

電泳沉積石墨烯導電膜作為染敏太陽電池對電極之研究

蔡鎮宇¹ 張志嘉² 黃詩詠² 李世傑¹ 姚品全^{3,*}

¹大葉大學生物科技與產業博士學位學程

²大葉大學工業工程與管理學系碩士班

³大葉大學材料科學與工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以化學還原法合成石墨烯片 (Graphene platelets)，以天然石墨為原料，採用改良式哈莫法 (modified Hummers method) 製程，增加預氧化程序，並避免使用硝酸鈉，使得製程更為安全與環保。X-ray 繞射分析證實石墨烯成品的層間距離增加；原子力顯微鏡照片推估石墨烯的平均厚度為 13.782 nm，約為 20 層天然石墨的層間距離。拉曼分析指出聯胺還原使石墨烯材料中的缺陷與錯位明顯減少，然而無論還原與否，結構的拉曼 2D 峰值均遠低於天然石墨，顯示成品的層間堆疊不夠規律整齊。

合成的石墨烯具有良好的導電性，但可見光透過率較差。於透明導電玻璃基板，以直流電泳在石墨烯懸浮水溶液中沉積石墨烯薄膜。探討不同電泳參數對於薄膜電性的影響，結果指出較高操作電壓與較長沉積時間，可以得到較佳導電性的薄膜。當操作電壓 10V，沉積時間 60 秒時，石墨烯薄膜導電性最好，其片電阻為 $280.1 \pm 4.5 \Omega/\square$ ，具有載子濃度為 $4.34 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ；遷移率為 $569.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。電子能譜分析顯示，直流電泳沉積於鍍膜的同時，可將原石墨烯表面的含氧官能基還原成碳環結構。

取導電性最佳的鍍膜產品做為染敏太陽電池的對電極，以此所組裝的元件，進行光伏測試，並與傳統的白金對電極比較，結果顯示其 DSSC 元件的光電轉換效率僅為白金電極所製作元件的 20%，如果於石墨烯表面澱鍍一薄層白金，可以大幅提升對電極的活性，此一現象與電化學阻抗分析結果相符。

關鍵詞：石墨烯，哈莫法，電泳沉積，染敏太陽電池，阻抗分析

Electrophoretic Deposition of Graphene-Based Thin Films as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells

CHEN-YU TSAI¹, ZHI-JIA ZHANG², SHIH-YUNG HUANG², SHIH-CHIEH LEE¹ and PIN-CHUAN YAO^{3,*}

¹Ph.D. Program of Biotechnology and Industry, Da-Yeh University

²Department of Industrial Engineering and Management, Da-Yeh University

³Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Rd. Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.



*pcyao@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In the present study, a modified Hummer's method was employed to oxidize natural graphite to graphite oxide. After ultrasonic exfoliation and post-treatment through hydrazine reduction, the as-derived reduced graphene oxide possessed several desirable properties, including an ultra-large surface area, electrical conductivity, optical transparency, and substantial electro-catalytic activity. Although sodium nitrate is an effective oxidant in the traditional Hummer's method, it was obsoleted in the present study due to its ecofriendly synthesis route. The findings of the X-ray diffraction analysis of the as-synthesized samples revealed that the distance between graphene layers was enlarged due to intercalation. On the basis of atomic force microscopy results, the thickness of the as-prepared multilayered graphene was estimated to be 20 layers of the graphitic plane with a sheet resistance of $280.1 \pm 4.5 \Omega/\square$, a carrier concentration of 4.34×10^{17} , and an electric mobility of $9.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

The as-synthesized graphene was then dispersed in acidic water and coated on an ITO substrate through electrophoretic deposition (EPD), serving as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. The photovoltaic characterization indicated that under AM 1.5 G illumination, the cell prepared using the EPD-graphene counter electrode showed insufficient regeneration activity, leading to a low energy conversion efficiency of 0.380%, which was only 20% of the conversion efficiency of a standard platinum film. When a thin layer of sputtered platinum was applied, the performance of the Pt-decorated EPD-graphene counter electrode was substantially enhanced.

Key Words: graphene, modified Hummer's method, electrophoretic deposition, dye-sensitized solar cells, impedance analysis

一、前言

石墨 (Graphite) 是一種存在於自然界中的天然礦物，屬於六方晶系，而單原子層厚度的石墨就稱之為石墨烯 (Graphene)。在發現單層石墨烯之前，大部分的物理學家都認為，依據熱力學的熵增原理，二維的任何結構都僅能存在於絕對零度，在有限的溫度下是不可能形成的，但是在 2004 年 Andre Geim [31] 等人利用膠帶剝離的方式，成功地從石墨中分離出石墨烯並轉移到氧化矽基板上，引發科學界探索石墨烯的熱潮。

石墨烯薄膜由 sp^2 混成軌域 (hybrid orbital) 鍵結的碳原子所組成，呈現六角蜂巢晶格結構，為典型的二維奈米材料 (two-dimensional nanostructured materials)。其中碳與碳的鍵長僅為 1.42 \AA 。每個碳原子在 xy 基面 (basal plane) 上擁有一個 sp^2 的混成軌域，鍵角為 120° 石墨的晶格常數為 2.46 \AA ，在 z 軸方向形成 π 能帶，其能量較高者，稱為反鍵結 π^* 能帶 (Anti-bonding π^* band)；而較低能量者稱為鍵結 π 能帶 (Bonding π band)，兩能帶構成導帶 (conduction band)

與價帶 (valence band) [10]。仔細觀察 xy 基面可以發現 x 軸與 y 軸的碳原子排列並不相同，其中一端碳原子成規則式的上-下-上-下排列，稱為鋸齒型 (zig-zag) 結構，另一端的碳原子成規則式的上-上-下-下排列，稱為椅型 (armchair) 結構。此排列結構的差異，對電子傳導有明顯差異性。另外，二維結構的石墨烯可捲曲成為奈米碳管，且根據不同捲曲的方向會產生不同導電特性的奈米碳管，還可捲曲為巴克球 (或稱為 C60) [43]。

石墨烯擁有眾多獨特優越的物理與化學性質 [14]，例如其機械強度遠高於鋼鐵百倍，比重卻僅約鋼鐵的四分之一 [38]；石墨烯熱傳導係數達 $5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，高於奈米碳管和鑽石；石墨烯中的自由電子在軌道中移動時不會因晶格缺陷或引入外來原子而發生電子散射。由於原子間作用力十分強，在常溫下即使周圍碳原子發生擠撞石墨烯內部電子受到的干擾也非常小，在室溫下擁有高達 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的載子遷移率，比其它材料，例如：矽 ($1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 或是奈米碳管 ($1 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 都要來的高。石墨烯薄膜之可見



