

染料敏化太阳能电池碳材料对电极的研究进展

孙善富, 孙明轩*, 方亚林, 王莹

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

摘要: 简要说明了对电极在染料敏化太阳能电池中的作用, 重点综述了 2010 年以来染料敏化太阳能电池碳材料对电极的研究成果, 详细介绍了各类新型碳材料对电极的特点和制备工艺。最后提出, 继续开发各种廉价、高效的新型碳材料对电极仍是今后染料敏化太阳能电池研究的一个重要方向。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 对电极; 碳材料

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0024-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.006

Recent progress of carbon materials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells

SUN Shan-fu, SUN Ming-xuan*, FANG Ya-lin, WANG Ying

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: The function of counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSC) is briefly illustrated. The carbon materials as counter electrodes exhibit the advantages such as low-cost investment and high convention efficiency and are promising to replace Pt. The recent progress of various carbon materials as counter electrode is reviewed, including their relevant performance and technology for use in DSSC. The development of various low-cost and highly efficient carbon materials is still considered to be one of the important research directions for DSSC in the future.

Key words: dye-sensitized solar cells; counter electrode; carbon materials

经济社会飞速发展, 能源需求与日俱增, 如何很好地利用太阳能一直是近年来研究工作者的研究热点。凭借光电转化技术, 太阳能电池可以将太阳能直接转化成电能, 是人们有效利用太阳能这种清洁可再生能源的一个重要手段。自 Grätzel 教授领导的研究小组于 1991 年在染料敏化太阳能电池方面首次取得突破性进展以来^[1], DSSC 就以其较高的光电转化效率、较好的热和电化学稳定性、成本较低等优点, 成为众多学者研究的热点之一。DSSC 经过 20 多年的研究发展, 研究者在光阳极材料^[2]、电解质溶液^[3]、染料^[4]和对电极材料^[5]等方面进行了大量研究, 不断推动 DSSC 性能的提高。目前在实验室条件下, 液态 DSSC 的最高光电转化效率已经达到 13%^[6]。对电极作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 对电极材料的性能将会直接影响电池的光电转化效率, 目前 Pt 被认为是性能最好的对电极材料, 但 Pt 作为一种贵金属, 成本较高, 限制了它在 DSSC 领域的大范围推广使用, 鉴于此, 很多廉价、非 Pt 对电极材料相继产生^[7-9]。本文中简要介

绍了对电极在 DSSC 中的作用, 重点综述了 2010 年以来国内外在染料敏化太阳能电池非 Pt 对电极领域的最新研究成果。

1 对电极材料在 DSSC 中的作用

DSSC 主要由光阳极、染料、电解质(I^-/I_3^-)和对电极 4 个部分组成, 其构造和原理如图 1 所示。当能量大于染料分子特征吸收波长的太阳光照射到 DSSC 光阳极上时, 吸附在其上的染料分子被激发, 处于激发态的染料分子迅速将激发电子注入到半导体电极的导带中, 注入电子又迅速被导电基底收集, 经过外电路到达对电极, 产生光电流。在对电极表面, 电子与处于氧化态的电解质(I_3^-)反应, 还原生成电解质(I^-), 处于激发态的染料分子被 I^- 还原为基态染料, 如此完成一个循环^[10]。其中对电极在 DSSC 的作用是收集电池外电路的电子, 并把电子迅速、低耗地传递到电解质, 同时催化还原氧化态电解质。对电极作为 DSSC 的重要组成部分, 对电池的效率有着显著影响。因此, 开发廉价、性能好的非

收稿日期: 2015-10-15; 修回日期: 2016-03-30

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(15ZZ092); 上海市青年教师培养资助计划资助项目(ZZgcd14010); 上海工程技术大学科研启动资助项目(2014-22); 上海工程技术大学研究生创新项目(15KY0516)

作者简介: 孙善富(1992-), 男, 硕士生; 孙明轩(1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为能源材料及器件, 通讯联系人, 021-67791208, mingxun@sesu.edu.cn。

铂金属对电极是推动 DSSC 发展的重要环节。

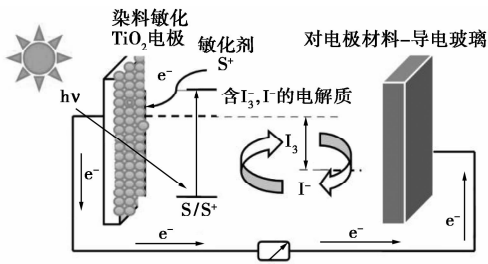


图1 染料敏化太阳能电池的基本结构与工作原理示意图

2 碳材料对电极

碳(C)材料在自然界中占有重要地位,碳原子不仅能够以 sp^2 杂化轨道形成单键,还能以 sp^2 和 sp^3 杂化轨道形成相对稳定的双键和叁键,碳含有多种同素异形体,包括金刚石、石墨、富勒烯和石墨烯。1996年, Kay 等^[11]首次将石墨和炭黑的复合材料涂敷在导电玻璃上作为 DSSC 的对电极,并获得了 6.17% 的光电转化效率,由此开启了对碳材料对电极的研究,碳材料价格低廉,原料易得,有较高的导电性、较好的催化效率,对环境污染小,并且耐腐蚀,是一种极具发展前景的 DSSC 对电极材料。

2.1 传统碳材料对电极

石墨、炭黑及活性炭是典型的传统碳材料,也是研究较早的碳材料对电极。炭黑廉价易得,比表面积大、制备工艺简单成熟、对电解质的耐腐蚀性能强,是很有潜力的可替代铂的对电极材料。

杨盼等^[12]以炭黑纳米颗粒和石墨粉为原料,加适量 P25 纳米粉末用于加强碳颗粒之间以及碳浆和基板之间的连接,溶于松油醇中,通过超声法制备均匀分散的浆料,并通过丝网印刷方法将浆料涂敷在 FTO 导电玻璃上,待薄膜自然风干后放入马弗炉,于 180°C 热处理 15 min 得到碳对电极。用其组装成的电池在标准太阳光 ($AM1.5$ 、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$) 照射下的光电转换效率达到 3.5%。该法制备简单,原料易得,是一种操作性较好的制备对电极材料的方法。Murakami 等^[13]利用炭黑优良的催化活性,将炭黑直接涂敷在导电玻璃基底上作为 DSSC 的对电极,研究发现,在标准太阳光照下,随碳层的厚度增加,电池的光电转化效率随之增大, $10\ \mu\text{m}$ 时达到最高 (9.1%),同时发现对电极上的电荷转移电阻远小于负载铂的对电极转移电阻,且碳层厚度增加,电阻减小。

近几年来,对传统碳材料对电极的研究相对较

少,研究者大都把目光转向新型碳材料的应用上。因此,如果能使传统的碳材料对电极光电转化效率有新的提高,传统碳材料将会重新得到人们重视。

2.2 富勒烯型对电极

富勒烯 C_{60} 是一种三维结构的新型碳材料, C_{60} 光激发后易形成电子-空穴对,从而产生光电子转移,而且它还具有良好的电子运输性能和电子亲和力,是一种高效的太阳能电池对电极材料。刘贵山等^[14]采用电沉积方法将富勒烯 C_{60} 做成 DSSC 的对电极,并对用其组装的太阳能电池的性能进行了分析,发现利用这种方法得到的富勒烯 C_{60} ,其薄膜厚度和薄膜的热处理温度对电池的性能有很大影响,在薄膜厚度 27 nm 和热处理温度 400°C 时,得到的富勒烯 C_{60} 薄膜的光电性能较好,填充因子为 0.5467。然而,张妮妮等^[15]发现,单纯的 C_{60} 作为 DSSC 对电极材料所获得光电转化效率并没有活性炭和 C_{60} 复合材料对电极的高。Wu 等^[16]在对 9 种碳材料对电极进行比较时,发现用商业用富勒烯作 DSSC 对电极材料时,光电转化效率仅为 2.81%,转化效率相对较低,SEM 图发现, C_{60} 是由一些无规则的粒子堆积而成,粒径大小不均,分布在 500 nm 与 $5\ \mu\text{m}$ 之间。并给出分析,其相对较小的电流密度可能是由 C_{60} 中的杂质造成的,因为杂质会占据催化活性点,从而造成电极催化性能的降低。

由此可以看出,单纯的 C_{60} 作为 DSSC 的对电极材料,光电转化效率并不高,通过和活性炭等高比表面积活性材料复合,提高对电极对 I_3^- 离子的催化还原能力,可以有效提高电池的光电转化效率。

2.3 石墨烯型对电极

Kaniyoor 等^[17]发现以石墨烯作对电极材料使用时,传统的酸处理方法会使石墨烯变得具有高亲水性能,同时还会对石墨烯的片层结构造成严重的破坏,使其排列有序度降低,性能下降。因此对石墨烯表面的修饰改性非常重要,他们利用聚合物电解质处理石墨烯材料,在很大程度上保护石墨烯结构不被损害,同时阳离子聚合物电解质产生的正电荷也会使石墨烯片层间因相互排斥而不能团聚,为制备透明薄膜提供了新思路。Kavan 等^[18]研究发现,以半透明薄膜形式将石墨烯涂敷在 FTO 导电玻璃上并将其作为 DSSC 对电极材料,在 $(bpy)^{3+/2+}$ 氧化还原电对共存的乙腈电解质溶液中,石墨烯薄膜具有比贵金属 Pt 更好的电催化活性和更小的电荷转移电阻,尤其是在较高的光照下,用石墨烯组装的电池比传统负载 Pt 的导电玻璃对电极电池有更好的

填充因子和光电转化效率。同时, Roy - mayhew 等^[19]发现将石墨烯晶片表面功能化以后用作 DSSC 的对电极材料,在标准光照度下获得了 5.0% 的光电转化效率,是 Pt 对电极的 91%。Miao 等^[20]将高度结晶的石墨烯和炭黑复合,利用石墨烯的高电导率和炭黑的大表面积制备出兼具两者优异性能的复合材料,并将其用作 DSSC 的对电极材料使用,通过控制两者的质量比优化性能,CV 曲线表明,在石墨烯和炭黑的量为 1:3 时,获得的对电极性能最好,光电效率为 5.99%,与同种情况下 Pt 对电极的转化效率不相上下(6.09%)。

石墨烯是最近几年研究较热的新型碳材料,具有典型的二维结构,有很高的导电性、硬度和抗腐蚀性。因此通过将石墨烯与其他材料复合,制备出比表面积和催化活性更高的复合材料是未来代替 Pt 电极的良好的对电极材料之一。

2.4 碳纳米管型对电极

Velten 等^[21]以多壁碳纳米管(MWCNT)和多壁碳纳米管-石墨烯(MWCNT-G)复合材料分别作为 DSSC 的对电极,并和相同条件下的 Pt 对电极电池进行比较,发现单独使用多壁碳纳米管作对电极可获得 6.62% 的光电转化效率,低于复合材料对电极的 7.55%,而 Pt 对电极组装的电池效率为 8.8%,MWCNT-G 复合材料对电极具有很大的应用潜力,同时也说明,较多的原子暴露在对电极与电解质接触的界面上能够显著增加对电极的催化性能。Anwar 等^[22]探索了定向碳纳米管用于染料敏化太阳能对电极的可能性,然而,定向碳纳米管需要在高温等苛刻的条件下生长,这就限制了其发展,寻找导电性能更好的基底用来生长定向碳纳米管非常重要。他们利用化学气相沉积法分别研究了 FTO、不锈钢和铝分别作为导电基底,在相同生长条件下,掺杂 F 的二氧化锡逐渐分解为锡,而不锈钢和铝箔却可以很好地使碳纳米管生长。但是,和金属 Pt 相比,它们表面的催化活性较低,电荷转移电阻较大,电池的串联电阻要比 Pt 的高,因此还需要寻找其他导电性能更好的材料作基底。Sayer 等^[23]将定向生长的碳纳米管阵列用在 TiO₂/花青素染料敏化太阳能电池对电极上。他们利用微波等离子体气相沉积法直接在对电极基底上原位生成了致密的约 30 μm 厚的定向碳纳米管阵列,每平方毫米约有 5 × 10⁸ 个,这种原位生成的碳纳米管阵列能够显著增加电解液与对电极界面处的电导率。在标准光照下,与石墨和 Pt 对电极相比,其短路电流明显增强,原因

可能是因为三维结构比二维结构的石墨和 Pt 有更大的比表面积以提供电荷转移,同时碳纳米管自身优良的导电性能也是其有高效率的一个重要因素。通过 XPS 研究发现,掺杂氮气反而会影 响电池的转化效率,这是由于纯的多壁碳纳米管有更高的浓度梯度,二氧化钛和氮掺杂的多壁碳纳米管都是 n 型材料,浓度梯度小,因此展望未来,p-n 型材料将更有利于作对电极材料。

碳纳米管及其复合材料用于 DSSC 的对电极具有较高的比表面积和催化活性,导电能力突出,并且对 I⁻/I₃⁻ 有较高的催化活性,为未来 DSSC 商业化应用提供了便利。

2.5 有序介孔碳材料对电极

Wu 等^[16]利用一步法合成了有序介孔碳材料,以水和乙醇为溶剂,依次加入 F127、间苯二酚和 HCl(质量分数 37%),搅拌均匀后加入定量的甲醛(质量分数 37%),在黑暗的环境中放置 5 d 以分化成上下 2 层,去除上层液,将剩余的下层物质在 90℃ 的温度中静止 3 d,出现乳白色凝胶后将其放置在 800℃ 的 N₂ 氛围中热分解 3 h 得到有序排列的介孔碳材料,随后制成碳浆,用涂覆机将制备的碳浆涂敷在 FTO 上,在 500℃ N₂ 氛围中烧结制成对电极,标准太阳光下测其组装的 DSSC 电池的光电转化效率,能够达到 7.5%,与同种条件下的 Pt 对电极相近。Peng 等^[24]直接用三元共组装法合成了有序介孔碳,并以它作为 DSSC 的对电极材料。此方法以酚醛树脂作为碳的前驱体,三嵌断聚合物 F127 作为柔性模板,四乙氧基硅烷作为无机前驱体,对得到的产品分别利用 SAXD、BET、TEM 分析发现,产品的比表面积为 1 209 m²/g,孔径约为 4.6 nm,孔体积为 1.65 cm³/g。基于介孔碳材料的多孔性以及较大的比表面积,使它更容易把 I₃⁻ 还原为 I⁻ 离子,在相同的实验条件下,将介孔碳与炭黑、Pt 组成的 DSSC 比较,发现其光电转化效率明显高于炭黑,与 Pt (6.84%) 相近。Chen 等^[25]利用甲醛(F)和间苯二酚(R)在柠檬酸催化的条件下,通过“有机-有机”自组装方法,控制两者的摩尔比制备有序和无序的介孔碳材料,当两者的摩尔比为 1:1、2:1 和 3:1 时,分别生成部分有序、高度有序和无序的介孔碳材料,把它们作为 DSSC 的对电极材料(图 2^[25]),高度有序的介孔碳材料对电极的光电转化效率能够达到 6.06%,而部分有序和无序碳材料对电极的光伏性能都远不如高度有序的碳材料。原因是高度有序的介孔通道使材料具有良好的运输离子能力,而且活

性点的增多也使材料具有很好的电催化性能。

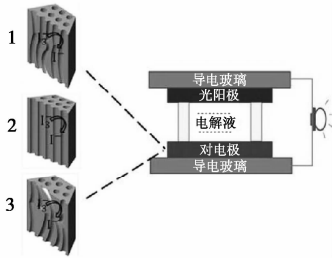


图2 介孔排列对介孔碳材料对电极电催化活性的影响示意图

3 结论与展望

染料敏化太阳能电池历经 20 多年的发展,大量新颖的对电极材料相继被开发出来。对电极未来的研究方向应该是开发稳定性高、制备工艺简单、性价比高、能够容易实现大规模应用的非铂对电极材料。金属对电极易被电解质腐蚀,使电极稳定性降低。大量非金属对电极的发展把 DSSC 的研究推向一个新的阶段,尽管现阶段碳材料制备的对电极 DSSC 光电转化效率仍低于铂对电极,但多孔、高比表面积碳材料对电极的电性能在逐步提高。无机化合物种类繁多,研究探索空间仍然巨大,合成条件温和,原料也十分廉价,而且容易与碳材料等复合,容易获得具有综合性能优异的对电极材料。因此,将来如果能够开发出稳定性高、催化活性好的碳材料与无机化合物的复合材料,将会大大提升染料敏化太阳能电池大规模应用的可能。目前,在这方面学术界已经取得了相当可观的成果,相信将来会有越来越多性能优异的对电极材料被开发和应用,而染料敏化太阳能电池也有着十分广阔的应用前景。

参考文献

[1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353 (6346): 737 - 481.

[2] Yella A, Lee H W, Tsao H N, *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. *Science*, 2011, 334 (6056): 629 - 634.

[3] Lamberti A, Bella F, Sacco A, *et al.* TiO₂ nanotubes as flexible photoanode for back-illuminated dye-sensitized solar cells with hemispherical organic dye and iodine-free transparent electrolyte [J]. *Org Electron*, 2014, 15 (12): 3715 - 3722.

[4] Yu Z, Li H, Li K, *et al.* A series of LiI/acetamide phase transition electrolytes and their applications in dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55 (3): 895 - 902.

[5] Ghani S, Sharif R, Shahzadi S, *et al.* Simple and inexpensive electrodeposited silver/polyaniline composite counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *J Mater Sci*, 2015, 50 (3): 1469 - 1477.

[6] Mathew S, Yella A, Gao P, *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers [J]. *Nat Chem*, 2014, 6 (3): 242 - 247.

[7] Liu J, Tang Q, He B. Platinum-free binary Fe-Co nanofiber alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *J Power Sources*, 2014, 268 (21): 56 - 62.

[8] Ma J, Li C, Yu F, *et al.* 3D single-walled carbon nanotube/graphene aerogels as Pt-free transparent counter electrodes for high efficiency dye-sensitized solar cells [J]. *Chemosuschem*, 2014, 7 (12): 3304 - 3311.

[9] Yun S, Hagfeldt A, Ma T. Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. *Adv Mater*, 2014, 26 (36): 6210 - 6237.

[10] Ashi O, Larisa G, Arie Z J. Direct measurement of the recombination losses via the transparent conductive substrate in dye sensitized solar cells [J]. *Phys Chem C*, 2008, 112 (7): 2779 - 2783.

[11] Kay A, Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 1996, 44 (1): 99 - 117.

[12] 杨盼, 许晨阳, 林红, 等. 染料敏化太阳能电池碳对电极的制备及性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39 (12): 1993 - 1996.

[13] Murakami T N, Ito S, Wang Q, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes [J]. *Electrochim Soc*, 2006, 153 (12): A2255 - A2261.

[14] 刘贵山, 张妮妮, 胡志强, 等. 富勒烯 C₆₀ 电沉积方法制备染料敏化太阳能电池对电极及性能分析 [J]. *大连工业大学学报*, 2011, 30 (1): 50 - 53.

[15] 张妮妮, 刘贵山, 胡志强, 等. 碳材料在太阳能电池对电极中的研究进展 [J]. *材料导报*, 2009, 23 (14): 291 - 294.

[16] Wu M X, Lin X, Wang T H, *et al.* Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4 (6): 2308 - 2315.

[17] Kaniyoor A, Ramaprabhu S. Soft functionalization of graphene for enhanced tri-iodide reduction in dye sensitized solar cells [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22 (22): 8377 - 8384.

[18] Kavan L, Yum J H, Grätzel M. Graphene nanoplatelets outperforming platinum as the electrocatalyst in co-bipyridine-mediated dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Lett*, 2011, 11 (12): 5501 - 5506.

[19] Roy-mayhew J D, Bozym D J, Puncck C, *et al.* Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (10): 6203 - 6211.

[20] 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 [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 96 (5): 155 - 163.

[21] Velten J, Mozer A J, Li D, *et al.* Carbon nanotube/graphene nanocomposite as efficient counter electrodes in dye-sensitized solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23 (8): 85201 - 85206.

[22] Anwar H, George A E, Hill I G. Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Sol Energy*, 2013, 88 (1): 129 - 136.

[23] Sayer R A, Hodson S L, Fisher T S. Improved efficiency of dye-sensitized solar cells using a vertically aligned carbon nanotube counter electrode [J]. *J Sol Energy*, 2010, 132 (2): 3041 - 3045.

[24] Peng T, Sun W W, Sun X H, *et al.* Direct tri-constituent co-assembly of highly ordered mesoporous carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (1): 337 - 341.

[25] Chen M, Shao L L, Qian X, *et al.* Mesoporous carbon counter electrode materials for dye-sensitized solar cells: The effect of structural mesoporous ordering [J]. *Chem Eng J*, 2014, 256 (8): 23 - 31. ■