

石墨烯纳米片对电极染料敏化太阳电池

徐顺建¹ 罗玉峰^{1,2} 钟 炜¹ 肖宗湖¹ 罗永平¹

(¹ 新余学院新余新能源研究所, 江西 新余 338004)
(² 南昌大学机电学院, 江西 南昌 330031)

摘要 将球磨处理的鳞片石墨作为前驱体采用氧化还原法制备石墨烯纳米片(GNs),考察晶体结构变化。将 GNs 作为催化材料应用于染料敏化太阳电池(DSCs),探讨 GNs 对电极经热处理对器件光电性能的影响。结果表明,采用球磨对鳞片石墨进行预处理,能改进 GNs 的晶体结构,即厚度减薄、晶面间距 $d_{(002)}$ 增大。晶体结构改进后的 GNs 具有更高的催化活性和更强的氧化还原对扩散能力,相应地,DSCs 的转换效率得到大幅度的提升。GNs 对电极经热处理,能进一步提高对电极的催化活性以及氧化还原对扩散能力,最终促使器件的转换效率从 1.17% 增加到 1.54%,增幅达到 31.3%。

关键词 光学器件;石墨烯纳米片;球磨;热处理;对电极;染料敏化太阳电池

中图分类号 TM914 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1023003

Dye-Sensitized Solar Cells Employing Graphene Nanosheets as Counter Electrode

Xu Shunjian¹ Luo Yufeng^{1,2} Zhong Wei¹ Xiao Zonghu¹ Luo Yongping¹

(¹ Xinyu Institute of New Energy, Xinyu University, Xinyu, Jiangxi 338004, China)
(² School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China)

Abstract Ball-milled flake graphite is first employed as precursor to synthesize graphene nanosheets (GNs) by a technique of oxidation-reduction to study the change of crystal structure. The GNs are then used as catalytic materials for counter electrode in dye-sensitized solar cells (DSCs), and the influence of the succeeding heat treatment of the GNs counter electrode on the photovoltaic properties of the device is finally investigated. Results show that the crystal structure of the GNs is improved by introducing the ball-milling of flake graphite, the thickness of the GNs is reduced and the distance $d_{(002)}$ of graphene layer is increased. Compared with the GNs prepared from natural flake graphite, the improved GNs as catalytic materials have higher catalytic activity and stronger capability of electrolyte diffusion, resulting in significant improvement in the efficiency of the DSCs. Through the heat treatment, the catalytic activity and the electrolyte diffusion capability of the GNs counter electrode are obviously strengthened, and the efficiency of the device is raised from 1.17% to 1.54% with an increment of 31.3%.

Key words optical devices; graphene nanosheet; milling; heat treatment; counter electrode; dye-sensitized solar cell

OCIS codes 230.0250; 040.5350; 160.4236; 310.3840

1 引 言

能源危机和传统能源带来的环境污染促使人们加大了对各类太阳电池的开发力度。作为一类薄膜太阳电池,染料敏化太阳电池(DSCs)具有独特的优

势:可柔性化、工艺简单、装饰性强等^[1-3]。典型的 DSCs 由光阳极、电解质、敏化剂和对电极四部分组成,其中对电极主要起催化还原电解质的作用。为了保证对电极具有足够的催化活性,典型的做法是

收稿日期: 2013-04-22; **收到修改稿日期**: 2013-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(51162025)、西安交通大学金属材料强度国家重点实验室开放研究项目(20111207)、江西省教育厅资助科研项目(GJJ13776)、江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD13100)

作者简介: 徐顺建(1978—),男,博士,副教授,主要从事新型薄膜太阳电池关键材料与器件等方面的研究。

E-mail: xushunjian@126.com

引入铂作为催化材料^[4]。但是,铂作为贵金属,不仅增加了材料的成本,而且因长时间浸泡在电解质中,存在易被腐蚀的现象(生成 PtI_4)。因此,研制低成本、高稳定性的催化材料成为迫切需要解决的问题。

