

染料敏化太阳能电池无 FTO 煤基炭对电极的研究

孟凡宁¹, 王春雷¹, 武明星², 林 逍², 王同华¹, 马廷丽²

(大连理工大学 1. 精细化工国家重点实验室 炭材料研究室; 2. 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘 要: 分别以气煤、焦煤、瘦煤为原料制备了低成本、高性能煤基炭对电极(counter electrodes, CEs), 并使用煤基炭 CE 同时代替导电玻璃基底和催化层, 分别考察了浸渍和表面修饰对煤基炭 CE 结构和光电性能的影响。采用 X 射线衍射、扫描电镜和电化学阻抗谱等表征手段, 对煤基炭 CE 的结构和性能进行了表征。结果表明: 浸渍后煤基炭 CE 形成了底层致密表层多孔的一体化结构; 经过表面修饰的煤基炭 CE 表现出良好的光电性能, 其开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)分别为 0.79 V、13.48 mA/cm²和 0.67, 光电转化效率(η)达到了 7.16%, 与传统 Pt 电极的效率相当, 比石墨电极效率提高 30%。煤基炭 CE 是传统 Pt/FTO 电极的良好替代材料。

关 键 词: 煤基炭; 对电极; 一体化; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: O643;O626;TQ28 文献标识码: A

Preparation of FTO-free and Coal Based Carbon Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells

MENG Fan-Ning¹, WANG Chun-Lei¹, WU Ming-Xing², LIN Xiao², WANG Tong-Hua¹, MA Ting-Li²

(1. Carbon Research Laboratory, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology 116024, China;
2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The coal-based carbon counter electrodes (CEs) with low-cost and high-performance were prepared from different coal powders such as gas coal, coking coal and lean coal, and they were used to substitute both conductive glass substrate and catalyst layer. The effects of impregnation and surface modification of the coal-based carbon CEs on their structure and photovoltaic performance were investigated. XRD, SEM and electrochemical impedance spectroscopy were used to characterize the structure and performance of coal based carbon CEs. Results show that the coal based carbon CE after impregnation is the integrative CE with porous top surface and dense bottom. The solar cell with coal based carbon CE with surface modification demonstrates high photovoltaic performance with open circuit photo-voltage (V_{oc}) of 0.79 V, short circuit photocurrent density (J_{sc}) of 13.48 mA/cm², fill factor (FF) of 0.67, and solar-to-electricity conversion efficiency (η) of 7.16%, which is 30% higher than that of the cell with graphite electrode, and comparable to that of the cell with Pt electrode. The results indicate that the as-prepared coal based carbon CE is a promising CE candidate for substitute conventional Pt/FTO counter electrode.

Key words: coal based carbon; counter electrode; integration; dye sensitized solar cell

近年来, 染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC)以其成本低和绿色环保等特点成为

人们关注的热点。DSSC 主要分为三部分: 光阳极、对电极和填充在其间的电解液。传统的 DSSC 都是

收稿日期: 2012-04-16; 收到修改稿日期: 2012-05-24

作者简介: 孟凡宁(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: szymfn123@163.com

通讯作者: 王同华, 教授. E-mail: wangth@dlut.edu.cn

以导电玻璃(flurorine tin oxide, FTO)作为电极的基底。在 DSSC 的制备过程中,光阳极就是在透明导电玻璃上涂覆多孔纳米晶二氧化钛薄膜和染料敏化剂;电解液一般采用 I^-/I_3^- 氧化还原对作为电解质配制而成的;传统的对电极(counter electrode, CE)是在导电玻璃上喷涂 Pt 层作为催化剂。但是作为基底材料的导电玻璃和作为催化剂的 Pt 价格十分昂贵,为了进一步降低太阳能电池的成本,很多专家学者将研究的目光转向了炭材料^[1-4]。炭材料以其良好的导电性和催化性能,吸引了人们的广泛研究兴趣。以往研究大多采用导电玻璃作为基底,但是导电玻璃价格昂贵,使得 DSSC 成本居高不下,制约了 DSSC 的工业化发展^[5-8]。本工作从全新的对电极制备工艺入手,制备了低成本、高性能的煤基炭 CE^[9-12],使用该对电极同时代替导电玻璃基底和催化剂层,并考察了浸渍和表面修饰对煤基炭 CE 结构和光电转化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

