染料敏化太阳能电池合金对电极材料

张太宏^①, 云斯宁^{①②*}, 李晶^①, 刘艳芳^①, 周笑^①, 后玉芝^①, 方雯^①

① 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 功能材料研究所, 西安 710055;

② 陕西省纳米材料与纳米技术重点实验室, 西安 710055

* 联系人, E-mail: yunsining@xauat.edu.cn

2015-08-12 收稿, 2015-09-26 修回, 2015-09-30 接受, 2015-12-21 网络版发表

国家科技支撑计划(2012BAD47B02)、陕西省科技厅项目(2011JM6010, 2015JM5183)、陕西省教育厅项目(2013JK0927)和留学回国科研启动基金(教外司留(2012)940号)资助

摘要 对电极(counter electrode, CE)是染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)的重要组成部分, 发展性能优异的对电极材料是提高DSSCs光电转换效率的关键. 虽然以贵金属铂(Pt)、碳材料、导电聚合物、过渡金属化合物以及复合材料作为对电极都使DSSCs取得了相当高的光电转换效率, 但另一类新型的合金对电极材料表现出优异的催化性能且应用于DSSCs中获得了很多人瞩目的成果. 本文综述了近5年来新型合金对电极的研究历程, 并对合金材料在DSSCs领域内所面临的问题及其发展趋势进行了展望.

关键词 染料敏化, 太阳能电池, 合金, 对电极, 光电转换效率

进入21世纪以来, 能源与环境问题是世界各国所面临的两大问题, 也是世界各国科学家谈论的焦点. 在这种形势下, 染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)自1991年被瑞士洛桑联邦理工学院Grätzel教授^[1]带领的研究小组发明后, 以其生产成本低、制备工艺简单、转换效率高以及对环境友好等优点而受到全世界科学家的关注^[2]. DSSCs主要由光阳极、染料敏化剂、电解液和对电极(counter electrode, CE)4部分组成, 这4部分必须密切配合才能将所吸收的光子有效地转换为电流. 图1给出了过去15年DSSCs及其各组件论文发表数量及增长趋势. 截至目前, DSSCs的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)已经达到了13% (100 mW cm⁻², AM 1.5 G)^[3], 显示了其巨大的商业化应用潜力. 对电极作为DSSCs的重要组件之一, 近年来也引起科研人员的广泛关注, 发表论文数量逐年增加, 表明了对电极材料的研发极具重要.

作为DSSCs的重要组成部分, 对电极(又称为阴

极)主要起收集来自外电路的电子和催化电解液中的I₃⁻还原为I⁻的作用. 在I₃⁻/I⁻体系中, 其反应方程为: (1) I₃⁻ + CE ↔ I₃⁻(CE); (2) I₃⁻(CE) + 2e ↔ 3I⁻(CE); (3) I⁻(CE) ↔ I⁻ + (CE). 对电极材料可分为贵金属(以金属Pt为主)、碳材料、导电聚合物、过渡金属化合物、复合材料和合金(alloy)^[4,5]等6大类. 其中贵金属Pt、碳材料、导电聚合物、过渡金属化合物以及它们的复合材料应用于DSSCs中均取得了良好的实验结果^[6-18]. 此外, 新型合金对电极材料以其简单的制备工艺、低廉的成本及优异的催化性能等优点逐渐引起了研究者的关注. 本文综述了近5年来新型合金对电极材料应用于DSSCs中所取得的代表性成果, 对目前合金材料在DSSCs领域内所面临的关键科学问题及发展前景等进行了展望.

1 Pt对电极

Pt材料因其具有优异的催化活性和高导电性而成为DSSCs对电极材料的首选. 起初使用热还原法

引用格式: 张太宏, 云斯宁, 李晶, 等. 染料敏化太阳能电池合金对电极材料. 科学通报, 2016, 61: 478-488

Zhang T H, Yun S N, Li J, et al. Alloy counter electrodes in dye-sensitized solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 478-488, doi: 10.1360/N972015-00924

图1 (网络版彩色) (a) 2000~2014 DSSCs各组元论文发表数量的增长趋势; (b) 2000~2014 DSSCs论文发表量及CE/DSSCs增长趋势(数据来源于Web of Science)

Figure 1 (Color online) Growing trend of publications per year about DSSCs' main components (a) and DSSCs and CE/DSSCs (b) from 2000 to 2014 (data source: ISI Web of Science)

制备Pt对电极的颗粒尺寸不均匀且团聚严重,从而使电解液的渗透受到限制,其所组装的DSSCs的PCE仅为7.12%^[1].对此,很多报道通过改变Pt材料的形貌来提高其催化活性和改善电解液的渗透,进而提高其应用于DSSCs中的PCE. Lin等人^[19]将网状的Pt对电极应用于柔性的DSSCs,获得了4.77%的PCE. Ma等人^[20]通过溅射技术制备的Pt对电极获得了5.24%的PCE. Zhang等人^[21]利用原位生长法制备出的Pt对电极具有金属光泽且Pt与FTO导电玻璃间的黏附性很好,作为对电极还可对来自光阳极的透射光发生光反射而提高DSSCs的光吸收, PCE达7.49%. Wu等人^[22]采用模板法在FTO基底上得到了Pt纳米管,获得的PCE达9.05%,比相同条件下传统热解法所得Pt电极增加了25.5%,主要原因是一维形貌加强了电荷的传递,其电荷传递电阻(charge transfer resistance, R_{ct})仅为 $1.22 \Omega \text{ cm}^2$.此外,他们还通过电镀法与热分解法分别制备出了花状Pt对电极(图2(a))和具有微孔结构的Pt薄膜对电极^[23,27].与传统热解法所得的Pt电极相比,花状的形貌提供了大的活性比表面积,显著提高了Pt对电极的催化活性,组装的DSSCs取得了7.94%的PCE;同时,独特微孔结构的Pt薄膜具有大的比表面积和较小的 R_{ct} ($1.05 \Omega \text{ cm}^2$),催化 I_3^-/I^- 氧化-还原反应获得了高达8.15%的PCE,相比同一条件下传统热解法所得Pt电极增加了21.28%. Hsieh等人^[24]