石墨烯是一种六角蜂窝状、二维平面结构的新型碳材料,具有优异的材料性能,如高比表面积、高迁移率、高强度等。石墨烯的独特性使其可广泛地应用于新能源领域,主要涵盖透明导电薄膜、储氢、DSCs、双电层电容器以及锂离子电池等领域^[5-7]。然而,理想的石墨烯作为 DSCs 对电极催化材料时,由于催化活性点数量不足,导致器件的转换效率远低于铂对电极 DSCs^[7]。与此同时,由多层石墨烯堆砌的石墨烯纳米片(GNs)由于不仅较好地继承了石墨烯的特性,而且具有形貌和晶体结构的多样性和可调性,也逐渐被引入新能源领域,展现出一定的应用潜力。Ci 等^[8]考察了掺氮 GNs 作为微生物燃料电池阴极催化剂的性能,器件的最大输出电流密度和最大输出功率分别为 23.34 A/m^2 和 4.06 W/m^2 ,两者均高于商用 Pt/C 电极微生物燃料电池。Du 等^[9]将 GNs 作为电极材料应用于双电层电容器,比电容稳定在 150 F/g ,同时指出器件的性能受 GNs 的层堆积状态、形貌和含氧官能团含量的影响。Wan 等^[10]在研究 GNs 作为锂离子电池阳极材料的电化学性能时发现,通过调整 GNs 的堆积层数、形貌可改变嵌锂活性点数量,最终影响可逆容量。以上研究工作证实 GNs 在新能源领域的应用受材料本身特征的支配,同时也预示着将晶体结构和形貌发生显著改变的 GNs(相对于石墨烯)引入 DSCs 作为催化材料是一种十分有必要的尝试。

本文首先在氧化还原法制备 GNs 之前引入球磨对鳞片石墨(前驱体)进行预处理,考察获得的 GNs 的晶体结构变化,随后将 GNs 作为对电极催化材料应用于 DSCs,调查光电性能,最后探讨了 GNs 对电极经热处理($250 \text{ }^\circ\text{C}$)对对电极的电化学性能以及相应器件的光电性能的影响。

2 实 验

2.1 GNs 的合成与结构表征

采用氧化还原法以鳞片石墨为前驱体合成 GNs。氧化石墨(GO)采用改良的 Hummers 方法制备^[11],随后的 GO 还原采用如下工艺:将 0.5 g GO 分散于 500 mL 去离子水中,同时通过滴加氨水将 pH 值调整为 10;经超声振荡 1.5 h 后,加入 15 mL 水合肼并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h ;最终,经过滤、

清洗、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 获得 GNs。鳞片石墨球磨时转速为 400 r/min ,球磨时间为 20 h ,球料比为 $5:1$ 。将未经球磨处理的鳞片石墨以及经球磨处理的鳞片石墨为前驱体获得的 GNs 分别命名为 NGN 和 MGN。

用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)仪分析 GNs 的晶体结构。测试条件:铜靶 K_α 射线,波长 0.15406 nm ,扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$,步长 0.02° 。用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)检测 GNs 的官能团分布情况。用 Zeiss EVO MA10 型扫描电镜(SEM)观察 GNs 的形貌。

2.2 对电极制备与电化学性能分析

GNs 对电极的制备采用如下工艺:首先将 GNs、羧甲基纤维素(CMC)和乙醇水溶液通过研磨混合,其中 GNs 和 CMC 的质量比为 $10:1$;随后采用刮刀技术将获得的碳浆料涂覆在氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃上,形成大小约为 $0.6 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ 的碳膜;最终经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 获得对电极。

电化学阻抗谱(EIS)测试采用两个相同 GNs 对电极构成的对称结构的电化学电池^[12]。测试条件:暗场,频率范围为 $0.01 \sim 100 \text{ kHz}$,交流幅值为 10 mV 。

2.3 器件组装与光电性能测试

将 GNs 对电极和光阳极叠成三明治结构,中间插入垫片,随后缓慢地注入电解质,电解质因毛细作用力自发进入两电极之间,获得 DSCs。电解质为 0.5 mol/L KI 、 0.05 mol/L I_2 以及 0.5 mol/L 磷酸三丁酯的乙腈和乙二醇(EG)混合溶液。光阳极由普通市售纳米 TiO_2 粉末(锐钛矿晶型,粒度约 100 nm)混合浆料经涂层、一次烧结、 TiCl_4 水溶液处理、二次烧结以及 N719 染料敏化处理获得,附着在 FTO 导电玻璃表面的 TiO_2 薄膜大小约为 $0.6 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ 。