原料煤粉为气煤、焦煤和瘦煤,分别产自山西、河北、黑龙江等地,粒径小于 10 μm ; TiO_2 由德国 Degussa 公司提供,粒径为 20 nm; N719 染料(二-四丁铵-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基)钌)由瑞士 Solaronix SA 公司提供。FTO 导电玻璃由日本 Asahi Glass 公司提供,方块电阻为 14 Ω/\square ,透光率大于 85%。氯铂酸采用的是分析纯试剂,购买自大连辽东化学试剂公司,分析纯级别异丙醇由天津科密欧化学试剂厂提供。石墨为人造块状石墨。

1.2 DSSC 的制备

1.2.1 光阳极的制备

使用丝网印刷法在 FTO 表面沉积一层厚度约为 8 μm 的 TiO_2 薄膜,然后在马弗炉中 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧,自然冷却到 80 $^\circ\text{C}$ 。在浓度为 0.5 mmol/L 的 N719 染料中浸泡 12 h 后,取出,用分析乙醇洗涤风干后制得了光阳极。参考文献使用丙酮作为溶剂制备 I^-/I_3^- 电解液^[3-4]。

1.2.2 煤基炭 CE 的制备

将气煤、焦煤、瘦煤煤粉成型,然后在 N_2 保护下 950 $^\circ\text{C}$ 高温炭化后得到煤基炭 CE。以喹啉为溶剂配制沥青浸渍液。将气煤煤基炭 CE 浸渍其中 1 h 后,干燥,于 N_2 保护下 950 $^\circ\text{C}$ 高温炭化。以 N, N-二甲基乙酰胺作为溶剂,配制一定质量浓度的聚酰胺酸(polyamic acid, PAA)溶液,采用没有浸渍过的

气煤煤基炭 CE 作为基底,将 PAA 溶液涂覆在其表面,恒温 40 $^\circ\text{C}$ 干燥 48 h 后,于 N_2 保护下 800 $^\circ\text{C}$ 炭化后备用。

1.2.3 传统 Pt 电极的制备

配制浓度为 0.5wt% 的氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)异丙醇溶液。在清洗干净的 FTO 上用喷枪均匀喷涂,450 $^\circ\text{C}$ 烧结 30 min,降温后得到透明的 Pt 对电极。测试时为了增强基底的导电性在电极导电面一端镀铂^[3-4]。将对电极和光阳极进行组装后封装进行测试。

1.2.4 DSSC 的组装

将厚度为 50 μm 的普通双面胶剪成宽度约 1 mm 的窄条,粘贴在光阳极的 TiO_2 薄膜两侧,光阳极与对电极按照“三明治”结构进行简易组装,将电解液沿两电极的缝隙滴入后进行伏安特性测试,电池有效面积为 0.16 cm^2 ;虚拟电池的组装方法同上。

1.3 性能测试与表征

扫描电镜(SEM)表征使用的是美国产的 FEI Hitachi S-4800,方块电阻测试使用的是国产的 RST-9 四探针电导率测试系统,光电性能测试在 AM 1.5 (100 mW/cm^2 , Solar Light Co., Inc., USA)光照下进行,模拟光源为美国的 Keithley 2601。电化学阻抗谱(EIS)测试使用的是来自德国的 Zenium Zahner,测量的频率范围从 100 mHz 到 1 MHz。X 射线衍射(XRD)表征采用日本理光的 D/max2400 型 X 射线衍射仪。孔隙率按照国家标准方法(GB1966-80)进行测定,分析天平(国产 TG328B)精确度为 0.1 mg。

2 结果与讨论

2.1 不同煤粉制备的煤基炭 CE

图 1 是分别采用气煤、焦煤和瘦煤制备的煤基炭 CE 的 XRD 图谱。XRD 图谱主要有两个衍射峰:

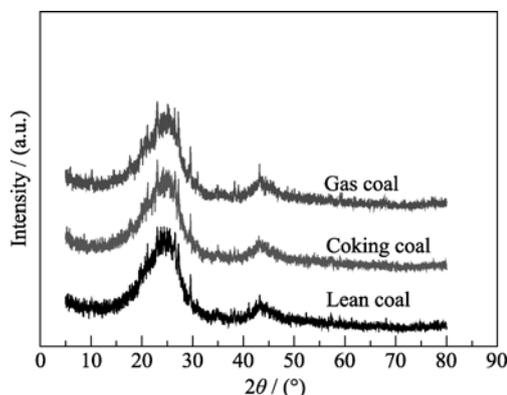


图 1 不同煤基炭 CEs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of coal-based carbon CEs