在ITO导电玻璃上通过脉冲电沉积方法获得了Pt纳米花(图2(b)),采用极化时间为6 s得到的Pt电极组装的DSSCs获得了7.74%的PCE;在Pt纳米花表面溅射一层2 nm厚的Pt纳米粒子, DSSCs的PCE可达8.13%. Song等人^[28]通过尿素辅助下的均匀沉积法制备出分散性好且颗粒大小可控的Pt纳米颗粒,相应的DSSCs的PCE达9.34%. Dao等人^[25]首先在FTO基底上溅射了一层Pt,并在此基础上涂覆一层聚苯乙烯球(其直径为 $1.5 \mu\text{m}$),随后在聚苯乙烯球上面再溅射Pt,最后在 500°C 下退火30 min将聚苯乙烯排除后得到溅射Pt层与空心Pt球相结合的对电极.如图2(c)所示,空心Pt球呈部分开口的半球形,增加Pt材料与电解液间的接触面积,提高了Pt材料与电解液间的电子传输能力,其 R_{ct} 值为 $0.48 \Omega \text{ cm}^2$,采用该对电极封装的DSSCs获得的PCE高达8.53%. Jeong等人^[26]通过紫外辅助纳米压印技术制备出直径与间距可控且呈周期性排列的Pt纳米杯(图2(d)),独特的纳米杯结构因其内壁与外壁都能够与电解液有效接触而提供高的催化位点,采用该对电极所封装的DSSCs的PCE高达9.75%.此外, Yella等人^[29]用卟啉类YD2-o-C8染料和Y123染料共敏化 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电解液体系,采用热还原法得到的Pt对电极组装的DSSCs取得了优异的光伏性能:短路电流(short-circuit current, J_{sc})为 17.66 mA cm^{-2} ,开路电压(open-circuit potential, V_{oc})为0.935 V,填充因子(fill

图2 采用不同制备工艺获得Pt对电极的扫描电子显微镜图(SEM). (a) 花状^[23]; (b) 纳米花^[24]; (c) 空心Pt球^[25]; (d) Pt纳米杯^[26]
Figure 2 SEM images of Pt CE electrodes obtained by different synthesized method. (a) Flower-like^[23]; (b) Pt nanoflowers^[24]; (c) hollow spheres^[25]; (d) Pt nanocups^[26]

factor, FF)为0.74, PCE高达12.3%.

显然, 通过改变Pt对电极的形貌能够有效提高其催化活性和所组装DSSCs的PCE. 但贵金属Pt存在以下缺点: (1) 资源稀缺、成本高昂、有毒性^[7,15,17]; (2) Pt材料与FTO基底黏附性差导致Pt的负载量很低; (3) 在 I_3^-/I^- 电解液体系中Pt材料容易与电解液发生反应产生 PtI_4 , 导致Pt对电极在该电解液中不稳定^[30]; (4) Pt材料与聚硫电解液及量子点体系表现出较差的匹配性^[6,7,15,18]; (5) 制备Pt对电极所用的方法能耗高^[31]. 因此, 开发低Pt负载量合金或非Pt合金对电极, 是解决Pt金属材料所面临问题的有效途径之一.

2 低Pt含量合金对电极

新型合金材料属于固溶体, 其具有以下特性: (1) 金属溶质原子进入金属基体点阵中与周围的金属基体原子产生原子系综(atomic ensembles), 使材料的催化性能改变^[32]; (2) 金属溶质原子可对金属基体晶面进行改性, 并且产生电子效应(electronic effects)而使合金表现出优异的催化性能^[33]; (3) 合金材料中每个单个的金属原子都能够保持它本身的特性, 在合金晶体中金属溶质原子与周围金属溶剂原子间发生电子配体效应(electronic ligand effects)可改变合金的催化性能^[4]. 基于上述合金所具有的特性, 其在DSSCs领域中逐渐受到研究人员的关注, 并取得显著的成果. 低Pt含量二元合金是一种过渡型对电极材料, 它既保留了Pt的优异性能又因采用非贵金属

而降低了材料成本. 钴(Co)是一种典型的过渡金属, 关于Co-Pt合金做对电极的研究很多. He等人^[34,35]通过电化学共沉积技术分别合成了 $CoPt_{0.01}$, $CoPt_{0.02}$, $CoPt_{0.04}$, $CoPt_{0.1}$ 以及 $CoPt_{0.2}$ 二元合金. 其中, $CoPt_{0.1}$ 与 $CoPt_{0.02}$ 的催化活性较好. 采用 $CoPt_{0.1}$ 为对电极组装的DSSCs获得的 $J_{sc}=17.92\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.735\text{ V}$, $FF=0.728$, PCE可达9.59%^[34]; 以 $CoPt_{0.02}$ 为对电极组装的DSSCs其PCE高达10.23%, 其中 $J_{sc}=18.53\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.735\text{ V}$, $FF=0.75$ ^[35]. 此外, 他们还通过水热法合成了镶嵌(implant)聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)的 $CoPt$, Co_2Pt 以及 Co_3Pt 合金^[36]. 如图3(a)所示, 镶嵌PVDF的 Co_2Pt 具有高的孔隙率, 松散的结构有利于电解液的渗入; 同时, PVDF提高了该合金材料与FTO基底间的黏结性, 以镶嵌PVDF的 Co_2Pt 为对电极组装的DSSCs取得的PCE达7.61%.

