

黑枸杞与石墨烯纳米片在染料敏化太阳能电池中的应用

谢寿东¹, 王 刚², 陈慧媛¹, 林 红^{1,3}, 闫志男¹, 张 慧¹

(1. 青海大学 化工学院, 西宁 810016; 2. 青海民族大学 物理与电子信息工程学院, 西宁 810007; 3. 清华大学 材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 从高原黑枸杞中提取染料, 利用紫外-可见吸收光谱和循环伏安方法研究不同 pH 染料的光电化学性能, 确定染料最佳 pH。以石墨烯为原料制备不同含量乙基纤维素(EC)的石墨烯纳米片(GNs)对电极, 用电化学阻抗、循环伏安、塔菲尔极化曲线研究不同 EC 含量对 GNs 对电极电催化性能的影响。以最佳 pH 染料为光敏剂, 不同含量 EC 的 GNs 为对电极组装染料敏化太阳能电池在模拟太阳光下测试光电转换效率。结果表明, EC 含量为 10wt%时, GNs 对电极有良好的电催化性。光电测试 EC 含量为 10wt%的 GNs 对电极光电转换效率为 0.92%, 接近 Pt 对电极(0.99%)。

关 键 词: 染料敏化太阳能电池; 黑枸杞; 石墨烯纳米片对电极; 光电转换效率

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Lycium Ruthenicum Murray and Graphene Nanoplates for Dye Sensitized Solar Cell

XIE Shou-Dong¹, WANG Gang², CHEN Hui-Yuan¹, LIN Hong^{1,3}, YAN Zhi-Nan¹, ZHANG Hui¹

(1. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China; 2. College of Physics and Electronic Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China; 3. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The natural dye was extracted from *Lycium Ruthenicum Murray* which was cultivated in Tibetan Plateau. The UV-Vis absorption spectra and cyclic voltammetry were used to characterize the dyes and confirm the optimal pH of the dye solutions. The influence of different contents of ethyl cellulose(EC) on the performance of electric catalytic of graphene nanoplates(GNs) counter electrode were investigated through electrochemical impedance spectra, cyclic voltammetry and Tafel polarization curve. DSCs were assembled by using the natural pigments with optimal pH as sensitizers and the GNs counter electrode with different contents of EC as counter electrode. It was found that the GNs counter electrode with 10wt% EC achieved the best performance of electric catalytic. The highest power conversion efficiency of the GNs counter electrode with 10wt% EC was 0.92%, close to that of Pt counter electrode (0.99%).

Key words: dye-sensitized solar cell; *Lycium Ruthenicum Murray*; graphene nanoplates counter electrode; photo-electric conversion efficiency

收稿日期: 2016-03-21; 收到修改稿日期: 2016-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51362025); 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题(KF201406); 青海省昆仑学者计划; 教育部春晖计划(Z201539)

National Natural Science Foundation of China(51362025); Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University(KF201406); Kunlun Scholar Program of Qinghai; Parental affection plan project(Z201539)

作者简介: 谢寿东(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: xsd920@163.com

通讯作者: 王 刚, 教授. E-mail: wanggang5208@163.com

随着对可再生能源的开发和利用,人们对太阳能的需求也越来越高,其中染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cells,简称 DSSCs)以其无污染、制备成本低和良好的转化效率等特点得到了广泛重视^[1-3]。DSSCs 主要由 TiO₂ 多孔薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极组成。染料敏化剂在电池中起着光吸收的作用,目前除了采用效率较高且性能稳定的无机染料,有机染料也得到了广泛应用,但由于有机合成染料制备成本高,并且污染环境,因从植物中提取的天然有机染料备受关注^[4-6]。青藏高原日照时间长,高海拔,常年受强紫外照射,因此研发高原天然有机染料具有突出优势^[7]。其中,黑枸杞常年生长干旱地区,果实含有丰富花青素,是最具代表性的高原植物^[8]。