在 $2\theta=25.0^\circ$ 左右的衍射峰为碳微晶(002)面的衍射峰, 该峰反映了芳香环层片排列的规则程度; 在 $2\theta=43^\circ$ 左右较弱的衍射峰为碳微晶(100)面的衍射峰, 该衍射峰反映了芳香环层片即碳微晶尺度的大小。这说明由煤粉制成的煤基炭 CE 所形成的碳结构为微晶态的乱层碳结构。

实验分别测试了采用气煤、焦煤和瘦煤制备集催化层和基底材料于一体的煤基炭 CE 的方块电阻和孔隙率。高性能的 DSSC 要求 CE 能够快速传递电子, 即具有较小的方块电阻。另外, 考虑到 DSSC 使用过程中的稳定性, 还要求 CE 材料致密。通过对比表 1 中的数据, 可以看出以气煤为原料制备的 CE 具有较小的孔隙率和较小的方块电阻。

2.2 不同煤基炭 CE 的光电性能比较

图 2 和表 2 分别是不同煤基炭 CE 的伏安特性曲线和光电性能参数对照表。从图 2 可以看出, 三种煤基炭 CE 中, 以气煤为原料制备的 CE 具有较高的光电转化性能。比较气煤 CE 与石墨的性能, 可以看出气煤 CE 的性能明显优于石墨。对比表 2 中的数据, 可以看出气煤 CE 的效率超过石墨 18%, 达到传统 Pt 电极效率的 89%。图 3(a)和(b)是气煤基炭 CE 和石墨 CE 的表面形貌图, 对比图 3(a)和(b)可以看出, 气煤基炭 CE 表面粗糙具有较多暴露的碳微晶, 这些碳微晶为 I_3^- 的还原反应提供了催化活性位点; 而石墨 CE 表面光滑, 具有非常明显层片状结构, 暴露的活性边缘较少, 不利于 I_3^- 的还原反应发生, 这意味着气煤基炭 CE 比石墨 CE 具有更好的催化活性, 具有较高的效率, 这与伏安特性测试的结果是一致的^[12-13]。

DSSC 内部存在的阻抗效应会降低电池的效率, 并会不断降低电池的功率。内阻越高, DSSC 的效率就越低, 电池的填充因子就越低。DSSC 的内阻主要与基底的方块电阻、发生在对电极的电荷传递过程、电子在 TiO_2 /染料/电解质界面的传递和电解质载体运输电子的过程有关。理想的 DSSC 在 CE/电解质界面处的串联电阻(series resistance, R_s)和电荷交换电阻(charge-transfer resistance, R_{ct}), 决定了稳定工作条件下电池对外输出的功率^[14-15]。为了进一步探究对电极方块电阻和催化活性的作用, 实验除去光阳极的影响, 通过使用两个相同的对电极面对面组装成虚拟电池进行电化学阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试, 电池的有效面积为 0.25 cm^2 。其中 R_s 主要用于描述基底的电阻, R_{ct} 用来衡量 CE 对 I_3^- 还原反应的催化活性, 在图 4 中 R_{ct} 的大小等价于不同 CE 出峰的第一个半圆弧的直径。

结合图 4 和表 2 中的 R_s 和 R_{ct} 参数可以看出, 三种不同的煤基炭 CE 中, 气煤基炭 CE 具有最小的 R_{ct} , 这就是说这种 CE 对 I_3^- 还原反应具有良好的催化活性。对比石墨 CE 的 R_{ct} , 可以看出气煤基炭 CE 基底导电性良好, 催化活性高于石墨, 这与气煤基炭 CE 效率高于石墨电极的结论是一致的。另与 Pt 电极相比较, 可以看出气煤 CE 虽然具有良好的导电性, 但是其催化活性稍低于 Pt 电极。

表 1 不同的煤基炭 CE 的方块电阻和孔隙率比较
Table 1 Sheet resistance and porosity of different coal based CE