此外, 元素镍(Ni)与Co具有相似的核外电子排布, Ni-Pt合金作为对电极的报道也很多. He等人^[38]通过循环伏安技术制备出 $PtNi_{0.25}$, $PtNi_{0.5}$, $PtNi_{0.75}$ 以及PtNi合金, 其中 $PtNi_{0.75}$ 合金表现出较好的电子传输能力和催化活性, 采用 $PtNi_{0.75}$ 合金为对电极组装的DSSCs取得了高达8.59%的PCE. Peng等人^[39]通过化学镀敷(chemical plating)的方法在FTO基底上制备出Pt-Ni合金薄膜, 控制反应时间可得到化学计量比不同的Pt-Ni合金, 研究表明反应45 s得到的 $Ni_{0.94}Pt_{0.06}$ 合金具有最好的催化性能, 采用该对电极组装的DSSCs获得了高达8.21%的PCE. Xiao等人^[37]首先在Pt与Ni的前驱体溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 混合溶液)中加入油胺, 将所得混合溶液在160℃下加热5 min去除水, 随后, 在270℃空气气氛下加热5 min, 冷却后得到三维中空的 $PtNi_3$ 纳米多面体; 进一步将 $PtNi_3$ 纳米多面体溶解在由正己烷、十六烷和油胺组成的溶液中, 在70℃空气气氛下加热24 h, 冷却后最终得到三维中空的 Pt_3Ni 纳米帧. 如图3(b)所示, Pt_3Ni 纳米帧具有菱形十二面体结构, 颗粒尺寸在50~100 nm之间, 其较高的表面与体积比, 有利于电荷的传递和催化活性的提高. 由Pt与 Pt_3Ni 合金作为对电极组装的DSSCs, 光伏性能如图3(c)所示: $J_{sc}=17.41\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.754\text{ V}$, $FF=0.59$, PCE=7.75%. Wan等人^[5]在加热的硬脂胺中共还原 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 混合溶液得到了Pt-Ni合金, 控制 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 与 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的摩尔比

图3 (网络版彩色) (a) 镶嵌聚偏二氟乙烯(PVDF)的Co₂Pt合金的SEM图^[36]; (b) Pt₃Ni合金的TEM图; (c) 以Pt与Pt₃Ni合金作为对电极组装的DSSCs的J-V曲线图^[37]

Figure 3 (Color online) (a) SEM image of PVDF implanted Co₂Pt alloy^[36]; (b) TEM image of Pt₃Ni alloy; (c) J-V curves of DSSCs with Pt and Pt₃Ni alloy CEs^[37]

为1:3, 1:1和3:1, 在230℃下加热10 min分别得到了PtNi₃, PtNi以及Pt₃Ni合金。在制备过程中硬脂胺起到溶剂与还原剂的作用, 且以配位体的形式连接在合金表面。用吡啶(pyridine)处理Pt₃Ni合金, 使之交换硬脂胺的长链而提高Pt₃Ni合金的导电性, 将其作为对电极组装成DSSCs(图4(a))。Pt₃Ni纳米颗粒形状类似海胆(图4(b)), 颗粒尺寸在48~72 nm之间。采用这种特殊结构的Pt₃Ni纳米颗粒作为对电极材料组装的DSSCs获得了8.78%的PCE, 其中 $J_{sc}=17.05 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.72 \text{ V}$, $FF=0.715$ 。将Pt₃Ni纳米颗粒在350℃退火除去其表面的吡啶配体后DSSCs的 J_{sc} 值由17.05 mA cm⁻²增加至17.46 mA cm⁻², PCE高达9.15%(图4(c))。

Cai等人^[40]通过低温水热技术合成PtRu₃纳米纤维合金, 图4(d)可看出: PtRu₃纳米纤维的长度约为80 nm, 直径约为10 nm, 且PtRu₃纳米纤维合金对FTO基底的表面覆盖很好, 采用该对电极所组装的DSSCs获得的PCE为6.80%。同时, 他们通过低温水热还原技术合成了Ru-Se合金, 控制原料Se粉与RuCl₃的比例可得到不同化学计量比的Ru-Se合金^[41,42], 其中采用RuSe合金为对电极组装的DSSCs取得了7.15%的PCE。同时, Ru_{0.33}Se合金具有纳米多

图4 (网络版彩色) (a) DSSCs的结构示意图; (b) Pt₃Ni纳米颗粒的TEM图; (c) 以Pt, Pt₃Ni合金以及经退火处理的Pt₃Ni合金为对电极组装DSSCs的J-V曲线图^[5]; (d) PtRu₃纳米纤维合金^[40]和(e) Ru_{0.33}Se合金^[41]的SEM图

Figure 4 (Color online) (a) Scheme of structure of DSSCs; (b) TEM image of Pt₃Ni nanoparticles; (c) J-V curves of DSSCs with Pt, Pt₃Ni nanoparticle and annealed Pt₃Ni CEs^[5], SEM images of PtRu₃ nanofiber alloy (d)^[40] and Ru_{0.33}Se alloy (e)^[41]

孔的结构(图4(e)), 为电解液的渗透提供了较大的比表面积, 改善了对电极与电解液界面间的电荷传递。因Ru_{0.33}Se合金具有优良的透光性, 设计了双面的DSSCs, 增强了光吸收, 获得了高达8.76%的PCE。

对电极的评价参数主要为光伏特征参数 J_{sc} , V_{oc} , FF 和PCE; 以及电催化或电化学参数 R_{ct} 、串联电阻 (series resistance, R_s)和离子扩散电阻(diffusion resistance, Z_w 或 Z_N), 其中 R_{ct} 是评价对电极材料催化性能最关键的参数。表1给出了含贵金属合金材料应用于DSSCs中得到的光伏参数, 可以看出: 采用这类合金对电极获得的 J_{sc} 比较高, FF 也很高, 故电池的PCE比较高。然而, Co, Ni元素容易被氧化导致合金材料

表1 DSSCs应用含贵金属合金对电极获得的光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs with various noble metal-containing alloy CEs

CE	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_{ct} (Ω cm ²)	Area (cm ²)	Electrolyte	Ref.
CoPt _{0.1}	17.92	0.735	0.728	9.59	1.44	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[34]
CoPt _{0.02}	18.53	0.735	0.750	10.23	0.68	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[35]
PVDF+ Co ₂ Pt	14.16	0.741	0.725	7.61	5.00	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[36]
PtNi _{0.75}	17.50	0.716	0.686	8.59	3.03	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[37]
Ni _{0.94} Pt _{0.06}	16.79	0.736	0.664	8.21	0.51	0.16	I ₃ ⁻ /I ⁻	[38]
Pt ₃ Ni	17.41	0.754	0.590	7.75	1.61	0.30	I ₃ ⁻ /I ⁻	[39]
Pt ₃ Ni	17.05	0.720	0.715	8.78	2.61	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[5]
Pt ₃ Ni	17.46	0.730	0.718	9.15	2.55	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[40]
PtRu ₃	14.70	0.718	0.644	6.80	14.10	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[41]
RuSe	19.05	0.673	0.558	7.15	1.90	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[42]
Ru _{0.33} Se	17.86	0.722	0.679	8.76	2.77	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[42]

的稳定性差, 进而影响DSSCs的光伏性能.

