

碳材料在染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池对电极中的应用进展

Novel Progress on Application of Carbon Materials as Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells

张 晴, 黄其煜

(上海交通大学 微纳电子学系, 上海 200240)

ZHANG Qing, HUANG Qi-yu

(Department of Micro/Nano-electronics, Shanghai

Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

摘要: 染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池是目前太阳能电池领域的研究热点,但这两种电池中使用的传统对电极材料,如 Pt 和 Au 等稀有且价格昂贵,不利于大规模量产。碳材料作为除 Pt, Au 等之外的另一种候选材料,其种类丰富且成本低廉,作为对电极应用在这两类电池中具有逐渐接近甚至超越传统电池的光电转换效率,表现出良好的应用前景。本文综述了作为两类电池对电极的碳材料具备的结构、性能及对电池光伏性能的影响,着重介绍各种形式的碳材料应用于对电极的最新研究进展,并指出现有研究存在的局限性与待解决的问题,讨论了碳材料对电极未来的研究方向。

关键词: 碳材料;对电极;染料敏化太阳能电池;钙钛矿太阳能电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000392

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)05-0056-08

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs) are the research focuses at present in the field of solar cells. However, the commonly used counter electrodes (CEs) in these two solar cells, such as Pt and Au, are rare and expensive, they are not suitable for mass production. Low-cost and abundant carbon-based materials can substitute Pt and Au in DSSCs and PSCs as CEs, showing gradually approaching or even higher photoelectric conversion efficiency and suggesting a bright future. The structure and electrochemical properties of carbon-based materials as well as the photovoltaic performances as CEs were reviewed in this paper. The recent advances achieved by carbon-based CEs were highlighted, and the limitations and unsettled problems in present researches were also pointed out, and finally, the possible directions for further research were discussed.

Key words: carbon-based material; counter electrode; dye-sensitized solar cell; perovskite solar cell

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs)及钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)自被研制^[1-3]起就以低成本、高效率^[4-5]的优点引起研究人员的广泛关注,有望作为现有硅基电池的补充投入生产。为进一步降低成本,使用来源丰富、成本低廉、性能出色的碳材料作为对电极(Counter Electrode, CE)来取代两类电池中传统的贵金属对电极成为目前研究热点^[6-7]。目前关于碳材料作为 DSSCs 对电极的研究相对比较成熟^[8-9],而其在 PSCs 中的应用还处于起步阶段,但都具有广阔的探索空间。本文从对电极的功能及其对材料结构、性能的要求出发,对各类碳材料进行了全面的评述,重点介绍了最新研究进

展。同时对应用中遇到的问题进行了归纳分析,并指出未来的研究方向,以期引起更多研究人员的兴趣。

1 对电极

DSSCs 和 PSCs 电池虽然都包含对电极,但其作用有一定差别。DSSCs 中的对电极作用是收集来自外电路的电子并催化电解液中的氧化还原反应,需具备高电导率与强大的催化能力,通常由覆盖 Pt 的掺氟氧化锡(Fluorine-doped Indium Tin Oxide, FTO)导电玻璃构成。Pt 作为对电极优点是对氧化还原反应催化能力极强、电导率高,在电解液中表现出高的抗腐

蚀性,具备其他材料难以超越的高光电转化效率。然而,Pt 作为一种贵金属,其在自然界中储量稀少,因而成本高昂,同时其会在电解液中缓慢溶解,从而影响其长期稳定性^[10]。

PSCs 从固态 DSSCs 基础上发展起来,其对电极用来与外电路接触,传输电荷,因此需要出色的导电性,在省略空穴传输材料的结构中,它还需要具备收集空穴的能力。目前绝大多数 PSCs 都采用高真空蒸镀或溅射工艺沉积贵金属 Au 和 Ag 作为对电极材料,成本高昂,同时可能破坏器件结构完整性,不利于量产。

对电极作为两种电池中必备的组成部分,其结构和性能直接影响到电池整体的光伏表现,同时为了适应大规模生产,作为对电极的材料又必须具备来源广泛、成本低廉的特点,因此亟需寻找合适的对电极材料来取代传统贵金属材料。

2 作为 DSSCs 对电极的碳材料

碳材料来源丰富且种类多样,具有良好的导电性和催化氧化还原反应的能力,随着相关研究的增多,其作为对电极的电池转化效率也在逐步提升,加之制备工艺成本低,碳材料成为 Pt 的有力替代物,适合大规模生产应用。不同形态的碳材料结构和电学特性如比表面积、电导率等差别会引起催化能力、电荷传输能力的不同,相应地引起对电极界面电荷传输电阻、填充因数和电池转换效率等性能参数的差异。以下介绍一些被广泛应用的碳材料。