Powder	Sheet resistance/($m\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)	Porosity
Gas coal	145	14.73%
Coking coal	183	18.38%
Lean coal	192	18.73%

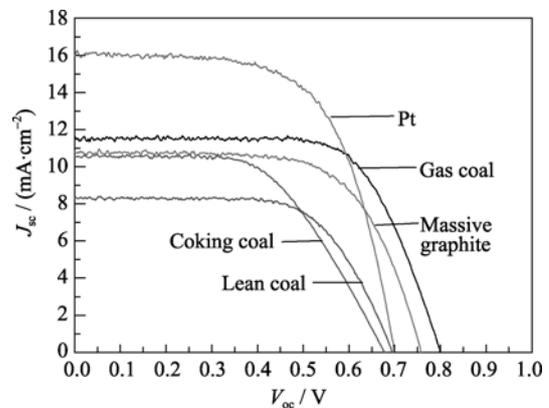


图 2 不同煤基炭 CE 的 DSSC 的伏安特性曲线
Fig. 2 Photocurrent-voltage curves of DSSC with different coal based CE

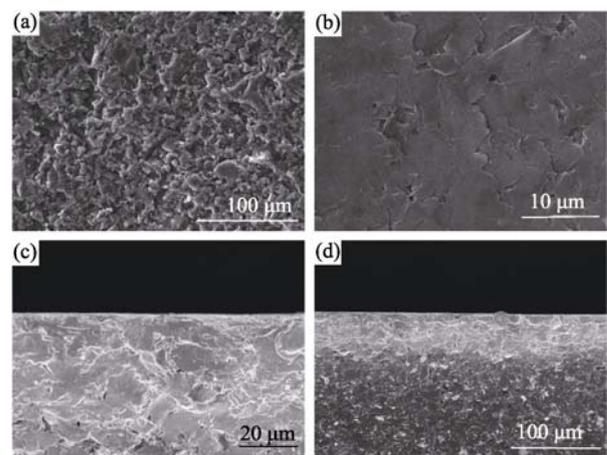


图 3 气煤基炭(a)和石墨(b) CE 的表面 SEM 照片, 气煤基炭 CE 浸渍前(c)和浸渍后(d)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of the surface of (a) Gas coal based CE and (b) Massive graphite CE, and cross-section image before (c) and after (d) impregnation

表 2 不同煤基炭 CEs 和石墨电极的 DSSC 光电性能参数比较

Table 2 Photovoltaic performance parameters of DSSC with different coal based CEs and graphite CE

CEs	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$	R_s	R_{ct}
Gas coal	0.80	11.63	0.69	6.38	3.328	20.41
Coking coal	0.68	10.56	0.57	4.05	4.462	33.02
Lean coal	0.70	8.31	0.65	3.78	4.583	32.15
Massive Graphite	0.75	10.53	0.68	5.37	1.531	28.20
Pt	0.70	16.01	0.64	7.21	20.90	12.11

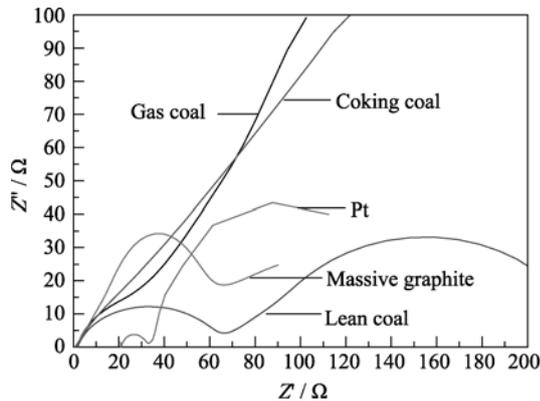


图 4 使用相同对电极组装的虚拟电池的奈奎斯特图
Fig. 4 Nyquist plots of the dummy cell fabricated with two identical CEs

2.3 浸渍对煤基炭 CE 性能的影响

由于炭材料属于多孔材料, DSSC 光电性能测试采用的是离子态电解液, 因此直接使用煤基炭 CE 进行测试时存在电解液的渗漏, 以及测试过程中电池元件稳定性的问题。为了进一步提高煤基炭 CE 的致密度, 提升电池元件工作时的稳定性, 在此探讨了浸渍对煤基炭 CE 性能的影响。