3 非Pt合金对电极

Co, Ni以及铁(Fe)的核外电子排布十分相似且d轨道都是全空的, 这种典型的电子排布使它们容易获得外来电子而产生中间体^[43]. 因此, 基于这3种元素的合金被广泛地研究且取得了显著的成果. Chen等人^[43]和Liu等人^[44]通过低温水热法合成了CoNi_{0.25}合金与FeCo₂纳米纤维合金. CoNi_{0.25}合金颗粒的形状为球形, 直径约为200 nm(图5(a)), 球形形貌可以提供大的比表面积, 采用CoNi_{0.25}合金为对电极获得的PCE高达8.39%. 同时, 该合金在I₃⁻/I⁻中表现出较好的稳定性, 对CoNi_{0.25}合金组装的DSSCs连续光照4 h后, 其 J_{sc} 没有发生明显的衰减^[43]. FeCo₂纳米纤维合金长度约为100 nm, 直径约为20 nm, 对FTO基底的覆盖很好且分布很均匀(图5(b)). 采用该纳米纤维合金为对电极组装的DSSCs, 其光伏性能如图5(c)所示, J_{sc} =12.09 mA cm⁻², V_{oc} =0.710 V, FF=0.59, PCE可达5.06%^[44].

此外, 单质硒(Se)是一种良好的半导体材料, 能直接与金属化合生成硒化物合金. Liu等人^[45,46]通过溶液法(mild solution strategy)合成透明的Fe-Se合金, 控制前驱体FeCl₃与Se粉的比例可获得不同化学计量比的合金材料, 如: Fe_{0.6}Se, Fe_{0.8}Se, FeSe, Fe_{1.2}Se以及Fe_{1.4}Se合金. 其中, FeSe多孔的结构(图6(a))改善了电极材料与电解液的接触面积; 此外, 具有透光性质的FeSe合金为组装双面的DSSCs创造了条件, 采用透明FeSe合金组装的DSSCs, 正面光照的PCE为7.64%, 背面光照的PCE为4.95%^[45]. 他们进一步用十二烷基苯磺酸(dodecylbenzene sulfonic acid)作为模板增加了FeSe合金的孔隙率并且使孔隙更加均匀(图6(b)), 以

图5 (a) CoNi_{0.25}合金^[43]与(b) FeCo₂纳米纤维合金^[44]的SEM图; (c) 以FeCo₂纳米纤维合金为对电极组装的DSSCs的 J - V 曲线图^[44]

Figure 5 SEM images of (a) CoNi_{0.25} alloy^[43] and (b) FeCo₂ nanofiber alloy^[44] CEs, (c) J - V curves of DSSCs using FeCo₂ nanofiber alloy CE^[44]

该对电极材料组装的双面DSSCs, 正面光照的PCE高达9.16%, 背面光照的PCE达5.38%^[46]. Huang等人^[47]通过溶液法制备了FeSe₂超薄纳米片, 如图6(c)所示, 其独特的二维结构使其具有高的表面原子率, 为催化反应提供较多的有效活性位点, 提高了在对电极表面I₃⁻还原反应速率与电荷传递速率, 获得了7.53%的PCE. 此外, FeSe₂合金与I₃⁻/I⁻电解液的长期作用具有较好的稳定性, 循环伏安连续扫描1000次后FeSe₂合金的伏安曲线的形状没有发生明显的变化. Wang等人^[48]通过水热法制备了形貌可控的花状FeSe₂合

图6 (a), (b) FeSe合金的SEM图^[45,46]; (c) FeSe₂纳米片合金的TEM图^[47]; (d) 花状FeSe₂合金的SEM图^[48]

Figure 6 (a), (b) SEM images of FeSe alloys^[45,46]; (c) TEM image of FeSe₂ nanosheet alloy^[47]; (d) SEM image of flower-like FeSe₂ alloy^[48]

金, 其中花状的FeSe₂合金是由纳米级或微米级柱状的FeSe₂通过自组装相互连接而成(图6(d)), 这种各向异性的花状FeSe₂合金表现出类似于Pt的催化活性, 在DSSCs中作为对电极取得了8.00%的PCE, 其中 $J_{sc}=14.93 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.744 \text{ V}$, $FF=0.72$.

Ni-Se二元合金是一种催化性能很好并且稳定的材料, 因此被当做良好的对电极材料应用于DSSCs中. Duan等人^[49]通过低温水热法合成了透光的Ni-Se二元合金材料, 其中, Ni_{0.85}Se合金材料表现出很好的催化活性, 以Ni_{0.85}Se合金为对电极材料组装的双面DSSCs, 正面光照的PCE达7.85%, 背面光照的PCE为4.37%, 双面同时光照时PCE高达10.63%. Gong等人^[50]通过一步水热反应法获得了NiSe₂合金, 其表现出比Pt更好的催化性能, 获得了高达8.69%的PCE. Guo等人^[51]通过溶剂热法合成了NbSe₂合金. 在合成不同的冷却速率下获得NbSe₂合金的形貌不同, 冷却速率为 5°C min^{-1} 时获得NbSe₂纳米片, 冷却速率为 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 时获得NbSe₂纳米棒(图7(a), (b)). 二者表现出不同的催化性能, 其中, NbSe₂纳米片表现的催化性能较好, 对应的DSSCs取得的 $J_{sc}=15.04 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.77 \text{ V}$, $FF=0.63$, $PCE=7.34\%$; 而NbSe₂纳米棒合金获得的PCE为6.78%. Lee等人^[54]利用低温水热法合成了中空的Ni₃Se₄合金, 同时考察了3种不同极性的醇类溶剂(甲醇、乙醇和丙醇)对Ni₃Se₄合金形貌的影响. 研究表明: 所使用醇类溶剂的极性与所得Ni₃Se₄合金的比表面积和粗糙度有相同的趋向, 其中, 甲醇

图7 (a), (b) NbSe₂合金^[51]; (c) CoSe合金^[52]; (d) Co_{0.85}Se合金^[53]的SEM图

Figure 7 SEM images of (a), (b) NbSe₂^[51], (c) CoSe^[52] and (d) Co_{0.85}Se^[53] alloys

的极性最大, 其所得Ni₃Se₄合金的比表面积和粗糙度最高. 采用该Ni₃Se₄合金为对电极组装的DSSCs表现出优异的光伏性能: $J_{sc}=16.27 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.746 \text{ V}$, $FF=0.69$, $PCE=8.31\%$ ^[52]. 此外, Ji等人^[55]通过离子层吸附和反应的方法直接在FTO基底上生长了NiSe₂, CoSe₂和MoSe₂ 3种合金薄膜对电极, 分别获得7.30%, 6.60%和5.90%的PCEs.