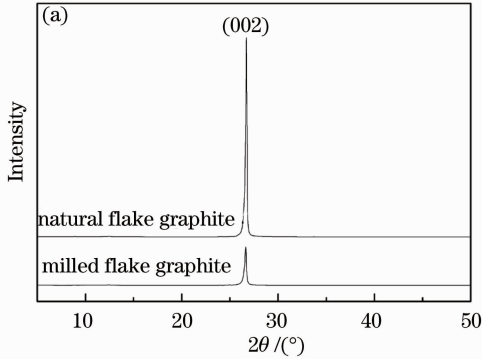
DSCs 光电性能测试以 CHF-XM500 型氙灯平行光光源为模拟光源,光强度为 100 mW/cm^2 。

3 结果与讨论

3.1 GNs 的晶体结构

图 1 为球磨前后鳞片石墨以及相应 GNs 的 XRD 图谱。由图 1(a)可知,未经球磨的石墨在 2θ 角 26.7° 附近出现了非常尖锐的衍射峰,即石墨的(002)晶面的衍射峰,说明鳞片石墨具有非常高的结晶度,即鳞片石墨颗粒内部层片的空间排列非常规整。由布拉格方程($d = \lambda/2\sin\theta$)可知,层片之间的晶面间距 $d_{(002)}$ 约为 0.334 nm 。球磨后,鳞片石墨的 XRD 曲线中除了(002)晶面衍射峰的强度有所

削弱外,未观察到其他明显变化。结合 Debye-Scherrer 公式^[12],衍射峰强度的减弱意味着石墨颗粒的厚度(即层片堆积高度)有所减薄,进一步说明球磨能打开部分靠范德瓦尔斯力结合的鳞片石墨颗粒内部层片。当鳞片石墨经氧化还原处理后,两种 GNs(NGN 和 MGN)的(002)晶面的衍射峰均变宽,且强度均下降,如图 1(b)所示。这是由于从石墨到 GNs,层片堆积高度急剧下降、晶体结构完整性降低以及无序度增加的结果^[13]。GNs 的 SEM



形貌图(图 2)证实了 GNs 薄如蝉翼,具有较强的电子穿透性,呈半透明状。对比两种 GNs 的 XRD 曲线可知,GNs 继承了相应鳞片石墨的晶体结构差异,即 MGN 在(002)晶面上的衍射峰强度稍低于 NGN,说明对前驱体进行球磨有利于获得更薄的 GNs。此外,与鳞片石墨相比,NGN 的(002)晶面间距基本保持不变,而 MGN 的(002)晶面间距稍变大,相应的值分别为 0.335 nm 和 0.357 nm,说明前驱体经球磨增加了 GNs 的(002)晶面间距。

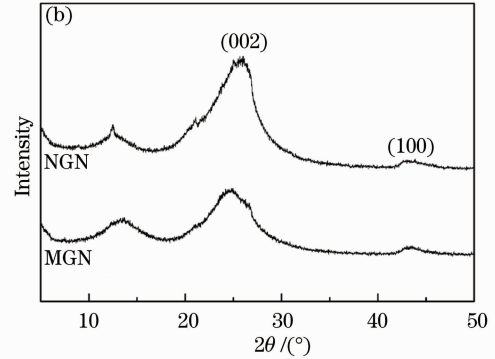


图 1 球磨对(a)鳞片石墨以及(b)相应 GNs 的 XRD 曲线的影响

Fig. 1 Effect of milling on the XRD curves of (a) flake graphite and (b) corresponding GNs

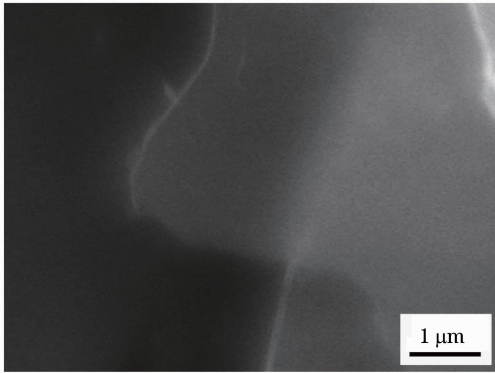


图 2 GNs 的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM morphology of GNs

