

石墨烯与复合纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 对染料敏化太阳能电池性能的协同优化*

张源¹⁾ 陈晨¹⁾ 李美亚^{2)†} 罗山梦黛^{3)‡}

1) (湖北民族大学信息工程学院, 恩施 445000)

2) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

3) (湖北工业大学理学院, 武汉 430068)

(2019年11月11日收到; 2020年5月9日收到修改稿)

染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cells, DSCs) 因其制备工艺简单、成本低廉以及优异的光学性质在近年来引起了大家的广泛关注. 为了获得更优的光电性能, 利用球磨法制备了一系列不同含量纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 和固定含量石墨烯协同掺杂的复合光阳极薄膜, 并制备了相应的 DSCs. 研究了纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 和石墨烯联合掺杂对光阳极及其相应 DSCs 光电转换性能的影响. 金纳米颗粒因其局域表面等离子体共振效应能够有效提高 DSCs 的短路电流密度. 而石墨烯作为典型的二维材料, 具有较大的比表面积以及高导电性等优异性质, 有利于增加薄膜的比表面积. 当纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 和石墨烯协同掺杂至光阳极薄膜内部, 且 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 掺杂量为 1.5% 时, 相应电池的短路电流密度为 $15.59 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 光电转换效率为 6.68%, 相比基于传统纯 TiO_2 光阳极电池的性能分别提高了 15.67% 和 8.8%. 研究表明, 基于不同含量复合纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 和固定量石墨烯共掺的 DSCs 性能的提高, 主要归因于复合纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的掺入, 其中分布较为均匀的金纳米颗粒作为光学天线可以将光局域到颗粒表面, 增强表面电磁场强度, 有效增强光与物质的相互作用, 优化了染料的光吸收能力, 增加薄膜内部光生载流子数量. 而石墨烯的引入则改善了光阳极薄膜的比表面积, 增加了薄膜整体对染料的吸附量, 且石墨烯良好的导电性能加快了光生载流子的传输, 两者协同作用实现了 DSCs 的光电转换性能的优化.

关键词: 纳米结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$, 石墨烯, 染料敏化太阳能电池

PACS: 02.60.-x, 61.05.cp, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.69.20191722

1 引言

Michael 研究组 1991 年开发出的一种新型的基于 TiO_2 纳米晶材料的染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cells, DSCs)^[1-3], 具有较高的光电转换效率和大面积、低成本的制备工艺等优势, 有望在较大程度上取代传统硅基太阳能电池,

因而受到全世界范围内科研工作者的广泛关注^[4-5]. DSCs 的基本结构主要可以分为三部分: 吸附了单层染料分子的多孔二氧化钛薄膜 (统称光阳极)、电解质以及对电极^[6-7]. 其中, 光阳极薄膜中吸附的染料分子能够吸收太阳光并受激产生光生载流子, 再将光生载流子注入到 TiO_2 导带中^[8-9]. 因此染料捕获太阳光的能力以及受激产生载流子的多少, 直接影响到载流子的注入和最终电池的性能^[10].

* 湖北省青年人才基金 (批准号: Q20181903) 和湖北省自然科学基金青年项目 (批准号: 2018 CFB286) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 18064087417@163.com