Duan等人^[56]通过低温水热法合成透光的Co-Se合金, 其化学式分别为Co_{0.5}Se, Co_{0.7}Se, Co_{0.85}Se, CoSe以及Co_{1.2}Se, 其中Co_{0.85}Se合金表现出最优的催化性能, 以该合金为对电极组装的双面DSSCs正面光照的PCE达8.30%, 背面光照获得的PCE为4.63%. 此外, Co_{0.85}Se合金组装的DSSCs连续光照10 h后, 其 J_{sc} 没有发生明显的衰减, 说明该合金对电极材料在I₃⁻/I⁻电解液中表现出良好的稳定性. Zhang等人^[52]利用电沉积的方法制备了均匀多孔的CoSe合金薄膜, 研究表明: 在制备过程中溶液的pH会影响CoSe合金的形貌, pH为3.5时CoSe合金薄片相互交接在一起形成多孔的蜂窝状结构(图7(c)), 这种结构增大了比表面积, 提高了催化活性, 取得了高达7.30%的PCE. Wang等人^[53]通过电沉积的方法获得了Co_{0.85}Se合金. 通过SEM图可以看出CoSe合金(图7(c))和Co_{0.85}Se合金(图7(d))形貌相似, 采用Co_{0.85}Se合金为对电极组装的DSSCs表现出很好的光伏性能: $J_{sc}=16.27 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.772 \text{ V}$, $FF=0.67$, $PCE=8.45\%$; 同时, 将该合金应用于Co²⁺/Co³⁺电解液体系的DSSCs中得到的PCE

为1.57%^[56]. Gong等人^[57]通过低温水热法在FTO基底上原位生长出 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 与 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 合金材料. 2种合金的形貌完全不同, 如图8(a), (b)所示, $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 合金为纳米颗粒, 而 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 合金则是石墨烯的片状结构, 二者表现出的催化性能也不同, 由 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$, $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 以及Pt分别为对电极组装的DSSCs获得的 J - V 曲线(图8(c))可知: $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 合金表现的催化活性优于Pt, 获得的 $J_{\text{sc}}=16.98 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.738 \text{ V}$, $\text{FF}=0.75$, $\text{PCE}=9.40\%$; 而 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 合金的催化活性略低于Pt, 获得的PCE达8.32%^[57]. Yang等人^[58]通过溶液法合成透明的Mo-Se合金纳米片, 其中, $\text{Mo}_{0.6}\text{Se}$ 表现出最好的催化性能, 采用该对电极材料组装的双面DSSCs, 正面光照的PCE高达8.05%, 背面光照的PCE为5.92%. 此外, 对 $\text{Mo}_{0.6}\text{Se}$ 合金组装的DSSCs连续光照2 h, 其 J_{sc} 没有发生明显的衰减, 说明 $\text{Mo}_{0.6}\text{Se}$ 合金对电极材料与 I_3^-/I^- 电解液长期作用的稳定性和催化性能很好. Alpay等人^[59]将纯的金属铝(Al)和硅(Si)熔融得到了Al-Si合金, 随后, 将Al-Si合金材料阳极氧化处理使其表面产生氧化物膜而提高Al-Si合金材料的抗腐蚀性, 其中, Si的质量分数为3.5%时所得Al-Si合金表现出最好的催化性能, 采用该合金作为对电极组装的DSSCs取得了6.13%的PCE, 其中 $J_{\text{sc}}=11.80 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.748 \text{ V}$, $\text{FF}=0.74$.

多元合金也备受科研人员的关注. Du等人^[60]利用一步溶剂热法制备了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 合金, 颗粒尺寸在200~300 nm之间. 使用100 μL 的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 合金油墨滴在FTO基底上所得合金对电极表现出的催化性能最优, 获得的PCE达3.85%. Song等人^[61]通过溶剂热法制备了 Cu_2SnSe_3 合金, 合金层为2.9 μm 时组装的DSSCs, PCE仅为3.14%. Cheng等人^[62]在FTO基底上磁控溅射二元合金靶材, 之后在Se蒸汽中550 $^\circ\text{C}$ 退火处理30 min后得到了高质量的 CuInGaSe_2 合金薄膜, 控制溅射和退火的条件得到大约1 μm 的 CuInGaSe_2 合金薄膜表现出最优的催化活性, 取得了高达7.13%的PCE, 其中 $J_{\text{sc}}=14.54 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.75 \text{ V}$, $\text{FF}=0.66$.

如表2所示, 非Pt合金材料应用于DSSCs中获得较高的 J_{sc} , V_{oc} , FF 及PCE. 同时, 部分非Pt合金具有透光性能, 为设计制备双面的DSSCs提供了条件. 然而, 尽管这类材料应用于DSSCs中表现出优异的催化性能, 但非Pt合金材料的研究仍在初始阶段, 对这类材料合成方法的研究很少, 尤其缺乏对其催化机理的理论解释.