3.2 GNs 对电极器件的光电性能

表 1 列出了图 1(b)所示两种 GNs(NGN 和 MGN)作为对电极催化材料的器件的光电性能。由表 1 可知,在鳞片石墨经球磨预处理后,GNs 对电极 DSCs 的 4 个光电性能参数均有不同程度的改善。填充因子(F_f)从 0.141 急剧增加到 0.332,增幅达到 135.5%。相对而言,开路电压(V_{oc})和短路电流(I_{sc})的改善程度较低,即开路电压从 479 mV 增加到 517 mV,短路电流从 5.46 mA/cm² 增加到 6.81 mA/cm²。以上三个光电性能参数的改善最终促使器件的转换效率(η)大幅度提升,其值从 0.37% 增加到 1.17%,增幅超过 200%。

表 1 GNs 对电极组装的 DSCs 的光电性能

Table 1 Photovoltaic properties of DSCs with GNs counter electrode

Type of GNs	V_{oc}/mV	$I_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	F_f	$\eta/\%$
NGN	479	5.46	0.141	0.37
MGN	517	6.81	0.332	1.17

为了探寻 DSCs 光电性能改善的内在原因,考察了相应 GNs 对电极的电化学性能。图 3 为两种 GNs(NGN 和 MGN)对电极的奈奎斯特图谱,由阻抗实部(Z')为横坐标以及阻抗虚部(Z'')为纵坐标构成。为了便于分析,采用 Z-view 软件通过拟合从图

谱上获取了三个关键阻抗参数的值^[12]。上述阻抗参数及其大小如表 2 所示。在三个阻抗参数中,欧姆串阻(R_s)主要由对电极的方块电阻决定,其值大体上等于图谱中曲线在高频段(约 100 kHz)和 X 轴的正交点的值;电荷转移阻抗(R_{ct})代表对电极还

原电解质中碘三离子(I_3^-)的催化活性,其值由图谱中第一个半圈(从高频到低频)决定;Nernst 扩散阻抗(Z_w)与电解质中的氧化还原对(I^-/I_3^-)在对电极上的扩散能力相关,其值由图谱中第二个半圈决定。由表 2 可知,两种 GNs 对电极的欧姆串阻十分接近,均维持在 $29 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,说明两者的方块电阻无明显差异。不同于欧姆串阻,鳞片石墨经球磨能明显地减小 GNs 对电极的电荷转移阻抗和 Nernst 扩散阻抗,两者的值分别从 $209 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $2671 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 锐减到 $136.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $414.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,意味着催化活性的改善以及氧化还原对扩散能力的加强。

表 2 GNs 对电极的阻抗参数

Table 2 Impedance parameters of GNs counter electrode

Type of GNs	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
NGN	209	29.38	2671
MGN	136.2	29.87	414.5

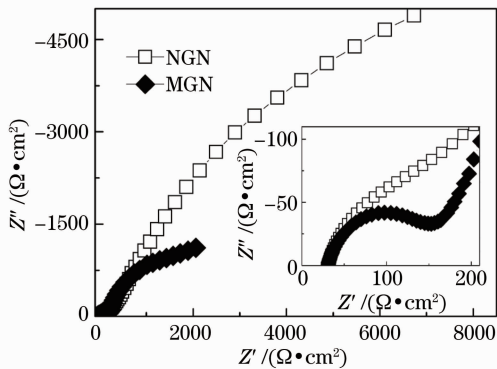


图 3 GNs 对电极的奈奎斯特图谱(插入图为高频段局部放大图)

Fig. 3 Nyquist plots of GNs counter electrodes

(inset is the expanded range in high frequency region)

综上所述,在氧化还原法制备 GNs 前引入球磨对鳞片石墨进行预处理能大幅度地提升其作为催化材料的 DSCs 的填充因子,进而提高转换效率。器件光电性能的改善主要归功于 GNs 对电极催化活性的改善以及氧化还原对扩散能力的增强。结合 GNs 的 XRD 图谱(图 1)可知,鳞片石墨经球磨引起的 GNs 晶体结构的改进[即厚度减薄,(002)晶面间距增大]是对电极性能改善的内在因素。