在 DSSCs 中,对电极主要收集和传输电子。目前,主要用 Pt 对电极来组装电池,但是在大面积电池中生产成本较高,长时间在电解液中易被腐蚀^[9-10],因此开发稳定低成本的对电极材料是 DSSCs 研究的重点。石墨烯作为典型的二维碳材料^[11],由其制备得到的石墨烯纳米片(GNs)因结构多样性、高强度、高比表面积而成为新能源材料的研究热点^[12-16]。

本工作从黑枸杞中提取和提纯染料,分析染料 HOMO、LUMO 能级,并制备不同含量乙基纤维素(EC)的 GNs 对电极,再以黑枸杞染料为敏化剂,与 GNs 对电极组装成电池,测试光电化学性能。

1 实验方法

1.1 染料制备

将从海拔 3000 多米的青海省海西州采摘的黑枸杞阴干后,在鼓风干燥箱中 50℃干燥 30 min。烘干的黑枸杞在玛瑙研钵中研磨成粉,放入无水乙醇溶液中,在 25℃下遮光放置 24 h 后超声 20 min,反复超声提取两次。提取液经离心分离后,取其上清液用乙酸乙酯和石油醚进行少量多次萃取,并用蒸馏水和石油醚进行反萃取,萃取液真空浓缩。得到的浓缩液在薄层板上薄层分析,多次试验后,以石油醚:乙醚(体积比 5:2)为展开剂效果最佳。用石油醚:乙醚(体积比 5:2)作为洗脱剂,聚酰胺干法装柱,对浓缩液进行柱色谱分离,得到黑枸杞染料。

1.2 光阳极的制备

根据文献[15]方法制备 TiO₂ 浆料:按质量比为 TiO₂:10%EC:松油醇=18:9:73 分别称取原料,首先将 TiO₂ 放入烧杯超声 10 min 分散均匀,再加入 10%EC,最后加入松油醇,超声分散均匀,旋转蒸

干乙醇,在三辊机上混合 15 min,得到 TiO₂ 浆料。将 TiO₂ 浆料均匀涂抹在导电玻璃上,在马弗炉中程序升温(325℃加热 5 min,375℃加热 5 min,450℃加热 15 min,500℃加热 30 min),得到 TiO₂ 电极,电极浸泡染料 12 h 得到光阳极。

1.3 对电极制备

按文献[16]制备氧化石墨烯,将 0.5 g 氧化石墨烯在超纯水中超声分散 30 min 后加入 15 mL 水合肼并在 80℃下反应 24 h,最后在 80℃下干燥 24 h 得到还原石墨烯纳米片。将石墨烯纳米片在不同含量(5wt%、10wt%、15wt%)EC 的异丙醇溶液中超声分散均匀,再加入松油醇,超声分散 10 min,得到的石墨烯纳米片(GNs)刮涂在 FTO 上,在 400℃下烧结 15 min 得到不同含量 EC 的 GNs 对电极。

将 H₂PtCl₆ 异丙醇溶液滴到导电玻璃,并在 450℃下加热 30 min 得到 Pt 对电极。

1.4 电池组装

光阳极和对电极用平口夹固定组装电池,电解液为 0.1 mol/L 碘化锂(LiI)+25 mmol/L 碘(I₂)+0.6 mol/L 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘化物(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide,DMPPI)+0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶(4-*tert*-butylpyridine,TBP)的无水乙腈溶液。

1.5 表征测试

利用紫外-可见吸收光谱(UV-4802)对染料进行光谱吸收测试,电化学工作站(HR-Zennium)对染料进行电化学性能测试,计算染料氧化还原电位。用 SEM(JEM-6610LV)观察对电极形貌,利用电化学工作站测试对电极电化学阻抗,循环伏安曲线,塔菲尔极化曲线,测试电极催化性能。采用太阳光模拟器(1000 W91192)和数字源表(2400 IV,Keithley)对电池进行光电性能测试,光强为 100 mW/cm²。

