

文章编号: 1000-5854(2026)03-0217-15

染料敏化太阳能电池对电极非铂催化剂 还原 I_3^- / I^- 电对研究进展

赵金昌, 李 晴, 赵 慧, 武明星, 武克忠

(河北师范大学 化学与材料科学学院, 河北 石家庄 050024)

摘要: 对电极非铂(Pt)催化剂的构筑和性能优化是提升染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)和降低成本的重要策略之一。DSSCs 传统对电极多采用氟掺杂氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)导电玻璃基底负载的贵金属 Pt 作催化剂。但 Pt 丰度低、价格昂贵, 易被 I^- 微量腐蚀而消耗。因此, 开发高效、稳定、低成本的对电极非 Pt 催化剂具有重要科学意义和实用价值。总结了近年来单质金属、合金、碳材料、导电聚合物、过渡金属化合物及复合材料在 DSSCs 对电极中的应用研究进展, 讨论了各类材料在催化还原 I_3^- / I^- 电对方面的优缺点, 并对未来新型对电极催化剂的设计策略与发展方向进行了展望。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 对电极; 非 Pt 催化剂; 能量转换效率

中图分类号: TM 911.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202603006

Research Progress on Platinum-free Counter Electrode Catalysts for Triiodide/iodide Redox in Dye-sensitized Solar Cells

ZHAO Jinchang, LI Qing, ZHAO Hui, WU Mingxing, WU Kezhong

(College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050024, China)

Abstract: The construction and performance optimization of platinum-free counter electrode catalysts is one of the effective strategies to increase the power conversion efficiency (PCE) and reduce the cost of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The traditional counter electrode for DSSCs generally uses noble metal Pt supported on fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass substrate as the catalyst material. However, Pt is scarce, expensive, and prone to trace corrosion by I^- . Therefore, developing high-efficiency, stable, and low-cost Pt-free counter electrode catalysts has scientific significance and practical value. This paper summarizes the recent research progress on the application of elemental metals, alloys, carbon materials, conductive polymers, transition metal compounds, and composite materials for counter electrodes in DSSCs. Additionally, we discuss the advantages and disadvantages of various materials the catalytic reduction of triiodide/iodide, and propose the design ideas and research directions for novel counter electrode catalysts in the future.

Key words: dye-sensitized solar cell; counter electrode; Pt-free catalyst; power conversion efficiency

能源是人类赖以生存和发展的基础, 为实现“碳达峰”和“碳中和”的战略目标, 开发和利用清洁可再生能源

收稿日期: 2025-08-02; 修回日期: 2026-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(2193026); 河北省自然科学基金(B2024205009); 河北师范大学自然科学基金(L2026B15)

作者简介: 赵金昌(2001-), 男, 河北海兴人, 硕士研究生, 研究方向为电化学。

通信作者: 赵 慧(1988-), 女, 实验师, 研究方向为电化学。E-mail: zhaohuihx@hebtu.edu.cn

武克忠(1968-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为电化学。E-mail: kzwu@hebtu.edu.cn

已成为解决能源危机和应对气候变化的重要策略.太阳能作为储量丰富、清洁无污染的可再生能源,其高效开发利用备受关注,而太阳能电池可将太阳能直接转化为电能,借助电能便于贮存和转移的优势,即可实现太阳能利用的匹配平衡和稳定供给.在已开发的各类太阳能电池中,1991年 O'Regan 和 Grätzel^[1]首次利用染料敏化纳米介孔 TiO₂ 电极组装得到染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs),为太阳能利用提供了新的技术路径.DSSCs 具有环境友好、可塑性强、成本低和能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)高等优点,特别是无需外加动力辅助即可实现能量转换^[2].该电池体系主要由光阳极、电解质和对电极组成(图 1)^[3],各组件的综合性能直接影响电池的 PCE.其中,对电极(counter electrode, CE)在 DSSCs 中承担着双重功能:1) 作为催化剂,高效催化电解质中 I₃⁻/I⁻ 氧化还原电对在电极表面的还原反应;2) 作为外电路电子收集器,完成电子的回收传输.这 2 种功能的协同作用可实现光生电子的闭环循环^[3].

