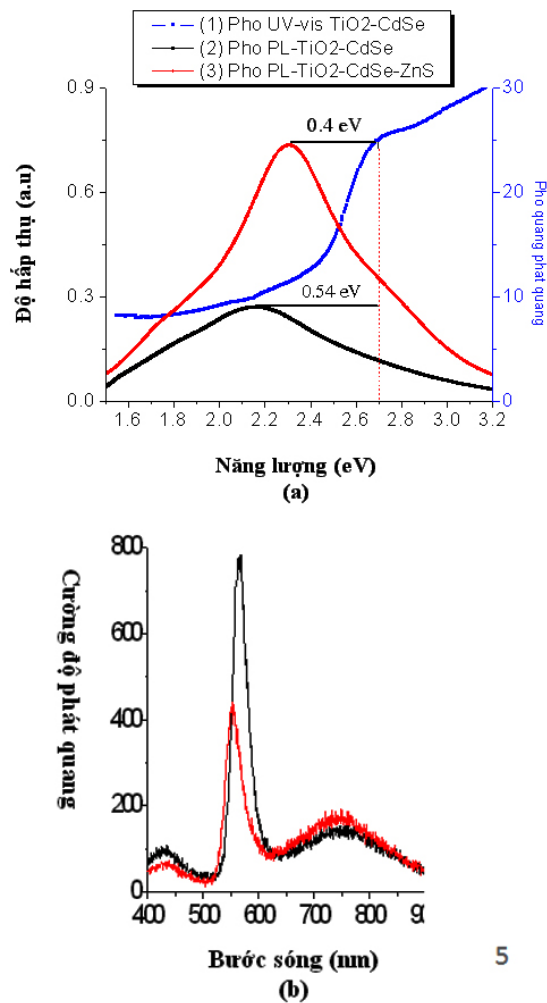


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của (a)  $TiO_2/QDs$  CdSe/ZnS, (b) màng  $TiO_2$ .

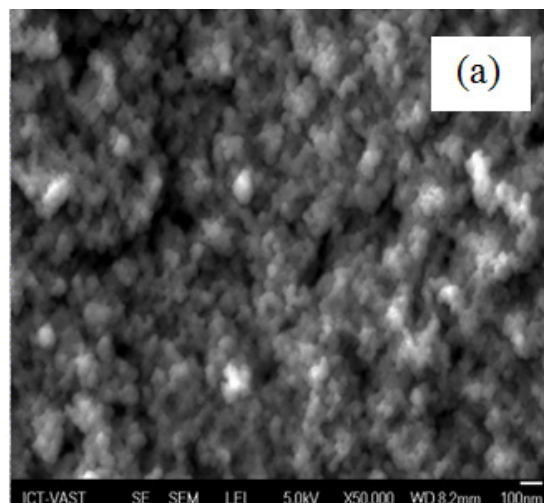
Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu (a) TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe/ZnS, (b) TiO<sub>2</sub> trong hình 2 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ 25.60, 38.050 và 51.70 tương ứng với các họ mặt mạng (101), (004) và (105) của pha anatase của tinh thể TiO<sub>2</sub> [4]. Các đỉnh nhiễu xạ 25.50, 42.60, 51.40 tương ứng với các họ mặt mạng (111), (220), (311) của pha cấu trúc lập phương zinc-blende của tinh thể CdSe [3], [5]. Các đỉnh nhiễu xạ 29.50, 48.30 và 54.80 tương ứng với các họ mặt mạng (111), (220) và (311) của pha cấu trúc zinc-blende của tinh thể ZnS [2]. Từ phổ nhiễu xạ tia X thu được, chúng tỏ rằng các chấm lượng tử CdSe, lớp phủ ZnS đã được gắn kết lên màng TiO<sub>2</sub> để hình thành cấu trúc TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe/ZnS.

