

石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合光阳极薄膜

金立国, 王 超, 刘泰洋, 赵海林

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:本文基于 TiO₂ 纳米棒具有较大的比表面积和定向传输电子的能力,可降低光生电子和空穴的复合几率,进而提高 DSSC 的光电转换效率。由于石墨烯超低的电阻率,良好的稳定性以及优异的透光性能,期望在光阳极薄膜中引入石墨烯,提高电子传输能力。利用水热法合成长度为 200~300 nm,直径为 20 nm 左右 TiO₂ 纳米棒。TiO₂ 纳米棒与不同石墨烯质量含量复合,利用电流体动力学技术制备了呈多孔状态的石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合薄膜。其中石墨烯的质量分数为 3% 的光阳极薄膜的 DSSC 的光电转换效率达 4.23%,相对于无石墨烯掺杂的 TiO₂ 纳米棒光阳极薄膜提高了 36%。

关键词:水热合成法; TiO₂ 纳米棒; 石墨烯; 染料敏化太阳能电池

DOI: 10.15938/j.jhust.2017.01.021

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2017)01-0118-05

Study on Photoelectric Properties of Composite Films of Graphene/TiO₂ Nanorods

JIN Li-guo, WANG Chao, LIU Tai-yang, ZHAO Hai-lin

(School of Material Science & Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: TiO₂ nanorods have large specific surface area and the ability of directional transmission electron, based on which can reduce recombination probability of light-generated electrons and holes, and improve the photoelectric conversion efficiency of DSSC. As graphene has low resistivity, good stability and excellent transparency, it can be introduced into anode film to improve the electronic transmission. The TiO₂ nanorods were prepared by hydrothermal method, mixed with different quality of graphene. Its length range was 200-300 nm, with a diameter of about 20 nm. The porous graphene/TiO₂ nanorods composite film were prepared by using electro-hydrodynamic technique (EHD) and compositing TiO₂ nanorods with different quality of graphene. The photoelectric conversion efficiency of the DSSC device prepared with the photo-anode film with graphene mass content of 3% was 4.23%, the photoelectric conversion efficiency increased by 36%, relative to that of no graphene doped TiO₂ nanorods photo-anode film.

Keywords: hydrothermal method; TiO₂ nanorods; graphene; Dye-sensitized Solar Cell

收稿日期: 2015-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(21273060); 黑龙江省自然科学基金(E201248)。

作者简介: 金立国(1971—),男,博士,教授,E-mail: jinliguo@hrbust.edu.cn;

王 超(1988—),男,硕士研究生;

刘泰洋(1990—),男,硕士研究生。

0 前言

光阳极薄膜作为染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC)的重要组成部分,严重影响着 DSSC 的光电性能,一直作为该类电池研究的重要内容。通常采用 TiO₂ 多孔光阳极薄膜,通过合成和制备不同结构和形貌的纳米 TiO₂ 多孔薄膜影响着该类电池器件的光电性能^[1-2]。近年来,研究者开始了对低维 TiO₂ 纳米材料的研究,并通过不同的方法合成了具有棒状结构的 TiO₂ 材料。不同研究组分别合成 TiO₂ 纳米棒、纳米棒阵列及分支结构的一维结构 TiO₂ 纳米粉体,应用在 DSSC 的光阳极薄膜中,获得了较为显著的光电转换性能^[3-5]。这些研究表明,与纳米颗粒 TiO₂ 制备的多孔薄膜光阳极相比,高度有序的 TiO₂ 纳米棒制备的光阳极为电子提供了高速流通的通道,减少界面复合的机会^[6];纳米棒颗粒之间的孔洞具有更高的连通率,在传质动力学过程中,电解质更容易进行扩散,扩散效率也更高;纳米棒中具有较多的非离域态载流子^[7],可以在晶体的长度方向自由移动而有可能降低电子空穴的复合率,提高材料的光电性能。

