

# 染料敏化太阳能电池对电极材料的研究进展

宫峰, 周刚, 王忠胜\*

复旦大学化学系, 先进材料实验室, 上海 200438

\* 联系人, E-mail: zs.wang@fudan.edu.cn

2012-09-04 收稿, 2012-10-30 接受

国家重点基础研究发展计划(2011CB933302)和国家自然科学基金(20971025, 90922004, 50903020)资助

**摘要** 染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 以其低廉的价格、简单的封装工艺、材料的环境友好性、较高的光电转化效率等优点, 得到了学术界和工业界的广泛关注. 作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 对电极(counter electrode, CE)材料的价格、性能以及制备方法, 直接关系到其将来的大规模应用. 本文简要介绍了染料敏化太阳能电池的工作原理以及对电极的作用, 重点综述了近年来对电极方面具有代表性的研究成果.

## 关键词

染料敏化太阳能电池  
对电极  
铂  
导电聚合物  
碳材料  
无机化合物

自1991年瑞士洛桑联邦理工学院 Grätzel 教授领导的研究小组<sup>[1]</sup>取得突破性进展, 染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC)以其低廉的价格、简单的封装工艺、环境友好的原料、相对较高的光电转化效率等优势, 被认为是最有希望取代传统硅基太阳能电池的新一代光伏器件, 从而引起了学术界及工业界极大的研究兴趣. 经过20年的发展, DSSC的最高效率目前已经达到12.3% (AM1.5模拟太阳光下)<sup>[2]</sup>. 对电极(counter electrode, CE)作为DSSC的一个重要组成部分, 在电池的工作过程中起到了举足轻重的作用. 目前已报道的高效DSSC大多采用负载金属铂(Pt)的导电玻璃作为对电极, 但Pt电极的价格高昂, 极大地限制了DSSC的大规模器件的研发和广泛应用. 因此, 很多研究者对于廉价的、非Pt(或者低Pt负载量)对电极产生了浓厚的研究兴趣. 本文简要介绍DSSC的工作原理以及对电极在电池运转中的重要作用, 重点综述了近几年来对电极方面具有代表性的研究成果.

## 1 DSSC 工作原理及对电极的作用

DSSC 通常由染料敏化的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜(阳光

极)、载有电催化剂的对电极、以及含有氧化还原电对(通常是 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)的电解质, 构成一种“三明治”结构. 当太阳光照射在光阳极上, 吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米晶表面的染料分子被激发, 激发态的染料分子迅速将激发电子注入到 TiO<sub>2</sub> 半导体的导带中, 注入电子被导电基底收集, 经过外电路回到对电极上. 在电催化剂的作用下, 电子在对电极表面与氧化态电解质(I<sub>3</sub><sup>-</sup>离子)发生反应, 生成还原态电解质(I<sup>-</sup>离子), 而处于氧化态的染料分子则被 I<sup>-</sup>离子还原, 使得染料得以再生, 如此循环, 即产生电流.

由此可见, 对电极在DSSC工作过程中起到了催化还原氧化态电解质的重要作用, 其导电能力、电催化活性、化学稳定性等方面的性能很大程度上决定了电池的光伏表现. 传统对电极是由一块镀Pt的导电玻璃充当. Hauch 和 Georg<sup>[3]</sup>通过电化学研究, 提出了 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>之间电荷转移反应的机理, 分为如下4步:

- (1)  $I^- + Pt \leftrightarrow I^-(Pt)$
- (2)  $I^-(Pt) \leftrightarrow I(Pt) + e^-$
- (3)  $I(Pt) + I(Pt) \leftrightarrow I_2 + 2Pt$
- (4)  $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$

其中第(1), (3), (4)步均为快反应, 而第(2)步是一个

**引用格式:** 宫峰, 周刚, 王忠胜. 染料敏化太阳能电池对电极材料的研究进展. 科学通报, 2013, 58: 294-304

Gong F, Zhou G, Wang Z S. Progress in research on counter electrode materials of dye-sensitized solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 294-304, doi: 10.1360/972012-1327

慢反应, 是反应速率控制步骤.

对于  $\Gamma/\Gamma_3^-$  氧化还原电对, Pt 是一种理想的电催化剂. 但由于 Pt 是稀有金属, 储量低(0.000037‰)、价格高昂(~50 美元/g)<sup>[4]</sup>, 而且铂电极制备条件耗能较高, 几乎不可能投入 DSSC 的大规模生成与应用. 因此, DSSC 研究者们尝试采用各种廉价的催化材料, 利用相对简单、低耗能的方法制备对电极, 并且获得了许多引人瞩目的成果.

## 2 Pt 对电极

纯 Pt 对电极的制作方法主要有磁控溅射<sup>[5,6]</sup>、电化学沉积<sup>[7-9]</sup>、热分解<sup>[10,11]</sup>等, 早期的文献对这些方法进行了详细的探讨. 由于 Pt 的价格很高, 降低 Pt 的使用量, 同时保持对电极的催化表现, 一直是 Pt 电极的一个研究方向. Cho 和 Ouyang<sup>[12]</sup>首先将少量氯铂酸乙醇溶液滴在(drop casting)氟掺杂氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)导电玻璃上, 烘干后在氯铂酸层上再滴上一层乙二醇, 在 160℃ 下还原 15 min, 即可转变成金属 Pt. 该方法制备的 Pt 电极, 氯铂酸沉积量仅为 1.7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  的对电极组装的 DSSC 就获得了 7.8% 的效率. 该方法既降低了 Pt 的使用量, 反应条件也相对温和、耗能较低, 是一种经济实用的 Pt 对电极制备方法. Lin 等人<sup>[13]</sup>通过在电解液中添加硅烷偶联剂的方式, 控制 Pt 在导电玻璃上沉积的形貌, 得到类似纳米棒的形貌, 相较于颗粒状的 Pt 具有更大的活性表面, 且在室温、30 s 的直流电沉积即可获得高效 Pt 对电极.