2.1 传统碳材料

传统碳材料包括炭黑、石墨及活性炭。

炭黑是一种具有非常大比表面积的无定形碳,具有良好的电导率。同时,炭黑结晶度低且具有更多的晶体边缘,所以相比高度取向的碳材料如石墨和碳纳米管,其催化活性更好^[11]。炭黑作对电极,其特性和效率会随着退火温度、薄膜厚度、炭黑含量和颗粒大小而改变。合适的退火处理可以改善炭黑的导电性和还原能力,使得填充因数和转换效率得到显著提高,有研究选择 100~500℃ 的退火温度范围对炭黑进行处理,发现随温度升高,填充因数从 0.44 增大到 0.67,转换效率由 4.38% 提高至 7.28%^[12]。薄膜厚度可通过喷涂淀积的时长控制^[13]。较高的碳含量可提供更多的催化区域。较小的碳颗粒比表面积较大,因而催化能力强,例如纳米尺寸的碳颗粒对电极的界面传输电阻低于 Pt 对电极的一半^[14]。然而,炭黑与衬底的黏合力很差,因此作为对电极稳定性较差。使用 TiO₂^[15] 或导电碳糊剂^[16] 与炭黑复合可解决这个问题,这些黏

合剂可将碳纳米颗粒联合起来,同时增强其与衬底间黏合力,从而提高对电极的稳定性和导电性。

石墨具有较高的电导率和抗化学腐蚀性,高强度,良好的抗氧化性。但相对其他碳材料,其比表面积较小,粗糙度较低,还原的能力较差。因此,一般来说不适宜单独用作对电极。但有研究表明随着石墨薄片尺寸的减小,其会呈现出更多的缺陷位置和更大的有效表面区域,导致催化效率提高^[17]。例如,深亚微米的石墨作对电极的电池可以获得 6.2% 的效率和 62% 的填充因数,而作为参考的 Pt 对电极电池分别为 6.8% 和 65%^[17]。

活性炭含有非常多的微孔,电解液容易渗入,扩展了用来进行化学反应的有效表面区域,因此具有较强的催化能力。不同来源的活性炭作为对电极应用在 DSSCs 具有不同的效率^[18]。活性炭可与其他材料复合,起到支撑作用的同时扩大有效反应区域。如将石墨烯纳米片层嵌入活性炭薄膜上作为对电极,在电泳中保持悬浮的活性炭颗粒可以支撑石墨烯片层与 FTO 玻璃保持垂直,从而使电解液离子容易通过,加速电解液渗透和还原反应,从而提高光伏性能,使得光电转换效率达到 7.5%^[19]。

2.2 石墨烯

石墨烯具有高电子迁移率,大比表面积。石墨烯的结构及特性使它成为研究的热门材料^[20]。单纯使用石墨烯薄膜作对电极,其应用在 DSSCs 中表现出的填充因数和光电转换效率等性能参数的差别主要来源于不同的石墨烯薄膜获取技术。通过氢致剥离技术合成的多层石墨烯片层 (Hydrogen Exfoliated Graphene, HEG) 拥有优于其他石墨烯的特性,褶皱的存在和低氧含量赋予它大的比表面积和良好的导电性,同时它的合成温度低,约 200℃ 左右,但效率只接近 3.6%,因此需设法提高效率^[21]。此外还有化学剥离石墨烯和热剥离石墨烯^[22] 等技术,制备过程中前者会产生有害物质,后者则需要 1000℃ 左右的高温,故均不适用于大规模应用。热剥离氧化石墨烯可获得功能化石墨烯片层(图 1),其具有大的表面积,同时具有含氧官能团和更多晶格缺陷,表现出更强的催化能力^[23]。

Hung 等^[24] 采用还原氧化石墨烯的方法制备石墨烯薄膜,在还原前对氧化石墨烯做了冷冻干化处理,这样制成的薄膜电极 (DF-rGO-film) 具有多孔结构,提供了丰富的反应区域,效率可以达到 6.21%,超过 Pt 电极的效率(5.62%)。

纯净的石墨烯片层催化还原反应的活性区数量有限,这是由于石墨烯基板间的 π - π 键会使石墨烯的边缘聚集成团,导致石墨烯催化能力下降,而使用石墨

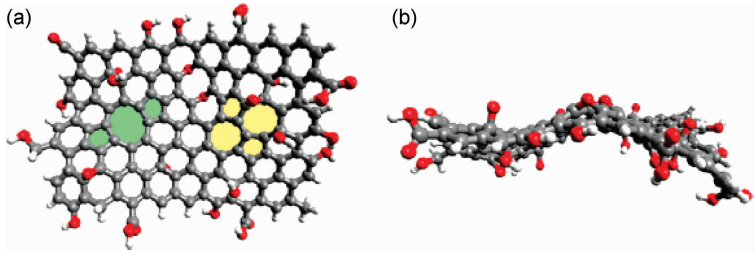


图 1 功能化石墨烯片层平面(a)及侧面(b)分子结构
黄、绿色区域为缺陷,红色为氧原子,灰色为碳原子,白色为氢原子^[23]