3.3 热处理对 GNs 对电极器件的光电性能的影响

通过对 GNs(MGN)进行 FT-IR 分析(如图 4 所示)表明,FT-IR 曲线上存在两个相对较强的吸收峰,即在 1620 cm^{-1} 和 1205 cm^{-1} 处出现的吸收峰,分别归属于 sp^2 结构中 C=C 的伸缩振动峰和 C-OH 的伸缩振动峰。此外,还观察到一些相对较弱的吸收峰,

主要包括在 $3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的一个吸收峰,这可能是残留少量未被还原的 -OH 以及吸附的水分子造成的^[13];在 2922 cm^{-1} 处出现的吸收峰,归属于 C-H 的伸缩振动峰;在 1710 cm^{-1} 处出现的吸收峰,是 C=O 的伸缩振动峰。由此可见,在 MGN 中仍然残留少量的未被完全还原的含氧官能团,而这些官能团的存在可能会对 MGN 带来负面影响。因此,借鉴热剥离 GO 合成石墨烯的思路^[9],通过将 GNs(MGN)对电极在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进一步热处理以促进含氧官能团的充分还原。

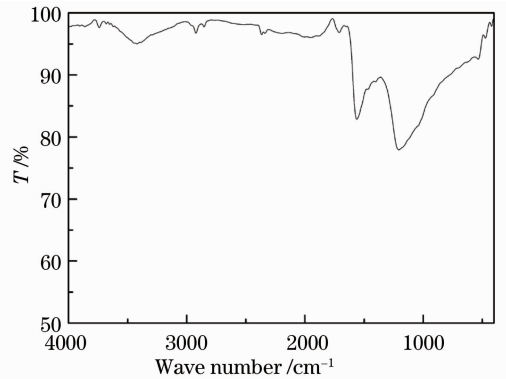


图 4 GNs(MGN)的 FT-IR 光谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of GNs (MGN)

经热处理的 GNs 对电极的奈奎斯特图谱和阻抗参数分别如图 5 和表 3 所示。通过对照表 2 和表 3 可知,经热处理后,GNs 对电极的电化学性能得以进一步提升,主要体现在催化活性的改善以及氧化还原对扩散能力的增强,即电荷转移阻抗从 $136.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 锐减到 $14.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以及 Nernst 扩散阻抗从 $414.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小到 $230.55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对电极性能的改善促进了器件光电性能的提升。图 6 列出了热处理前后 GNs 对电极 DSCs 的 $I-V$ 曲线,相应的光电性能参数总结在表 3 中。器件的转换效率

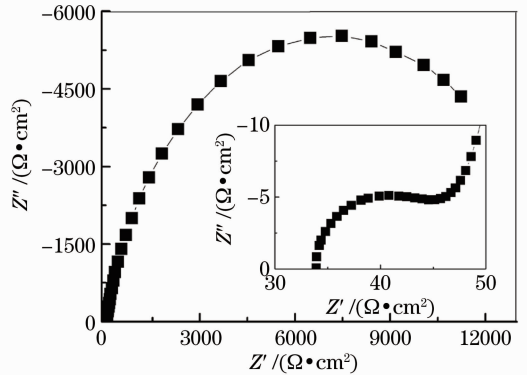


图 5 热处理后 GNs(MGN)对电极的奈奎斯特图谱

Fig. 5 Nyquist plot of GNs (MGN) counter electrode after heat treatment

从 1.17% 增加到 1.54%，增幅达到 31.3%。转换效率的改善不仅由填充因子贡献，短路电流和开路电压均有不同程度的贡献。

表 3 热处理后 GNs(MGN)对电极的电化学性能及其器件 DSCs 的光电性能

Table 3 Impedance parameters of GNs (MGN) counter electrode through heat treatment and photovoltaic properties for corresponding DSCs

Impedance parameters			Photovoltaic parameters			
$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$I_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	F_f	$\eta/\%$
14.98	32.53	230.55	554	7.95	0.349	1.54