近年来纯 Pt 对电极的报道较少, 利用碳材料、导电聚合物等廉价材料作负载是一个新的研究趋势. 该方法是利用碳材料、导电聚合物等材料较大的比表面积, 通过在表面沉积少量 Pt 的纳米结构, 由于二

者均具有导电性和催化活性, 因此可能会产生一定的协同催化效应, 进一步提高催化表现. Hsieh 等人<sup>[14]</sup>利用化学气相沉积(CVD)方法, 在 FTO 导电玻璃上生长纳米石墨纤维阵列, 再用电化学沉积的方法, 在纳米石墨纤维上负载 Pt 纳米颗粒. 该方法的优点在于 CVD 生长的石墨纤维与 FTO 接触紧密, 石墨纤维阵列具有多孔性, 使得负载在表面的 Pt 纳米颗粒能更好地与电解质接触, 与传统纯 Pt 对电极相比, 电极的电荷转移电阻(charge transfer resistance,  $R_{ct}$ )大大降低, 串联电阻(series resistance,  $R_s$ )基本相同, 以该对电极封装的 DSSC, 短路电流(short-circuit current,  $J_{sc}$ )、开路电压(open-circuit potential,  $V_{oc}$ )和填充因子(fill factor,  $FF$ )均有所提高, 因而获得了更优的光电转化效率. Huang 等人<sup>[15]</sup>合成了含有聚氧乙烯片段的聚合物作为分散剂, 将氯铂酸分散在多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)的水悬浮液中, 再用  $\text{NaBH}_4$  将氯铂酸原位还原为 Pt 纳米颗粒沉积在碳管表面, 形成 Pt/MWCNT 纳米复合材料, 然后用旋涂(spin coating)的方法将复合电催化剂沉积在导电玻璃表面, 最后 350℃ 烧结, 除去聚合物. 该方法制备的对电极具有良好的催化活性, 相应的 DSSC 获得了 8% 的转化效率, 大大优于 Pt 对电极封装的 DSSC (6.9%). 王忠胜课题组<sup>[16]</sup>通过静电自组装的方法, 首先将主链带正电荷的聚电解质——聚二甲基二烯丙基氯化铵 (poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA)吸附在 FTO 导电玻璃表面, 再将带负电荷的石墨烯片层 (graphene nanosheets, GNS)沉积在 FTO/PDDA 表面, 然后在 GNS 表面再吸附一层 PDDA, 接着再吸附一层  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  离子, 最后烧解除掉 PDDA, 同时将  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  热解为金属 Pt, 形成 FTO/GNS/Pt 的超薄纳米结构, 制备过程如图 1 所示. 将

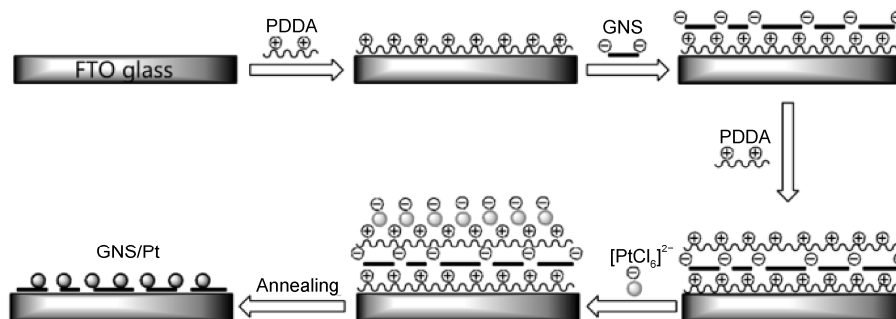


图 1 FTO/GNS/Pt 对电极的制备示意图

Reprinted with permission from [16]. Copyright 2011 Royal Society of Chemistry

该电极作为对电极应用于 DSSC, 获得了与磁控溅射制备的 Pt 对电极相当的催化表现, 采用 FTO/GNS/Pt 作对电极的 DSSC 效率可达 7.7%, 而该电极的 Pt 负载量仅为溅射 Pt 电极的约千分之一, 且制备工艺简单、耗能较低, 具有潜在的应用前景. Jeon 等人<sup>[17]</sup>利用化学氧化聚合的方法, 在胶束中合成了负载 Pt 的聚吡咯(polypyrrole, PPy)纳米球, 直径为~3.2 nm 的 Pt 纳米颗粒均匀分布在 PPy 球(~80 nm)的表面(如图 2 所示). 然后将该 Pt/PPy 复合材料分散在丙酮中, 再沉积在 FTO 导电玻璃上制成对电极, 应用于 DSSC 取得了高达 8.6%的光电转化效率, 高于传统 Pt 电极对应的 DSSC(8.1%).

### 3 碳材料对电极

以碳材料取代 Pt 作为电催化剂应用于 DSSC 的研究一直是一个热点, 主要是由于很多碳材料具有较好的化学稳定性、电子传导率、良好催化活性, 最重要的一点是来源广、价格低.

早在 1996 年, Kay 和 Grätzel<sup>[18]</sup>第一次应用碳材料

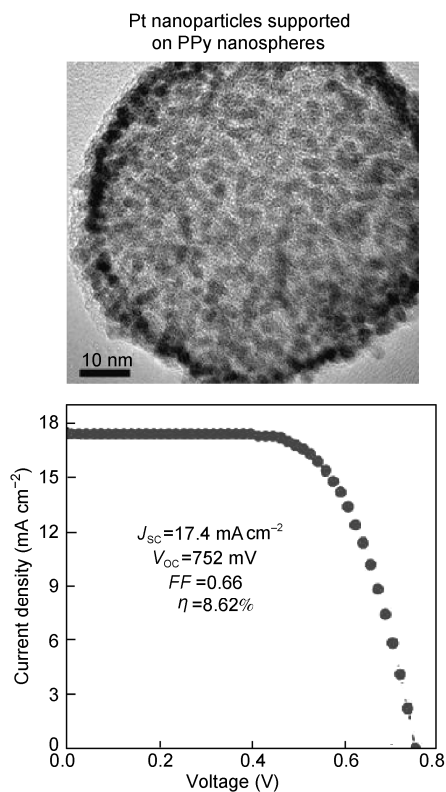


图 2 Pt/PPy 纳米球的 TEM 照片及 Pt/PPy 对电极制作的 DSSC 的电流-电压特性曲线

Reprinted with permission from [17]. Copyright 2011 American Chemical Society

作为电催化材料应用在 DSSC 中. 他们在石墨中加入 20%的碳黑, 制成复合材料涂在导电玻璃上作对电极, 利用碳黑的高比表面积来增强电极的催化活性, 同时, 由于碳黑聚集体填充了石墨结构之间的部分空隙, 电极的传导率得到改善, 取得了相当理想的结果, 电池的光电转化效率达到了 6.7%. 2006 年, Morakami 等人<sup>[19]</sup>又报道了一种新型对电极, 首先将碳黑与 TiO<sub>2</sub> 胶体混合制成糊状浆料, 再用刮涂法(doctor blading)将混合浆料刮涂在导电玻璃上, 高温烧结后制得多孔碳对电极, 14.5 μm 厚的对电极组装的电池获得了很好的光伏表现,  $J_{sc}=16.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=790 \text{ mV}$ ,  $FF=0.689$ , 效率达到 9.1%.