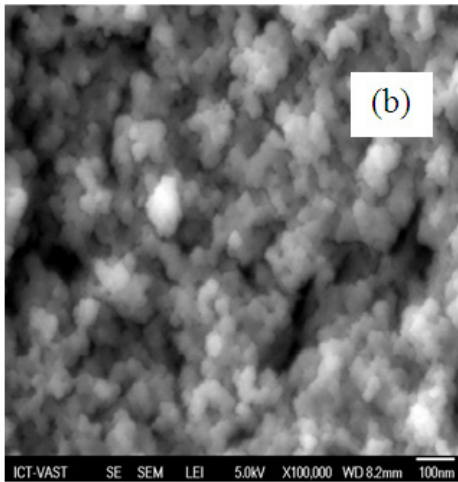
### III.3. Khảo sát phổ PL

Phổ quang phát quang hình 3 (a) và (b) cho ta thấy khi chấm lượng tử CdSe được hấp thụ lên màng TiO<sub>2</sub> thì cường độ quang phát quang giảm khoảng 80 lần so với cường độ quang phát quang của mẫu dung dịch CdSe (hình 3b). Hơn nữa, hình 3 (a) còn cho thấy độ dịch chuyển Stock giữa các đỉnh phổ hấp thụ và phổ quang phát quang của màng TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe khoảng 0.54 eV. Khi màng TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe có tạo lớp phủ ZnS (TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe/ZnS) thì độ dịch chuyển Stock giữa phổ hấp thụ và phổ quang phát quang giảm còn khoảng 0.4 eV. Nguyên nhân giảm năng lượng dịch chuyển Stock là do lớp ZnS đã thụ động hóa các trạng thái bề mặt của chấm lượng tử CdSe, giúp bảo vệ QDs CdSe không cho chúng phát triển khi xử lý nhiệt [6], mặt khác việc bọc lớp ZnS giúp cho electron quang sinh của CdSe không dịch chuyển ngược về dung dịch chất điện ly. Đây là đặc điểm rất quan trọng trong chế tạo pin mặt trời chấm lượng tử nhằm nâng cao hiệu suất pin và để chứng minh điều này chúng tôi đi vào khảo sát các thông số đặc trưng của pin (phần III.5).



**Hình 3.** (a) Phổ hấp thụ UV – Vis và quang phát quang của màng TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe và màng TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe/ZnS, (b) Phổ quang phát quang của dung dịch CdSe.

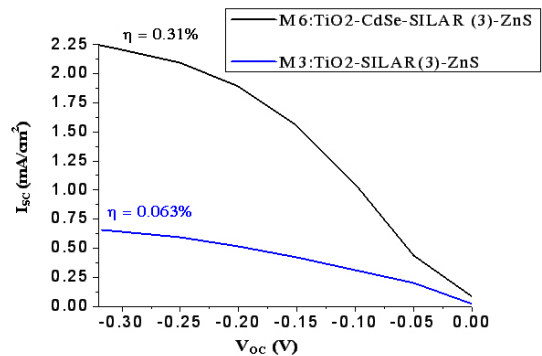
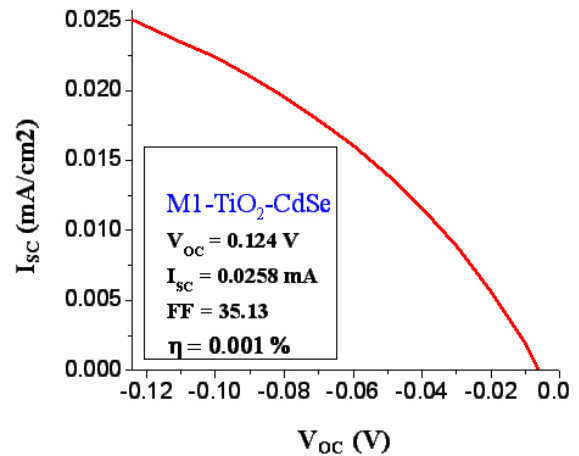
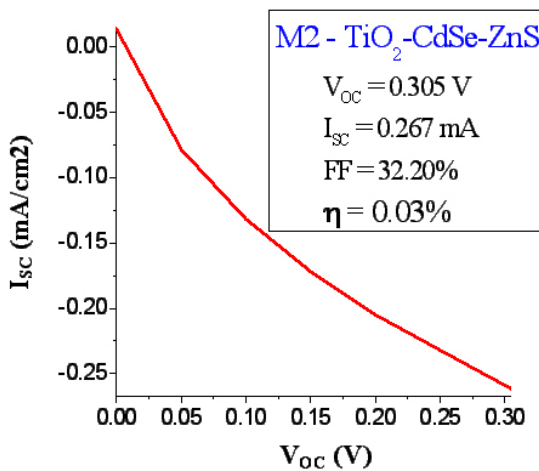




**Hình 4.** Ảnh FE – SEM của điện cực anode quang TiO<sub>2</sub>/CdSe/ZnS được phóng đại ở các giai đo khác nhau (x50,000 và x100,000).