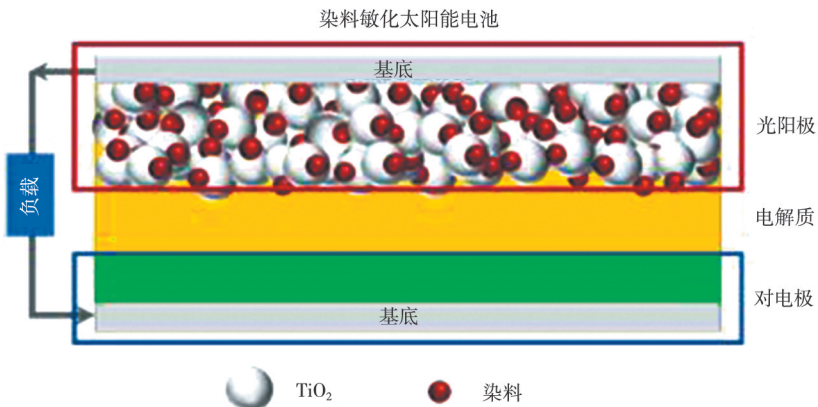


图 1 染料敏化太阳能电池结构示意图

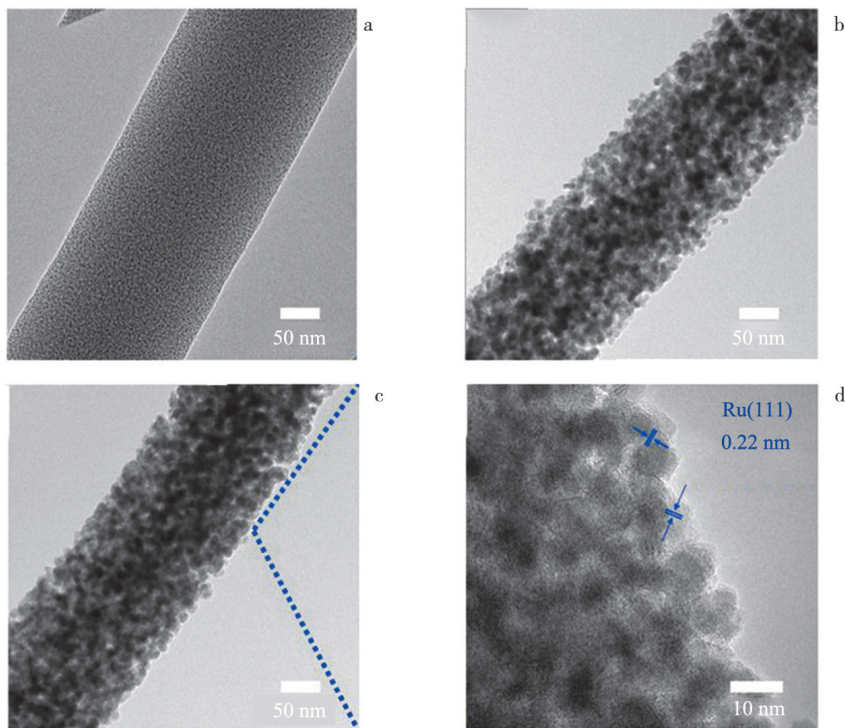
Fig.1 DSSCs Structure Diagram

理想对电极应具有高催化活性、优异的化学稳定性及低成本等特性.传统对电极通常以氟掺杂氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)导电玻璃为基底,负载贵金属铂(Pt)作为催化剂,但 Pt 丰度低、价格昂贵,且易被 I⁻ 微量腐蚀而消耗^[4].因此,开发高效、稳定、低成本的对电极非 Pt 催化剂,并深入研究其催化机理,对于推动 DSSCs 光伏产业的可持续发展具有重要科学意义和实用价值.目前,科研工作者已开发出多种低成本对电极非 Pt 催化剂.本文中,笔者系统综述了近年来单质金属、合金、碳材料、导电聚合物、过渡金属化合物及复合材料作为对电极非 Pt 催化剂在 DSSCs 中的应用研究进展.