‡ 通信作者. E-mail: Luosmd@hbntu.edu.cn

因而提高染料对光的捕获吸收能力是提高电池光电转换效率的一个有效方法. 近年来, 贵金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应被认为是一种较好的可以用来改善光伏器件性能的手段^[11-14]. 通俗地说, 局域表面等离子体共振效应, 就是当贵金属纳米颗粒处在光照的条件下, 金属颗粒导带中自由振荡的电子与入射光波的电磁场在频率一致的条件下相互作用, 进而产生耦合作用, 形成集体相干振荡^[15-18]. 在这种自由电子与入射光波的相干振荡作用下, 与金属表面自由电子发生相干振荡的入射光波的光子能量会局域在金属的表面, 以表面等离子体激元的形式, 增强金属表面的电磁场, 在吸收光谱中则体现为特征共振吸收峰^[19-22]. 正是由于共振吸收峰的存在, 研究者们考虑将这些具有优良光学性质的金纳米棒^[23]、银纳米线^[24]等贵金属纳米颗粒引入到电池中, 把等离激元作为光学纳米天线, 将入射光局域在金属纳米颗粒表面^[25], 以促进光与周围半导体 TiO_2 的相互作用^[26], 实现等离激元对光阳极薄膜光吸收性能的优化改善^[27-28]. 但是由于金纳米颗粒尺寸较小, 直接掺杂容易在薄膜内部团聚带来较大的荧光猝灭效应, 因此考虑以二氧化硅球为模板, 将金纳米颗粒负载在硅球表面, 使得金颗粒可以较为均匀地分散在薄膜内部, 构成复合结构 $\text{SiO}_2@Au$, 再引入到光阳极中. 此外, 新型材料石墨烯作为一种二维碳系材料, 具有超高的载流子迁移率 ($250000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 和巨大的比表面积 ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) 等众多独特优异的性能^[29], 能够实现载流子的有效传输. 基于复合纳米结构 $\text{SiO}_2@Au$ 和石墨烯对 DSC_s 性能的改善源自不同的效应和角度, 因此考虑结合这两种效应, 将二者同时掺入到光阳极中, 综合利用二者的性能优势, 更大幅度地改善 DSC_s 的性能.

在前期工作的基础上^[23], 本文通过球磨法制备出一系列不同掺杂量纳米结构 $\text{SiO}_2@Au$ 和固定量石墨烯掺杂的复合双层光阳极薄膜, 且将该光阳极用于组装 DSC_s , 并探讨了该新型多功能光阳极及其相应 DSC_s 的性能和影响机理.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 异丙醇钛 (TTIP), 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 丙酮 (CH_3COCH_3), 硝酸

钠 (NaNO_3), 硫酸 (H_2SO_4), 高锰酸钾 (KMnO_4), 3-氨丙基三甲氧基硅氧烷 (APTMS), 碘化锂 (LiI), 碘单质 (I_2), 1, 3-二丙基咪唑碘 (PMII), 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), 碳酸丙烯酯 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), 异硫氰酸胍 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$), 4-叔丁基吡啶 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$), N719 染料 ($\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$), 均购自国药试剂有限公司.

仪器: 扫描电子显微镜 (SEM, 6700 F 型, JEOL 公司, Japan); X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANC 型, Bruker AXS 公司, Germany); 紫外-可见光谱仪 (Cary 5000 型, Varian 公司, China); 太阳能模拟器 (91192 型, Newport 公司, American); 电化学工作站 (CHI 660C 型, 上海辰华公司, China)

2.2 制备方法

2.2.1 石墨烯的制备

采用 Hummers 方法将石墨粉末氧化成氧化石墨^[30]. 往烧杯中加入 0.25 g 硝酸钠 ($\geq 99.0\%$)、1.5 g 高锰酸钾 ($\geq 99.5\%$) 以及 0.5 g 石墨粉搅拌均匀, 再往烧杯中缓慢加入 11.5 ml 浓硫酸 (95%—98%), 在一定的温度下用磁力搅拌器不断搅拌, 直至氧化成氧化石墨后, 连续用热水清洗过滤, 再将其分散在去离子水中, 超声 1 h 后离心, 得到棕色的透明水溶液, 即为 GO 水溶胶. GO 的浓度约为 5 mg/ml.

2.2.2 石墨烯掺杂 TiO_2 光阳极薄膜的制备

将 10 ml 的异丙醇钛与 2.1 g 冰醋酸在 50 ml 的去离子水中缓慢水解, 在水解过程中加入 15 ml 上述制备的 GO 溶液, 水解 3 h 后得到白色透明的溶液, 将此白色溶液定容到约 60 ml, 装入 100 ml 的反应釜, 在 220 °C 下处理 2 h, 即得石墨烯掺杂的二氧化钛浆料.

2.2.3 复合结构 $\text{SiO}_2@Au$ 的制备

先制备 SiO_2 微球. 将 12 ml 浓氨水、10 ml 去离子水以及 150 ml 无水乙醇混合均匀, 再在混合溶液中加入一定量的正硅酸四乙酯, 快速搅拌 1 h 以后离心, 用去离子水和无水乙醇反复离心清洗, 清洗完毕后 70 °C 烘干, 所得白色粉末即为 SiO_2 球. 取 0.03 g SiO_2 粉末溶于 120 ml 无水乙醇中, 加入 1 ml 3-氨丙基三甲氧基硅氧烷 (APTMS) 后升温至 50 °C 保持 3 h, 再离心清洗后溶于 10 ml

去离子水中,与已经制备好的金纳米颗粒溶液相混合,搅拌 3 h,使 Au 纳米颗粒粘附于微球表面.搅拌后离心烘干所得紫色粉末即为 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 复合多功能纳米结构.

2.3 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 复合光阳极的制备

为了对比研究基于复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 和石墨烯共同掺杂光阳极的 DSCs 与基于纯 TiO_2 光阳极的 DSCs 的性能,将制备好的 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 粉末与掺杂有石墨烯的 TiO_2 浆料按照质量比 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 分别混合搅拌,搅拌 24 h 后即可得到掺杂有复合多功能结构材料的浆料.先通过 doctor-blading 法在 FTO 玻璃上涂覆两层上述制备的浆料,待其室温烘干后,再按设定程序在 500 °C 条件下退火,即得 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 复合结构与石墨烯共掺杂的光阳极薄膜.

2.4 材料表征及电池性能测试

在本研究中,通过 TEM (EM-2010FEF(UHR)) 来观测二氧化硅球与金纳米颗粒的相貌.将一系列不同光阳极浸泡在 N719 染料 (Ruthenium 535, Solarnix, Swiss) 中进行一整夜敏化,使染料单层

吸附在光阳极多孔膜表面.将敏化后的薄膜光阳极面对镀有 Pt 膜的导电玻璃对电极,用夹子夹紧,再注入液态电解质,组装成三明治结构的 DSCs.用太阳能模拟器 (Newport, 91192),在 AM 1.5 模拟光强下 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$),控制光照面积为 0.25 cm^2 ,对电池进行 $J-V$ 性能表征.开路条件下,用电化学工作站 CHI 660C (Shang Hai, China) 测试电池的电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS),测试频率范围为 100 kHz—0.1 Hz.随后将所有的光阳极依次分别浸入到一定浓度的 NaOH 溶液中进行染料的脱吸附,最后用紫外可见光谱仪分别对这些含染料的 NaOH 溶液进行吸光度测试,测量其染料吸附量.

3 结果与讨论

3.1 形貌及晶相表征

由图 1(a) 中 TEM 图可以清晰地看出,该产物是由大量大小高度均一、分散均匀的二氧化硅球组成,直径大小约为 350 nm,这些二氧化硅球边缘清晰,表面非常光滑.图 1(b) 展示出了制备的 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 复合结构的形貌,在生长均匀的二氧化

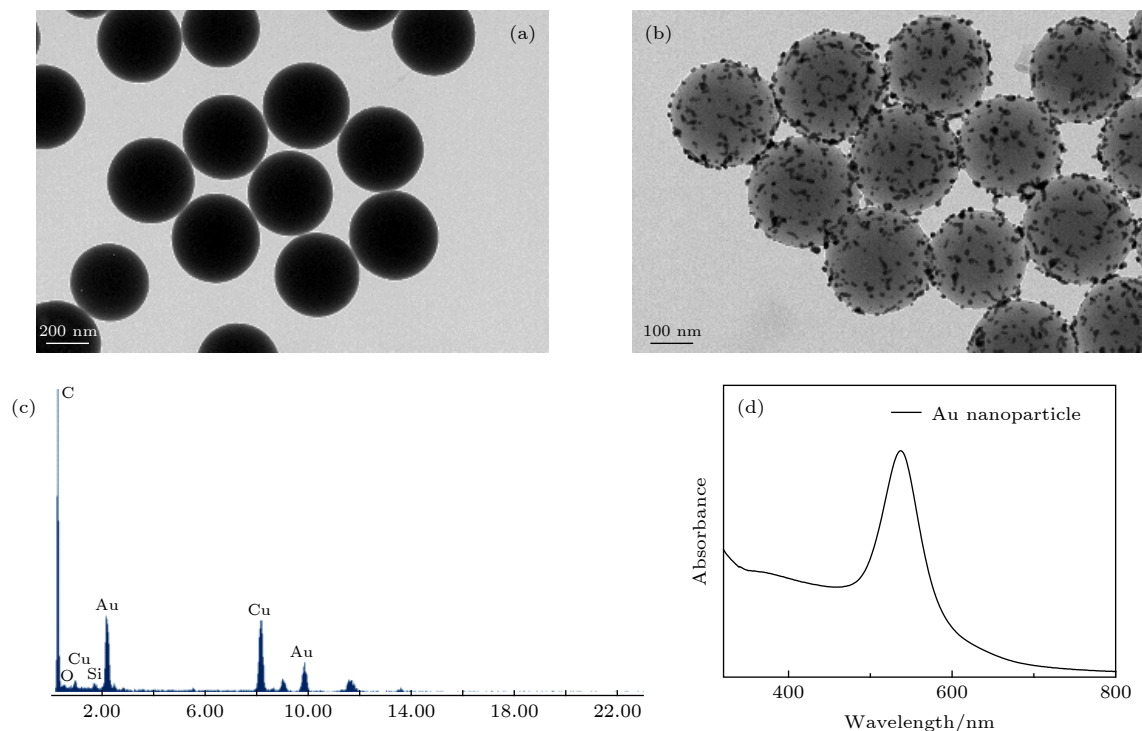


图 1 (a) SiO_2 球 TEM 图; (b) $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 复合结构 TEM 图; (c) 金纳米颗粒 EDS 图; (d) 纯金纳米颗粒光吸收谱图

Fig. 1. (a) TEM image of the SiO_2 sphere; (b) TEM image of the $\text{SiO}_2@\text{Au}$; (c) EDS image of the Au nanoparticles; (d) absorption spectra of pure Au nanoparticles.

硅球外生长了一层大小约为 10 nm 的金颗粒, 从 TEM 图可以看出, 金颗粒的大小比较均一, 并均匀地负载在二氧化硅球表面. 图 1(b) 中稍大一点的金颗粒团簇可能为多个金颗粒聚集形成的. 图 1(c) 所示对金纳米颗粒溶液所做的 EDS 测试, 体现出了较强的金元素特征峰, 说明这个纳米颗粒正是贵金属元素金. 图 1(d) 是制备的金纳米颗粒溶液的紫外可见光吸收光谱, 可以清晰地看到吸收光谱中位于 535 nm 处呈现出的特征共振吸收峰, 与金纳米颗粒的特性相符.

3.2 紫外-可见光谱测试

为了优化薄膜对入射光的吸收响应效果, 改善薄膜对染料分子的吸附量, 进一步探究石墨烯与复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的局域表面等离子体共振效应对复合光阳极薄膜光谱响应效果的影响, 本研究组设计制备了复合光阳极结构, 采用传统刮涂法按照一定的梯度制备了石墨烯与不同比例复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 掺杂后的光阳极, 并且测试了光阳极薄膜在敏化后的紫外可见光谱.

图 2(a) 为复合结构以不同比例掺杂后的光阳极在敏化后的紫外可见光吸收光谱, 从图 2(a) 中可以清晰地看到, 当把掺杂量为 15 μl 的石墨烯和复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 协同引入到光阳极薄膜内部以后, 掺杂后的薄膜与未经任何处理的纯 TiO_2 薄膜相比, 随着掺杂量的增加, 展现出对入射光更好的吸收性能. 当掺杂量达到 1.5% 时吸收量最佳. 正是由于贵金属金纳米颗粒自身具备的局域表面等离子体共振效应优化了薄膜对光波的吸收利用, 而特定含量掺杂的石墨烯则优化了染料分子的吸附量, 从而增加了薄膜整体对入射光的吸收利用作用. 由图 2(b) 和图 2(c) 可以看出, 复合光阳极薄膜在掺入石墨烯与复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 以后, 对入射光的透射量有一定的减少, 对光的漫反射作用有一定程度的增强, 这种光响应改善应该与贵金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应有关. 为证实这点, 对不同复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 掺入量的薄膜敏化后的染料吸附量进行了测试. 图 2(d) 为不同复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 掺入量的 TiO_2 多孔膜经过一定浓度 NaOH 溶液浸泡后脱吸附得到的染料的紫外

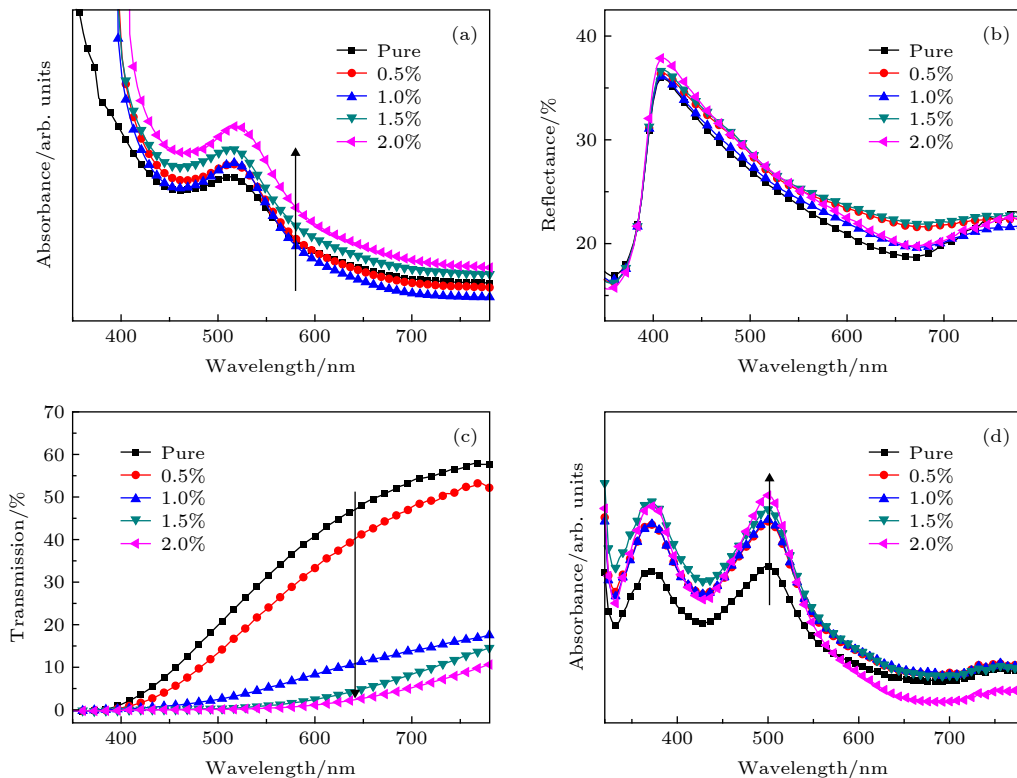


图 2 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 不同掺杂含量 TiO_2 薄膜的紫外-可见光谱测试曲线 (a) 吸收光谱; (b) 漫反射光谱; (c) 透射光谱; (d) 染料脱吸附光谱

Fig. 2. (a) UV-vis absorption spectra; (b) diffuse reflectance spectra; (c) transmittance spectra; (d) spectra of the dyes desorbed from the TiO_2 films containing different amounts of $\text{SiO}_2@\text{Au}$.

可见光吸收光谱. 掺入了石墨烯与复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的样品脱吸附的染料吸收峰强度均比纯 TiO_2 样品脱吸附染料的吸收峰强度更强, 说明石墨烯巨大的比表面积有利于染料分子的吸附, 而随着复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 掺杂量的增加, 吸收峰强度略微下降, 表明过量复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的掺入, 多孔膜表面染料分子的吸附量略微减少, 这可能是复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 掺杂比例的增加占据了多孔膜一定的空间, 减少了薄膜的比表面积, 影响了薄膜对染料分子的吸附. 这种吸附较少染料的样品具有较大光谱吸收特性的性质也正好表明, 掺杂复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的样品显著改善的光谱吸收特性不是由于吸附了更多的染料分子, 而是由于复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的存在, 其局域表面等离子体共振效应确实使吸附的染料分子对入射光的捕获能力得到一定程度的改善. 这种局域表面等离子体共振效应正是由于入射光的照射引起了金纳米颗粒的自由电子集体振荡而形成, 同时在金纳米颗粒周围产生增强的电磁场加强了薄膜对入射光的耦合. 金纳米颗粒周围增强的电磁场与染料分子之间的相互作用增强, 从而激发染料吸收更多的入射光从而产生更多的光生载流子.

3.3 复合光阳极 DSCs 的光电性能

为了具体研究石墨烯与复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 的掺杂对电池光电转换性能的影响, 探索复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 最优的掺杂量, 组装了相应的 DSCs, 在同样的条件下 (设定参数 AM1.5, 模拟光强度约为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 针对电池中光照面积为 0.25 cm^2 的有效区域进行 $J-V$ 性能的测试, 对电池的光电转换性能进行表征.

表 1 已经给出电池的具体性能参数 ($J-V$ 曲线, 图 3(a)), 不难发现, 由于石墨烯具有优良的导电性能以及巨大的比表面积, 掺杂有 $15 \mu\text{l}$ 石墨烯的电池都呈现出较优的短路电流密度, 而金纳米颗粒特有的局域表面等离子体共振效应使得染料对入射光的吸收得以增强, 吸光范围也得到了拓展, 增强了多孔骨架层薄膜对光的耦合、吸收以及散射作用, 从而使得更多的入射太阳光可以用来激发基态的染料分子, 完成受激跃迁, 实现光能到电能的有效转换. 随着多功能结构掺杂量的提高, 电池的短路电流密度逐渐增大. 但当掺杂量达到 2.0% 时, 短路电流反而减小, 这是由于金颗粒的过量带来了

荧光猝灭效应, 减弱了整体的局域表面等离子体共振效应, 最终适得其反.

表 1 不同光阳极的 DSCs 光电性能参数

Table 1. Photoelectric performance parameters of the DSCs with different photoanodes.

DSCs	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/mV	FF	η
Pure	13.478	680	0.67	6.14
0.5%	15.436	678	0.58	6.07
1.0%	15.442	679	0.61	6.40
1.5%	15.59	680	0.63	6.68
2.0%	14.79	682	0.62	6.25

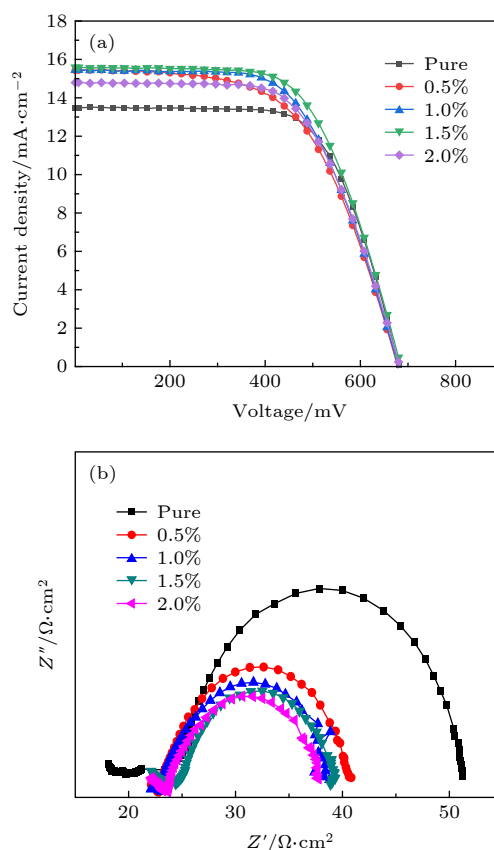


图 3 复合结构 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 不同掺杂含量相应的 DSCs (a) $J-V$ 性能曲线; (b) 电化学阻抗谱
Fig. 3. (a) $J-V$ curves; (b) the Nyquist plots of EIS of the DSCs varying with the concentration of $\text{SiO}_2@\text{Au}$.