DSSC 的研究已持续 20 几个年头,但其光电转化效率及电池的性能还有待提高。为了进一步提高 DSSC 中 TiO₂ 光阳极的光电性能,研究者进行大量复合结构的开发工作,其中一些研究是将 TiO₂ 与石墨烯复合制备光阳极薄膜,并取得较好的光电转换效果^[8-10]。这些研究表明,石墨烯/TiO₂ 复合结构既降低了电子-空穴对的复合几率,又能提高光阳极对染料的吸附能力^[11]。和纯 TiO₂ 纳米粒子制备的多孔光阳极薄膜相比,石墨烯/TiO₂ 复合做光阳极的 DSSC 器件的光电转化效率得到提高,引入石墨烯组分更有利于器件中电荷的传输和转移。

本文将石墨烯与 TiO₂ 纳米棒复合通过电流体动力学技术(EHD)制备了 DSSC 光阳极薄膜,期望充分利用石墨烯和 TiO₂ 纳米棒的各自优点,分别考察了不同石墨烯含量的光阳极薄膜的光电转换能力。

1 实验方法与工艺流程

1.1 实验材料

实验中所用药品主要有四氯化钛(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),钛酸四丁酯(化学纯,

国药集团化学试剂有限公司),乙二胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),异丙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),乙酰丙酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),石墨烯(氧化石墨还原法制备)。

1.2 TiO₂ 纳米棒粉体的制备

本实验以四氯化钛为原料,采用水热法^[12-13]合成 TiO₂ 纳米棒。量取 5.4 mL 浓度为 2 mol/L 的 TiCl₄ 溶液和 81 mL 的去离子水混合放入冰水浴中,在磁力搅拌作用下,先后逐滴加入 144 mL 异丙醇和 24 mL 的乙二胺,搅拌至均匀,溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中,放入干燥箱内升温至 180℃,保温 11 h。然后将反应釜内的 TiO₂ 纳米棒溶胶前驱体转移到烧杯中,过滤洗涤至中性,烘干、研磨后及得到 TiO₂ 纳米棒粉体,备用。

1.3 石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合粉体的制备

本实验采用物理方法将石墨烯和上述制备的 TiO₂ 纳米棒混合制备石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合粉体。称取一定量的已制备好的 TiO₂ 纳米棒粉体及一定量的石墨烯粉体(石墨烯的质量分别占混合后粉体总质量的 0%、1%、3%、5%、10%,分别表示为 GT0、GT1、GT3、GT5 和 GT10),将二者分别放入小烧杯中,加入一定体积的去离子水形成悬浮液。然后超声 2 h,磁力搅拌 24 h,然后在 8 000 r/min 的转速下离心 15 min。经过滤、烘干、研磨后及得到墨烯/TiO₂ 纳米棒复合粉体,备用。

1.4 石墨烯/TiO₂ 纳米棒溶胶的制备

分别在磁力搅拌作用下,配制质量分数为 10% 的乙基纤维素的乙醇溶液及质量分数为 50% 的松油醇的乙醇溶液。取 6 g 的乙基纤维素的乙醇溶液和 1 g 松油醇的乙醇溶液混合,并滴加少量的乙酰丙酮得到混合溶液。将质量为 0.2 g 的石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合粉体与混合液混合,超声搅拌直至分散均匀,即可得到光阳极薄膜用溶胶。

1.5 离子液体电解质的配制

配制 0.1 mol/L 的碘化锂及 0.05 mol/L 的碘单质、0.45 mol/L 的 N-甲基-苯丙咪唑溶解在体积比为 1:2 的 3-甲氧基丙腈与 1-甲基-3-丙基咪唑碘盐的混合溶液。通过室温超声分散 1 h,得到棕红色的均匀混合溶液,即为离子液体电解质^[14-15]。

1.6 TiO₂ 致密膜的制备

分别取 1.6 mL 的乙酰丙酮、0.9 mL 去离子水及 60 mL 无水乙醇,将三者混合。取 8.5 mL 的钛酸四丁酯缓慢滴加到上述混合溶液中,在机械搅拌下