2 结果与讨论

2.1 染料表征

图 1 是不同 pH 黑枸杞染料的紫外-可见吸收光谱,在 400~650 nm 范围,pH=3 的染料吸收范围最宽,在 550 nm 处,pH=1 的染料吸光度最大。pH=1、3、5、7 的染料吸收截止波长分别为 623、636、614、608 nm,根据染料的吸收截止波长,由 $E_g=1240/\lambda_0$ (λ_0 为染料吸收截止波长)计算得到染料的禁带宽度。

图 2 是不同 pH 黑枸杞染料的循环伏安曲线,测试以铂丝为工作电极,铂片为对电极,Ag/Ag⁺电极为参比电极,10 mmol/L LiI+0.1 mmol/L I₂+0.1 mol/L LiClO₄ 乙腈溶液为电解液。从图 2 可知,黑枸杞染

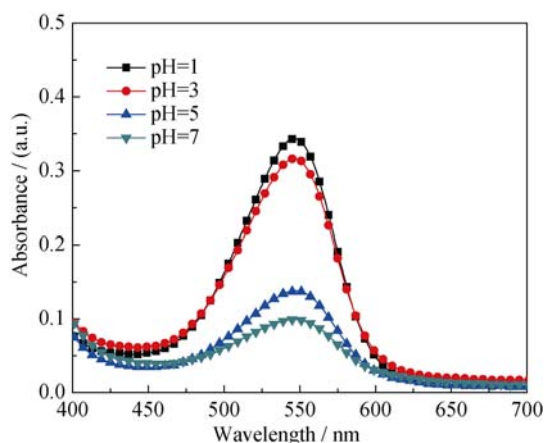


图 1 不同 pH 黑枸杞染料的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of lycium pigment from ruthenicum murray under different pH

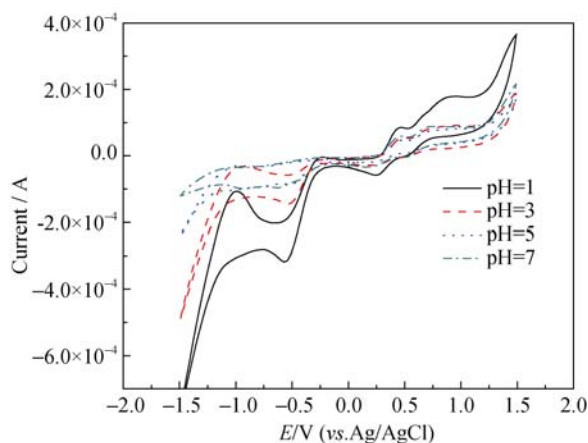


图 2 不同 pH 染料的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram curves of pigment from *Lycium ruthenicum Murray* under different pH

料在 pH=1、3、5、7 时氧化还原电位分别为 1.12、1.15、1.03、1.05 eV。结合染料禁带宽度计算不同 pH 的黑枸杞染料 LUMO 和 HOMO 值, 相关染料的氧化还原电位数据列于表 1。图 3 表示染料电子能级跃迁, 从图中可知不同 pH 的黑枸杞染料 LUMO 能级均高于 TiO_2 导带能级($E_{\text{CB}} = -4.0 \text{ eV}$), 因此染料分子均能将电子注入到的 TiO_2 导带中, 同时 HOMO 能级均低于电解质的氧化还原电位($E = -4.8 \text{ eV}$), 氧化的染料更容易得电子而再生, 所以不同 pH

的黑枸杞染料均能满足 DSSCs 的要求。HOMO 能级与 Γ/Γ_3 的氧化还原电位差值决定了染料再生驱动力大小, 染料再生驱动力过小则会降低电子的传递速度, 并且加快一些副反应的反应速率。染料 pH=1、3、5、7 时, 染料再生驱动力分别为 0.72、0.75、0.63、0.66 eV, 当 pH=3 时再生驱动力最大, 具有更正的 HOMO 能级, 从而也减小了副反应的速率。结合紫外吸收, 本文以 pH=3 的黑枸杞染料为染料敏化剂。

2.2 对电极表征

图 4 为不同含量 EC 的 GNs 对电极 SEM 照片, 图中显示 GNs 对电极有较好的网状结构, 有利于载流子的传输, 其中 EC 含量为 10wt% 时的 GNs 网状结构更完整, 缺陷较少。

图 5 为不同含量 EC 的 GNs 对电极 SEM 断面照片, 其中 EC 含量为 10wt% 的 GNs 厚度及断面均匀, EC 含量为 5wt% 的 GNs 厚度不均匀并且断面有空洞, EC 含量为 15wt% 的 GNs 厚度均匀但是断面有空洞。

用电化学阻抗研究电子在对电极上的传递过程, 采用两个相同对电极组成的对称电池进行阻抗谱的测试, 结果如图 6 所示, 其中 R_s 为串联电阻, R_{ct} 为电子在对电极中的传输电阻, 等效电路参数如表 2 所示。图中不同含量 EC 的 GNs 对电极 R_s 值与 Pt 对电极相近, 说明 GNs 对电极与基底 FTO 有良好的

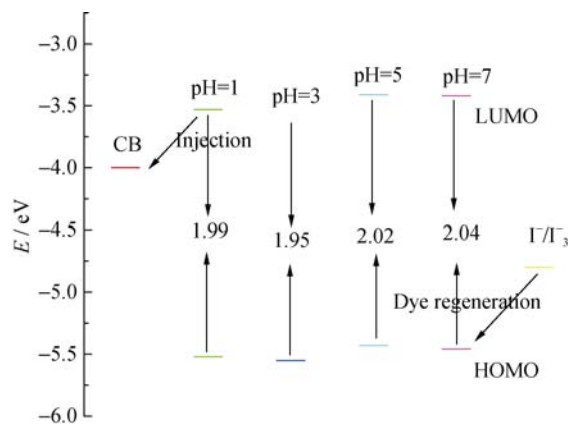


图 3 不同 pH 染料的能级示意图

Fig. 3 Energy level diagram of sensitized with dyes under different pH

表 1 不同 pH 染料的电化学参数

Table 1 Electrochemical data of pigment from *Lycium ruthenicum Murray* under different pH

Dye	λ_0/nm	E_g/eV	E_{ox}/V	HOMO/eV	LUMO/eV
pH=1	623	1.99	1.12	-5.52	-3.53
pH=3	636	1.95	1.15	-5.55	-3.60
pH=5	614	2.02	1.03	-5.43	-3.41
pH=7	608	2.04	1.05	-5.46	-3.42

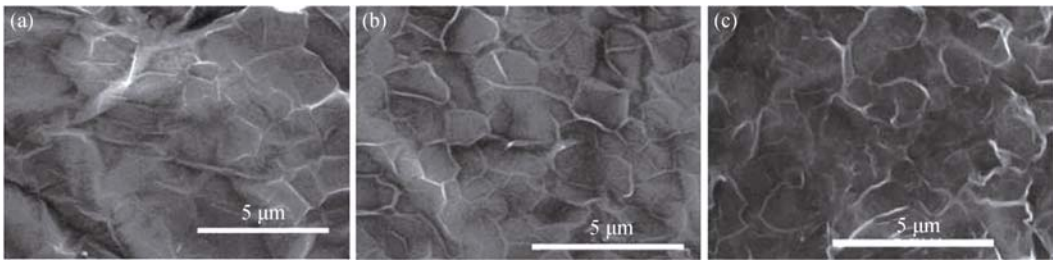


图 4 不同对电极的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of different counter electrodes
(a) GNs/EC(5wt%); (b) GNs/EC(10wt%); (c) GNs/EC(15wt%)

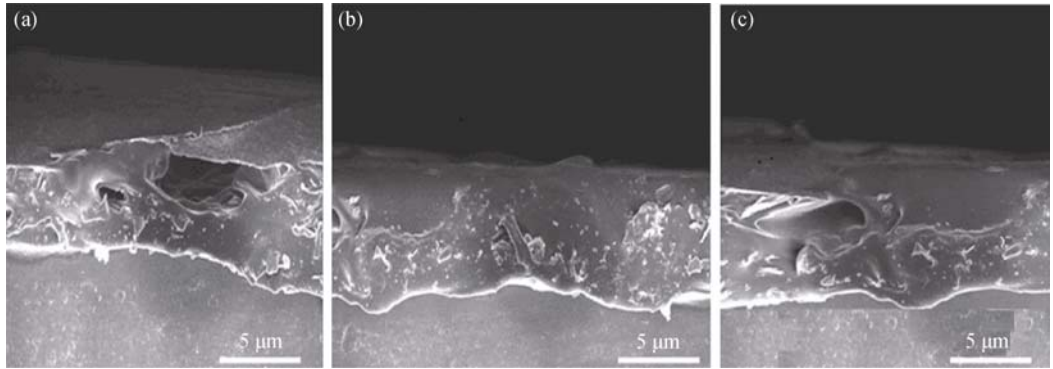


图 5 不同对电极的 SEM 断面照片
Fig. 5 Section SEM images of different counter electrodes
(a) GNs/EC(5wt%); (b) GNs/EC(10wt%); (c) GNs/EC(15wt%)

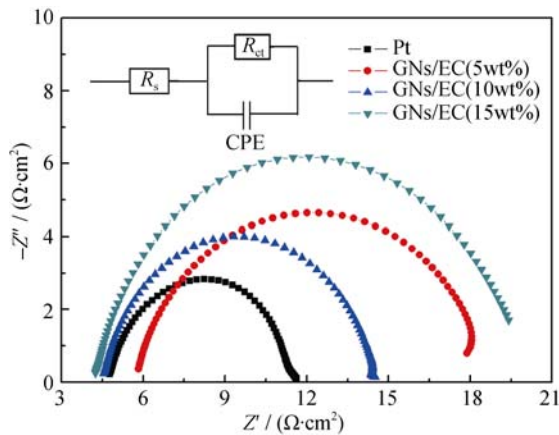


图 6 不同对电极的电化学阻抗谱
Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of different counter electrodes

表 2 不同对电极 EIS 参数

Table 2 EIS parameters of different counter electrodes			
Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	E_p/V
Pt	4.51	7.64	1.03
GNs/EC(5wt%)	5.53	11.27	1.08
GNs/EC(10wt%)	4.52	9.12	1.05
GNs/EC(15wt%)	4.36	12.95	1.12

粘结性能, 其中 EC 含量为 10wt% 的 GNs 对电极与 Pt 对电极 R_s 值最为接近, 粘结性最佳。其次, Pt 对

电极圆弧半径最小, 表明催化活性能最好, 这与 Pt 本身有着极强的催化效应和紧密的 Pt 膜结构有关。EC 含量为 5wt%、10wt%、15wt% 的 GNs 对电极 R_{ct} 分别为 11.27、9.12、12.95 Ω , 当 EC 含量为 10wt% 时 GNs 对电极 R_{ct} 较小, 有着良好催化活性。

图 7 为 Pt 对电极和不同 EC 含量的 GNs 对电极的循环伏安曲线, 测试以铂丝为工作电极, 铂片为对电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极, 10 mmol/L $\text{LiI}+0.1 \text{ mmol/L I}_2+0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 乙腈溶液为电解液。通过循环伏安电流与电位的测定, 分析对电极的催化性能。图中 EC 含量为 5wt%、10wt%、15wt% 的 GNs 对电极与 Pt 对电极的循环曲线类似, 并且有两对氧化还原峰, 电势更负的峰对应还原反应如式(1)所示, 电势更正的峰对应氧化反应如式(2)所示, 说明不同含量 EC 制备的 GNs 对电极都有良好的催化性能。氧化还原峰间距 E_p 值依次为 1.03、1.08、1.05、1.12 V, 10wt%EC 含量的 GNs 对电极 E_p 值与 Pt 对电极接近, 并且 EC 含量为 10wt% 的 GNs 对电极在正电位有较大的电流密度, 说明该电极对 I^-/I_3^- 的氧化还原电催化活性最好。



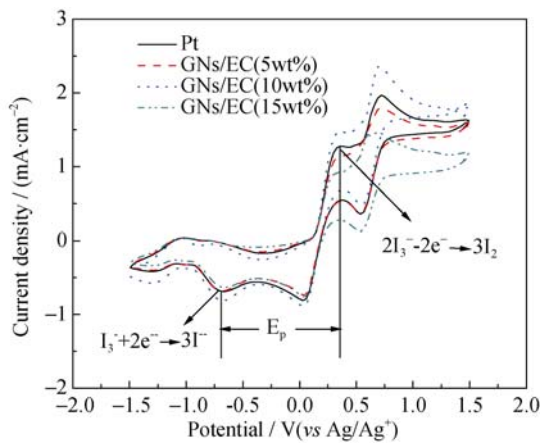


图 7 不同对电极的循环伏安曲线
Fig. 7 Cyclic voltammogram curves of different counter electrodes

通过对称电池结构进行塔菲尔极化曲线的测试, 进一步分析对电极电催化活性。从图 8 所示塔菲尔极化曲线的陡峭趋势来判定对电极电催化性能的大小, 曲线越陡电催化活性越大。并且用交换电流密度(J_0)与极限扩散电流密度(J_{lim})来评判对电极材料对 I^- 的还原能力和电解液中 I_3^- 的扩散能力, 从图 8 看出 Pt 对电极的电催化性最好, 在 GNs 对电极中, EC 含量为 10wt% 的 GNs 对电极曲线最陡, J_0 和 J_{lim} 最大, 对 I^- 的还原电催化活性最大, 并且 I_3^- 的扩散速率最快, 由公式(3)得出 J_0 随 R_{ct} 的增大而减小, 这与电化学阻抗分析的结果一致。

$$J_0 = RT/nFR_{ct} \tag{3}$$

式中 J_0 为交换电流密度, R 为气体摩尔常数, T 为热力学温度, n 为电子数, F 为法拉第常数, R_{ct} 为传输电阻。

2.3 DSSCs 测试

图 9 为 pH=3 的黑枸杞染料与不同对电极组装电池测试得到的 J - V 曲线, 相关电池性能参数如表 3

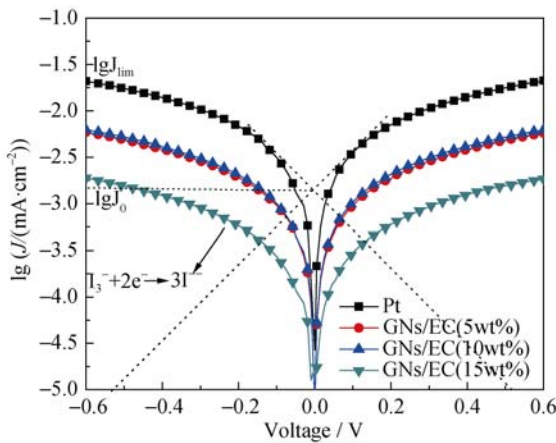


图 8 不同对电极的塔菲尔极化曲线
Fig. 8 Tafel curves of different counter electrodes

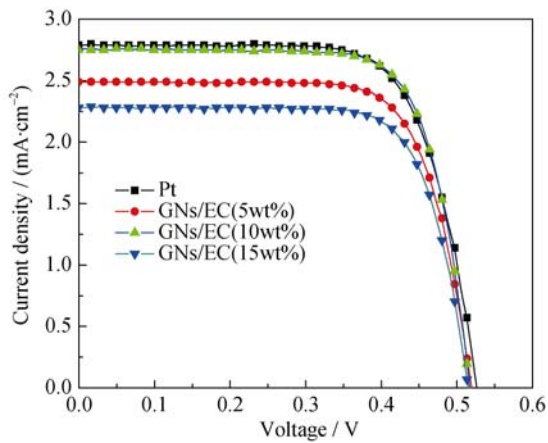


图 9 不同对电极下黑枸杞染料的电流-电压曲线
Fig. 9 Current-potential (J - V) curve of different counter electrodes using pigment from *Lycium ruthenicum Murray* as sensitizer

表 3 不同对电极下黑枸杞染料的光电性能参数
Table 3 Parameters of DSSCs based on different counter electrodes using pigment from *Lycium ruthenicum Murray* as sensitizer

Dye	$J_{sc}/(mA\ cm^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
Pt	2.74	0.532	0.68	0.99
GNs/EC(5wt%)	2.49	0.530	0.62	0.82
GNs/EC(10wt%)	2.72	0.529	0.64	0.92
GNs/EC(15wt%)	2.26	0.528	0.66	0.79

所示, 从中看出当黑枸杞染料与 10wt%EC 的 GNs 对电极组装电池后, 电池的光电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、光电转换效率 η 与 Pt 对电极相差不大, 电池的光电转换效率最大, 为 0.92%, 分别是 GNs/EC (5wt%)和 GNs/EC(15wt%)的 1.12、1.16 倍。

3 结论

从高原黑枸杞中提取染料, pH=3 时染料光电化学性能最佳。制备不同 EC 含量的 GNs 对电极, 当 EC 含量为 10wt%时, 电极电催化性能接近 Pt 对电极。将 pH=3 的黑枸杞染料与 GNs 对电极结合组装电池后进行光伏性能测试, 结果表明, EC 含量为 10wt%的 GNs 对电极光电转换效率达到 Pt 对电极的 93%。这些研究为不同对电极材料在天然染料敏化太阳能中的应用提供了新的思路。

参考文献:

[1] SIMON M, ASWANII Y, PENG G, *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 2014, **6**: 242-247.
[2] GRATZELL M. The advent of mesoscopic injection solar cells.

- Res Appl*, 2006, **14**: 429–442.
- [3] KUMARA N, EKANAYAKE P, LIM A, *et al.* Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **581**: 186–191.
- [4] GIUSEPE C, CRISTINA C, CRUP I C, *et al.* Absorption spectra and photovoltaic characterization of chlorophyllins as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **132**: 477–484.
- [5] ANDRES P, NEYDE Y M I. Clean and renewable energy from dye-sensitized solar cells using fruit extracts. *RIO 3-World Climate and Energy Event*, 2003, **12(1–5)**: 91–96.
- [6] PAQK K, KIM T, PARK J, *et al.* Adsorption characteristics of gardenia yellow as natural photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 2013, **96**: 595–601.
- [7] YANG G J, WANG S R, ZHANG Y C, *et al.* Effect of pH values on performance of trollius chinensis pigment sensitized solar cells. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2013, **29 (3)**: 539.
- [8] PENG Q, BAI X F, DU Y G, *et al.* Research progress of polysaccharides from Lycium rathenicum murr. *Acad. Period Farm Prod. Proces.*, 2010, **12**: 77–79.
- [9] HANCH A, GEORG A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2011, **46(4)**: 3457–3466.
- [10] OLSEN E, HAGEN, LINDQUIST S E. Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I_2 . *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2000, **63(3)**: 267–273.
- [11] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Review*, 2012, **41(2)**: 782–796.
- [12] CI S Q, WU Y M, ZOU J P, *et al.* Nitrogen-doped graphene nanosheets as high efficient catalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Science Bulletin*, 2012, **57(22)**: 3067–3070.
- [13] CHOI H, KIM H, HWANG S, *et al.* Dye-sensitized solar cells using graphene-based carbon nano composite as counter electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95(1)**: 323–325.
- [14] MIAO X H, PAN K, PAN Q J, *et al.* Highly crystalline graphene/carbon black composite counter electrodes with controllable content: synthesis, characterization and application in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2011, **96**: 155–163.
- [15] DAVIES A, YU A P. Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, **89(6)**: 1342–1357.
- [16] LIU Y, ZHAO Y L, GAO Z F, *et al.* Facile synthesis and supercapacitor properties of graphene nanosheets. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(6)**: 611–615.