1 单质金属和合金对电极催化剂

1.1 单质金属

在铂族金属元素中,钌(Ru)因高导电性、高电催化活性及宽电位区间内的优异电化学稳定性,而成为对电极催化剂的备选材料.作为 4d 过渡金属, Ru 较 Pt 具有更低的电导率、更高的热导率,且价格低于 Pt^[5]. Noh 等^[6]采用低温原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)技术,在 FTO 基底上沉积 Ru 薄膜,并发现其催化活性和电荷转移电阻(R_{ct})均与膜厚度密切相关. Han 等^[7]通过优化 Ru 层厚度,使 Ru 基 DSSCs 的 PCE 可达 3.40%. An 等^[8]采用静电纺丝结合高温煅烧及氢还原策略,成功构筑出具有三维网络结构的 Ru 纳米纤维.材料的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图(图 2a~d)显示,该材料由表面粗糙的纳米颗粒相互连接构成独特网络结构.与传统金属对电极制备工艺相比,该合成策略通过新颖、可控的合成路线,实现了对电极材料形貌、组成和微观结构的精准调控.测试结果表明,该 Ru 纳米纤维对电极的 R_{ct} 为 12.50 Ω/cm^2 ,短路电流密度(J_{sc})为 14.77 mA/cm^2 ,对应 DSSCs 的 PCE 可达 6.23%,优于 Pt 对电极(6.04%).该 Ru 纳米纤维光伏性能提升机制可归纳如下:1) 纳米颗粒的粗糙表面致密化结构暴露出大量催化活性位点;2) 金属 Ru 具有高导电性和优异的电催化活性;3) 独特的网络结构导致快速的电子转移和电解质扩散.



a. 嵌入 Ru 纳米颗粒的碳纳米纤维；b. RuO₂ 和 Ru 纳米纤维复合材料；c. Ru 纳米纤维；d. 高分辨率下的 Ru 纳米纤维。

图 2 不同组成纳米纤维材料的 TEM 图^[8]

Fig.2 TEM Images of Nanofiber Materials with Different Compositions^[8]

金属钯(Pd)具有与 Ru 相似的理化性质。Noh 等^[9]同样采用 ALD 技术制备出 Pd 对电极催化剂,得到与 Ru 对电极类似的规律性结论。尽管与 Ru 薄膜相比,Pd 薄膜在 FTO 基底上的沉积并不牢固,但其对应 DSSCs 的 PCE 更高,达到 4.32%^[10]。铱(Ir)的电导率高于 Pt,但 2 者电催化活性相近。Noh 等^[11]采用热蒸发法制备了 Ir 对电极催化剂,对应 DSSCs 的 PCE 为 5.19%。Mokurala 等^[12]在室温条件下,通过射频溅射技术在 FTO 基底上沉积 Ir 薄膜,利用其组装的 DSSCs 可实现与 Pt 对电极相当的 PCE(7.2%)。此外,金(Au)的电导率高于 Pt,同时具有优异的催化效能和抗腐蚀性。Sun 等^[13]设计出具有极高导电性和载流子迁移率的透明导电 Au/非晶氧化锌(a-IZO)双层对电极,其对应的 DSSCs 表现出良好的光伏性能,开路电压(V_{oc})=0.64 V, J_{sc} =9.83 mA/cm²,填充因子(FF)=0.59,PCE=3.73%。

1.2 合金

为减少单质贵金属用量,增加其分散度,设计结构与组分合理的合金材料成为 DSSCs 新型对电极催化剂领域中的重要研究方向。合金催化剂不仅能通过协同效应提升催化性能,还能有效降低成本。Tang 等^[14]系统研究了合金催化剂在 DSSCs 对电极中的应用,重点从热力学角度分析了 PtM_{0.05} (M= Ni、Co、Fe、Pd、Mo、Cu、Cr、Au) 系列合金催化剂在传统 I₃⁻/I⁻ 电解质体系中的抗溶解机制。结果表明,合金中引入的过渡金属较 Pt 更易发生溶解反应,进而可以保护 Pt 免受电解质侵蚀,维持对电极的高催化活性。该课题组还采用水热还原法制备了新型二元 CoNi 无 Pt 合金对电极催化剂^[15],该二元合金对应 DSSCs 的 PCE 高达 8.39%,远高于 Pt 对电极(6.96%)。随着二元和三元合金对电极催化剂相关研究的不断深入,合金与碳材料或导电聚合物复合形成的催化材料在 DSSCs 对电极中的应用受到广泛关注。