图8 (网络版彩色) $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ 合金(a)与 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 合金(b)的SEM图; (c)以 $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$, $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 和Pt分别为对电极组装DSSCs的 J - V 曲线^[57]

Figure 8 (Color online) SEM images of $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ (a) and $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ (b) alloys, (c) J - V curves of DSSCs based on $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$, $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ and Pt CEs^[57]

4 结语

DSSCs的研究迄今已有20多年. 对电极在DSSCs中扮演十分重要的角色. 新型合金对电极材料以其制备工艺简单、成本低廉且催化性能优异而被广泛地应用于不同的催化领域(燃料电池、电容器、制氢、降解等), 取得了显著的成果. 然而, 这类材料在DSSCs对电极的应用研究中还处在初始阶段, 其进一步的发展仍存在很多挑战: (1) 制备合金的方法大多只限于溶液法, 需要寻找更优异的制备方法以制备低成本、大面积的DSSCs; (2) 目前合金对电极材料的研究大多限于 I_3^-/I^- 体系, 与其他电解液(如 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$, T_2/T^- , $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$ 以及 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 等体系)匹配性的研究很少, 发展能够与这类合金相匹配的电解液体系以及双电解液体系是提高DSSCs光电转换效率的一个研究方向; (3) 合金对电极材料应用于DSSCs的研究中, 大多使用N719敏化剂, 开发与使用双敏化剂的DSSCs相匹配的丰产元素合金对电极是DSSCs的一个重要的发展方向; (4) 部分合金材料表现出良好的透光性, 设计双面的DSSCs能够增加光吸收, 同时透光的合金材料也为设计制备叠层式的光伏电池提供了良好的条件;

表2 DSSCs应用非Pt合金得到的光伏参数

Table 2 Photovoltaic parameters of DSSCs with various Pt-free alloy CEs

CE	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_{ct} (Ω cm ²)	Area (cm ²)	Electrolyte	Ref.
CoNi _{0.25}	18.02	0.706	0.660	8.39	27.20	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[43]
FeCo ₂	12.09	0.710	0.590	5.06	40.69	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[44]
FeSe	17.15	0.738	0.600	7.64	4.90	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[45]
FeSe 膜板	17.72	0.717	0.720	9.16	5.50	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[46]
FeSe ₂ 纳米片	17.49	0.718	0.600	7.53	0.53	0.16	I ₃ ⁻ /I ⁻	[47]
FeSe ₂ 花状	14.93	0.744	0.720	8.00	0.53	0.56	I ₃ ⁻ /I ⁻	[48]
Ni _{0.85} Se	16.59	0.741	0.640	7.85	2.96	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[49]
Ni ₃ Se ₄	16.27	0.746	0.690	8.31	4.08	0.16	I ₃ ⁻ /I ⁻	[52]
NiSe ₂	15.94	0.734	0.743	8.69	0.81	0.36	I ₃ ⁻ /I ⁻	[50]
NiSe ₂ 纳米片	15.04	0.770	0.630	7.34	2.59	0.16	I ₃ ⁻ /I ⁻	[51]
NiSe ₂ 纳米棒	13.94	0.760	0.640	6.78	6.21			
NiSe ₂	14.30	0.750	0.680	7.30	45.00	0.40	I ₃ ⁻ /I ⁻	[53]
CoSe ₂	13.50	0.720	0.680	6.60	102.70			
MoSe ₂	13.00	0.690	0.680	5.90	229.80			
Co _{0.85} Se	16.80	0.742	0.670	8.30	3.30	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[54]
CoSe	13.72	0.747	0.710	7.30	0.84	—	I ₃ ⁻ /I ⁻	[55]
Co _{0.85} Se	16.27	0.772	0.670	8.45	0.93	—	I ₃ ⁻ /I ⁻	[56]
	7.82	0.443	0.450	1.57	31.92		Co ²⁺ /Co ³⁺	
Co _{0.85} Se	16.98	0.738	0.750	9.40	0.60	—	I ₃ ⁻ /I ⁻	[57]
Ni _{0.85} Se	15.63	0.739	0.720	8.32	1.80			
Mo _{0.6} Se	15.71	0.729	0.700	8.05	120.40	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[58]
Al-Si	11.80	0.748	0.740	6.13	2.29	0.175	I ₃ ⁻ /I ⁻	[59]
Cu ₂ ZnSnSe ₄	10.39	0.780	0.473	3.85	—	0.36	I ₃ ⁻ /I ⁻	[60]
Cu ₂ SnSe ₃	11.71	0.573	0.458	3.14	—	0.25	I ₃ ⁻ /I ⁻	[61]
CuInGaSe ₂	14.54	0.750	0.660	7.13	—	2.6	I ₃ ⁻ /I ⁻	[62]

(5) 合金材料表现出优异的催化性能离不开组成合金元素的核外电子排布以及合金材料的能级结构,从第一性原理理论计算和分子动力学模拟出发去解释这类合金对电极与DSSCs其他组件间的匹配性是提高DSSCs效率的关键,对DSSCs持续的发展有很大的促进作用,同时也为设计更高效率的太阳能电池提供理论基础和技术支撑;(6) 以合金材料为对电极所组装的DSSCs,其稳定性评估在大多数研究中是未知的,限制了其商业化应用的可能。因此,在发展新型合金对电极的同时,增强稳定性测试,有助于促进这类催化材料的产业化进程;(7) 柔性DSSCs的开发正成为未来的一个发展方向,因此,非Pt合金对电极材料在柔性DSSCs中的应用极具潜力。但柔性基底求的温度要远低于FTO基底,低温

处理后合金材料与柔性基底间的附着强度有待研究,同时,柔性DSSCs对电极材料要选择高效透明的非Pt合金。此外,非Pt的合金对电极材料在聚合物凝胶、离子液体以及固态电解质体系等更加稳定的电解质体系中的应用在最近的文献中已有报道^[63-66];(8) 液态电解液容易挥发和泄漏,造成DSSCs封装困难且影响其性能,开发新型合金电极的固态DSSCs能够有效解决液态DSSCs面临的问题;(9) 制备有些非Pt合金原材料价格昂贵,非Pt合金材料在制备成本、材料使用量、催化效率的性价比上是否能真正做到低成本还有待探讨;(10) 新型合金材料所表现的优异性能有望实现其在其他新能源器件(锂离子电池、超级电容器、新型燃料电池、储氢等)中潜在的应用价值。

参考文献

- O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737-740
- Ahmad S, Guillen E, Kavan L, et al. Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3439-3466