Fig. 1 Planar (a) and side view (b) molecule structures of functionalized graphene sheets

Green and yellow region are defects. Atom colors: oxygen (red), carbon (grey) and hydrogen (white)^[23]

烯纳米片层和 ZnO 纳米棒混合作为对电极的电池则可有效解决这个问题^[25]。该混合材料的结构可控制石墨烯边缘结团,从而保留可使电子快速传输、提供更多有效反应区域的网络结构,使用其作为对电极的电池具有 8.12% 的效率及 67.1% 的填充因数,接近 Pt 对电极带来的 8.82% 的效率。

2.3 碳纳米管

碳纳米管(Carbon Nanotube,CNT)由石墨烯片层卷起组成,根据其包含的同轴石墨烯片层数量可分为单壁(Single-Walled Carbon Nanotube,SWCNT)、双壁(Double-Walled Carbon Nanotube,DWCNT)、多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotube,MWCNT)。CNT 具有大的比表面积、高电导率、抗腐蚀能力和电催化能力。

在 3 种 CNT 中,DWCNT 表现出最强的还原能力且在相应电解液中有最高的热和化学稳定性^[26]。因此 DWCNT 作为对电极有更优的性能。但目前 DWCNT 作对电极的研究甚少,未来需要更深入的研究以充分挖掘其潜力。

研究表明 CNT 的电催化性能会受到薄膜厚度、碳纳米管序列高度及采用的淀积技术影响。Huang 等^[27]研究发现薄膜厚度在 0.5 μm 到 10.2 μm 间变化时,厚度为 4 μm 的 MWCNT 作对电极可以获得最高的转化效率 8.96%。当保持薄膜厚度为 2 μm ,在 1~4mm 范围内改变 MWCNT 序列高度时,可以发现高度为 4mm 的 MWCNT 作为对电极应用于电池中可以获得最佳转化效率(9.05%)。淀积技术方面,使用丝网印刷制成的 CNT 作对电极效率为 8.03%,相比化学气相淀积形成的 CNT 对电极效率(10.4%)较低^[28]。

2.4 多孔碳

多孔碳的结构使得它具有非常大的表面活性区域,因此表现出极强的电催化性能。多孔碳材料有多种制备方法。采用一步水热路径制备而成的层级多孔

碳(Hierarchical Porous Carbon,HPC)包含连续的大孔-介孔-微孔网络,呈现出非常大的表面积,这些小孔使得电解液离子容易接近催化活性区域,大幅提高其催化能力,HPC 作为对电极材料的电池最佳效率达到 7.22%,非常接近 Pt 对电极 7.25% 的效率^[29]。从生物质中获取多孔碳具有原料来源广泛的优点,例如使用热解和化学活化技术可从大米壳中获得包含大尺寸介孔和丰富微孔的 HPC^[30]。此外,采用简单的旋涂及在乙醇火焰中氧化的工艺可以制备出具有层级多孔结构的纳米碳复合物,这种结构包含压缩和多孔层,具有低电阻和高催化能力^[31]。

介孔碳作为对电极催化性能与其结构的有序性关系密切。采用有机-有机自组装法,根据甲醛和间苯二酚不同的摩尔比率可以分别制备出高度有序的孔结构和无序类虫孔介观结构^[32]。实验发现相比无序介孔碳,高度有序的介孔碳对电极电池具有出色的效率。这是因为长程有序的二维介孔具有的笔直的通道可以加速电解液扩散,同时加速电荷传输过程。为增强多孔碳作为对电极的稳定性,常需加入胶黏剂。除常见的外,导电银漆也可被用来作为胶黏剂^[33],同时,掺入的导电银漆可以加速电子从外电路传输进内部参与氧化还原反应,从而改善光电转换效率。

2.5 碳复合材料

两种不同碳材料复合,或碳材料与其他材料复合,通常可以优势互补,以取得更优的光伏表现,是今后应用的主要方向。

比表面积大的碳材料如多孔碳、炭黑、CNT 等具有更多反应活性区域,同时能与电解液充分接触,因而具有强的催化能力,与电导率高的材料如石墨烯、Pt^[34]、导电聚合物^[35]等复合作为对电极材料可以大幅提高转化效率。过渡金属化合物 TiN^[36]等显示出极强的催化能力。S 原子掺入碳结构中产生较多还原区域^[37],它们加入碳材料中都使材料催化性能得到提升。两种碳材料复合时,其质量比会影响复合材料对