2 碳材料对电极催化剂

碳材料具有比表面积高、导电性优异、催化活性良好、热力学稳定性较高、耐碘腐蚀性强等优点,是 DSSCs 中替代 Pt 催化剂的理想候选材料^[16]。石墨、炭黑(carbon black,CB)、碳纳米管(carbon nanotubes,CNTs)、石墨烯等碳材料在 DSSCs 对电极催化剂领域中,展现出与 Pt 催化剂相当的催化性能,且成本大幅度降低,展现出广阔的应用前景。

2.1 石墨和炭黑

Kay 等^[17]以功能化石墨和高比表面积 CB 为原料制备对电极,对应 DSSCs 的 PCE 为 6.67%。石墨能够增强电子传导,而 CB 凭借多活性位点可提升催化性能,该研究为开发经济型非 Pt 对电极提供了新思路。Wu 等^[18]合成了固体实心碳球(solid carbon spheres,SCS)催化剂(图 3a),其具有规整的实心球体结构,粒径为 250~300 nm。SCS 基 DSSCs 的 PCE 达 7.77%,略低于 Pt 对电极(8.03%)。进一步以热敏性聚苯乙烯为模板剂、酚醛树脂为碳源、SiO₂ 层为保护剂,逐层组装得到中空碳球(hollow carbon spheres,HCS),其呈直径 400~500 nm 的中空结构(图 3b),对应 DSSCs 的 PCE 为 8.06%。在 HCS 合成过程中,去除 SiO₂ 保护层后,可制备得到表面开口的空心碳球(open-hollow carbon spheres,OCS),其直径为 350~400 nm(图 3c)。以上 3 种碳球中,OCS 对电极表现出最佳的催化活性,对应 DSSCs 的 PCE 最高,为 8.74%。该优异性能源于 OCS 独特的开放式结构,较高的比表面积可提供更多的催化活性位点,并为电解质提供了扩散通道,使电解质与 OCS 的内外表面充分接触,进而加速 I₃⁻/I⁻ 氧化还原反应进程。

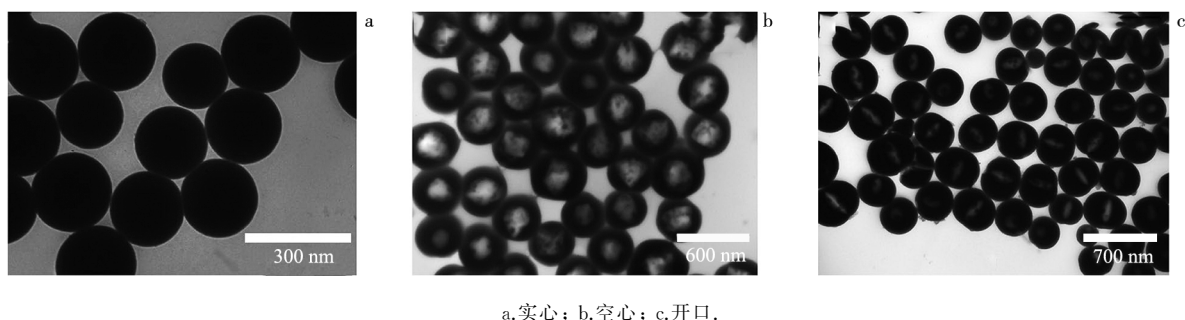


图 3 不同结构碳球的 TEM 图^[18]

Fig.3 TEM Images of Different Carbon Spheres^[18]

Chen 等^[19]以碳化葡萄糖溶液为碳源、硫酸为脱水剂,通过聚苯乙烯(PS)胶体晶体模板合成了孔径为 260~280 nm 的三维互连有序大孔框架碳,对应 DSSCs 的 PCE(2.91%)虽低于 Pt 对电极(3.59%),但优于活性炭,其 $J_{sc} = 9.51 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$, $FF = 52\%$ 。Wu 等^[20]系统制备了 9 种不同碳材料,其中介孔碳(mesoporous carbon,MC)具有较高的催化活性,对应 DSSCs 的 PCE 可达 7.5%。MC 丰富的孔道结构和较高的比表面积有利于电解质扩散,可促进电解质与对电极的接触,进而加速反应进行。针对碳基对电极存在的碳膜与衬底结合强度差问题,该课题组尝试通过 TiO₂ 掺杂来增强碳薄膜与基底的结合性能。但由于 TiO₂ 本身导电率偏低,当其掺杂比例超过一定值时,会削弱碳基对电极的催化活性,因此进一步优化了 TiO₂ 掺杂比例,确定了其最佳添加量。