光透明度可達 97% 以上，而其電阻較銅與銀低，為目前已知材料中，於室溫下電阻最低的物質，因此被視為更薄、導電性更佳的下世代光電材料；此外也可以藉由摻雜 (doping) 或表面改質處理，改變其本質特性，使其應用性更廣泛，如可撻式透明導電薄膜、高分子複合材料、油脂添加劑、電極觸媒與催化劑、生醫材料應用等 [3-4,13]。特別是在能源與環保等領域，不斷有各種新的發現與研究成果發表，進步情況可說是一日千里。

目前石墨烯的製備方式主要有四種：機械剝離法 (mechanical exfoliation)、外延生長法 (epitaxial growth)、氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD) 和化學還原法 (chemical reduction of exfoliated graphite oxide) 等。2006 年 Ruoff 等人 [34] 提出石墨烯類材料 (graphene like materials) 的化學還原法。其核心是通過剝離 (exfoliation) 氧化石墨 (graphite oxide)，形成單層至數層厚度的氧化石墨烯 (graphene oxide, GrO)。典型的化學還原法製程如下：石墨以 Hummer 法 [18] 在 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 等強氧化劑的作用下，或電化學過氧化作用下，經水解後形成膨潤 (intercalation) 氧化石墨層 (graphite oxide, GO)，隨後，此膨潤石墨層在外力 (如超音波) 的作用下，在水中或其它極性溶劑中可以發生剝離 (exfoliation)，形成氧化石墨烯 (graphene oxide, GrO)，再以聯胺 (hydrazine hydrate)，於 100°C ，反應 24 小時，再經過濾、水洗等步驟，得到最終產品，還原態氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO)。典型的製程如圖 1 所示 [41]。

一般氧化的過程會造成石墨烯的晶格受到破壞，且並非所有的氧化石墨烯均能有效地被還原。儘管如此，由於量產的絕對優勢，以本法產製的石墨烯成品規格不斷多樣化，純度與物理化學特性持續提升，石墨烯的商業化應用，指日可待。由於產率甚高，製程與設備相對簡單經濟。因而除商品化製程開發之外，也被大多數實驗室所採用，作為合成少量樣品之用。



圖 1. 典型的類石墨烯材料化學還原法製程

電泳沉積 (electrophoretic deposition, EPD)，是一種習知的膠體製程，應用於陶瓷加工中。電泳沉積製程基本上屬於兩步驟製程：第一步驟，懸浮在溶液中帶有電荷之粒子，因外加一電場，受到電場牽引，朝向相反電性之電極移動，稱為電泳 (electrophoresis)；(2) 第二步驟，上述荷電粒子沉積 (deposition) 沉積至基板上，形成一層緊密堆積，且均勻性甚佳之鍍層。概念上，EPD 與電鍍製程 (electrolytic deposition, ELD) 近似，最大差異是 ELD 的對象主要是離子，因而形成薄膜 (nanostructured thin films)；反之，EPD 製程作用於一定尺寸的膠體粒子，因而形成厚膜 (nanostructured thick films)；此外，電泳沉積是借由帶電粒子經電場的吸引而堆疊，但電鍍法卻是作用離子經電極反應而沉積 [32]。

電泳沉積法依電源供應方式可分為直流 (DC)、交流 (AC) 與脈衝直流 (pulse DC) 三種。直流製程發展最久，最為普遍 [2]。DC-EPD 系統中兩電極間電壓維持固定，若膠體 (例如陶瓷先驅物顆粒) 之導電性不佳，則兩電極間之有效電壓下降，膠體粒子沉積之驅動力亦隨之下降，膠體粒子移動的速率逐漸減緩，影響鍍層總沉積厚度。此外直流電泳沉積可再分為陰極沉積 (cathodic deposition) 與陽極沉積 (anodic deposition) 兩種。陽極沉積過程中可能發生陽極基板溶解或基板氧化，導致沉積層污染問題，因此陰極沉積對於工業應用上佔較大之優勢。

電泳沉積法一般採用有機溶劑，例如毒性較低的酒精、異丙醇或丙酮 [42] 等。因水溶液中易產生水解 (electrolysis, 發生電壓 1.23V , 25°C)，導致沉積過程中產生氣泡。若氣泡無法完全排除而殘留於鍍層中，將使鍍層產生孔隙及不均勻的微組織，而影響鍍層品質。有機溶劑的介電常數 (dielectric constant) 一般比水低，因此使用有機溶劑的 EPD 系統，通常必須施予較高的電場強度以驅動膠體粒子移動。



染敏太陽電池 (dye-sensitized solar cells, DSSC) 結構中, 對電極 (counter electrode) 對於光電轉換效率的提升, 扮演重要的角色。DSSC 對電極主要功能有二: (1) 將來自工作電極的光電流回傳, 形成太陽電池元件的完整迴路。(2) 將來自外部迴路的電子注入氧化-還原對 (redox couple) 中, 間接還原光激發敏化染料 (sensitizer), 完成染料電池的再生 (regenerative)。理想的對電極必須具備: (1) 良好的導電性以降低串聯電阻, (2) 極佳的化學安定性, 以避免受到電解液的侵蝕以及參與電化學反應, (3) 具有降低媒子 (mediator or redox couple) 電化學反應過電壓 (over-potential), 提升還原電子供給速率的能力。此一特性, 對於高效率 DSSC (光電流密度 $>20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 特別重要; (4) 高表面積, 以提升對電極界面的質傳速率 [27, 30]。

目前最常使用的 DSSC 對電極結構是外覆白金鍍膜之導電玻璃 (platinized conducting glass)。因為白金是極佳的碘系媒子 (I^-/I_3^-) 還原觸媒。鍍膜方式以真空蒸鍍 (vacuum deposition) 為主 [30]。有鑒於白金是一種稀有貴金屬, 基於成本考量, 改良 DSSC 對電極的方法, 除了尋找最適膜厚以節省白金用量 [11], 也有研究採用金屬利用率更高的電泳沉積 [23] 或是以氯鉑酸 (H_2PtCl_6) 溶液的濕式含浸法 [28] 等, 以取代傳統真空蒸鍍。高性能碳材包括: 石墨 [36]、碳黑 [21]、活性碳 [20]、奈米碳管 [29]、石墨烯 [9, 17, 40] 等, 一向是太陽電池結構中常用的電極材料之一。也有數篇以電泳沉積石墨烯對電極的研究論文發表, 略述如下:

Sima 等人 [33] 使用電化學氧化法將石墨片 (graphite plate) (陽極) 與白金片 (陰極), 在 98% 硫酸中 DC 10V 電解 3 分鐘, 形成澎潤 (swollen) 石墨, 經過濾、水洗, 再以 modified Hummer 法合成 rGO (分散於純水中)。以 FTO 為基板 (置於陽極), EPD 參數: DC 3V, 沉積時間 60 秒。完成樣品以 Ar 氣槍吹乾, 200°C 熱處理 5 分鐘。本文沒有光伏量測, 僅作線性伏安分析 (Linear voltammetry), 並與傳統白金對電極比較。結果顯示: 雖然電催化活性遠低於傳統白金對電極, 但是電泳石墨烯對電極仍然存在 I^-/I_3^- 還原電位的負移 (cathodic shift of reducing potential for I^-/I_3^-)。而且不論陰極電流或是陽極電流, 都顯著增加, 證明有相當的催化活性。Jeon 等人 [7] 以 modified Hummer 法經化學還原合成 rGO 後分散於蒸餾水中, 成為 0.25% 石墨烯懸浮液。隨後, 加入硝酸鎂 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、乙醇、石墨烯懸

浮液, 超音波震盪 1 小時, 形成 EPD 鍍膜液, 加硝酸鎂的目的是將帶正電的鎂離子接在石墨烯上。使用氧化錫透明導電玻璃 (FTO) 為陰極與不銹鋼電極 (SUS 304) 為陽極, 兩極距離 0.5 公分, 電泳沉積參數 DC 10V 持續 10 秒。隨後石墨烯/FTO 電極經過熱處理 200~600°C, 1 分鐘, 然後自然冷卻。上述成品用於染敏太陽電池的對電極, 此元件的光伏轉換效率達 5.69% (AM 1.5)。研究發現 EPD 後的鍍膜必須經過熱處理, 否則效率太低 (小於 0.1%); 熱處理溫度越高, 轉換效率明顯越高。該研究團隊另外比較以 EPD 法沉積石墨烯、單壁奈米碳管 (SWNT) 以及石墨烯-SWNT composite 等三種不同組成結構的碳材於 FTO 基板作為 DSSC 對電極, 對於元件光伏特性之影響 [22]。結果顯示 EPD-石墨烯對電極所製作的 DSSC 元件, 擁有最高的光伏轉換效率 (5.87%, AM 1.5)。研究顯示上述電極的透光性最佳, EPD-石墨烯的電化學阻抗分析中高頻區的阻抗最低, 等效電路分析結果發現: EPD-石墨烯擁有三者最低的電荷轉移阻抗 (charge transfer resistance, R_{ct}), 代表其具有很好的電催化性與碘三根離子還原速率, 有利於填充因子 (FF) 與光電轉換效率的提升。

綜合以上學理分析與文獻回顧, 吾人可以預期電泳沉積將是石墨烯類二維奈米結構材料的可行製程技術。以電泳沉積石墨烯作為 DSSC 元件的對電極結構具體可行。本文擬探討不同直流電泳製程參數對所製備的對電極結構與元件特性之影響, 以提供基礎製程參數, 做為爾後發展各式電泳沉積石墨烯電極結構的參考。

二、實驗方法

本研究之實驗工作, 主要概分為石墨烯的合成、電泳沉積石墨烯對電極、染敏太陽電池製作、石墨烯材料鑑定與 DSSC 元件特性分析等。簡述如後:

(一) 石墨烯的合成

本研究採用化學還原法合成石墨烯, 為了充分氧化石墨先驅物 [24], 避免形成過多的 graphite-core/GrO-shell 結構, 在哈莫法 (Hummers method) 製程之前, 先進行石墨預氧化。以 20 克天然石墨粉 (natural graphite) 為原料, 進行預氧化。將 10 克高硫酸鉀 (potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 與 10 克五氧化二磷 (phosphorus pentoxide, P_2O_5) 放入 30 毫升 80°C 濃硫酸溶液中, 置於絕熱環境, 約 6 小時, 待其自



然冷卻至室溫，以蒸餾水稀釋、過濾及水洗，調整酸鹼值，直到近中性為止，接著將粉體置於常溫環境下風乾，得到預氧化石墨粉 (pre-oxidized graphite)。接著以改良式哈莫法 (modified Hummers method) 合成氧化石墨 (graphite oxide)，與傳統哈莫法[10]不同，因為預氧化製程之故，得以避免使用硝酸鈉 (sodium nitrate, NaNO_3) 為氧化劑，導致產生毒氣 (NO , NO_2) 與後續鈉離子難以移除的問題 [6]。20 克預氧化石墨粉放入 460 毫升 0°C 濃硫酸溶液中，將 60 克高錳酸鉀 (Potassium manganate, KMnO_4) 緩慢加入上述溶液中，過程溫度切不可超過 20°C ，完成後加入 920ml 蒸餾水，開始攪拌 (35°C) 兩小時。完成後加入大量 0°C 冰水與 50 毫升雙氧水 (30%)。此時溶液轉成亮黃色。將溶液以玻璃纖維濾紙過濾與水洗，此步驟可移除附著的金屬離子，得到棕色 GrO 分散液，置於室溫乾燥，接著混合 1 毫升 0.5% wt.% GrO 懸浮液與 24 毫升 DI-water，以超音波震盪 15 分鐘。得到均勻的黃褐色 (yellow-brown) 的氧化石墨烯 (graphene oxide, GrO) 懸浮溶液，組成為 0.2g/L。

(二) 電泳沉積石墨烯對電極

本研究使用之直流電泳沉積系統如圖 2 所示。以透明導電玻璃 (ITO, $10\ \Omega/\square$) 做為鍍膜電極，對應電極則為 $2 \times 2\ \text{cm}^2$ 的白金片，將上述電極放入裝有氧化石墨烯 (GrO) 懸浮液的二極式反應槽，兩電極之間距固定 0.5 公分，使用直流電源供應器，控制操作電壓與沉積時間，將沉積完成的樣品，自然風乾後置於乾燥箱中備用。