电极的光伏表现^[39],需要寻找最优比例来获得最佳性能。

复合材料还可用来制作无 FTO 对电极。如用涂有聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)的多孔 3D 无纺石墨纤维作对电极,可以直接替代 Pt/FTO,同时有更高的转化效率(8.05%)^[40]。CNT 和聚合物复合也可达到相同作用^[41]。

近两年来,掺氮纳米碳对电极方面的研究取得了不俗的成绩,使得 DSSCs 的效率飞快提高,接近甚至超过 Pt 对电极电池效率。掺入氮原子可以引入缺陷,增强催化活性^[42],提高材料的电催化性能。2014 年, Yang 等^[43]制备出掺氮分层中空介孔碳(Nitrogen-doped Hierarchical Hollow Mesoporous Carbon, N-

HCMSC)作为对电极材料,电池效率和填充因数分别高达 8.76%和 77.6%。2015 年, Meng 等^[44]使用掺氮石墨烯纳米带(Nitrogen-doped Graphene Nanorod, N-GNR)作对电极,位于 GNR 主干中的氮原子使得该材料结构具有丰富的边缘,同时活化了碳纳米带充分暴露的基板,显著减小 GNR 的电离能,加快电子传输,从而大幅增强其光伏性能,最终效率可达 8.57%,远高于 Pt 对电极 7.84%的效率。但掺氮工艺大多需要高、低压配合、氨气处理等,用于量产还需进一步改进工艺。

为方便查阅和对比,部分文献中涉及的碳基 DSSCs 对电极淀积技术及填充因数、效率归纳如表 1 所示。

表 1 部分碳基 DSSCs 对电极淀积工艺及相关参数

Table 1 Deposition techniques and performance of carbon-based CEs for DSSCs in the article

Entry	CE material	Deposition technique	Fill factor/%	Efficiency/%	Reference
1	Graphite	—	62	6.20	[13]
2	HEG	Tap-casting	47	3.61	[20]
3	DF-rGO-film	Spray-coating	—	6.21	[23]
4	GN/ZnO nanorod	Spin-coating	67	8.12	[24]
5	MWCNT	CVD	67	9.05	[26]
6	CNT	Screen-printing	69	8.03	[27]
7	CNT	CVD	73	10.4	[27]
8	HPC	Doctor blade	65	7.22	[28]
9	Graphite fiber/PEDOT	Spin-coating	69	8.05	[40]
10	N-HCMSC	—	78	8.76	[43]
11	N-GNR	—	72	8.57	[44]

3 作为 PSCs 对电极的碳材料

碳材料具有和 Au 接近的功函数(碳: −5.0 ~ −5.1eV),同时它作为一种 P 型材料,具有收集空穴

的能力,因此成为对电极的理想替代材料。目前碳对电极 PSCs 可以获得高达 14.9%的转换效率^[45]。

现有以碳材料作为 PSCs 对电极的研究大多基于图 2^[7]所示的电池结构。

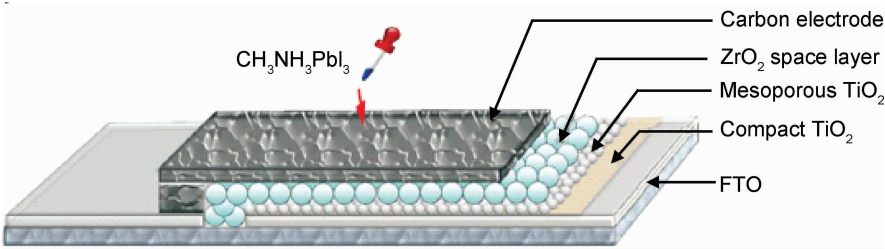


图 2 碳基单片器件结构^[7]

Fig. 2 Schematic structure of carbon-based monolithic device ^[7]

其中,钙钛矿材料 CH₃NH₃PbI₃ 的合成是通过将其前驱溶液滴覆于碳层上,最终形成与碳材料相接触的钙钛矿层。

同时,也有少部分碳材料对电极的钙钛矿电池采用平面异质结结构^[46-47]。碳材料与钙钛矿的良好接触可降低交界面的传输电阻,增大填充因数,提高电池效

率。因此,对电极材料与钙钛矿层是否具有良好接触及其电导率大小是判断材料优劣的两个重要依据。以下介绍几种相关研究较多的碳材料。

3.1 碳纳米管

碳纳米管(CNT)在室温下功函数在 $-4.95 \sim -5.05\text{eV}$ 间,其纳米尺寸的网络使它局部电荷吸收能力很强^[48],对从钙钛矿层注入的空穴具有强大的驱动力,可以收集并传递空穴至外电路中,作对电极兼具金属电极和空穴传输材料的作用。CNT具有出色的电导率和化学稳定性,其电学特性可通过化学掺杂来调节^[49]。

CNT薄膜厚度在纳米数量级,作为对电极会使电池具有柔韧性,可用于穿戴设备。利用其可做成纤维结构电池,用于制成电子织物^[48]。同时其半透明性也可吸收来自电池背面的光照。CNT的多孔结构还可以接受空穴传导材料如 Spiro-OMeTAD 的掺入,形成的复合物薄膜扩展了与钙钛矿的接触面积,更有利于电荷分离和收集^[49]。为保证其出色的电导率,CNT应有较少的缺陷和杂质。同时,为得到与钙钛矿更好的接触,可以在薄膜与钙钛矿间滴入甲苯作为黏合剂,使薄膜更好地贴敷于钙钛矿表面。

CNT可以通过喷涂、浸涂、化学气相淀积等方法合成。使用化学气相淀积合成的CNT网络主要包括SWCNT和MWCNT,表面缺陷较少,易转移。

概括来说,提高CNT作对电极的PSCs效率可从电荷分离、收集、传输三方面入手,方法包括制备纯半导体性质的薄膜、掺杂以提高功函数、提高纯度等。更多方法有待今后进一步探索。

3.2 石墨/炭黑复合物

石墨/炭黑复合物经常被用来作为对电极,其稳定性较好,具有良好的光伏表现。其中,石墨的高电导率使其成为主要的电荷传输通路,炭黑比表面积大的特性被用来与钙钛矿层形成良好的接触,同时增强石墨薄片间的连接,二者复合时通常需加入丁苯橡胶等黏合剂^[7]。

石墨的形态、石墨/炭黑复合时两者的颗粒大小及质量比会影响对电极薄膜的电导率及其与钙钛矿材料的接触,进而影响电池的转化效率。球状石墨比片状石墨具有更好的转化效率,其疏松的结构便于钙钛矿前驱溶液填充,因此生长的钙钛矿在球状石墨与界面分布更均匀^[50],利于电荷分离与收集。较小的石墨薄片及炭黑颗粒可以增大与钙钛矿的接触点,也便于钙钛矿前驱溶液填充以形成均一平整的钙钛矿层^[51]。炭黑的含量会显著影响钙钛矿的结晶度和均一性,石墨的含量则显著影响电导率。Wei等^[52]采用不同的

石墨/炭黑质量比制备对电极薄膜,发现纯石墨因为内部接触不理想导致电阻率较大,加入适当的炭黑可通过增强石墨薄片间的连接来减小电阻,但过多的炭黑颗粒又会使电子与空穴的复合增强,因而采用3:1的质量比可以获得最高的效率。

不同于常规的通过将钙钛矿前驱溶液滴于碳对电极薄膜上形成钙钛矿层的制备方法,Zhang等^[51]利用石墨/炭黑复合材料的热塑性,将复合碳浆直接热压印于钙钛矿层上形成碳薄膜,热压印使得碳薄膜的粗糙表面变平滑,多孔结构更紧凑,碳材料内部连接更紧密,从而在获得薄膜与钙钛矿层间良好的界面接触的同时提高了电导率,通过优化热压印时的压力,最终制备出的电池转换效率高达13.53%。该法制备的碳薄膜具有良好的柔韧性,可应用在大规模柔性设备中。同时,由于钙钛矿材料被接近 $40\mu\text{m}$ 厚的碳薄膜密封覆盖,免于受潮,使该电池具有比Au对电极电池更好的稳定性。

3.3 商用导电碳浆

商用导电碳浆通常包含石墨、炭黑及它们的复合物和一些添加剂。商用导电碳浆制备的碳对电极可分别应用在介观和平面异质结PSCs中。有研究将低温处理后的商用导电碳浆淀积在钙钛矿薄膜上作为介观PSCs的对电极,由于导电碳浆具备高电导率和稳定性,同时较厚的碳电极层可作为吸水层来防止钙钛矿被破坏,因此制成的电池最优效率可达8.31%,且具有非常显著的长期稳定性^[53]。采用类似方法制备的碳对电极应用于平面异质结PSCs中,可获得8.73%的转化效率^[51]。将商用导电碳浆处理后可得到导电碳墨,再经过低温刮涂工艺制备出碳对电极薄膜,其碳颗粒间连接性很好,因而减小了颗粒间电阻,增强了力学性能和黏附性。该碳电极可同时作为空穴接受材料和空穴传导电极,应用在介观异质结PSCs中可以获得9.08%的转换效率^[54]。

3.4 其他碳材料

除了上述应用较多的碳材料外,也有一些研究使用了其他碳材料,如有序介孔碳与石墨的复合物、炭黑和蜡烛烟灰。

有序介孔碳(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)比表面积较大,小孔尺寸规律且可调,具有稳定的骨架和物理化学特性^[55],具备作为对电极的潜力。OMC的制备无毒、廉价且操作简单,但表现出较差的导电性^[56]。因此,Xu等^[57]使用丝网印刷的OMC和石墨混合碳浆作为对电极材料应用于PSCs中,石墨的高电导率可弥补OMC的不足,而OMC高度有序、均一的介孔和完好连接的骨架利于钙钛矿前驱物的扩

散,其大表面积在获得与钙钛矿有效接触的同时还提高了空穴注入效率,因而该电池获得了 0.63 的填充因数和 7.02% 的转化效率。

炭黑可单独用作对电极。Wei 等^[46]采用一种新颖的喷墨印刷技术来制备碳对电极平面异质结 PSCs,通过将炭黑与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 混合于异丙醇中形成墨水喷涂于 PbI_2 层,可以在形成碳对电极的同时生长出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,形成对电极材料与钙钛矿材料相互贯穿的交界面,极大地增强了接触面积,使得电荷复合程度大幅度减小,因而该电池的效率最高可达 11.6%。

Wei 等^[58]将 FTO 置于蜡烛火焰之上制备出蜡烛烟灰对电极,由于蜡烛烟灰可以选择性吸收空穴而排斥电子,适当的退火处理还可提高蜡烛烟灰电导率,因而使用该对电极的 PSCs 可以获得最高 11.02% 的转化效率。

4 结束语

目前存在大量碳材料作为对电极应用于 DSSCs 的研究,但只有小部分能够达到甚至超过 Pt 对电极电池效率,因此该方面的研究依旧任重道远。现有研究主要致力于提升碳材料的催化性能,主要从增大碳材料比表面积、增加催化反应活性区数量入手。多数研究表明催化还原反应的活性区域主要集中在碳结构缺陷和边缘上,因此缺陷和边缘的数量极大程度上影响了其催化能力的强弱,同时含氧官能团的含量也影响催化性能。但关于碳表面对氧化还原反应具体的催化机理还存在争论,需要进一步明确其催化机制。同时,电池结构中存在的各种电阻如碳材料的体电阻、碳材料与电解液界面的电荷传输电阻等并未完全解耦,需要建立准确的电学模型来帮助理解及分析各种电阻,从而探索提升催化和导电能力,提高电池转化效率。此外还需解决碳材料颗粒间及碳材料与 FTO 的黏附性问题以确保电池的长期稳定性,寻找合适的添加剂或制备无 FTO 对电极。碳材料尤其是碳纳米材料对电极的制备工艺也需不断优化以适应大规模生产。

PSCs 自研制初期至今效率快速攀升,目前已公开发表的文献中 PSCs 的最高效率达到 19.3%^[59],最高公证效率已高达 20.1%,远高于 DSSCs 的效率,已成为目前研究热点,但却鲜有与其电极相关的研究。以碳材料作为对电极的研究更是少之又少,使用的碳材料也有很大局限性。当前研究对钙钛矿与碳材料界面的工作机理缺乏明确的认识,对影响电荷分离、收集与传输的因素没有系统地分析,对尺寸、结构等影响碳材料电导率的因素缺乏定量分析,采用的钙钛矿层制备

工艺单一,使用的器件结构也多局限于介观异质结结构。这些问题都阻碍了进一步的研究。因此,今后的研究需要深入探究对电极材料对器件整体性能(包括效率、填充因数等)的影响,建立界面及材料内部的电学分析模型,掌握有效提高碳材料电导率、增大其与钙钛矿接触的方法,探索其他新型碳材料及其复合物,寻求更有利钙钛矿层与碳材料接触的制造工艺等。

碳材料替代现有对电极材料具有极大的优势,随着对碳材料形态结构、电化学特性的深入了解,对对电极工作机理的确定,以及对新型碳材料的探索和应用,碳材料作为对电极材料应用于两类太阳能电池中并投入量产将指日可待。

参考文献

- [1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353(6346):737-740.
- [2] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(8):591-597.
- [4] KALOWEKAMO J, BAKER E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells [J]. *Solar Energy*, 2009, 83(8):1224-1231.
- [5] SNAITH H J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21):3623-3630.
- [6] YUE G, WANG L, ZHANG X, et al. Fabrication of high performance multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Energy*, 2014, 67:460-467.
- [7] YANG Y, XIAO J, WEI H, et al. An all-carbon counter electrode for highly efficient hole-conductor-free organometal perovskite solar cells [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(95):52825-52830.
- [8] WU M, LIN X, WANG T, et al. Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6):2308-2315.
- [9] HUANG K C, WANG Y C, DONG R X, et al. A high performance dye-sensitized solar cell with a novel nanocomposite film of Pt NP/MWCNT on the counter electrode [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(20):4067-4073.
- [10] MURAKAMI T N, GRÄTZEL M. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, 361(3):572-580.
- [11] MURAKAMI T N, GRÄTZEL M. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, 361(3):572-580.

- [12] LIN C F, CHOU Y C, HAUNG J F, et al. Dye sensitized solar cells with carbon black as counter electrodes[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(3S1):03CE01.
- [13] VEERAPPAN G, BOJAN K, RHEE S W. Amorphous carbon as a flexible counter electrode for low-cost and efficient dye sensitized solar cell [J]. *Renewable Energy*, 2012, 41:383-388.
- [14] KAVAN L, YUM J H, GRAÄTZEL M. Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplate-lates [J]. *Acs Nano*, 2010, 5(1):165-172.
- [15] JOSHI P, XIE Y, ROPP M, et al. Dye-sensitized solar cells based on low cost nanoscale carbon/composite counter electrode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(4):426-429.
- [16] CHU L L, GAO Y R, WU M X, et al. Fabrication and application of a carbon counter electrode with excellent adhesion properties for dye-sensitized solar cells [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2012, 28(7):1739-1744.
- [17] CHU L L, GAO Y R, WU M X, et al. Fabrication and application of a carbon counter electrode with excellent adhesion properties for dye-sensitized solar cells [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2012, 28(7):1739-1744.
- [18] YOON C H, CHUL S K, KO H H, et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with activated carbons [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(12):7875-7879.
- [19] WU M S, ZHENG Y J. Electrophoresis of randomly and vertically embedded graphene nanosheets in activated carbon film as a counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(6):1782-1787.
- [20] 梁彤祥, 刘娟, 王晨. 石墨烯的电子结构及其应用进展[J]. *材料工程*, 2014(6): 89-96.
LIANG T X, LIU J, WANG C. Electronic structure of graphene and its application advances[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(6): 89-96.
- [21] KANIYOOR A, RAMAPRABHU S. Hydrogen exfoliated graphene as counter electrode for dye-sensitized solar cells[C]//2011 International Conference on Nanoscience, Technology and Societal Implications (NSTSD), Bhubaneswar: IEEE, 2011:1-4.
- [22] 郑玉婴, 曹宁宁. 氧化石墨烯纳米带杂化粒子和石墨烯纳米带的研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 118-128.
ZHENG Y Y, CAO N N. Research progress on graphene oxide nanoribbons nanohybrids and graphene nanoribbons[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 118-128.
- [23] ROY-MAYHEW J D, BOZYM D J, PUNCKT C, et al. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(10):6203-6211.
- [24] HUNG K H, LI Y S, WANG H W. Dye-sensitized solar cells using graphene-based counter electrode [C]//2012 12th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). Birmingham: IEEE, 2012:1-12.
- [25] CHANG Q, MA Z, WANG J, et al. Graphene nano-sheets@ ZnO nanorods as three-dimensional high efficient counter electrodes for dye sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151:459-466.
- [26] ZHANG D, LI X, CHEN S, et al. Performance of dye-sensitized solar cells with various carbon nanotube counter electrodes [J]. *Microchimica Acta*, 2011, 174(1/2):73-79.
- [27] HUANG S, YANG Z, ZHANG L, et al. A novel fabrication of a well distributed and aligned carbon nanotube film electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33):16833-16838.
- [28] NAM J G, PARK Y J, KIM B S, et al. Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(3):148-150.
- [29] SHAO L L, CHEN M, YUAN Z Y. Hierarchical porous carbons as a metal-free electrocatalyst of triiodide reduction for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272:1091-1099.
- [30] WANG G, WANG D, KUANG S, et al. Hierarchical porous carbon derived from rice husk as a low-cost counter electrode of dye-sensitized solar cells [J]. *Renewable Energy*, 2014, 63:708-714.
- [31] ZENG W, FANG G, WANG X, et al. Hierarchical porous nano-carbon composite: effective fabrication and application in dye sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 229:102-111.
- [32] CHEN M, SHAO L L, QIAN X, et al. Mesoporous carbon counter electrode materials for dye-sensitized solar cells: the effect of structural mesopore ordering [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256:23-31.
- [33] XU S J, LUO Y F, ZHONG W, et al. An efficient metal conductor paste/nanoporous carbon composite counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 347:390-393.
- [34] POUDEL P, THAPA A, ELBOHY H, et al. Improved performance of dye solar cells using nanocarbon as support for platinum nanoparticles in counter electrode [J]. *Nano Energy*, 2014, 5:116-121.
- [35] WANG G, XING W, ZHUO S. The production of polyaniline/graphene hybrids for use as a counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 66:151-157.
- [36] LI G, WANG F, JIANG Q, 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.
- [37] YANG W, MA X, XU X, et al. Sulfur-doped porous carbon as metal-free counter electrode for high efficiency dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282:228-234.
- [38] LI X, WEI Y S, JIN Q Q, et al. Expanded graphite/carbon nanotube as counter electrode for DSSCs [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 311:1246-1249.
- [39] YUE G, ZHANG X, WANG L, et al. Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on nanographite/polypyrrole counter electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 129:229-236.
- [40] KIM H, VEERAPPAN G, PARK J H. Conducting polymer

- coated non-woven graphite fiber film for dye-sensitized solar cells: superior Pt and FTO-free counter electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137:164-168.
- [41] HASHMI S G, HALME J, MA Y, et al. A single-walled carbon nanotube coated flexible pvc counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(2):1-6.
- [42] YU D, NAGELLI E, DU F, et al. Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last Longer [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(14): 2165-2173.
- [43] YANG D S, KIM C, SONG M Y, et al. N-doped hierarchical hollow mesoporous carbon as metal free cathode for dye-sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(30):16694-16702.
- [44] MENG X, YU C, SONG X, et al. Nitrogen-doped graphene nanoribbons with surface enriched active sites and enhanced performance for dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(11):1-9.
- [45] XU X, LIU Z, ZUO Z, et al. Hole selective NiO contact for efficient perovskite solar cells with carbon electrode [J]. *Nano letters*, 2015, 15(4):2402-2408.
- [46] WEI Z, CHEN H, YAN K, et al. Inkjet printing and instant chemical transformation of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(48):13455-13459.
- [47] WADHWA P, LIU B, MCCARTHY M A, et al. Electronic junction control in a nanotube-semiconductor Schottky junction solar cell [J]. *Nano letters*, 2010, 10(12):5001-5005.
- [48] QIU L, DENG J, LU X, et al. Integrating perovskite solar cells into a flexible fiber [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(39):10425-10428.
- [49] LI Z, KULKARNI S A, BOIX P P, et al. Laminated carbon nanotube networks for metal electrode-free efficient perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6797-6804.
- [50] KU Z, RONG Y, XU M, et al. Full printable processed mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells with carbon counter electrode [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(11):3132-3136.
- [51] ZHANG L, LIU T, LIU L, et al. The effect of carbon counter electrodes on fully printable mesoscopic perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17):9165-9170.
- [52] WEI H, XIAO J, YANG Y, et al. Free-standing flexible carbon electrode for highly efficient hole-conductor-free perovskite solar cells [J]. *Carbon*, 2015, 93:861-868.
- [53] ZHANG F, YANG X, WANG H, et al. Structure engineering of hole-conductor-free perovskite-based solar cells with low temperature processed commercial carbon paste as cathode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18):16140-16146.
- [54] ZHOU H, SHI Y, DONG Q, et al. Hole-conductor-free, metal-electrode-free $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterojunction solar cells based on a low-temperature carbon electrode [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(18):3241-3246.
- [55] CAI T, ZHOU M, REN D, et al. Highly ordered mesoporous phenolformaldehyde carbon as super-capacitor electrode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231:197-202.
- [56] MENG Y, GU D, ZHANG F, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(43):7215-7221.
- [57] XU M, RONG Y, KU Z, et al. Highly ordered mesoporous carbon for mesoscopic heterojunction solar cell [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23):8607-8611.
- [58] WEI Z, YAN K, CHEN H, et al. Cost-efficient clamping solar cells using candle soot for hole extraction from ambipolar perovskites [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10):3326-3333.
- [59] ZHOU H, CHEN Q, LI G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196):542-546.
-
- 基金项目:**上海市科学技术委员会资助课题(13ZR1420700)
- 收稿日期:**2016-04-03;**修订日期:**2017-07-17
- 通讯作者:**黄其煜(1975—),男,副教授,博士,从事染料敏化太阳能电池研究,联系地址:上海市闵行区东川路 800 号上海交通大学微电子大楼(200240),E-mail:qiyu@sjtu.edu.cn

(本文责编:杨 雪)