得到淡黄色的 TiO_2 致密膜用溶液。采用丙酮、去离子水、乙醇多步超声清洗干净的 FTO 导电玻璃(方块电阻为 $14 \Omega/\text{sq}$) 为基体,滴加致密膜溶液,匀胶机转速 3000 r/min ,旋转 20 s ,干燥,制得均匀的致密薄膜。

1.7 石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜的制备和电池组装

采用 EHD 技术^[14] 在涂有 TiO_2 致密膜的导电玻璃上制备石墨烯/ TiO_2 纳米棒预制薄膜,干燥后,放置马弗炉中,缓慢加热到 450°C ,保温 1 h 。烧结后,再利用浓度为 0.02 M 的 TiCl_4 溶液浸泡处理 12 h ^[17],在经过上述烧结处理过程,得到石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜。将其转移到 0.03 mM 的 N3 染料浸泡 12 h ,吹干得到 DSSC 用光阳极薄膜。将光阳极薄膜、离子液体电解质及铂对电极组装成三明治结构电池器件。

1.8 结构表征和光电性能测试

对制备的氧化钛纳米棒采用 X 射线衍射仪(XRD-6000 型,日本岛津)测试表征,工作电压为 50 kV ,工作电流为 200 mA 。扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $0.04^\circ/\text{s}$ 进行测试。

石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜的 SEM 测试分析采用发射扫描电子显微镜(FEI Sirion200 型,Philips 公司),薄膜表面喷 Au 处理,加速电压为 3.0 kV 。

石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合粉体的分散和分布状态采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜(JEM-2100F 型,日本电子公司)进行测试表征。

制备的 DSSC 器件的电流-电压(I-V)曲线利用电化学工作站(RST5000 型,苏州瑞思特公司)。采用太阳光模拟器(Mex-500 型,北京纽比特公司),光照强度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$,从 TiO_2 薄膜电极的导电基底面入射,电池光照面积为 0.20 cm^2 ,每种类型电池均采用 5 个试样进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米棒粉体的 XRD 分析

通过水热法在 180°C ,保温 11 h 的条件下制得的 TiO_2 纳米棒的 XRD 图谱如图 1 所示。

如图 1 可知,图谱中出现的衍射峰所对应的 2θ 角分别为 25.31° 、 37.84° 、 48.05° 、 53.91° 、 55.11° ,并与锐钛矿型 TiO_2 的 PDF 卡片进行对比,分别对应其(101)、(044)、(200)、(105)、(211)衍射晶

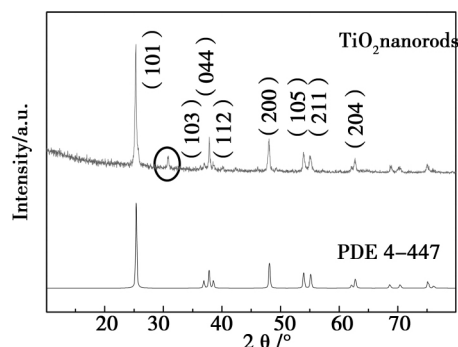


图1 TiO_2 纳米棒的 XRD 图

面^[18],说明该条件下制得的 TiO_2 纳米棒粉体以锐钛矿型为主。除了这些尖锐的衍射峰外,当 2θ 为 30.85° 时(即圆圈圈出部分),出现了一个对应着板钛矿(113)衍射面的小衍射峰,表明所制备的 TiO_2 纳米棒粉体中含有少量板钛矿晶型。

2.2 TiO_2 纳米棒的 TEM 分析

TiO_2 纳米棒粉体的 TEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看到,虽棒与棒之间有些许重叠,但总体来说分散较好, TiO_2 纳米棒的直径为 20 nm 左右,长度在 $200 \sim 300 \text{ nm}$,说明水热温度为 180°C ,水热时间为 11 h ,煅烧温度为 450°C 时所制得的 TiO_2 纳米棒生长良好。

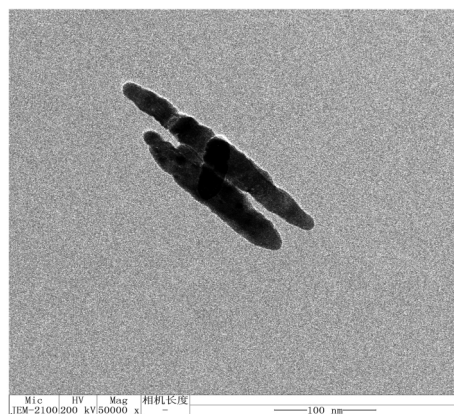


图2 TiO_2 纳米棒粉体的 TEM 图

2.3 石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合粉体的 TEM 分析

图 3 为石墨烯质量分数占 3% 的石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合粉体的高倍 TEM 图。从图 3 中,可以看见,左侧片层部分为石墨烯,且片层的厚度较小。 TiO_2 纳米棒分散在石墨烯片层表面。

2.4 石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合薄膜的 SEM 分析

图 4 为不同含量石墨烯的石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜的 SEM 图。如图 4 所示,a)、b)、c)和 d)分别为石墨烯质量分数为 1%、3%、5%、10% 的石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合薄膜的 SEM 图。可以看

出,TiO₂ 纳米棒的棒与棒之间是有空隙的,这种空隙是在烧结过程中把有机成分烧掉而形成的,故所制得的复合薄膜呈多孔结构,且表面较为平整。

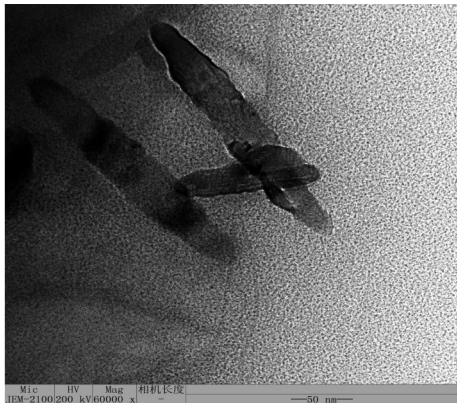


图 3 石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合粉体的 TEM 图

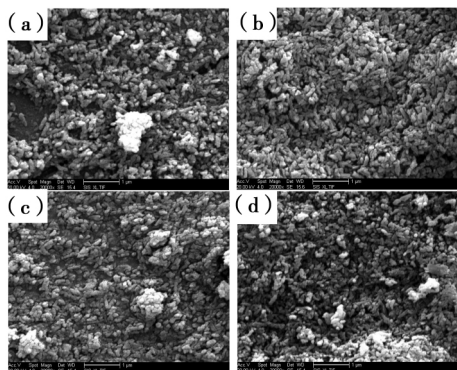


图 4 不同石墨烯含量的石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合薄膜的 SEM 图

2.5 不同石墨烯含量的复合光阳极薄膜光电性能测试

如图 5 所示,是光阳极溶液成分为 GT1、纯 TiO₂ 纳米棒 GT0、GT3、GT5、GT10 组装成的石墨烯/TiO₂ 纳米棒复合光阳极的 I-V 曲线。

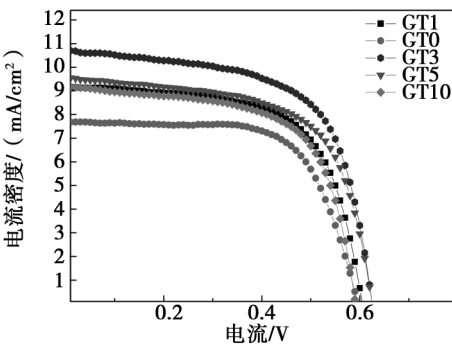


图 5 不同石墨烯含量的光阳极组装的 DSSC 的 I-V 曲线

图 6 为典型的太阳能电池器件的 I-V 曲线及对应的光电转化效率曲线,从 I-V 曲线上可以得到如下的太阳能电池性能参数:

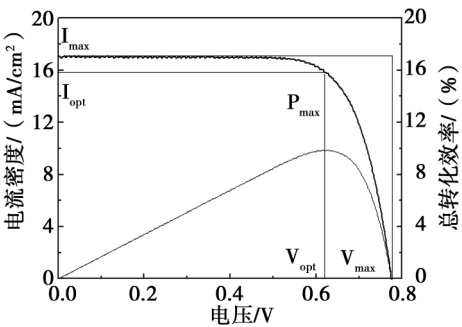


图 6 电池器件的 V-I 曲线及光电转换效率曲线

- 1) 短路电流 I_{sc} : 是指电路处于短路(即电阻为零)时的电流,它是太阳能电池所能产生的最大光电流,此时光电压为零。
- 2) 开路电压 V_{oc} : 是指电路处于开路(即电阻为无穷大)时的电压。它是电池所能产生的最大电压,此时的电流为零。
- 3) 填充因子 ff : 填充因子是指电池具有最大输出功率(P_{max})时所对应的光电流(I_{opt})和光电压(V_{opt})的乘积与短路电流和开路电压二者乘积的比值。其计算式(1)为

$$ff = \frac{P_{max}}{(V_{oc} \times I_{sc})} = \frac{(V_{opt} \times I_{opt})}{(V_{oc} \times I_{sc})} \quad (1)$$

- 4) 转换效率 $\eta_{总}$: 总转换效率是指电池将入射的光能转换为多少电能的值,其等于电池的最大输出功率(P_{max})与输入功率(P_{in})(光照强度为 100 mW/cm^2)的比,总转换效率越大,电池性能越好。其计算式(2)为

$$\eta_{总} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{ff \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}} \quad (2)$$

由上,我们得出不同石墨烯含量的光阳极组装的 DSSC 的光电性能参数,如表 1 所示。

表 1 不同石墨烯含量的光阳极组装的 DSSC 的光电性能参数

石墨烯含量	短路电流 I_{sc} / (mA/cm ²)	开路电压 V_{oc} / V	填充因子 ff / %	转化效率 $\eta_{总}$ / %
GT0	7.63	0.59	68.67	3.09
GT1	9.25	0.61	68.38	3.86
GT3	10.9	0.63	63.52	4.23
GT5	9.5	0.63	67.31	4.19
GT10	9.25	0.59	62.53	3.47

结合图 5 和表 1 中数据,可看出掺杂石墨烯的光阳极的 DSSC 的光电转化效率比纯 TiO₂ 纳米棒的 DSSC 的光电转化效率高。4 组掺杂石墨烯的光阳极中,GT3 的光电性能最大。掺杂石墨烯的光阳

极组成的 DSSC 的光电转化效率相对于纯 TiO_2 纳米棒的增加 12% ~ 36%。当石墨烯质量分数小于 3% 时,随石墨烯含量的增加,所组装成的 DSSC 的开路电压、短路电流、光电转化效率均增大。 I_{sc} 增大的可能原因是:①石墨烯较大的比表面积,有利于吸附更多的染料分子从而可以捕获更多的太阳光;②石墨烯在室温下的电阻率为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$,比室温电阻率最小的银的电阻率还小,因此电子在石墨烯中的传输速度非常快^[11]。当太阳光照射产生电子-空穴后,光生电子被迅速地传输到电极上,有效地分离电子-空穴对,减小其复合几率^[19-21]。

3 结 论

利用水热合成法制备 TiO_2 纳米棒和石墨烯复合,采用电流体动力学技术成功制备石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜,通过离子液体电解质及铂对电极组装 DSSC 器件,并进行光电性能测试表征。

1) 水热法合成以锐钛矿型为主的 TiO_2 纳米棒(少量板钛矿),纳米棒长度在 200 ~ 300 nm,直径在 20 nm 左右。

2) 电流体动力学技术成功制备石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜,为多孔结构,且表面较为平整。

3) 石墨烯/ TiO_2 纳米棒复合光阳极薄膜组装 DSSC,当石墨烯质量分数为 3% 光电转换效率最高,达到 4.23%,相对于无石墨烯掺杂的提高了 36%。

参 考 文 献:

- [1] GRÄTZEL M. Dye-sensitized Solar Cells [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003, 4 (2): 145 - 153.
- [2] UPADHYAYA H M, SENTHILARASU S, HSU M H, et al. Recent Progress and the Status of Dye-sensitized Solar Cell (DSSC) Technology with State-of-the-art Conversion Efficiencies [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 119: 291 - 295.
- [3] SONG M Y, AHN Y R, JO S M, et al. TiO_2 single-crystalline Nanorod Electrode for Quasi-solid-state Dye-sensitized Solar Cells [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(11): 113113.
- [4] JIU J, ISODA S, WANG F, et al. Dye-sensitized Solar Cells Based on a Single-crystalline TiO_2 Nanorod Film [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(5): 2087 - 2092.
- [5] CHO I S, CHEN Z, FORMAN A J, et al. Branched TiO_2 Nanorods for Photoelectrochemical Hydrogen Production [J]. Nano letters, 2011, 11(11): 4978 - 4984.
- [6] ZHOU Z, FAN J, WANG X, et al. Solution Fabrication and Photoelectrical Properties of CuInS_2 Nanocrystals on TiO_2 Nanorod Array [J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(7): 2189 - 2194.
- [7] FAN K, ZHANG W, PENG T, et al. Application of TiO_2 Fusiform Nanorods for Dye-sensitized Solar Cells with Significantly Improved Efficiency [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(34): 17213 - 17219.
- [8] CHENG G, AKHTAR M S, YANG O B, et al. Novel Preparation of Anatase TiO_2 @ Reduced Graphene Oxide Hybrids for High-performance Dye-sensitized Solar Cells [J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(14): 6635 - 6642.
- [9] SUN S, GAO L, LIU Y. Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Using Graphene- TiO_2 Photoanode Prepared by Heterogeneous Coagulation [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(8): 3113 - 3115.
- [10] KIM A Y, KIM J, KIM M Y, et al. Photovoltaic Efficiencies on Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Graphene-Linked TiO_2 Anode Films [J]. Bull. Korean Chem. Soc, 2012, 33(10): 3355 - 3360.
- [11] 姜丽丽, 鲁雄. 石墨烯在太阳能电池中的应用 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(11): 1129 - 1137.
- [12] 王蓉, 张海燕, 王文广, 等. 二氧化钛阵列/二氧化钛/石墨烯颗粒复合结构光阳极对染料敏化太阳能电池的改善 [J]. 光学学报, 2013(12): 171 - 176.
- [13] RABENAU A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 1985, 24(12): 1026 - 1040.
- [14] HUANG C H, CHENG Y F, ZHOU Z G, et al. Ionic Liquid Based Electrolyte with Mesoporous Silica SBA-15 As Framework for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells [J]. 2012 (24), 1737 - 1740.
- [15] 金立国, 张立伟, 王洪杰, 等. 应用在染料敏化太阳能电池中的电解质的研究进展 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2013, 18(2): 30 - 41.
- [16] ZHAO Y, SHENG X, ZHAI J, et al. TiO_2 Porous Electrodes with Hierarchical Branched inner Channels for Charge Transport in Vis-cous Electrolytes [J]. Chem Phys Chem, 2007, 8(6): 856 - 861.
- [17] CHAROENSIRITHAVORN P, OGOMI Y, SAGAWA T, et al. Improvement of Dye-sensitized Solar Cell Through TiCl_4 -treated TiO_2 Nanotube Arrays [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(3): B354 - B356.
- [18] CHEN Qi, ZHOU Huanping, HONG Z, et al. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process [J]. J. Am. Chem. Soc, 2014(136): 622 - 625.
- [19] LAW M, GREENE L E, RADENOVIC A, et al. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ and ZnO-TiO_2 Core-shell Nanowire Dye-sensitized Solar Cells [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(45): 22652 - 22663.
- [20] PAN K, ZHANG Q, WANG Q, et al. The Photoelectrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells Made with TiO_2 Nanoribbons and Nanorods [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(7): 4085 - 4091.
- [21] MENG L, REN T, LI C. The Control of the Diameter of the Nanorods Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering and the Applications for DSSC [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(11): 3676 - 3682.

(编辑: 温泽宇)