为了对电池的细节进行更进一步的了解, 揭示内部电路在不同界面处电子的分离传输效率对电池电化学特性存在的影响, 在开路的条件下, 调节测试频率范围为 100 kHz 到 0.01 Hz , 采用型号为 CHI 660C 的电化学工作站对论文中所有的样品进行了电化学阻抗的表征测试. 值得关注的是具有显著变化的反映 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ 的界面电荷传输阻抗 Z 及其电阻 R (Z 的实数部

分)的一系列半圆^[30–31].从图3(b)可以清晰地看到,随着复合结构SiO₂@Au掺入量的逐渐增加,Z半圆的直径持续减小,即TiO₂/dye/electrolyte的界面电荷传输电阻 R 减小,光生电子与电解质中的I₃⁻以及在TiO₂/dye界面处与处于氧化态的染料分子的复合减弱,因此暗电流就减小,短路电流增大.从图3(b)中可以看出,随着复合结构SiO₂@Au掺杂量的增多,骨架层薄膜与电解质对电极的串联传输阻抗逐渐减小,说明电池内部界面间电子的传输更加顺畅,对应于更多电子的收集,体现在电池上就是更大的短路电流密度,与上述的 J - V 曲线相符合.

4 结 论

本文将石墨烯与复合结构SiO₂@Au协同掺杂到DSCs光阳极薄膜当中,制成复合多功能光阳极薄膜并构建了相应的DSCs.通过对实验数据的对比分析知道,由于固定比例石墨烯的掺杂能够有效地优化薄膜对染料分子的吸附量,石墨烯优良的导电性能也有利于光生载流子的传输,并且随着复合结构SiO₂@Au掺杂量的增加,又由于局域表面等离子体共振效应的存在,入射太阳光在薄膜中的传播路径得以拉长,反复的散射和吸收作用使得更多的入射光子被用来激发基态的染料分子.因此,经过修饰改进后的电池体现出了更好的性能.当掺杂含量为1.5 wt%时,短路电流密度相比于纯的未经任何处理的电池提高了约15.67%,测量值为15.59 mA/cm²,光电转换效率提高了约8.8%,测量值为6.68%.

参考文献

- [1] Kong F T, Dai S Y, Wang K J 2007 *Adv. Opto. Electron.* **13** 75384
- [2] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H 2010 *Chem. Rev.* **110** 6595
- [3] Jena A, Mohanty S P, Kumar P, Naduvath J, Gondane V,