采用沥青浸渍气煤基炭 CE, 制备了底层致密表面多孔的 CE^[16]。浸渍前后 CE 断面的形貌变化如图 3(c) 和 (d) 所示。对比图 3(c) 和 (d) 可以看出, 浸渍前后煤基炭 CE 的基体发生了较大的变化, 浸渍前基体本身具有较多不规则的孔, 基体整体具有相同的结构, 浸渍后基体形成了底层致密表层多孔的结构。实验测试了浸渍前后煤基炭 CE 的孔隙率和方块电阻的变化, 结果见表 3。从表中可以看出, 随着浸渍次数增加, 煤基炭 CE 的孔隙率逐渐降低, 材料的致密度大大提高, 随着材料致密度的提高其方块电阻逐渐减小。实验还测试了浸渍后对电极的光电性能, 其参数见表 4。表 4 中的数据说明, 煤基炭 CE 表面暴露的碳微晶活性位对 I_3^- 的还原反应依然具有较高的催化活性, 浸渍后的煤基炭 CE 仍然具有较高的光电转化效率。结合图 3(c) 和 (d) 也可以看出, 浸渍使得煤基炭 CE 的底层变得更为致密的同

表 3 浸渍前后 CEs 的孔隙率和方块电阻比较

Table 3 Change of porosity and sheet resistance of CEs before and after impregnation

Times	Porosity	Sheet resistance/ $(m\Omega \cdot \square^{-1})$
0	14.73%	145
1	11.81%	99
2	10.89%	82
3	10.23%	70
4	9.46%	69

表 4 浸渍前后不同 CEs 的 DSSC 光电性能参数比较

Table 4 Photovoltaic performance of DSSC with different CEs before and after impregnation

Times	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$
0	0.80	11.63	0.69	6.38
1	0.79	11.25	0.70	6.22
2	0.80	11.32	0.69	6.19
3	0.80	11.29	0.68	6.15
4	0.79	11.28	0.68	6.06

时, 保持了其表面的多孔结构, 这与从表 4 的分析结论: 浸渍后表面暴露的碳微晶对 I_3^- 的还原反应依然是有效的催化活性位是一致的。

2.4 表面修饰对煤基炭 CE 性能的影响

为了进一步提高煤基炭 CE 的光电性能, 以气煤基炭 CE 为基底, PAA 炭化后得到的炭层薄膜为催化层^[15], 制备了纯炭 CE, 并考察了表面修饰对煤基炭 CE 性能的影响。

表面修饰前后煤基炭 CE 的光电特性参数以及伏安性能曲线如表 5 和图 5 所示。对比表 5 中的数据可以看出: 表面修饰后煤基炭 CE 的光电转化效率比修饰前大幅度提高, 提高约 12%, 比石墨电极效率提高 30%, 其光电性能与传统 Pt 电极相当。

同对比表面修饰前后煤基炭 CE 的 $I-V$ 曲线(图 5) 可以看到电极的效率大幅度提高, 这与我们测试的结果是一致的。对比煤基炭 CE 与 Pt 电极的 $I-V$ 曲线可以看出, 修饰后的煤基炭 CE 和传统 Pt 电极相比较有较高的填充因子和开路电压, 这与炭电极

表5 表面修饰前后 CE 的 DSSC 光电性能参数比较
Table 5 Photovoltaic performance of DSSC with CE before and after surface modification

CEs	V_{oc} /V	J_{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF	η /%
Gas coal	0.80	11.63	0.69	6.38
Sm*	0.79	13.48	0.67	7.16
Massive graphite	0.75	10.53	0.68	5.37
Pt	0.70	16.01	0.64	7.21

Sm* is the CE of surface modification with carbonization of PAA

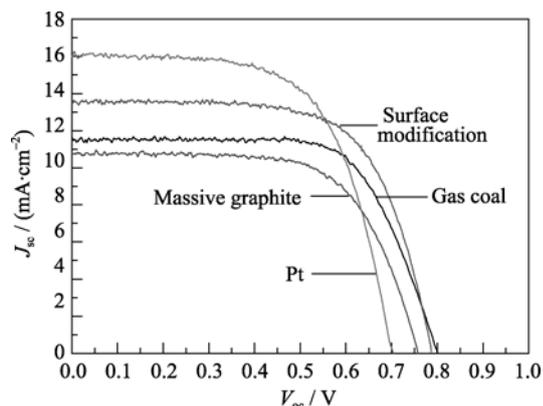


图5 表面修饰前后 CE 的 DSSC 的伏安特性曲线
Fig. 5 Photocurrent-voltage curves of DSSC with CE before and after surface modification

具有良好的催化活性和导电性的结论是一致的。从表 5 还可以看出, 尽管经过表面修饰的煤基炭 CE 的效率与 Pt 电极相当, 但是其电流密度与 Pt 电极相比稍低一些, 后续的研究工作将进一步探索提高煤基炭 CE 电流密度的方法。

3 结论

采用三种不同的煤粉制备了煤基炭 CE, 并利用它们同时代替 FTO 导电玻璃和 Pt 催化层组装 DSSC, 然后进行了性能表征和测试。煤基炭 CE 具有无定形碳的结构, 表现出良好的导电性和对 I₃⁻还原反应良好的催化活性, 其中气煤基炭 CE 组装的 DSSC 经过封装测试其光电转化效率达到了相同实验条件下传统 Pt 电极的 89%, 表现出良好的光电性能。经过浸渍处理的气煤基炭 CE, 在不改变其效率的前提下, 结构得到了改良, 形成了底层致密表面多孔的结构, 实验还对气煤基炭 CE 进行了表面修饰, 结果显示表面修饰后的光电性能得到大幅度提高, 其光电转化效率达到了 7.16%, 与传统 Pt 电极的效率(7.21%)相当, 比石墨电极效率提高 30%。

参考文献:

- [1] Peng S J, Cheng F Y, Shi J F, *et al.* High-surface-area microporous carbon as the efficiency photocathode of dye-sensitized solar cells. *Solid State Sciences*, 2009, **11(12)**: 2051–2055.
- [2] Wang G Q, Huang C C, Xing W, *et al.* Micro-meso hierarchical porous carbon as low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(16)**: 5459–5463.
- [3] Wu M X, Lin X, Wang T H, *et al.* Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes. *RSC Energy & Environmental Science*, 2011, **4(6)**: 2308–2315.
- [4] Wu M X, Zhang Q Y, Xiao J Q, *et al.* A novel catalyst of WO₂ nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells. *RSC Chemical Communications*, 2011, **47(15)**: 4535–4537.
- [5] 黄振, 碳材料在纳米晶染料敏化太阳能电池对电极研究中的应用. 吉林: 吉林大学硕士论文, 2007.
- [6] Li Pu, Hu Zhi-Qiang, Su Yan, *et al.* Preparation of flexible carbon counter electrodes for dye sensitized solar cells via screen printing method. *Journal of Dalian University of Technology*, 2009, **28(4)**: 274–276.
- [7] Huang Z, Liu X Z, Li K X, *et al.* Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9(4)**: 596–598.
- [8] Lee W J, Ramasamy E, Lee D Y, *et al.* Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92(7)**: 814–818.
- [9] 姜奇伟. 染料敏化太阳能电池石墨对电极和电解质研究. 福建: 华侨大学硕士论文, 2007.
- [10] Chen J K, Li K X, Luo Y H, *et al.* A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 2009, **47(11)**: 2704–2708.
- [11] Yen M Y, Yen C Y, Liao S H, *et al.* A novel carbon-based nano-composite plate as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Composites Science and Technology*, 2009, **69(13)**: 2193–2197.
- [12] Lee W J, Ramasamy E, Lee D Y, *et al.* Efficient dye-sensitized solar cells with catalytic multiwall carbon nanotube counter electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1(6)**: 1145–1149.
- [13] Ramasamy E, Chun J Y, Lee J W, *et al.* Soft-template synthesized ordered mesoporous carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 2010, **48(15)**: 4563–4565.
- [14] XIA Xiao-Hong, LIU Hong-Bo, HUANG Yan-Rui, *et al.* Preparation of porous carbon by polymer blending of phenolic resin and adipic diacid. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(8)**: 857–862.
- [15] WANG Gui-Qiang, HUANG Cong-Cong, XING Wei, *et al.* Preparation and property of hierarchical porous carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(11)**: 1136–1140.
- [16] ZHOU Ying, WANG Zhi-Chao, WANG Chun-Lei, *et al.* Synthesis and properties of hierarchical macro-mesoporous carbon materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(2)**: 145–148.