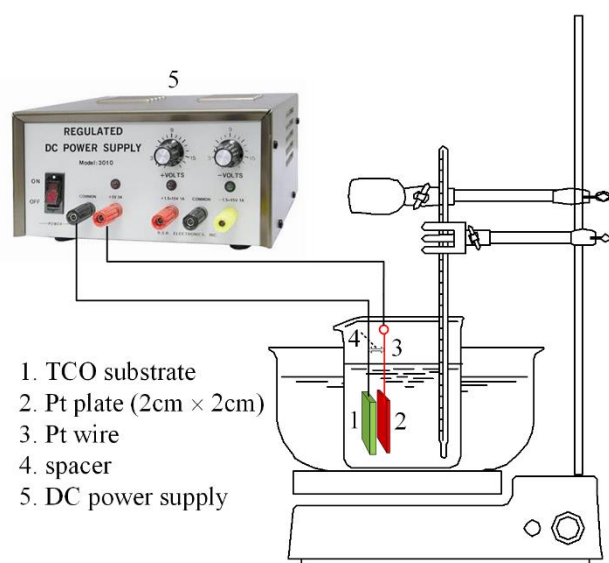


圖 2. 本研究使用之直流電泳沉積系統

(三) 染敏太陽電池製作與元件特性分析

本研究製備的染敏太陽電池，包括工作電極、敏化劑 (sensitizer) 的浸泡、電解質系統調配與元件組裝及光伏特性測試，均依照實驗室開發之既有配方與步驟完成 [26]。以商品化的 Degussa P25 TiO_2 配製鍍膜液。量取 4 公克 TiO_2 與 0.25 公克的 polyethylene glycol (MW 20,000 Da)，再加入 20 毫升的去離子水與 0.2 毫升的 2,4-pentanedione，最後加入 2~3 滴的 Triton X-100，充分研磨 30 分鐘以上，形成糊狀的鍍膜液，以定量吸管 (pipette) 吸取，滴於 $0.5\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$ 的 FTO 導電玻璃基板 ($5\ \Omega/\square$ ，瑞隆光電)，旋轉塗佈轉速與時間定在 1200 rpm/10 s。完成後置於相對濕度 70% 的乾燥箱中自然陰乾，重複上述製程 2 次。取出的先驅物薄膜接著通空氣煅燒 ($450^\circ\text{C}/30\ \text{min}$)，然後浸泡於 0.20mM 之 N719 染料 (台灣永光化學) 水溶液中 8 小時，取出以蒸餾水清洗後，置於防潮箱內風乾待用。電解質系統為 lithium iodide (0.34 M, Katayama Chemicals), iodine (0.01 M, Showa)，以 propylene carbonate ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CO}$) 為溶劑。

(四) 石墨烯材料鑑定

合成的石墨烯材料以 FE-SEM 分析顯微結構 (JEOL JSM-7401F); 原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM)，用於觀測石墨烯樣品的表面形貌。機型為 Veeco CP-II，以標準氮化矽探針 (Si_3N_4 cantilevers) 接觸，採用輕敲模式 (tapping mode) 分析。Raman 能譜儀分析碳材晶型 (3D Nanometer Scale Raman PL Micro-spectrometer, Tokyo Instruments); 以電子能譜 (ESCA) 分析表面碳原子價態 (ULVAC-PHI 5000)，Al ($K\alpha$, 1486.6 eV) 為 X-ray 射源，操作條件 3 kV，功率 24.9W。薄膜透光度以 UV-VIS 光譜儀分析 (Shimadzu UV-1800)。薄膜樣品的電性，包括電阻率 (resistivity, ρ)，遷移率 (mobility, μ) 以及載子濃度 (carrier concentration, N) 以常溫霍爾量測分析 (the Hall-effect measurement system, ECOPIA HMS-2000 in Van der Pauw four-point probe configuration.)。

三、結果與討論

本研究合成的石墨烯樣品，其表面形貌如圖 3 所示。石墨原材表面含有大量片狀碎屑；經過哈莫法氧化與超音波處理的氧化石墨烯 (GrO) 表面呈現完整的皺摺形貌，如圖 3 (b)，顯示超音波震盪可以有效剝離已經膨潤的氧化石墨烯 (GrO)，成為多層結構。進一步的聯胺還原處理，使部分



完整的皺摺結構碎裂，如圖 3 (c)，此現象與文獻記載的現象相符 [8]。電泳沉積石墨烯樣品剖面圖顯示：所得到的石墨烯鍍膜，外觀厚度 (apparent thickness) 為 145.6 nm，雖然無法得知其精確的層數，但由上述石墨烯的表面形貌圖推測，EPD 鍍膜可能為數層 GrO 堆積所得。

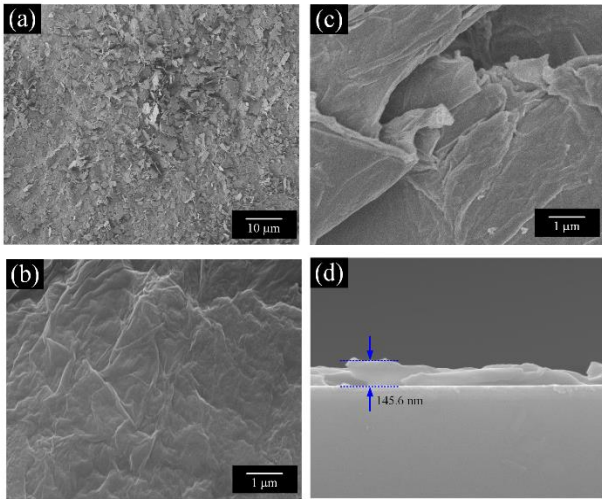


圖 3. 本研究合成的石墨烯樣品 SEM 圖

(a) 天然石墨；(b) 氧化石墨烯 (GrO)；(c) 還原氧化石墨烯 (rGO)；(d) 電泳沉積石墨烯樣品剖面圖 (電泳條件：5V, 60s)

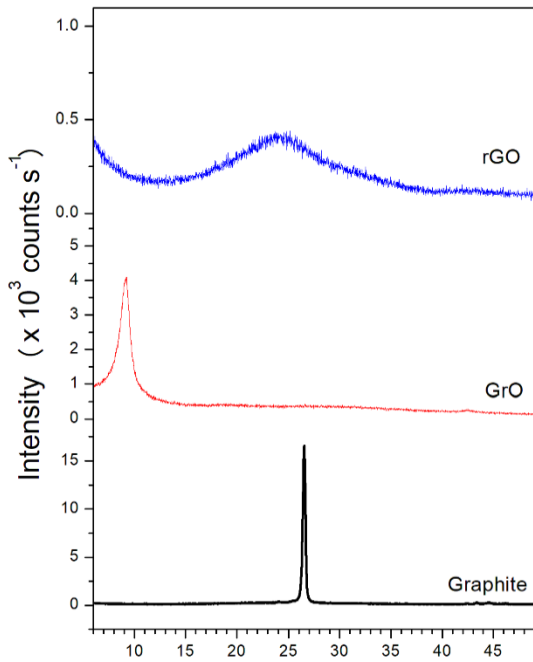


圖 4. 合成石墨烯樣品的 XRD 繞射譜

為了探討所合成石墨烯樣品的原子排列結構，我們將天然石墨、GrO 與經過聯胺還原處理的 rGO 粉體樣品進行粉晶繞射實驗，結果如圖 4 所示。

由繞射譜可以看出天然石墨在 $2\theta = 24.5^\circ$ 附近出現一個高强度的石墨 (002) 特徵峰，說明此石墨烯先驅物的片層的空間排列十分完整，以 Bragg 方程式計算，得到特徵距離 3.35 \AA 。氧化石墨烯 (GrO) 經氧化、脫層形成 2 維奈米層狀結構，原來的石墨 (002) 特徵峰消失，層間距離加大為 8.84 \AA ，形成新的特徵峰，位於 $2\theta = 10^\circ$ ，此為氧化石墨烯特徵峰。經過聯胺還原處理的 rGO 粉體，層間結構再度回復近似石墨粉體狀態 (3.65 \AA)，此結果與文獻記載相符 [19]。

為了進一步瞭解以化學還原法所合成的石墨烯樣品的厚度，我們分析比較基板與樣品薄膜在 AFM 圖譜中 z 軸高度值的差異，如圖 5 所示。先導研究顯示，天然石墨的層狀結構厚達 $17\mu\text{m}$ ，然而經過預氧化與改良式哈莫法處理後的氧化石墨烯，其平均厚度為 13.782nm 。以相鄰石墨層距為 0.48nm ，經膨潤後擴大為 1.5 倍估算，約為 20 層以上的多層石墨烯片結構 (graphene platelets)。顯示未來如欲得到低於 10 層的氧化石墨烯，需要改進超音波剝離製程的效率。

拉曼光譜分析是鑑定石墨烯等奈米碳材的碳原子排列結構的利器。我們將天然石墨、GrO 與經過聯胺還原處理的 rGO 粉體樣品，分析其 Raman 光譜 (使用光源 488nm 雷射激發光源)，結果如圖 6 所示。其中峰值位於 1350 cm^{-1} 附近代表 3D 石墨結構中種種的缺陷與錯位 (defect and disorder)，以比例而言氧化石墨烯材料中，含有最多的缺陷，經由聯胺還原程序，rGO 材料中的缺陷與錯位明顯減少。峰值位於

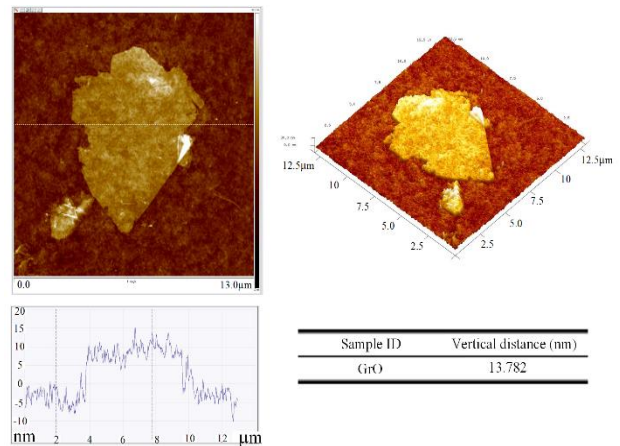


圖 5. 氧化石墨烯 (GrO) 樣品的 AFM 顯微結構圖



1580 cm^{-1} 附近代表 2D 石墨結構。三者中以 rGO 的 G-band 峰值最強，然而經由哈莫法合成的石墨烯材料均含有一定比例的 D-band。峰值位於 2700 cm^{-1} 附近代表石墨烯堆疊時垂直 basal 平面方向的規律性 [15, 25]。本研究所合成的 GrO 與 rGO 結構的 2D 峰值均遠低於天然石墨，顯示成品的層間堆疊不夠規律整齊。

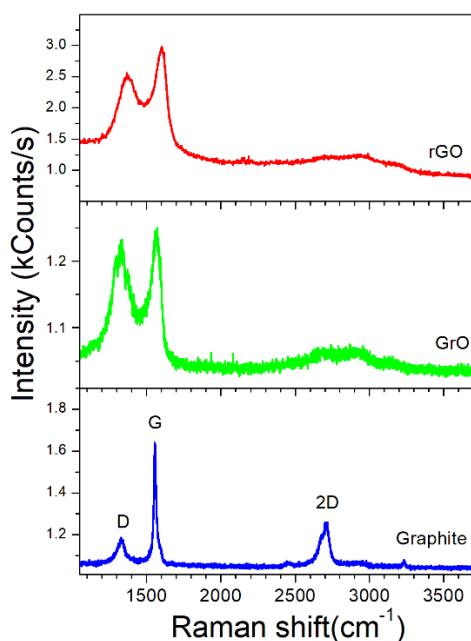


圖 6. 合成石墨烯樣品的 Raman 光譜

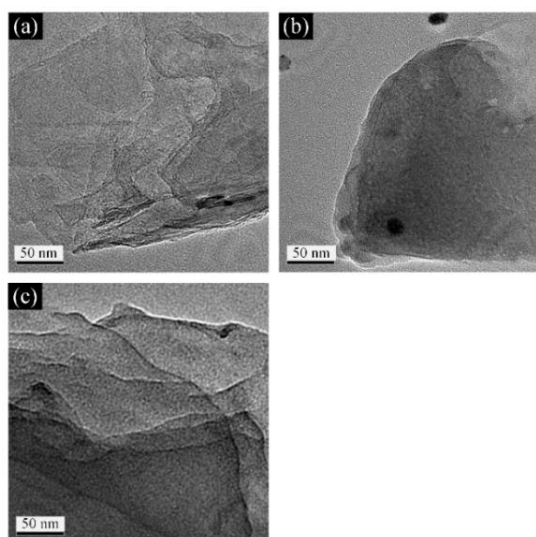


圖 7. 石墨烯樣品的 TEM 顯微照片：(a) 天然石墨；本研究合成之 GrO (b) 與 rGO, (c)。

上述 Raman 分析的結果，推論出合成的石墨烯材料層間堆疊不夠規律整齊的特性，可以由穿透式顯微鏡 (TEM) 分析照片進一步證實。圖 7 顯示：GrO 與 rGO 結構的 TEM 照片中均呈現深色陰影，尤其是氧化石墨烯，幾乎全為任意反覆堆疊的層狀結構，僅能在邊緣看出 2 維石墨烯層的輪廓。經由聯胺還原處理，恢復若干石墨烯層的堆疊秩序。此類石墨烯 TEM 結構圖也與許多文獻所發表者相符 [5, 16]。此外圖 7 亦證實本研究所合成的石墨烯材料形成大面積的薄膜型態，其尺寸保守估計也有 500nm × 500nm 的規模，適合進行後續電泳沉積製程。

石墨烯具有良好的導電性，常溫下其電子遷移率超過 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，高於奈米碳管；而電阻率只約 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ，比銀更低，為目前世上電阻率最小的材料。雖然哈莫法破壞了石墨的層間結構，使 2D 碳環結構中，充滿各式含氧官能基，因而大幅降低其導電性。Ruoff 等人 [1] 研究以電泳沉積法 (Electrophoretic Deposition, EPD) 製備氧化石墨烯 (graphene oxide, GrO) 鍍膜，結果顯示：EPD 製程形成彼此覆蓋 (overlapped) 與堆疊 (stacked) 的板狀物 (platelets)。此外，EPD-GrO 薄膜具有較低的含氧量，使其導電率較佳，優於以濾紙過濾法形成的 GrO 薄膜。較低的含氧量推測來自於電泳程序中發生十分特殊的同時陽極還原反應 (Simultaneous Anodic Reduction)，使 GrO 表面大量帶負電的脫氫含氧官能基，先泳向陽極 (此時無化學反應發生)，待 GrO 碰觸到電極壁，開始進行依循「自由基反應機構」的 Kolbe reaction。為了進一步驗證 EPD 石墨烯薄膜的表面化學價態，我們比較使用相同懸浮液的電泳石墨烯薄膜與濾紙過濾法石墨烯薄膜的表面碳原子化學價態，如圖 8 所示。化學鍵結能極易受到周圍原子不同的作用力而呈現數值偏移，以石墨烯的 C1s 電子能譜而言，兩個樣品均呈現不同的碳的氧化態，以 XPSPeak 4.1 軟體加以分峰 (deconvolution)，主要可以分成 4 支訊號峰，位於 284.5 eV, 286.4eV, 287.9 eV 以及 289.0 eV，分別代表位於非氧鍵結態 (non-oxygenated ring C) 的碳環原子、C-O 單鍵的碳原子、羰基 (carbonyl, C=O) 碳原子與羧基 (carboxylate, O-C=O) 的碳原子 [35]。如計算分峰面積，發現以濾紙過濾法所得石墨烯薄膜之碳環原子佔所有碳源訊號的比率為 52.38%；反之電泳沉積石墨烯薄膜之碳環原子佔所有碳源訊號的比率為 66.51%。上述結果證實以電泳沉積法製備的石墨烯薄膜，含有較少量的鍵結氧原子，此結果與 Ruoff 等人所得結果相符。



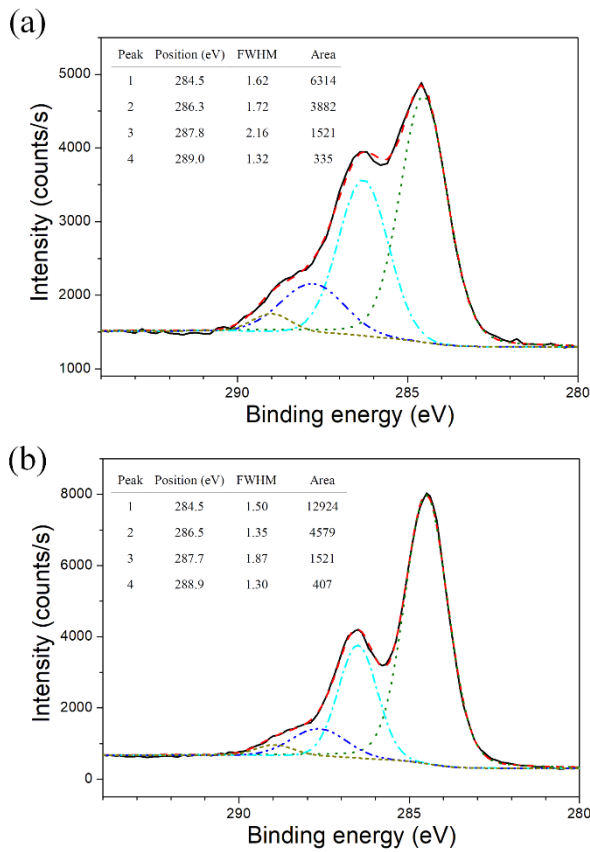


圖 8. 表面碳原子化學價態：(a) 濾紙過濾法石墨烯薄膜；
(b) 電泳沉積石墨烯薄膜

為了瞭解不同電泳參數對於薄膜電性的影響，我們比較三種操作電壓對不同沉積時間所得的石墨烯薄膜。上述試驗的石墨烯樣品均先經過聯胺化學還原處理（使用 rGO 懸浮液），並以四點探針法測得其薄膜片電阻（sheet resistance），結果如表 1 所示。結果指出較高操作電壓與較長沉積時間，可以得到較佳導電性的薄膜。以 UV-vis 光譜儀分析上述樣品的光學穿透率（optical transmittance），取 400~800nm 波段的平均值。結果顯示相同沉積時間下，電泳操作電壓越高，所得薄膜的平均透光率越低，代表鍍層越厚；在 9 組試驗中，當操作電壓 10V，沉積時間 60 秒時，所得電泳沉積石墨烯薄膜具有最佳導電性，其片電阻為 $280.1 \pm 4.5 \Omega/\square$ ，平均光學穿透度僅 28.3%。以霍爾量測儀測得其載子濃度為 $4.34 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ；遷移率為 $569.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，此數值略遜於文獻記載 [37]。

我們取導電性最佳的一組 EPD 操作參數（10V, 60s），作為對電極材料（EPD-rGO），製作染敏太陽電池元件，進

行光伏測試，並與傳統的濺鍍白金薄膜對電極（操作電流 15mA，濺鍍時間 90s）比較。先導測試顯示，以 EPD-rGO 對電極所製作的 DSSC 元件效率甚低。於是參考以發表文獻的作法 [40]，於 EPD-rGO 表面，濺鍍少量白金（操作電流 15mA，濺鍍時間 30s），觀察其是否能有所改進。光伏測試結果如圖 9 與表 2 所示。使用模擬太陽光源（AM1.5G，宏明科技），工作電極以 FTO 導電玻璃基板，旋轉塗佈二氧化鈦（Degussa P25）漿料方式逐層製作，共三層，厚度為 $4.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ；敏化染料為 N719（台灣永光化學），電解質調配參照文獻步驟 [26]，對電極代號說明參見表 2。為提高製程良率，本研究採用厚度較薄的工作電極製程，省略各種提升效率的表面處理程序，同時採用效能較低的 polypropylene carbonate，替代乙腈（Acetonitrile）及其衍生物等毒性溶劑，使得整體效率顯著降低。

表 1. 不同電泳操作參數對石墨烯薄膜導電性的影響

電壓, V	沉積時間, s		
	10	30	60
5	584.6 ± 6.2	478.1 ± 1.2	436.7 ± 2.3
7	487.0 ± 5.1	424.2 ± 3.3	349.4 ± 5.8
10	366.2 ± 4.5	294.0 ± 3.6	280.1 ± 4.5

單位： Ω/\square

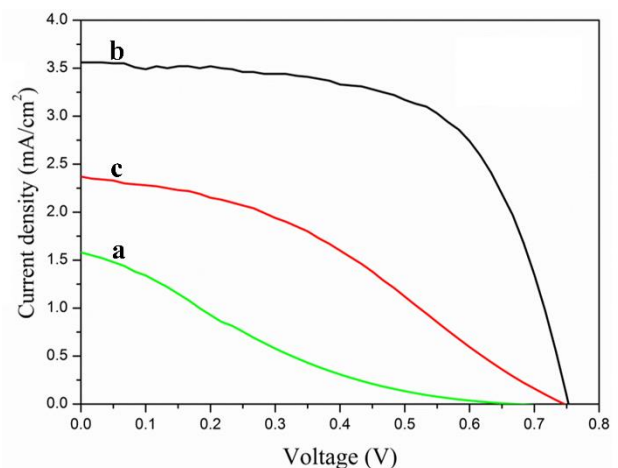


圖 9. 太陽電池效率量測（J-V 曲線）

表 2. 不同電泳操作參數對石墨烯薄膜導電性的影響

ID	Electrode/ITO	V_{OC} , V	J_{SC} , mA/cm^2	FF	η , %
a	EPD-rGO	0.67	1.58	0.180	0.380
b	Pt	0.75	3.55	0.623	1.668
c	Pt/EPD-rGO	0.74	2.37	0.410	0.573



由三種不同對電極所製作的 DSSC 電池之光伏特性 (J-V) 曲線, 可以得知僅元件 b 具有良好的光伏元件特性。在光電池由短路狀態開始, 隨著負載的增加, 光電流密度僅微幅降低, 直至接近最大負載處 (P_{max}), 光電流密度才迅速下降。此一特性曲線, 顯示此元件具良好的二極體結構, 其填充因子達 0.623, 光電轉換效率為三者最高。相對而言, 僅以電泳石墨烯薄膜作為電極觸媒的對電極 a, 其光伏特性 (J-V) 曲線呈現隨外部負載增加而陡降的趨勢, 顯示元件具有很大的內部阻抗 [12]。如果在 EPD-GrO 薄膜表面濺鍍一薄層的白金, 則可明顯改善內部阻抗太大的缺點, 圖 9 曲線 c 顯示白金具有卓越的電催化特性, 使得電池的光電流與填充因子明顯提升。整體而言石墨烯具有電催化活性, 如欲提升其效率, 必須全面改善所有材料與製程相關, 可能影響其催化活性的製程變因。

進一步探索所製備的染敏太陽電池的電化學特性, 我們將由三種不同對電極所製備的 DSSC 元件, 進行電化學阻抗分析 (CH Instrument, CHI 608B, 正弦波擾動 $\pm 10\text{mV}$ at V_{OC} , 頻率 $10^{-2} \sim 6.4 \times 10^4 \text{ Hz}$), 取得數據以 ZView[®] 進行等效電路分析 (equivalent circuit analysis)。得到電化學阻抗譜 (electrochemical impedance spectroscopy) 如圖 10 所示, 等效電路分析結果, 列於表 3。典型的染敏太陽電池電化學阻抗圖含有三個半圓弧, 依照頻率高低 (由圖 10 左起至右邊), 依序為對電極與工作電極的電荷傳遞阻抗 (charge transfer resistance) 與電解液的質傳阻抗 (mass transfer resistance); 其數值大小可參看表 3 的等效分析結果, 其中 R_s 為導電玻璃與外部線路的總和; R_1 與 R_2 分別代表對電極與工作電極的實部數值 (電阻); R_D 則與液相離子之飄移 (drift) 與擴散等質傳效應有關 [39]。圖 10 顯示白金對電極具有最小的電化學阻抗, 電泳石墨烯薄膜對電極的阻抗遠大於前者。等效電路分析提供具體數值, 兩電極的電荷阻抗差距達 6 倍之多。在質傳阻抗部分, 兩者趨勢也十分明顯。值得注意的是, 理論上三個電池的工作電極相同, R_2 數值應該十分接近, 但分析結果卻不盡然, 顯示元件之內, 阻抗的變化十分敏感, 電池結構的變化彼此會互相影響。

四、結論

本研究以化學還原法合成石墨烯, 為了充分氧化天然石墨 (先驅物), 避免形成過多的 graphite-core/GrO-shell 結構, 在哈莫法 (Hummers method) 製程之前, 先進行預氧化,

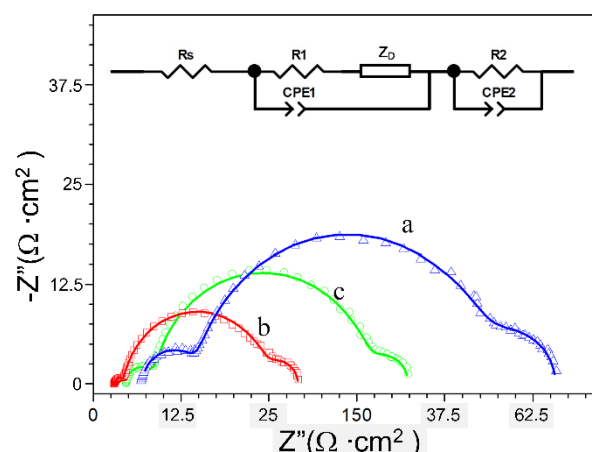


圖 10. 三種不同對電極製作之 DSSC 元件電化學阻抗曲線

表 3. 不同對電極製備的 DSSC 元件電化學阻抗分析

Electrode	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_D ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
a	6.94	7.38	10.6	40.8
b	3.09	1.26	4.39	18.68
c	4.59	3.95	6.18	30.1

如此可避免使用硝酸鈉, 使得製程更為安全與環保。所合成的石墨烯經過鑑定, 證實含有厚達 20 層以上, 具有不錯的導電性, 但可見光透過率甚差。以此材料調配懸浮水溶液, 以直流電泳沉積法於透明導電玻璃基板形成石墨烯鍍膜。電子能譜分析顯示, 直流電泳沉積於鍍膜的同時, 將原石墨烯表面眾多的含氧官能基還原成碳環結構。此一石墨烯鍍膜具有電催化活性, 可以作為染敏太陽電池的對電極。以標準模擬光源測試, 以此製備的 DSSC 元件效率是傳統白金電極的 20%, 如果於石墨烯表面濺鍍一薄層白金, 可以大幅提升對電極的活性, 此一現象與電化學阻抗分析結果相符。

參考文獻

1. An, S. J., Y. Zhu, S. H. Lee, M. D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, An J. Velamakanni and R. S. Ruoff (2010) Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(8), 1259-1263.
2. Besra, L. and M. Liu (2007) A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52(1), 1-61.
3. Bich Ha N. and Van Hieu Nguyen (2016) Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures. *Advances in Natural Sciences:*



- Nanoscience and Nanotechnology*, 7(2), 023002.
4. Biro, L. P., P. Nemes-Incze and P. Lambin (2012) Graphene: nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale*, 4(6), 1824-1839.
 5. Botas, C., P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado and R. Menéndez (2013) Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon*, 65, 156-164.
 6. Chen, J., B. Yao, C. Li and G. Shi (2013) An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
 7. Choi, H., H. Kim, S. Hwang, Y. Han and M. Jeon (2011) Graphene counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21), 7548.
 8. Choi, Y. J., E. Kim, J. Han, J. H. Kim and S. A. Gurunathan (2016) Novel biomolecule-mediated reduction of graphene oxide: a multifunctional anti-cancer agent. *Molecules*, 21(3), 375.
 9. Cruz, R., P. Tanaka and D. A. Mendes (2012) Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 86(2), 716-724.
 10. Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff (2010) The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society reviews* 39(1), 228-240.
 11. Fang, X., T. Ma, G. Guan, M. Akiyama and E. Abe (2004) Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1), 179-182.
 12. Ferber, J., R. Stangl and J. Luther (1998) An electrical model of the dye sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53(1-2), 29-54.
 13. Geim, A. K. (2009) Graphene: status and prospects. *Science*, 324(5934), 1530-1534
 14. Geim, A. K. and K. S. Novoselov (2007) The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191.
 15. Gu, W., W. Zhang, X. Li, H. Zhu, J. Wei, Z. Li, Q. Shu, C. Wang, K. Wang, W. Shen, F. Kang and D. Wu (2009) Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. *Journal of Materials Chemistry*, 19(21), 3367-3369.
 16. Guo, H. L., X. F. Wang, Q. Y. Qian, F. B. Wang and X. H. Xia (2009) A Green Approach to the Synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3(9), 2653-2659;
 17. Hsieh, C. T., B. H. Yang and Y. F. Chen (2012) Dye-sensitized solar cells equipped with graphene-based counter electrodes with different oxidation levels. *Diamond and Related Materials*, 27-28, 68-75;
 18. Hummers, W. S. and R. E. Offeman (1958) Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80(6), 1339-1339.
 19. Hung, K. H., C. H. Chan and H. W. Wang (2014) Flexible TCO-free counter electrode for dye-sensitized solar cells using graphene nanosheets from a Ti-Ti(III) acid solution. *Renewable Energy*, 66, 150-158.
 20. Imoto, K., K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. I. Nakamura and K. Murata (2003) High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(4), 459-469.
 21. Kay, A. and M. Grätzel (1996) Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(1), 99-117.
 22. Kim, H., H. Choi, S. Hwang, Y. Kim and M. Jeon (2012) Fabrication and characterization of carbon-based counter electrodes prepared by electrophoretic deposition for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale research letters*, 7(1), 53.
 23. Kim, S. S., Y. C. Nah, Y. Y. Noh, Jo, J. and D. Y. Kim (2006) Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 51(18), 3814-3819.
 24. Kovtyukhova, N. I., P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva and A. D. Gorchinskiy (1999) Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771-778.
 25. Krishnamoorthy, K., M. Veerapandian, K. Yun and S. J. Kim (2013) The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.
 26. Li, Y. R. and P. C. Yao (2018) Nanostructured NiO_x-coated TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, 352-360.
 27. Li, Z. Y., Akhtar M. Shaheer, Kuk, J. Hee, B.S. Kong and



- O. B. Yang (2012) Graphene application as a counter electrode material for dye-sensitized solar cell. *Materials Letters*, 86, 96-99.
28. Lindström, H., A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt (2001) A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 145(1), 107-112.
29. Murakami, T. N. and M. Grätzel (2008) Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 572-580.
30. Nazeeruddin, M. K., A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Graetzel (1993) Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6382-6390;
31. Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
32. Sarkar, P. and P. S. Nicholson (1996) Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), 1987-2002.
33. Sima, M., I. Enculescu and A. Sima (2011) Preparation of graphene and its application in dye-sensitized solar cells. *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 5(4), 414-418.
34. Stankovich, S., D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff (2006) Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282-286.
35. Stankovich, S., D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff (2007) Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565.
36. Wang, G., W. Xing and S. Zhuo (2009) Application of mesoporous carbon to counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 194 (1), 568-573.
37. Wang, M., L. D. Duong, J. S. Oh, N. T. Mai, S. Kim, S. Hong, T. Hwang, Y. Lee and J. D. Nam (2014) Large-area, conductive and flexible reduced graphene oxide (RGO) membrane fabricated by electrophoretic deposition (EPD). *ACS applied materials & interfaces*, 6(3), 1747-1753.
38. Xu, M., T. Liang, M. Shi and H. Chen (2013) Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, 113(5), 3766-3798.
39. Yao, P. C. and S. T. Hang (2014) Enhancing photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells by multi-layered nanostructured titanium oxide photoelectrode. *Solar Energy*, 108, 322-330.
40. Yue, G., J. Wu, Y. Xiao, M. Huang, J. Lin, L. Fan and Z. Lan (2013) Platinum/graphene hybrid film as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 92, 64-70.
41. Zhao, G., T. Wen, C. Chen and X. Wang (2012) Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas. *RSC Advances*, 2(25), 9286.
42. Zhitomirsky, I. (2002) Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials: Fundamental aspects. *Advances in colloid and interface science*, 97(1-3), 279-317.
43. Zhu, Y., S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff (2010) Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924.

收件：107.04.09 修正：107.05.31 接受：107.06.26