- 3 Mathew S, Yella A, Gao P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat Chem*, 2014, 6: 242–247
- 4 Burch R. Importance of electronic ligand effects in metal alloy catalysts. *Accounts Chem Res*, 1982, 15: 24–31
- 5 Wan J W, Fang G J, Yin H J, et al. Pt-Ni alloy nanoparticles as superior counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Experimental and theoretical understanding. *Adv Mater*, 2014, 26: 8101–8106
- 6 Wang M K, Chamberland N, Breau L, et al. An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nat Chem*, 2010, 2: 385–389
- 7 Yun S N, Hagfeldt A, Ma T L. Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Adv Mater*, 2014, 26: 6210–6237
- 8 Yun S N, Hagfeldt A, Ma T L. Superior catalytic activity of sub-5 μm -thick Pt/sic films as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *ChemCatChem*, 2014, 6: 1584–1588
- 9 Yun S N, Pu H H, Chen J H, et al. Enhanced performance of supported HfO_2 counter electrodes for redox couples used in dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem*, 2014, 7: 442–450
- 10 Yun S N, Wang L, Guo W, et al. Non-Pt counter electrode catalysts using tantalum oxide for low-cost dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2012, 24: 69–73
- 11 Yun S N, Wang L, Zhao C Y, et al. A new type of low-cost counter electrode catalyst based on platinum nanoparticles loaded onto silicon carbide (Pt/SiC) for dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 4286–4290
- 12 Yun S N, Wu M X, Wang Y D, et al. Pt-like behavior of high-performance counter electrodes prepared from binary tantalum compounds showing high electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem*, 2013, 6: 411–416
- 13 Yun S N, Zhang H, Pu H H, et al. Metal oxide/carbide/carbon nanocomposites: *In situ* synthesis, characterization, calculation, and their application as an efficient counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1407–1412
- 14 Yun S N, Zhou H W, Wang L, et al. Economical hafnium oxygen nitride binary/ternary nanocomposite counter electrode catalysts for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 1341–1348
- 15 Zhang T H, Liu Y F, Yun S N. Recent advances in counter electrodes for thiolate-mediated dye-sensitized solar cells. *Israel J Chem*, 2015, 55: 943–954
- 16 Roy-Mayhew J D, Aksay I A. Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells. *Chem Rev*, 2014, 114: 6323–6348
- 17 Wu M X, Ma T L. Recent progress of counter electrode catalysts in dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 16727–16742
- 18 Yun S N, Liu Y F, Zhang T H, et al. Recent advances in alternative counter electrode materials for Co-mediated dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2015, 7: 11877–11893
- 19 Lin L Y, Nien P C, Lee C P, et al. Low-temperature flexible photoanode and net-like Pt counter electrode for improving the performance of dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 21808–21815
- 20 Ma T L, Fang X M, Akiyama M, et al. Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Electroanal Chem*, 2004, 574: 77–83
- 21 Zhang N N, Zhang B, Li Y H, et al. *In situ* growth of mirror-like platinum as highly-efficient counter electrode with light harvesting function for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 1641–1646
- 22 Wu J H, Tang Z Y, Huang Y F, et al. A dye-sensitized solar cell based on platinum nanotube counter electrode with efficiency of 9.05%. *J Power Sources*, 2014, 257: 84–89
- 23 Tang Z Y, Tang Q W, Wu J H, et al. Template-free synthesis of a hierarchical flower-like platinum counter electrode and its application in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*, 2012, 2: 5034–5037
- 24 Hsieh T L, Chen H W, Kung C W, et al. A highly efficient dye-sensitized solar cell with a platinum nanoflowers counter electrode. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5550–5559
- 25 Dao V D, Kim S H, Choi H S, et al. Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell using Pt hollow sphere counter electrode. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 25529–25534
- 26 Jeong H, Pak Y, Hwang Y, et al. Enhancing the charge transfer of the counter electrode in dye-sensitized solar cells using periodically aligned platinum nanocups. *Small*, 2012, 8: 3757–3761
- 27 Tang Z Y, Wu J H, Zheng M, et al. A microporous platinum counter electrode used in dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2013, 2: 622–627
- 28 Song M Y, Chaudhari K N, Park J, et al. High efficient Pt counter electrode prepared by homogeneous deposition method for dye-sensitized solar cell. *Appl Energy*, 2012, 100: 132–137
- 29 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
- 30 Olsen E, Hagen G, Eric Lindquist S. Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I_2 . *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2000, 63: 267–273

- 31 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 Photobio A Chem*, 2004, 164: 179–182
- 32 Maroun F, Ozanam F, Magnussen O M, et al. The role of atomic ensembles in the reactivity of bimetallic electrocatalysts. *Science*, 2001, 293: 1811–1814
- 33 Lin W F, Zei M S, Eiswirth M, et al. Electrocatalytic activity of Ru-modified pt(111) electrodes toward CO oxidation. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 6968–6977
- 34 He B L, Meng X, Tang Q W, et al. Low-cost CoPt alloy counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 260: 180–185
- 35 He B L, Meng X, Tang Q W. Low-cost counter electrodes from CoPt alloys for efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interface*, 2014, 6: 4812–4818
- 36 He B L, Tang Q W, Meng X, et al. Poly(vinylidene fluoride)-implanted cobalt-platinum alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 209–215
- 37 Xiao Y M, Han G Y, Li Y P, et al. Three-dimensional hollow platinum-nickel bimetallic nanoframes for use in dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2015, 278: 149–155
- 38 He B L, Tang Q W, Yu L M, et al. Cost-effective alloy counter electrodes as a new avenue for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2015, 158: 397–402
- 39 Peng S J, Shi J F, Pei J, et al. $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x=0\sim0.08$) films as the photocathode of dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nano Res*, 2009, 2: 484–492
- 40 Cai H Y, Tang Q W, He B L, et al. PtRu nanofiber alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 258: 117–121
- 41 Cai H Y, Tang Q W, He B L, et al. Bifacial dye-sensitized solar cells with enhanced rear efficiency and power output. *Nanoscale*, 2014, 6: 15127–15133
- 42 Li P J, Cai H Y, Tang Q W, et al. Counter electrodes from binary ruthenium selenide alloys for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 271: 108–113
- 43 Chen X X, Tang Q W, He B L, et al. Platinum-free binary Co-Ni alloy counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53: 10799–10803
- 44 Liu J, Tang Q W, He B L. Platinum-free binary Fe-Co nanofiber alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 268: 56–62
- 45 Liu J, Tang Q W, He B L, et al. Cost-effective bifacial dye-sensitized solar cells with transparent iron selenide counter electrodes. An avenue of enhancing rear-side electricity generation capability. *J Power Sources*, 2015, 275: 288–293
- 46 Liu J, Tang Q W, He B L, et al. Cost-effective, transparent iron selenide nanoporous alloy counter electrode for bifacial dye-sensitized solar cell. *J Power Sources*, 2015, 282: 79–86
- 47 Huang S S, He Q Q, Chen W L, et al. Ultrathin FeSe_2 nanosheets: Controlled synthesis and application as a heterogeneous catalyst in dye-sensitized solar cells. *Chem Eur J*, 2015, 21: 1–8
- 48 Wang W J, Pan X, Liu W Q, et al. FeSe_2 films with controllable morphologies as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2014, 50: 2618–2620
- 49 Duan Y Y, Tang Q W, He B L, et al. Transparent nickel selenide alloy counter electrodes for bifacial dye-sensitized solar cells exceeding 10% efficiency. *Nanoscale*, 2014, 6: 12601–12608
- 50 Gong F, Xu X, Li Z Q, et al. NiSe_2 as an efficient electrocatalyst for a Pt-free counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2013, 49: 1437–1439
- 51 Guo J H, Shi Y T, Zhu C, et al. Cost-effective and morphology-controllable niobium diselenides for highly efficient counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11874–11879
- 52 Zhang Z Y, Pang S P, Xu H X, et al. Electrodeposition of nanostructured cobalt selenide films towards high performance counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*, 2013, 3: 16528–16533
- 53 Wang Z W, Xu H X, Zhang Z Y, et al. High-performance cobalt selenide and nickel selenide nanocomposite counter electrode for both iodide/triiodide and cobalt(II/III) redox couples in dye-sensitized solar cells. *Chin J Chem*, 2014, 32: 491–497
- 54 Lee C T, Peng J D, Li C T, et al. Ni_3Se_4 hollow architectures as catalytic materials for the counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2014, 10: 201–211
- 55 Ji I A, Choi H M, Bang J H. Metal selenide films as the counter electrode in dye-sensitized solar cell. *Mater Lett*, 2014, 123: 51–54
- 56 Duan Y Y, Tang Q W, He B L, et al. Bifacial dye-sensitized solar cells with transparent cobalt selenide alloy counter electrodes. *J Power Sources*, 2015, 284: 349–354

- 57 Gong F, Wang H, Xu X, et al. *In situ* growth of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ and $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ on conductive substrates as high-performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10953–10958
- 58 Yang P Z, Zhao Z Y, Zhu L, et al. Counter electrodes from Mo-Se nanosheet alloys for bifacial dye-sensitized solar cells. *J Alloy Compd*, 2015, 648: 930–936
- 59 Alpay N, Benekohal N P, Côté M P, et al. Anodized aluminum-silicon alloy counter electrode substrates for next generation solar cell applications. *Appl Surf Sci*, 2015, 356: 317–324
- 60 Du Y F, Fan J Q, Zhou W H, et al. One-step synthesis of stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ as counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 1796–1802
- 61 Song C B, Zhao Y L, Song D M, et al. Dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanotube/nanoparticle composite as photoanode and Cu_2SnSe_3 as counter Electrode. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9: 3158–3165
- 62 Cheng X Y, Zhou Z J, Hou Z L, et al. High performance dye-sensitized solar cell using CuInGaSe_2 as counter electrode prepared by sputtering. *Sci Adv Mater*, 2013, 5: 1193–1198
- 63 Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chem Rev*, 2015, 115: 2136–2173
- 64 Nogueira A F, Longo C, De Paoli M A. Polymers in dye sensitized solar cells: Overview and perspectives. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 1455–1468
- 65 Wang Y M. Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 1167–1175
- 66 Su'ait M S, Rahman M Y A, Ahmad A. Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Sol Energy*, 2015, 115: 452–470

Alloy counter electrodes in dye-sensitized solar cells

ZHANG TaiHong¹, YUN SiNing^{1,2}, LI Jing¹, LIU YanFang¹, ZHOU Xiao¹, HOU YuZhi¹ & FANG Wen¹

¹ Functional Materials Laboratory (FML), School of Materials & Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

² Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have gained widespread attention of researchers in recent years due to their unique advantages, such as low cost of production, ease of manufacturing and relatively high power conversion efficiency. Traditionally, a DSSC has several components including photoanode material, dyes, electrolytes and the counter electrode (CE), which must cooperate intimately to transform incident light into current. As a crucial part of DSSCs, designing CE with excellent properties is a key to improve the power conversion efficiency of DSSCs. As the good CE material, noble metal Pt material exhibiting high catalytic activity and electrical conductivity has obtained high power conversion efficiency in DSSCs. However, some problems of Pt, especially high scarcity in the nature and the corrosivity of I^-/I_3^- electrolyte, limit its further application in DSSCs. Meanwhile, lots of Pt-free materials involving carbon materials, transition metal compounds, polymers, and hybrids have been developed as CE materials to solve the challenges of the Pt-based DSSCs, and achieved favorable power conversion efficiency. Recently, another novel type of alloy materials, which include Pt-based and Pt-free alloys, show superior catalytic activity and have achieved significant power conversion efficiency when applied as CEs in DSSCs. The alloy materials have the merits of simple preparation process and low cost and are the outstanding candidate to replace Pt in DSSCs. The present review gives a summary of the alloy materials as CE in DSSCs. We stress the advantages and disadvantages of alloy CE materials, and put forward ideas for preparation methods, DSSCs' designing, ab-initio Car-Parrinello molecular dynamics simulations, first-principle density functional theory calculations and stability evaluations in future research for DSSCs featuring alloy CEs. Also, some crucial issues in alloy-based DSSCs and the further applications of the alloy materials in other field of catalysis are discussed.

dye-sensitized, solar cells, alloy, counter electrode, power conversion efficiency

doi: 10.1360/N972015-00924