- Lekha P, Das J, Narula H K, Mallick S, Bhargava P 2012 *T. Indian Ceram. Soc.* **71** 1
- [4] Zhang S, Yang X, Numata Y, Han L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 443
- [5] O'regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **1991** 353
- [6] Yin J F, Velayudham M, Bhattacharya D, Lin H C, Lu K L 2012 *Coordin. Chem. Rev.* **256** 23
- [7] Zhang Q, Cao G 2011 *Nano Today* **6** 91
- [8] Chandiran A K, Comte P, Humphry-baker R, Kessler F, Yi C Y, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2775
- [9] Liu B, Aydil E S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3985
- [10] Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 14539
- [11] Qin X, Wang H C, Li J L, Chen Q 2015 *Talanta* **139** 56
- [12] Gurvinder S, Antonius T J, Sulalit B, Sondre V, Jens-Petter A, Wilhelm R G 2014 *Appl. Surf. Sci.* **311** 780
- [13] Zhang L, Niu W X, Xu G B 2012 *Nano Today* **7** 586
- [14] Sun Z H, Yang Z, Zhou J H, Yeung M H, Ni W H, Wu H K, Wang J F 2009 *Angew. Chem.* **48** 2881
- [15] Chen H J, Shao L, Li Q, Wang J F 2013 *Chem. Sov. Rev.* **42** 2679
- [16] Liu X L, Liang S, Nan F, Yang Z J, Yu X F, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2013 *Nanoscale* **5** 5368
- [17] Tapan K S, Catherine J M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 8648
- [18] Suljo L, Phillip C, David B I 2011 *Nat. Mater.* **10** 1038
- [19] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7479
- [20] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4943
- [21] Chen S, Ingran R S, Hostetler M J, Pietron J J, Murray R W, Schaaff T G 1998 *Science* **280** 2098
- [22] Pietron J J, Hicks J F, Murray R W 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 5565
- [23] Fang X L, Li M Y, Guo K M, Liu X L, Zhu Y D, Sebo B, Zhao X Z 2014 *Sol. Energy* **101** 176
- [24] He Z M, Phan H, Liu J, Nguyen T Q, Tan T Y 2013 *Adv. Mater.* **5** 6900
- [25] Brown M D, Suteewong T, Kumar R S S, D'Innocenzo V, Petrozza A, Lee M M, Wiesner U, Snaith H 2011 *Nano Lett.* **11** 438
- [26] Du L C, Furube A, Yamamoto K, Hara K, Katoh R, Tachiya M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6454
- [27] Häggglund C, Zäch M, Kasemo B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013113
- [28] Qi J F, Dang X N, Hammond P T, Belcher A M 2011 *ACS Nano* **5** 7108
- [29] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [30] Luoshan M D, Li M Y, Liu X L, Guo K M, Bai L H, Zhu Y D, Sun B L, Zhao X Z 2015 *J. Power Sources* **287** 231
- [31] Luoshan M D, Bai L H, Bu C H, Liu X L, Zhu Y D, Guo K M, Jiang R H, Li M Y, Zhao X Z 2016 *J. Power Sources* **307** 468

Significant enhancement of the performance of dye-sensitized solar cells with photoelectrode co-doped graphene and hybrid SiO₂@Au nanostructure*

Zhang Yuan¹⁾ Chen Chen¹⁾ Li Mei-Ya^{2)†} Luoshan Mengdai^{3)‡}

1) (*School of Information Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China*)

2) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

3) (*School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

(Received 11 November 2019; revised manuscript received 9 May 2020)

Abstract

Attributed to facile fabrication, low production costs and outstanding photoelectric properties, dye-sensitized solar cells (DSCs) have attracted widespread attention in recent years. In order to achieve better photoelectric conversion efficiency of the DSCs, a series of TiO₂ nanocomposite photoanodes co-doped with different amounts of hybrid SiO₂@Au nanostructures and certain amount of graphene are prepared by a mechanical ball milling method. The influence of SiO₂@Au nanostructures and graphene on the performance of the photoanodes and their DSCs were investigated. The Au nanoparticles can remarkably enhance the short-circuit current density (J_{sc}) due to the local surface plasmon resonance effect of the noble metal nanoparticles. As a unique two-dimensional material, graphene has several amazing characteristics, such as high specific surface area and excellent conductivity. Studies showed that by introducing both SiO₂@Au nanostructures and graphene, the light-absorbing, electron mobility and dye loading of the photoanodes were remarkably increased. Experimental results indicated that in comparison with those DSCs based with pure TiO₂ photoanode, the DSCs with photoanodes incorporated with SiO₂@Au nanostructures and graphene showed the optimal performance with short-circuit current density (J_{sc}) of 15.59 mA/cm² and photoelectric conversion efficiency (PCE) of 6.68%, increasing significantly by 15.67% and 8.8%, respectively. This significant enhancement in J_{sc} and PCE of DSCs are mainly attributed to the increase in light-absorption and dye-loading of the photoanodes due to the hybrid SiO₂@Au nanostructures and graphene.

Keywords: hybrid SiO₂@Au nanostructure, graphene, dye-sensitized solar cells

PACS: 02.60.-x, 61.05.cp, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.69.20191722

* Project supported by the Youth Talent Foundation of Hubei Province, China (Grant No. Q20181903) and the Youth Program of Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2018 CFB286).

† Corresponding author. E-mail: 18064087417@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: Luosmd@hbut.edu.cn