Chen 等人<sup>[20]</sup>以石墨片作为柔性导电基底, 活性炭作为电催化剂, 制成了柔性的纯碳对电极(结构如图 3 所示), 制作了面积为 0.15 和 1 cm<sup>2</sup>两种 DSSC, 分别获得了 6.5%和 5%的光电转化效率, 均高于 Pt/FTO 对电极组装的电池. Jiang 等人<sup>[21]</sup>通过将天然竹子和橡木在氩气氛围下高温碳化的方法, 获得了介孔碳阵列对电极(图 4). 结果表明橡木碳化的碳对电极具有较高的催化活性,  $R_{ct}$  低于 Pt 电极, 相应地太阳能电池取得了 8%的效率, 与 Pt 电极组装的 DSSC 效率相当.

随着碳纳米管、石墨烯等新型碳材料的发现和应用, DSSC 研究者也尝试将这些电催化活性材料作为对电极材料引入 DSSC, 并取得了很多有意义的成果. 2003 年, Suzuki 等人<sup>[22]</sup>采用单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotube, SWCNT)作为电催化剂制作了对电极应用于 DSSC, 取得了与 Pt 电极接近的催化表现. 2008 年, 清华大学石高全教授课题组<sup>[23]</sup>利用 1-萘丁酸盐(PB<sup>-</sup>)非共价键修饰石墨烯(G)制成薄膜(图 5), 并第一次将石墨烯作为电催化剂引入 DSSC. 这些原

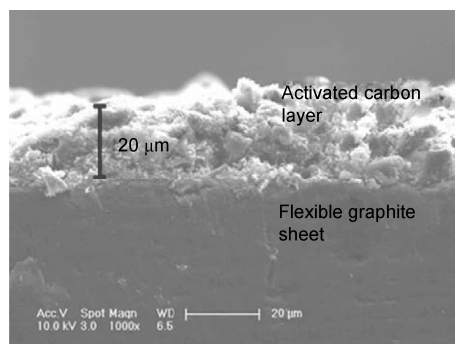


图 3 柔性纯碳对电极的断面 SEM 照片

Reprinted with permission from [20]. Copyright 2009 Elsevier

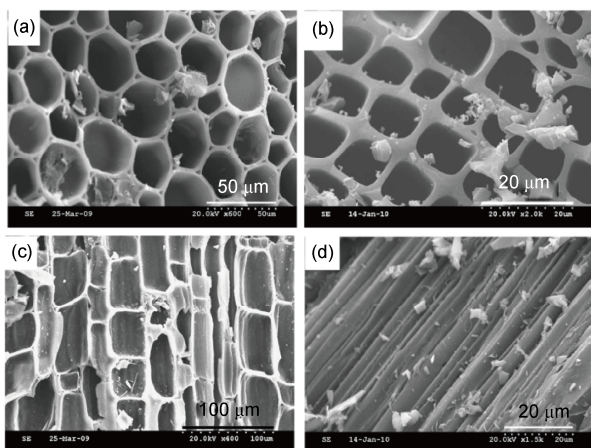


图4 竹子(a), (b)和橡木(c), (d)碳化制备的介孔碳阵列对电极的SEM照片

Reprinted with permission from [21]. Copyright 2010 Elsevier

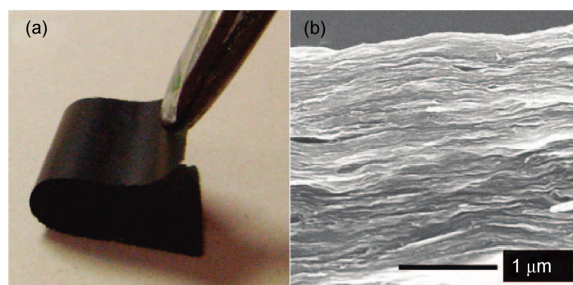


图5 (a) 6 μm 厚的 PB/G 膜的照片; (b) PB/G 膜的断面SEM照片

Reprinted with permission from [23]. Copyright 2008 American Chemical Society

创性的研究引起了 DSSC 研究工作者的极大兴趣, 并开展了更多有意义的工作。

Ramasamy 等人<sup>[24]</sup>将 MWCNT 分散在乙醇中, 制成稳定的悬浮液, 再用喷涂的方式将碳管沉积在导电玻璃上, 形成均匀的薄膜(图 6)。该碳管薄膜对  $I_3^-$  离子的还原具有良好的催化活性, 优化的对电极组装的电池获得了很好的光伏表现,  $J_{sc}=15.64 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=783 \text{ mV}$ ,  $FF=0.62$ , 效率达 7.6%。Roy-Mayhew 等人<sup>[25]</sup>采用聚合物改性的石墨烯作为对电极, 通过循环伏安(cyclic voltammogram, CV)和阻抗(electrochemical impedance spectrum, EIS)对其催化活性进行详细分析。他们研究发现在石墨烯对电极的 EIS 测试中, 高频区出现的半圆并非代表对电极/电解质界面上的电荷传输电阻, 而是对电极内部孔隙产生的阻抗, 并提出了一个新的 EIS 等效电路, 为今后的对电极研究提供了新的思路和方法。

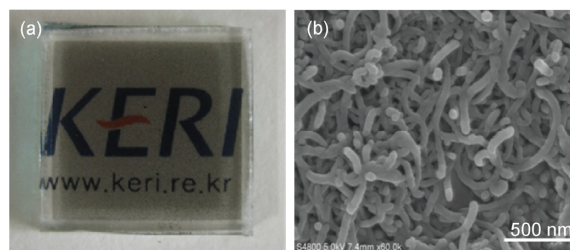


图6 喷涂法制备的碳管膜的照片(a)和 SEM 照片(b)  
Reprinted with permission from [24]. Copyright 2008 Elsevier

王忠胜课题组<sup>[26]</sup>发现这些现有的关于石墨烯对电极的研究, 多是层层堆积而形成的石墨烯薄膜作为对电极, 而应用于 DSSC。这种紧密堆积的结构不利于电解质的渗入, 内部的石墨烯片层表面和边缘的催化活性位点, 几乎无法起到催化的作用。因此催化表现差强人意可能并非石墨烯本身催化活性较低, 而是结构的弊端造成的。为了证明这一观点, 我们首先将价格低廉的商品化  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒与氧化石墨烯(graphene oxide, GO)超声分散、混合, 由于 GO 表面有很多含氧基团,  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒很容易吸附在 GO 表面, 形成 GO/ $\text{SiO}_2$  复合物。然后再用常用的肼还原办法将 GO 还原成石墨烯(GNS), 再将 GNS/ $\text{SiO}_2$  悬浮液滴在 FTO 导电玻璃上, 干燥后即形成 GNS/ $\text{SiO}_2$  对电极, 根据 SEM 观察可以发现,  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒的存在确实可以抑制石墨烯的紧密堆积, 形成多孔结构。电化学表征及光伏器件测试说明 GNS/ $\text{SiO}_2$  对电极的催化效果, 相比纯石墨烯对电极(相同量的石墨烯制备, 只是不含  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒)有明显改善,  $FF$  和光电转化效率具有大幅提高(如图 7 所示)。由于  $\text{SiO}_2$  既不导电, 也不具有催化能力, 因此该结果可以从侧面证明紧密堆积的石墨烯薄膜对于催化  $I_3^-$  离子的还原是不利

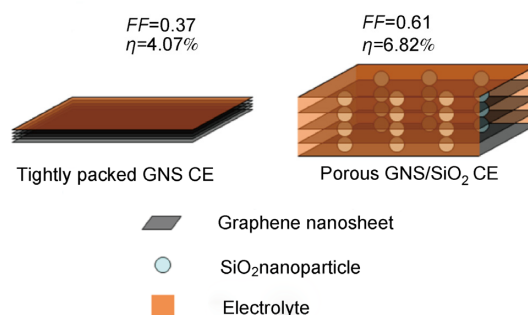


图7 紧密堆积的石墨烯对电极与多孔性的 GNS/ $\text{SiO}_2$  对电极的比较示意图

Reprinted with permission from [26]. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry



的,而多孔性的石墨烯对电极具有相当可观的催化能力.

Grätzel 教授领导的课题组<sup>[27,28]</sup>做了一系列石墨烯对电极的研究工作.他们采用商品化的石墨烯制作了高透明度的对电极,该电极对 Co 的联吡啶配合物氧化还原电对有极佳的电催化活性及稳定性,获得了近 10%的光电转化效率.

新型碳材料对电极具有许多优点,尤其是价格上的优势,原料来源广、价格低.但由于碳材料的催化活性相对较低,因此多数优化的碳基对电极都达到数微米甚至几十微米的厚度,以增大活性表面积,并且碳材料与导电基底的接触也是一个必须考虑的问题.这些问题对于电池的封装、电解质在电池内部的扩散都是不利的因素.因此通过特殊的制备手段、或是通过化学修饰、改性获得更高活性的碳基催化剂,应该是今后的研究重点.

#### 4 导电聚合物对电极

除了上述介绍的 Pt 电极以及碳材料对电极,几种导电聚合物也被作为电催化材料应用于 DSSC 对电极,主要有聚噻吩、聚苯胺和聚吡咯三类.

日本大阪大学的 Yanagida 教授研究小组<sup>[29]</sup>首先采用对甲苯磺酸盐和聚苯磺酸钠掺杂的聚(3,4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT)作为催化剂,催化还原  $I_3^-$  离子,取得了不错的效果.最近, Yum 等人<sup>[30]</sup>采用 Co 的联吡啶配合物电解质、Y123 染料、聚(3,4-丙撑二氧噻吩) (PProDOT)作为对电极,获得了 10.1% 的高效率.2008 年,华侨大学吴季怀课题组<sup>[31,32]</sup>在导电聚合物方面做了很多有意义的工作.他们首先用化学氧化聚合的方法合成高氯酸掺杂的聚苯胺纳米颗粒(直径 ~100 nm),再加入特氟龙溶液中超声分散均匀,然后用“浸渍-提拉(dip-tugging)”的方法在导电玻璃上涂膜,制成 DSSC 用的对电极,获得了大于 7% 的光电转化效率<sup>[31]</sup>.除此之外,他们还研究了聚吡咯作为对电极的电化学行为,也取得了相当好的结果<sup>[32]</sup>.武汉大学赵兴中教授课题组<sup>[33]</sup>采用原位聚合的方法制备了透明的聚苯胺对电极,并且分别考察了光照从正反两面入射时电池的光电特性参数,分别取得了 6.5% 和 4.3% 的效率(图 8).这个有趣的结果具有潜在的实际应用价值.2011 年, Trevisan 等人<sup>[34]</sup>制备了聚吡咯纳米管阵列对电极,方法如下:他们首先在 FTO 基底上合成了 ZnO 纳米棒阵列的模板,再通过电聚



图 8 大面积透明 DSSC 的照片

Reprinted with permission from [33]. Copyright 2008 American Chemical Society

合,使聚吡咯生长在 ZnO 纳米棒表面,最后再除去 ZnO 阵列,得到聚吡咯的纳米管阵列(如图 9 所示).他们还讨论了不同对电极与电解质的匹配关系,优化的聚吡咯的纳米管阵列组装的 DSSC 获得 8.3% 的效率,与 Pt 对电极制备的电池效率相当(8.5%).

导电聚合物作为电催化剂应用于 DSSC 已有较长的历史,也取得了相当好的研究结果.与碳材料类似,导电聚合物成本较低,制备相对简单,但也同样存在催化活性、导电能力相对较低的问题.通过电沉积、模板等方法制备形貌可控、比表面积大的导电聚合物对电极,应该是今后一个研究的方向.

#### 5 无机化合物对电极

自 2009 年, Wang 等人<sup>[35]</sup>第一次报道了 CoS 对电极应用于 DSSC,并获得了优于 Pt 对电极的光伏表现,就引起了学术界的广泛关注.近 3 年以来,已有多种无机化合物被发现具有良好的催化活性,并且稳定

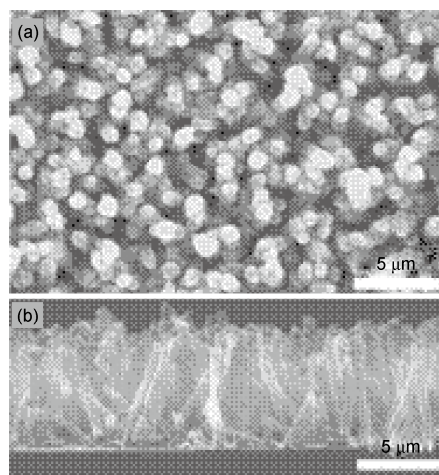


图 9 聚吡咯纳米管阵列的 SEM 照片

(a) 俯视图; (b) 断面图. Reprinted with permission from [34]. Copyright 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

性良好, 展现出作为廉价高效的对电极材料应用于 DSSC 的潜力. 下面分类介绍.

## 5.1 硫化物

Wang 等人<sup>[35]</sup>通过电化学沉积的方法, 将 CoS 沉积在柔性的导电基底 ITO/PEN 上, 并与商品化的 Pt/ITO/PEN 电极对比研究, 结果表明 CoS 对电极对含碘电解质有很高的催化活性, 并且 DSSC 在 60°C 光照下 1000 h, 效率仍可以保持在初始效率的 85% 以上, 稳定性优异. Sun 等人<sup>[36]</sup>采用周期性电压反转 (periodic potential reversal, PR) 的电沉积技术, 在导电玻璃上电沉积了 NiS, 他们认为这种特殊的电沉积方式与通常采用的恒压电沉积 (potentiostatic, PS) 有一定区别, 并详细表征分析了两种方法制备的 NiS 电极作为对电极应用于 DSSC 的性能表现. Wu 等人<sup>[37]</sup>通过先水热后烧结的方式成功的合成了 MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub>, 并分别应用于催化 I<sub>3</sub><sup>-</sup>还原以及基于硫醇盐/联二硫醇氧化还原电对的电解质, 都取得了较好的结果.

四元硫化物——硫化铜锌锡 (CZTS) 是一种广泛应用于薄膜太阳能电池的硫化物半导体纳米晶<sup>[38]</sup>. Xin 等人<sup>[39]</sup>采用文献方法水热合成了 CZTS 纳米晶, 旋涂沉积在 FTO 导电玻璃上, 并讨论了 Se 蒸气硒化的作用. 制成的 CZTSSe 对电极 (如图 10 所示) 对碘氧化还原电对具有很好的催化活性, DSSC 未经优化的情况下即获得了 7.4% 的光电转化效率,  $J_{sc}=17.7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=0.80 \text{ V}$ ,  $FF=0.522$ . 最近, Kung 等人<sup>[40]</sup>采用一种新颖的两步合成方法, 在导电玻璃上合成了一维的锥形 CoS 纳米棒阵列: 首先用化学浴沉积的方法在 FTO 上生长一层前驱体, 空气中高温烧结后形成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米棒阵列, 再将该电极浸入 Na<sub>2</sub>S 溶液中 24 h, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可完全转化为 CoS (制备过程如图 11 所示). 该对电极对于碘电解质表现出较好的催化活性, 制作的 DSSC 效率可达 7.7%, 催化表现与 Pt 电极不

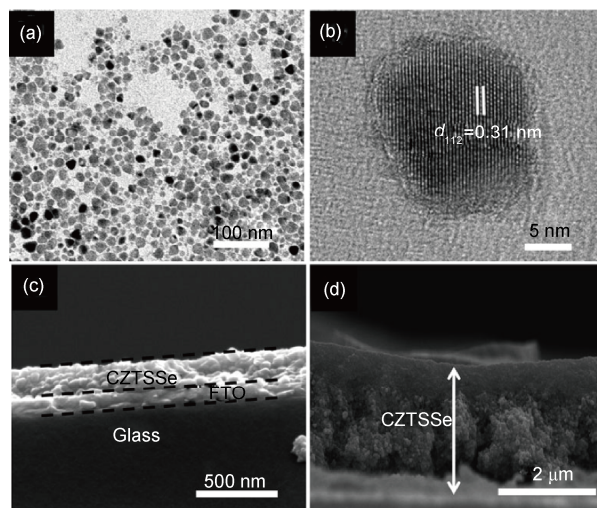


图 10 CZTS 纳米晶 TEM 照片 (a), (b); CZTSSe 对电极的 SEM 照片 (c), (d)

Reprinted with permission from [39]. Copyright 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

相上下. Chi 等人<sup>[41]</sup>合成了 NiS 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 纳米颗粒, 将硫化物的乙醇悬浮液滴在 FTO 上, 利用硫化物与 FTO 表面不同的电性 (硫化物表面带正电, FTO 表面带负电) 改善了接触性能, 其中 NiS 对电极应用于准固态 DSSC 获得了 6.8% 的高效率, 大大优于 Pt 电极的催化表现.

由于硫化物对电极的研究最早, 且具有制备方法多样化、耗能较低、价格低廉等优点, 因此在无机化合物对电极的研究报道较多, 还有一些有特色的研究工作<sup>[42-46]</sup>, 在此不再一一赘述.

## 5.2 氮化物

2009 年, 南开大学的高学平教授课题组<sup>[47]</sup>首次报道了 TiN 纳米管阵列作为 DSSC 对电极的研究. 他们采用阳极氧化 Ti 片的方式制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 然后在 800°C 下氨气氛围中实现 TiO<sub>2</sub> 的氮化, 制得

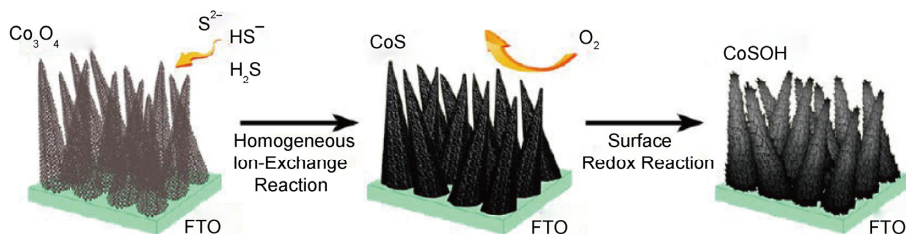


图 11 锥形 CoS 纳米棒阵列对电极的制备示意图

Reprinted with permission from [40]. Copyright 2012 American Chemical Society



TiN 纳米管阵列, 如图 12 所示. 由 SEM 照片可见, TiO<sub>2</sub> 纳米管表面比较平滑, 而氮化之后形成的 TiN 纳米管表面有些褶皱起伏, 这是由于 TiO<sub>2</sub> 向 TiN 转变过程中晶格收缩造成的. 将该纳米管阵列作为对电极材料应用于 DSSC, 获得了优于 Pt 对电极的光伏表现. 该小组后续又合成了一些氮化物, 如 MoN, WN, Fe<sub>2</sub>N<sup>[48]</sup>, 以及表面氮化处理的镍片<sup>[49]</sup>等, 还有一些相关的复合材料<sup>[50,51]</sup>, 应用于 DSSC 对电极也取得了不错的结果.

另外, Wen 等人<sup>[52]</sup>开发了一种合成石墨烯与金属氮化物复合材料的方法: 首先利用氨水的作用, 在氧化石墨烯(GO)表面包覆一层 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为氮源, 然后吸附金属离子后烧结形成金属氮化物(MN)与氮掺杂的石墨烯(NG)的复合物——MN/NG, 过程如图 13 所示. 他们合成了 TiN/NG 并作为对电极材料研究了 DSSC 的光伏特性, 获得了良好的催化表现.

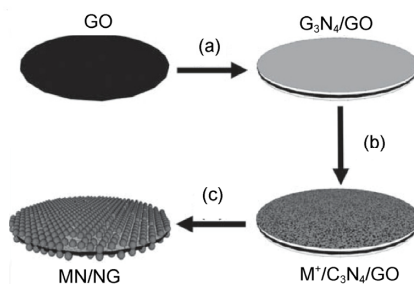


图 13 MN/NG 合成方法示意图

Reprinted with permission from [52]. Copyright 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

### 5.3 氧化物

2010 年, 武汉大学的夏江滨教授与大阪大学的 Yanagida 教授<sup>[53]</sup>合作, 第一次报道了金属氧化物对电极材料. 他们采用高功函数的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与金属 Al 的复合物作为 DSSC 对电极, 以螺环二苈(Spiro-OMeTAD) 为空穴传输材料制成固态 DSSC, 获得了 2% 的光电转化效率. 另外大连理工大学的马廷丽教授课题组<sup>[54-57]</sup>也做了一系列研究工作. Wu 等人<sup>[54]</sup>制备了 WO<sub>2</sub> 纳米棒和 WO<sub>3</sub> 块状材料作为电催化剂应用于 DSSC 对电极, 电化学表征以及器件测试结果表明, WO<sub>2</sub> 纳米棒对 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原具有良好的催化活性, 电池的效率与配备 Pt 对电极的电池性能相当. Lin 等人<sup>[55]</sup>合成了一系列氧化铌纳米材料, 不同烧结温度生成了不同晶型的 NbO<sub>2</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 结果表明四方晶型的 NbO<sub>2</sub> 具有最优的催化活性, 甚至优于 Pt 对电极. 该组还尝试用 TaO<sup>[56]</sup>以及 WO<sub>2</sub>/介孔碳<sup>[57]</sup>作为电催化剂, 并考察了这些材料的催化活性, 也取得了一定成果.

### 5.4 碳化物

碳化物作为 DSSC 对电极催化材料的报道较少, 最早应该是由 Jang 等人<sup>[58]</sup>完成的. 他们采用水热-烧结的方法合成了介孔碳化钨(WC), 并通过电化学表征了其催化活性, 作为对电极应用于 DSSC, 获得了 7% 的效率, 约为传统 Pt 电极组装的电池效率的 85%. 马廷丽教授课题组<sup>[59]</sup>也完成了大量有意义的工作. 他们成功合成了金属碳化物 MoC, Mo<sub>2</sub>C, WC, 并尝试了用 P25 二氧化钛、碳黑、有序介孔碳为负载, 制备了复合催化剂, 然后采用喷枪喷涂悬浮液的方式将催化剂沉积在导电玻璃上, 作为对电极应用于 DSSC. 结果显示, 介孔碳负载 MoC 的对电极材料具

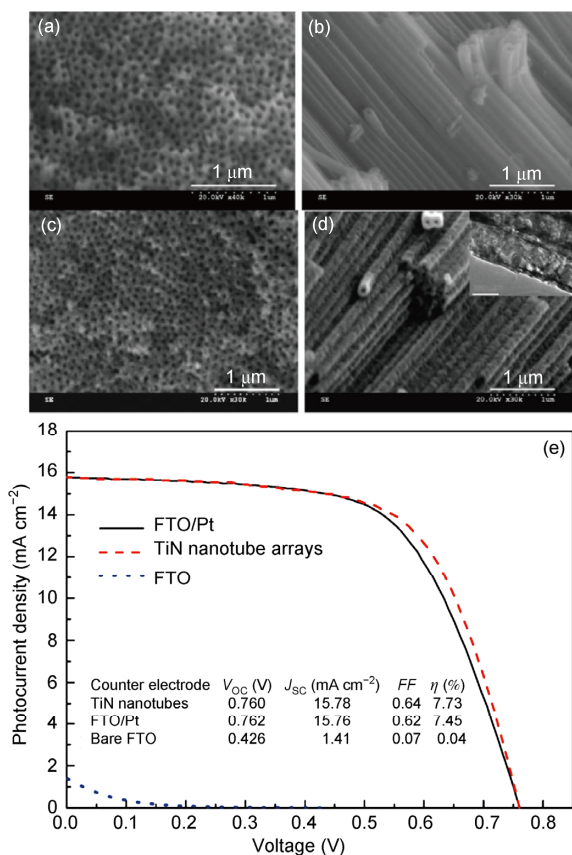


图 12 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列((a), (b))及 TiN 纳米管阵列((c), (d)) 的 SEM 照片; (e) 不同对电极组装的 DSSC 的电流-电压特性曲线及其特性参数

Reprinted with permission from [47]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry

有最优的催化表现, 获得了高达 8.3% 的电池效率, 高于 Pt 电极组装的 DSSC(7.9%). 该小组又合成了一系列金属碳化物及复合材料, 如 VC, ZrC, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC 等<sup>[60]</sup>, 也取得了相当突出的成果.

## 5.5 硒化物

过渡金属硒化物以其独特的电子结构及理化特性, 在材料科学领域引起了广泛的研究兴趣, 这一类无机化合物被认为有应用于超导、磁性材料、催化等领域的潜在可能, 但是好像并未引起 DSSC 研究者的注意. Du 等人<sup>[61]</sup>根据 Lin 等人<sup>[39]</sup>合成 CZTS 对电极的思路, 合成了 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>(CZTSe)纳米晶体, 作为催化剂应用于 DSSC, 获得了~3.8%的效率, 略低于 Pt 对电极(4%). 本课题组<sup>[62]</sup>通过前期的研究积累, 开发了一种新颖的原位生长的方法, 将 FTO 导电玻璃置于水热釜中, 以一步低温水热合成制备了 Co<sub>0.85</sub>Se 和 Ni<sub>0.85</sub>Se 纳米晶体, 并有少量化合物原位生长在 FTO 上, 形成较为均匀的超薄纳米结构, 如图 14(a)和(b)所示. 由图可见, FTO 上原位生长的 Co<sub>0.85</sub>Se 和 Ni<sub>0.85</sub>Se 形貌完全不同, Co<sub>0.85</sub>Se 呈类似石墨烯的片状结构, 而 Ni<sub>0.85</sub>Se 则是纳米颗粒, 二种对电极的电催化活性、作为对电极的稳定性也不尽相同. Co<sub>0.85</sub>Se 对电极对于 I<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原具有极高的催化活性, 甚至优于传统的 Pt 对电极, 而且, 由于其特殊的形貌特征, 片状结构的 Co<sub>0.85</sub>Se 与 FTO 基底接触良好, 使得对电极的串联电阻也很低, 稳定性也相当好. 而 Ni<sub>0.85</sub>Se 对电极的催化表现则略低于 Pt, 可能由于形貌的缘故, 其稳定性也稍逊于 Co<sub>0.85</sub>Se 和 Pt 电极, 但也是相当优良的廉价电催化剂. 三种对电极的光伏表现如图 14(c)所示. Co<sub>0.85</sub>Se 对电极组装的 DSSC 获得了高达

9.4%的光电转化效率, 据我们所知, 这应该是非 Pt 对电极基于碘电解质所取得的最高效率.

无机化合物作为 DSSC 对电极材料的研究时间不长, 但已取得了许多卓越的研究成果, 不仅催化活性高, 而且稳定性也相当可观, 展现出极大的应用前景和潜力. 由于无机化合物的种类繁多, 目前已制备、应用在 DSSC 对电极材料的无机化合物, 仅是这个大家族中的很小一部分, 因此还有广阔的研究和探索的空间, 相对碳材料、导电聚合物对电极优势明显.

## 6 结语

染料敏化太阳能电池发展至今已有 20 多年的历史, 在这期间, 大量新颖的对电极材料被开发、研究. 我们认为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、高性价比、大规模应用容易实现的对电极材料. 传统的铂对电极虽然性能优越, 但受限于其高昂的价格、以及苛刻的制备条件, 难以投入大规模生产应用. 碳材料和导电聚合物虽然原料来源广、制备简单, 但它们在催化性能、稳定性等方面, 与铂相比确实还有一定的差距. 而无机化合物种类繁多, 研究探索空间仍然巨大, 许多化合物合成条件温和, 原料也十分廉价, 而且易与碳材料等其他材料复合, 获得具有综合性能的优秀对电极材料. 因此, 我们认为将来如能开发出稳定性高、催化活性好的无机化合物或者复合材料, 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大进展, 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.

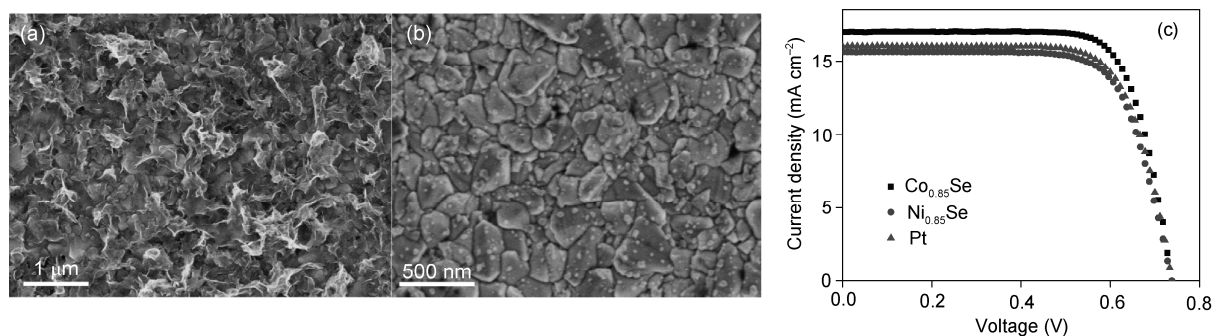


图 14 原位生长的 FTO/Co<sub>0.85</sub>Se 电极(a)和 FTO/Ni<sub>0.85</sub>Se 电极(b)的 SEM 照片; (c) 三种对电极组装的 DSSC 电流-电压特性曲线图

Reprinted with permission from [62]. Copyright 2012 American Chemical Society



## 参考文献

- 1 O'Regan B, Grätzel M. Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- 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. *Science*, 2011, 334: 629–634
- 3 Hauch A, Georg A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 3457–3466
- 4 Xin X K, He M, Han W, et al. Low-cost copper zinc tin sulfide counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11739–11742
- 5 Fang X M, Ma T L, Guan G Q, et al. Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness. *J Photochem Photobiol A*, 2004, 164: 179–182
- 6 Choi J Y, Hong J T, Seo H, et al. Optimal series-parallel connection method of dye-sensitized solar cell for Pt thin film deposition using a radio frequency sputter system. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 963–966
- 7 Kim S S, Nah Y C, Noh Y Y, et al. Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 3814–3819
- 8 Tsekouras G, Mozer A J, Wallace G G. Enhanced performance of dye sensitized solar cells utilizing platinum electrodeposit counter electrodes. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: K124–K128
- 9 Li P J, Wu J H, Lin J M, et al. Improvement of performance of dye-sensitized solar cells based on electrodeposited-platinum counter electrode. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4161–4166
- 10 Papageorgiou N, Maier W F, Grätzel M. An iodinetriiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 876–884
- 11 Wang G Q, Lin R F, Lin Y, et al. A novel high-performance counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 5546–5552
- 12 Cho S J, Ouyang J Y. Attachment of platinum nanoparticles to substrates by coating and polyol reduction of a platinum precursor. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 8519–8526
- 13 Lin C Y, Lin J Y, Wan C C, et al. High-performance and low platinum loading electrodeposited-Pt counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 1941–1946
- 14 Hsieh C K, Tsai M C, Su C Y, et al. A hybrid nanostructure of platinum-nanoparticles/graphitic-nanofibers as a three-dimensional counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2011, 47: 11528–11530
- 15 Huang K C, Wang Y C, Dong R X, et al. A high performance dye-sensitized solar cell with a novel nanocomposite film of PtNP/MWCNT on the counter electrode. *J Mater Chem*, 2010, 20: 4067–4073
- 16 Gong F, Wang H, Wang Z S. Self-assembled monolayer of graphene-Pt as counter electrode for efficient dye-sensitized solar cell. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 17676–17682
- 17 Jeon S S, Kim C, Ko J, et al. Pt nanoparticles supported on polypyrrole nanospheres as a catalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22035–22039
- 18 Kay A, Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1996, 44: 99–117
- 19 Murakami T N, Ito S, Wang Q, et al. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A2255–A2261
- 20 Chen J, Li K, Luo Y, et al. A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 2009, 47: 2704–2708
- 21 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. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 924–927
- 22 Suzuki K, Yamaguchi M, Kumagai M, et al. Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Chem Lett*, 2003, 32: 28–29
- 23 Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5856–5857
- 24 Ramasamy E, Lee W J, Lee D Y, et al. Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide reduction in dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1087–1089
- 25 Roy-Mayhew J D, Bozym D J, Punckt C, et al. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 6203–6211

- 26 Gong F, Li Z Q, Wang H, et al. Enhanced electrocatalytic performance of graphene via incorporation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17321–17327
- 27 Kavan L, Yum J H, Nazeeruddin M K, et al. Graphene nanoplatelet cathode for Co(III)/(II) mediated dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2011, 5: 9171–9178
- 28 Kavan L, Yum J H, Grätzel M. Graphene nanoplatelets outperforming platinum as the electrocatalyst in Co-bipyridine-mediated dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2011, 11: 5501–5506
- 29 Saito Y, Kitamura T, Wada Y, et al. Application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Chem Lett*, 2002, 31: 1060–1061
- 30 Yum J H, Baranoff E, Kessler F, et al. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nat Commun*, 2012, 3: 631
- 31 Li Q H, Wu J H, Tang Q W, et al. Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1299–1302
- 32 Wu J H, Li Q H, Fan L Q, et al. High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2008, 181: 172–176
- 33 Tai Q D, Chen B L, Guo F, et al. *In situ* preparation transparent polyaniline electrode and its application in bifacial dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2011, 5: 3795–3799
- 34 Trevisan R, Döbbelin M, Boix P P, et al. PEDOT nanotube arrays as high performing counter electrodes for dye sensitized solar cells. Study of the interactions among electrolytes and counter electrodes. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 781–784
- 35 Wang M K, Anghel A M, Marsan B, et al. CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15976–15977
- 36 Sun H C, Qin D, Huang S Q, et al. Dye-sensitized solar cells with NiS counter electrodes electrodeposited by a potential reversal technique. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2630–2637
- 37 Wu M X, Wang Y D, Lin X, et al. Economical and effective sulfide catalysts for dye-sensitized solar cells as counter electrodes. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 19298–19301
- 38 Guo Q J, Hillhouse H W, Agrawal R. Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystal ink and its use for solar cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11672–11673
- 39 Xin X K, He M, Han W, et al. Low-cost copper zinc tin sulfide counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11739–11742
- 40 Kung C W, Chen H W, Lin C Y, et al. CoS acicular nanorod arrays for the counter electrode of an efficient dye-sensitized solar cell. *ACS Nano*, 2012, 6: 7016–7025
- 41 Chi W S, Han J W, Yang S, et al. Employing electrostatic self-assembly of tailored nickel sulfide nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with Pt-free counter electrodes. *Chem Commun*, 2012, 48: 9501–9503
- 42 Lin J Y, Liao J H, Wei T C. Honeycomb-like CoS counter electrodes for transparent dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 8818–8826
- 43 Mulmudi H K, Batabyal S K, Rao M, et al. Solution processed transition metal sulfides: Application as counter electrodes in dye sensitized solar cells (DSCs). *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 19307–19309
- 44 Lin J Y, Liao J H, Chou S W. Cathodic electrodeposition of highly porous cobalt sulfide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 8818–8826
- 45 Zhang H J, Yang L T, Liu Z, et al. Facet-dependent activity of bismuth sulfide as low-cost counter-electrode materials for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2012, 22: 18572–18577
- 46 Zhang L L, Mulmudi H K, Batabyal S K, et al. Metal/metal sulfide functionalized single-walled carbon nanotubes: FTO-free counter electrodes for dye sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 9906–9911
- 47 Jiang Q W, Li G R, Gao X P. Highly ordered TiN nanotube arrays as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2009, 45: 6720–6722
- 48 Li G R, Song J, Pan G L, et al. Highly Pt-like electrocatalytic activity of transition metal nitrides for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1680–1683
- 49 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 Phys Chem C*, 2010, 114: 13397–13401
- 50 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. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3653–3656
- 51 Li G R, Wang F, Song J, et al. TiN-conductive carbon black composite as counterelectrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2012, 65: 216–220

- 52 Wen Z H, Cui S M, Pu H S, et al. Metal nitride-graphene nanohybrids: General synthesis and multifunctional titanium nitride-graphene electrocatalyst. *Adv Mater*, 2011, 45: 5445–5450
- 53 Xia J B, Yuan C C, Yanagida S. Novel counter electrode  $V_2O_5/Al$  for solid dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 2136–2139
- 54 Wu M M, Lin X, Hagfeldt A, et al. A novel catalyst of  $WO_2$  nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2011, 47: 4535–4537
- 55 Lin X, Wu M X, Wang Y D, et al. Novel counter electrode catalysts of niobium oxides supersede Pt for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2011, 47: 11489–11491
- 56 Yun S N, Wang L, Guo W, et al. The application of non-Pt counter electrode catalysts using tantalum oxide for low-cost dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2012, 24: 69–73
- 57 Wu M X, Lin X, Wang L, et al. *In situ* synthesized economical tungsten dioxide imbedded in mesoporous carbon for dye-sensitized solar cells as counter electrode catalyst. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22598–22602
- 58 Jang J S, Ham D J, Ramasamy E, et al. Platinum-free tungsten carbides as an efficient counter electrode for dye sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2010, 46: 8600–8602
- 59 Wu M X, Lin X, Hagfeldt A, et al. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3520–3524
- 60 Wu M X, Lin X, Wang Y D, et al. Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3419–3428
- 61 Du Y F, Fan J Q, Zhou W H, et al. One-step synthesis of stoichiometric  $Cu_2ZnSnSe_4$  as counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 1796–1802
- 62 Gong F, Wang H, Xu X, et al. *In situ* growth of  $Co_{0.85}Se$  and  $Ni_{0.85}Se$  on conductive substrates as high-performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10953–10958

---

## Progress in research on counter electrode materials of dye-sensitized solar cells

GONG Feng, ZHOU Gang & WANG ZhongSheng

*Department of Chemistry & Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China*

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted tremendous scientific and industrial attention because of their low cost, ease of fabrication, environmental friendliness of their raw materials, and relatively high efficiency. The counter electrode is a crucial component of a DSSC; and its price and capability determines the future large-scale manufacture of DSSCs. This review introduces the operational principles of DSSCs and the function of the counter electrode. In particular, the recent progress in new CE materials are summarized.

**dye-sensitized solar cell, counter electrode, platinum, conductive polymers, carbonaceous materials, inorganic compounds**

doi: 10.1360/972012-1327