2.2 碳纳米管

CNTs 呈现独特的一维管状纳米结构,根据石墨烯片层的同心壳层数量,可将其分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes,SWCNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes,MWCNTs)。Zhu 等^[21]采用电泳沉积法制备了 CNTs 薄膜对电极,该方法具有操作简单、低温合成的优势,避免了传统方法的高温、复杂和需要使用粘结剂等问题,在保证高导电性的同时,极大地暴露了催化活性位点。CNTs 由大量具有缺陷的边缘平面组成,呈现出高度相互连接的网络结构,使材料具有高电导率和良好的催化活性,对应 DSSCs 的 PCE 最高可达 7.03%。Ali 等^[22]将 MWCNTs 与氮掺杂碳量子点(nitrogen-doped carbon quantum dots,N-CQDs)复合,其中 N-CQDs 可有效调控复合材料的表面电子结构,丰富活性位点,提高其与电解质的结合能力。结果显示,N-CQDs 修饰的 MWCNTs 对电极性能显著提升,对应 DSSCs 的 PCE 高达 9.28%,明显优于 MWCNTs 对电极(6.17%)。

2.3 石墨烯

石墨烯是由 sp² 杂化碳原子构成的单原子层二维晶体材料,具有优异的电子输运特性和化学稳定性。为提高石墨烯的比表面积和孔隙率,Zheng 等^[23]用低分子量的液态聚乙二醇由凝胶法制备出还原氧化石墨烯

(reduced graphene oxide, rGO) 薄膜. 由于合成的 rGO 薄膜具有大孔隙(孔径约 1 nm), 对应 DSSCs 的 PCE 可达 7.2%, 略低于 Pt 对电极(7.8%), 但显著高于通过超声聚合物法得到的 rGO 对电极(5.2%). 为提高石墨烯对电极的本征催化活性, Yu 等^[24] 将三聚氰胺和三苯基膦球磨混合, 随后热解得到 N、P 双掺杂石墨烯. N、P 杂原子的协同作用可有效调控石墨烯的电子结构, 改善材料的催化性能, 进而显著提高了对应 DSSCs 的 PCE(8.57%), 且优于 Pt 对电极(7.58%)、单一 N 掺杂石墨烯对电极(6.82%) 和单一 P 掺杂石墨烯对电极(7.01%).

整体而言, 碳材料凭借其固有的结构稳定性、低成本、表面活性位点可调控等优点, 在 DSSCs 对电极催化剂领域展现出较高的应用价值. 然而, 碳基对电极因其自身的非均质多相特性, 微观结构复杂, 且受与器件界面接触和外部环境的影响, 使电子从外部电路传输至催化反应活性位点的路径中, 需要克服与导电衬底的接触电阻、较厚碳膜的体电阻、孔隙内的扩散电阻及碳颗粒与粘结剂界面处产生的电子传输电阻, 这些电阻形成多级电阻叠加效应, 影响电荷转移效率. 此外, 碳基对电极的催化效率需通过增加催化剂负载量来补偿与 Pt 基体系的差距, 且碳层与 FTO 基底结合强度较差^[25], 限制了碳基对电极的进一步应用, 需通过改性或复合等方式加以解决.

3 导电聚合物对电极催化剂

导电聚合物具有独特的 π - π 共轭骨架结构, 使其具有高电导率、低能量跃迁势垒和高电子亲和能等优异特性^[26]. 这类材料的导电性能可通过调控合成方法和分散技术进行精准微调, 加之其具有成本低、合成简单、种类丰富和催化性能良好等优势, 成为 DSSCs 中极具潜力的对电极非 Pt 催化剂候选材料.

3.1 聚苯胺(PANI)

PANI 作为典型的导电高分子材料, 具有制备简便、成本低、表面结构可调控、氧化还原性能优异等优势, 是目前对电极催化材料领域的研究热点之一^[27]. Li 等^[28] 以过硫酸铵为氧化剂、高氯酸为掺杂剂, 采用水性氧化聚合法制备出具有微孔结构的 PANI 纳米颗粒, 平均粒径约 100 nm, PANI 基 DSSCs 的 PCE 可达 7.15%. