

2012-08-28

Carbon Nanotubes with Ni₂P Nanoparticles as a Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells

Yan-Ye DOU

Nan-Fu YAN

Guo-Ran LI

Xue-Ping GAO

Recommended Citation

Yan-Ye DOU, Nan-Fu YAN, Guo-Ran LI, Xue-Ping GAO. Carbon Nanotubes with Ni₂P Nanoparticles as a Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(4): Article 3.
DOI: 10.61558/2993-074X.2920
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

碳纳米管负载 Ni_2P 作为染料敏化太阳能电池 对电极的性能研究

窦衍叶, 晏南富, 李国然, 高学平*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 本文以碳纳米管(CNTs)与 Ni_2P 纳米晶制备 CNTs- Ni_2P 复合材料,首次研究其染料敏化太阳能电池(DSSCs)的光阴极材料性能. 使用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)测定材料结构,观察材料形貌. 结果表明,复合材料由碳纳米管和六方结构的磷化镍构成,无其它磷化物杂相,磷化镍纳米晶(约 10 nm)分散于 CNTs 表面. 交流阻抗(EIS)测试显示,与 CNTs 和 Ni_2P 对电极相比,CNTs- Ni_2P 对电极的电荷转移电阻和扩散阻抗较低,接近 Pt-FTO 对电极水平. CNTs- Ni_2P 对电极的 DSSCs 光电流达 $12.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,能量转化效率达 5.6%,接近 Pt-FTO 对电极的 DSSCs 能量转化效率(5.9%). 这归因于高电催化活性的磷化镍纳米晶与高电导 CNTs 的协同效应.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 对电极; 光电性能; 碳纳米管; 磷化镍

中图分类号: O646

文献标识码: A

染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs)与传统的太阳能电池相比,具有易制作、低成本和高转化效率等优点^[1],近十多年来引起了广泛的研究兴趣. DSSCs 由透明导电玻璃、二氧化钛多孔膜、光敏化剂(染料)、电解质和对电极等几部分构成. 对电极是 DSSCs 重要的组成部分,传统的铂对电极有稳定、优越的电催化性能^[2],但价格昂贵,难以适合规模化应用. 研究者一直致力于探索新型对电极材料,如碳^[3-7]、聚合物^[8-10]以及无机金属化合物(硫化物^[11-12]、碳化物^[13-14]和氮化物^[15-17])等.

在 DSSCs 中对电极收集电子和催化 I_3^-/I^- 反应. 理想的对电极要有高导电性、高电催化性能和低成本. 单一碳材料或聚合物均难满足上述条件,这就须探索以碳材料为载体的复合材料^[18-20]. 作者课题组曾报道将优良电催化性能与高导电性的材料有效结合,如将电催化活性的氮化钛纳米晶负载于导电性良好的 CNTs 上(CNTs-TiN),测试该复合材料对电极的 DSSCs 光电性能. 对催化 I_3^-/I^- 反应,复合材料氮化钛纳米晶与 CNTs 的协同效

应可改善电池光电性能^[21]. CNTs 有优良的导电性和一定的电催化活性^[22],故可选为载体. P 与 N 同属于第 V 主族元素,依同主族元素同类化合物的相似性,推测磷化物也应对碘离子(I_3^-/I^-)有电催化活性. 基于此思路,本文选用 CNTs 负载磷化镍纳米晶制备新型复合材料,并研究该复合材料对电极的 DSSCs 光电性能.

1 实验

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(管径 40 ~ 60 nm)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、N719 染料(武汉格奥科技)和钛胶(Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix). 使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex II)和透射电镜(TEM, FEI Tecnai F20)测定样品结构,观察样品形貌. 由太阳模拟器(Oriel®Sol2A, Newport Corporation)及电化学工作站(Zahner, IM6ex)测量电池光电性能与交流阻抗. 频率范围 100 kHz ~ 0.1 Hz,振幅 10 mV,偏压 -0.6 V.

1.2 制备

1) CNTs-Ni₂P

将 NiCl₂·6H₂O (0.713 g) 和 NaH₂PO₂·H₂O (0.48 g) 溶于蒸馏水 (100 mL) 中, 混合液经磁力搅拌 20 min 后加入预处理羟基化碳纳米管 (1.62 g)^[21], 搅拌 12 h, 静置 24 h, 于 60 °C 水浴蒸干, 烘干 (80 °C, 12 h) 即得 CNTs-Ni₂P 前驱体. 将该前驱体研磨、压片, 置于管式炉. 在以 40 mL·min⁻¹ (标况下) 流速的氩气气氛中焙烧 (300 °C, 30 min). 冷却至室温, 又将产物用蒸馏水洗至中性, 经乙醇冲洗 2 次, 最后使该固体置于真空干燥箱 (50 °C) 干燥 12 h, 得 CNTs-Ni₂P 复合材料.

Ni₂P 纳米晶以上述相同方法制得.

2) 对电极

将样品在研钵中研磨 30 min, 加入适量的蒸馏水和羧甲基纤维素钠 (CMC) 溶液, 继续研磨 30 min 得到浆料. 将浆料涂在导电玻璃上, 在真空干燥箱烘干 (50 °C, 24 h) 即可. 采用热分解法制得 Pt 对电极^[23].

3) 光阳极

将钛胶涂在导电玻璃上, 晾干得二氧化钛膜. 该膜于马弗炉烧结 (500 °C, 30 min), 降温至 80 °C 后, 将膜立即浸泡于 N719 染料 (3 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹ 乙醇) 24 h, 即可得染料敏化二氧化钛光阳极.

4) 电池组装

由对电极、光阳极与电解液 (溶剂为乙腈, 溶质为 0.05 mol·L⁻¹ I₂ + 0.1 mol·L⁻¹ LiI + 0.6 mol·L⁻¹ 1,2-二甲基-1,3-二丙基咪唑碘 + 0.5 mol·L⁻¹ 4-叔丁基吡啶) 组装成太阳能电池 (有效面积 0.2 cm²).

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

图 1 示出 CNTs、Ni₂P 纳米晶和 CNTs-Ni₂P 复合材料样品的 XRD 谱图. 可以看出, Ni₂P (b) 具有六方结构 (JCPDS 65-1989), 其衍射峰较尖锐, 无杂相峰. 据 Scherrer 公式计算 Ni₂P 的晶粒尺寸约为 22 nm. 加入碳纳米管后, 仍可检测出 Ni₂P 的微弱衍射峰 (c), 在固相合成中即使加入碳纳米管仍可形成六方结构的 Ni₂P.

图 2 是 Ni₂P 和 CNTs-Ni₂P 复合材料的 TEM 照片. 从照片可以看出, Ni₂P 纳米颗粒的尺寸为 100 ~ 200 nm (A), 由某些更小的纳米颗粒 (10 ~ 30

nm) 团聚而成. 图中的两条衍射条纹间距为 0.221 nm 和 0.507 nm, 分别对应于六方结构 Ni₂P 的 (111) 晶面和 (100) 晶面 (A'). 在反应体系中加入碳纳米管后, 磷化镍的晶粒变小, 且分散在碳纳米管表面 (B, B'). 由于羟基化的碳纳米管表面有较多富电子羟基, 当将碳纳米管加入到含有氯化镍的水溶液时, 富电子的羟基可与带正电荷的镍离子相互静电吸引, 形成某些配位键, 使镍离子被固定化. 后续高温烧结使固定化镍离子被次亚磷酸钠原位还原, 生成 Ni₂P 纳米晶. 碳纳米管与其表面羟基

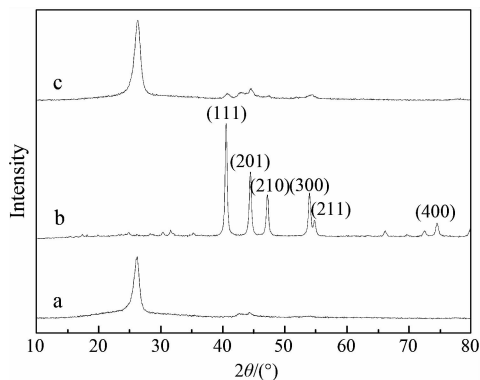


图 1 CNTs (a)、Ni₂P (b) 和 CNTs-Ni₂P (c) 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of CNTs (a), Ni₂P (b) and CNTs-Ni₂P composite (c)

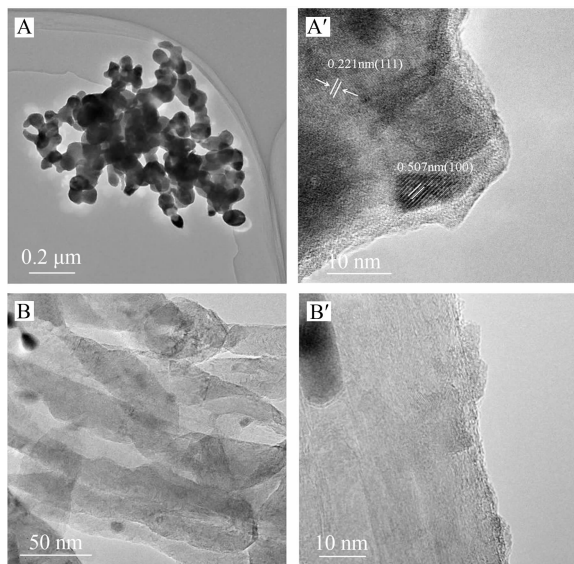


图 2 Ni₂P (A, A') 和 CNTs-Ni₂P (B, B') 样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of Ni₂P nanoparticles (A, A') and CNTs-Ni₂P composite (B, B')

的空间位阻,限制了 Ni₂P 纳米晶粒进一步生长,故碳纳米管负载的 Ni₂P 晶粒较小. 图 3 给出 CNTs-Ni₂P 的 EDS 谱图,可以看出其复合材料谱图仅有 C、P 和 Ni 三种元素,故该复合材料只由碳纳米管和 Ni₂P 纳米晶构成.

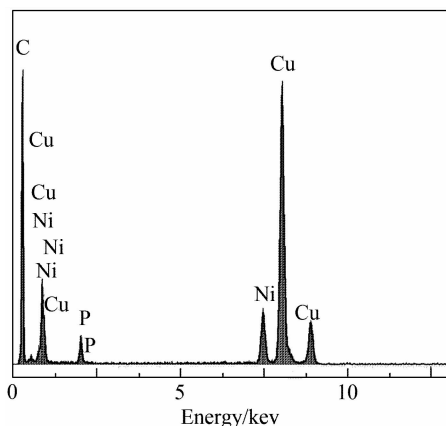


图 3 CNTs-Ni₂P 复合材料的 EDS 谱图

Fig. 3 Energy-dispersive X-ray spectrum (EDS) of CNTs-Ni₂P composite

2.2 电化学与光电化学性能

图 4 是两相同 Pt-FTO、CNTs-Ni₂P、CNTs 和 Ni₂P 电极的电池 Nyquist 图. 其等效电路图拟合参数汇于表 1. I₃⁻/I⁻ 对电极反应主要包括电荷传输、吸附和扩散. 其高频区(半圆)表示 I₃⁻/I⁻ 在电极电荷传输过程^[24]. Pt-FTO、CNTs-Ni₂P、CNTs 和 Ni₂P 电极的电荷转移电阻分别为 11.0、1.6、1.0 和 2.2 Ω. 这说明对 I₃⁻ 还原反应, Ni₂P 电极比 Pt-FTO 电极具有更高的电催化活性. 中频区(半圆)

对应于 I₃⁻/I⁻ 在电极表面的吸附过程^[15]. CNTs-Ni₂P 的吸附阻抗为 13.1 Ω,比 CNTs 和 Ni₂P 纳米晶的值(分别为 16.0 Ω 和 78.1 Ω)都要低. I₃⁻/I⁻ 在负载 Ni₂P 纳米晶的碳纳米管对电极表面吸附能力更优. 低频区相应于 I₃⁻/I⁻ 在电极扩散过程^[24]. 其 CNTs-Ni₂P 电极反应扩散电阻(7.6 Ω)比 Pt-FTO 电极的值(6.4 Ω)稍高,仅低于 CNTs 和 Ni₂P 电极反应扩散电阻(38.9 Ω 和 105.9 Ω). CNTs-Ni₂P 电极可加速 I₃⁻ 扩散. 综上所述,与 CNTs 和 Ni₂P 纳米晶电极相比, CNTs-Ni₂P 复合材料电极的电荷转移电阻、吸附阻抗及扩散阻抗均较低,故所构筑的 DSSCs 具有优异的光电性能.

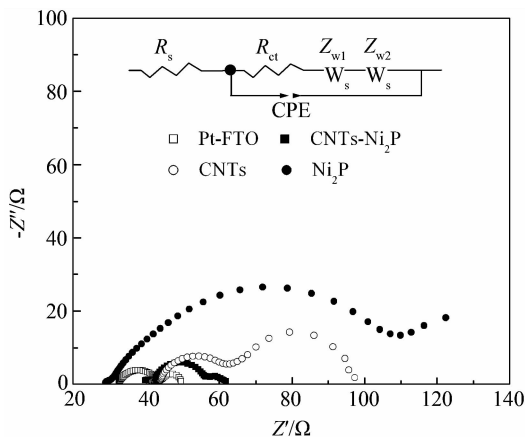


图 4 双对电极的对称电池在 I₃⁻/I⁻ 电解液中的 Nyquist 谱图(频率范围 100 kHz ~ 100 mHz)

Fig. 4 Nyquist plots of the symmetric cells with two identical counter electrodes in I₃⁻/I⁻ electrolyte (the cells were measured in the frequency range of 100 kHz ~ 100 mHz)

表 1 不同对电极的光电性能参数和交流阻抗谱拟合数据

Tab. 1 Photovoltaic parameters of DSSCs with different counter electrodes and the simulated data from EIS spectra

Sample	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$	R_{ct}/Ω	Z_{w1}/Ω	Z_{w2}/Ω
Pt-FTO	12.9	0.736	0.6	5.9	11.0		6.4
CNTs-Ni ₂ P	12.9	0.745	0.6	5.5	1.6	13.1	7.6
CNTs	12.2	0.755	0.5	4.7	1.0	15.9	38.9
Ni ₂ P	11.8	0.729	0.4	3.7	2.2	78.1	105.7

J_{sc} : short-circuit current density; V_{oc} : open-circuit voltage; FF : fill factor; η : energy conversion efficiency; R_{ct} : charge-transfer resistance; Z_{w1} : adsorption impedance of iodine and triiodide; Z_{w2} : Nernst diffusion impedance

图 5 为不同材料对电极的 DSSCs I - V 性能曲线。可以看出, Pt-FTO 对电极光电性能参数 I_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 和 η 分别为 $12.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 0.736 V 、 0.6 和 5.9% 。Ni₂P 对电极 I_{sc} 、 V_{oc} 、和 FF 参数均很低, 故其光电转化效率 η 只有 3.7% 。因 Ni₂P 颗粒较大(100 nm 左右), 比表面较小, 与电解液接触面也小, 磷化镍粒子间存在大量的晶界和缺陷, 降低了材料电导率, 阻碍了电子的有效传输。CNTs 对电极 I_{sc} 、 V_{oc} 、和 FF 均有所提高, 其光电转化效率也升至 4.7% 。碳纳米管虽导电性好, 但该电极对 I_3^-/I^- 电催化活性仍偏低。相对而言, CNTs-Ni₂P 对电极 DSSCs 具有更优异的光电性能, 其相应参数 I_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 和 η 分别为 $12.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 0.7 V 、 0.6 和 5.5% , 比 Ni₂P 和 CNTs 电极 DSSCs 的光电性能参数均显著提高, 接近 Pt-FTO 对电极的 DSSCs 水平。CNTs-Ni₂P 对电极中, CNTs 作为主要导电网络, 而 Ni₂P 催化活性点分布于其导电网络上, 利于电荷传输。对 I_3^-/I^- 的电催化反映了复合材料的协同效应, CNTs-Ni₂P 复合材料对电极的 DSSCs 具有优异的光电性能。

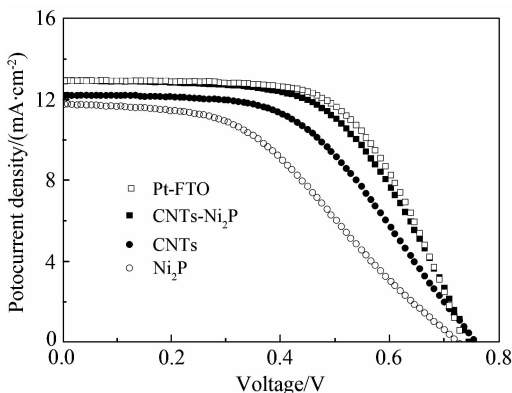


图 5 Pt-FTO、CNTs-Ni₂P、CNTs 和 Ni₂P 对电极的 DSSCs 的光伏曲线

AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 照射

Fig. 5 I - V characteristic curves of DSSCs with different counter electrodes of the Ni₂P, CNTs, CNTs-Ni₂P composite and FTO-Pt, measured under simulated sunlight $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM 1.5)

3 结 论

以氯化镍、次亚磷酸钠和碳纳米管为原料, 制备了碳纳米管负载磷化镍纳米晶的复合材料。高催化活性的磷化镍纳米晶负载于高导电性的碳纳米管上, 二者的协同效应导致 CNTs-Ni₂P 复合材料具有

低电荷转移电阻和扩散阻抗。故 CNTs-Ni₂P 对电极的 DSSCs 光电流达 $12.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能量转化效率 5.5% , 接近于铂对电极的 DSSCs 水平, 为设计合成可替代铂的新型对电极提供重要的参考依据。

参考文献 (References):

- [1] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] Papageorgiou N. Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248(13/14): 1421-1446.
- [3] Bessho T, Constable E C, Graetzel M. An element of surprise-efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells [J]. Chemical Communications, 2008, 3717-3719.
- [4] Brennan L J, Byrne M T, Bari M, et al. Carbon nanomaterials for dye-sensitized solar cell applications: a bright future [J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(4): 472-485.
- [5] Ramasamy E, Lee J W. Ferrocene-derivatized ordered mesoporous carbon as high performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. Carbon, 2010, 48(13): 3715-3720.
- [6] Choi H, Kim H, Hwang S, et al. Graphene counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by electrophoretic deposition [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 7548-7551.
- [7] Jiang Q W, Li G R, Wang F, et al. Highly ordered mesoporous carbon arrays from natural wood materials as counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 924-927.
- [8] Lee K S, Lee H K, Wang D H, et al. Dye-sensitized solar cells with Pt-and TCO-free counter electrodes [J]. Chemical Communications, 2010, 12(7): 924-927.
- [9] Tai Q D, Chen B L, Guo F, et al. In situ prepared transparent polyaniline electrode and its application in bifacial dye-sensitized solar cells [J]. ACS Nano, 2011, 5(5): 3795-3799.
- [10] Jeon S S, Kim C, Ko J, et al. Spherical polypyrrole nanoparticles as a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(22): 8146-8151.
- [11] Wang M K, Anghel A M, Marsan B. CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(44): 15976-15977.
- [12] Sun H C, Qin D, Huang S Q, et al. Dye-sensitized solar cells with NiS counter electrodes electrodeposit-

- ed by a potential reversal technique [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2630-2637.
- [13] Wu M X, Lin X, Hagfeldt A, et al. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(15): 3520-3524.
- [14] Jang J S, Ham D J, Ramasamy E. Platinum-free tungsten carbides as an efficient counter electrode for dye sensitized solar cells [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(45): 8600-8602.
- [15] Li G R, Song J, Pan G L, et al. Highly Pt-like electrocatalytic activity of transition metal nitrides for dye-sensitized solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1680-1683.
- [16] Jiang Q W, Li G R, Liu S, et al. Surface-nitrided nickel with bifunctional structure as low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(31): 13397-13401.
- [17] Jiang Q W, Li G R, Gao X P. Highly ordered TiN nanotube arrays as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Chemical Communications*, 2009, 44: 6720-6722.
- [18] Choi H, Kim H, Hwang S, et al. Dye-sensitized solar cells using graphene-based carbon nano composite as counter electrode [J]. *Solar Cells and Solar Energy Materials*, 2011, 95(S1): 323-325.
- [19] Huang K C, Huang J H, Wu C H, et al. Nanographite/polyaniline composite films as the counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 10384-10389.
- [20] Lin J Y, Liao J H, Hung T Y. A composite counter electrode of CoS/MWCNT with high electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(9): 977-980.
- [21] Li G R, Wang F, Jiang Q W, et al. Carbon nanotubes with titanium nitride as a low-cost counter-electrode material for dye-sensitized solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(21): 3653-3656.
- [22] Ramasamy E, Lee W J, Lee D Y, et al. Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide (I₃⁻) reduction in dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(7): 1087-1089.
- [23] Papageorgiou N, Maier W F, Grätzel M. An iodide/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(3): 876-884.
- [24] Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Palomares E, et al. Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(17): 6550-6560.

Carbon Nanotubes with Ni₂P Nanoparticles as A Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

DOU Yan-ye, YAN Nan-fu, LI Guo-ran, GAO Xue-ping*

(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) supported by Ni₂P nanoparticles were prepared and used as a counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs) for the first time. The CNTs-Ni₂P composite was prepared by the heat treatment of a mixed precursor including nickel chloride, sodium hypophosphite and CNTs in argon atmosphere. The X-Ray diffraction (XRD) results indicate that the as-prepared sample consists of hexagonal Ni₂P and carbon nanotubes. No peaks of other nickel phosphides are observed in the XRD pattern. Microstructure of the Ni₂P-CNTs composite was investigated using transmission electron microscopy (TEM). It is shown that the Ni₂P nanoparticles with a size of about 10 nm are dispersed on the surface of CNTs. In addition, electrochemical impedance spectra (EIS) and photovoltaic conversion performance of counter electrodes for DSSCs are analyzed in detail. It is demonstrated that the Ni₂P-CNTs composite presents an obviously low charge-transfer resistance and diffusion impedance as compared with those of individual CNTs and Ni₂P. Accordingly, the DSSCs using the composite as a counter electrode have a comparable photovoltaic performance as compared with the conventional FTO/Pt counter electrode, due to the effective combination of the high electrical conductivity of carbon nanotubes and superior electrocatalytic activity of Ni₂P nanoparticles.

Key words: dye-sensitized solar cells; counter electrode; photoelectric performance; carbon nanotubes; nickel phosphide