Để khảo sát bề mặt của các điện cực anode quang TiO<sub>2</sub>/QDs CdSe/SILAR CdSe/ZnS chúng tôi tiến hành chụp ảnh FE – SEM. Hình 4 là ảnh FE – SEM bề mặt của điện cực anode quang có các độ phóng đại khác nhau. Dựa vào ảnh FE – SEM ta thấy, điện cực anode quang vẫn giữ được cấu trúc xốp sau khi tiến hành ngâm màng TiO<sub>2</sub> trong dung dịch CdSe và sử dụng phương pháp SILAR để tăng lượng CdSe hấp thụ trên màng, kích thước hạt tương đối đồng đều.

**III.5. Khảo sát đường đặc trưng I – V của pin**



**Hình 5**

Từ đường đặc trưng I – V (hình 5) cho thấy hiệu suất của mẫu M2 (có lớp phủ ZnS) tăng lên khoảng 30 lần, mật độ dòng tăng hơn 10 lần so với mẫu M1. Nguyên nhân của việc tăng hiệu suất pin khi có lớp phủ ZnS được giải thích như phần I, và điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả [4]. Vì vậy, trong phần này chúng tôi nhận thấy rằng lớp phủ ZnS đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất pin QDSSC. Khi tăng số chu trình SILAR lên thì mật độ dòng và hiệu suất pin tăng lên, điển hình mẫu pin M3 (TiO<sub>2</sub>/SILAR CdSe (3 lần) /ZnS) có  $\eta=0.063\%$ , mẫu pin M6 (TiO<sub>2</sub>/CdSe/SILAR CdSe (3 lần)-ZnS) có hiệu suất  $\eta=0.31\%$ .

**IV. KẾT LUẬN**

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công pin mặt trời chấm lượng tử TiO<sub>2</sub>/CdSe/ZnS. Chấm lượng tử

CdSe được hấp thụ lên màng TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp ngâm và SILAR, lớp ZnS cũng được tạo bằng phương pháp SILAR nhằm tạo lớp rào thế để tăng hiệu suất pin. Các

thông số đặc trưng của pin đo được như sau: VOC = 0.33 V, ISC = 2.26 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0.41, hiệu suất ( $\eta$ ) = 0.31%.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. B. Kashyout, Hesham M. A. Soliman, Marwa Fathy, E. A. Gomaa, and Ali A. Zidan (2012), “*CdSe quantum dots for Solar cell devices, Department of Chemistry, Faculty of Science*”, Mansoura University.
- [2] C.S. Pathak, V. Agarwala, M.K. Mandal (2012), “*Mechano-chemical synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles*”, Physica B 407, pp. 3309–3312.
- [3] Feiyan Zhao, Guangshi Tanga, Jingbo Zhangb, Yuan Linb (2012), “*Improved performance of CdSe quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> thin film by surface treatment with TiCl<sub>4</sub>*”, Electrochimica Acta 62, pp. 396–401.
- [4] L. N. Dlamini • R. W. Krause • G. U. Kulkarni • S. H. Durbach (2011), “*Photodegradation of bromophenol blue with fluorinated TiO<sub>2</sub> composite*”, Appl Water Sci 1:19–24.
- [5] P. Sudhagara, June Hyuk Jung a, Suil Park a, Yong-Gun Lee b, R. Sathyamoorthy c, Yong Soo Kang a\*, Heejoon Ahn d (2009), “*The performance of coupled (CdS:CdSe) quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> nanofibrous solar cells*” Electrochemistry Communications 11, pp. 2220–2224.
- [6] Sung Woo Jung, Jae-Hong Kima, Hyunsoo Kimb\*, Chel-Jong Choi, Kwang-Soon Ahn (2012), “*ZnS overlayer on in situ chemical bath deposited CdS quantum dot-assembled TiO<sub>2</sub> films for quantum dot-sensitized solar cells*”, Current Applied Physics xxx, pp. 1-6.
- [7] Zi-Xia Li, Yu-Long Xie, Hua Xu, Tian-Ming Wang, Zhu-Guo Xu\*, Hao-Li Zhang (2011), “*Expanding the photoresponse range of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by CdS/CdSe/ZnS quantum dots co-modification*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 224, pp. 25–30.