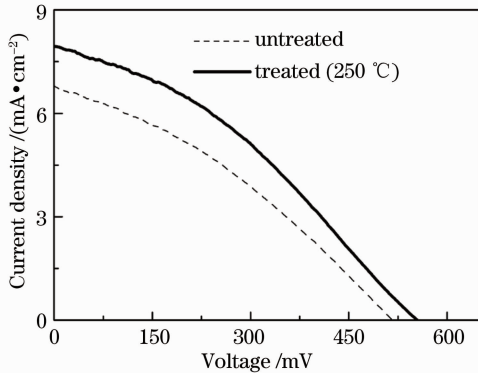


图 6 热处理对 GNs(MGN)对电极 DSCs $I-V$ 曲线的影响

Fig. 6 Effect of heat treatment on the $I-V$ curves of the GNs (MGN) based DSCs

4 结 论

1) 鳞片石墨经球磨处理,能获得(002)晶面间距增大、厚度更薄的 GNs。球磨引起的石墨颗粒厚度减小是 GNs 晶体结构改进的关键因素。

2) 晶体结构改进后的 GNs 更适合作为催化材料,能获得催化活性更好以及氧化还原对扩散能力更强的对电极,进而获得转换效率更佳的 DSCs,转换效率的增幅超过 200%。

3) GNs 对电极经热处理,在一定程度上能进一步还原部分残留的含氧官能团,进而提升对电极的催化活性以及氧化还原对的扩散能力,最终促使器件的转换效率从 1.17% 增加到 1.54%。

参 考 文 献

- Brain D' Regan, Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737-740.
- Li Qinghua, Wang Yingmin, Li Wenjie, *et al.*. Application of the novel porous gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0516001.

- 李清华, 王应民, 李文杰, 等. 新型多孔凝胶电解质的制备及其在准固态柔性基染料敏化太阳电池中的应用[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0516001.
- Lan Zhang, Wu Jihuai. Flexible dye-sensitized solar cells [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(11): 2248-2253.
- 兰章, 吴季怀. 柔性染料敏化太阳电池[J]. 化学进展, 2010, 22(11): 2248-2253.
- Xi Xiaowang, Kou Dongxing, Hu Linhua, *et al.*. Investigation of the dynamic processes in dye-sensitized solar cells based on capability of counter electrode [J]. Chemical J Chinese Universities, 2013, 34(1): 175-179.
- 奚小网, 寇东星, 胡林华, 等. 对电极性能对染料敏化太阳电池动力学过程的影响[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(1): 175-179.
- Dale A C Brownson, Dimitrios K Kampouris, Craig E Banks. An overview of graphene in energy production and storage applications[J]. J Power Sources, 2011, 196(11): 4873-4885.
- Zhang Yuanbo, Tan Yanwen, Horst L Stormer, *et al.*. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.
- Wang Guiqiang, Zhuo Shuping, Xing Wei. Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cells [J]. Mater Lett, 2012, 69: 27-29.
- Ci Shuqin, Wu Yongming, Zou Jianping, *et al.*. Nitrogen-doped graphene nanosheets as high efficient catalysts for oxygen reduction reaction [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(22): 3067-3070.
- Du Xian, Guo Peng, Song Huaihe, *et al.*. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(16): 4812-4819.
- Wan Lijuan, Ren Zhaoyu, Wang Hui, *et al.*. Graphene nanosheets based on controlled exfoliation process for enhanced lithium storage in lithium-ion battery [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(5-6): 756-761.
- Fu Ling, Liu Hongbo, Zou Yanhong, *et al.*. Technology research on oxidative degree of graphite oxide prepared by Hummers method [J]. Carbon, 2005, 4(4): 10-14.
- 傅玲, 刘洪波, 邹艳红, 等. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 碳素, 2005, 4(4): 10-14.
- Xu Shunjian, Luo Yufeng, Zhong Wei. Investigation of catalytic activity of glassy carbon with controlled crystallinity for counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. Solar Energy, 2011, 85(11): 2826-2832.
- Ma Wenshi, Zhou Junwen, Cheng Shunxi. Preparation and characterization of graphene [J]. J Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(4): 719-722.
- 马文石, 周俊文, 程顺喜. 石墨烯的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4): 719-722.

栏目编辑: 韩峰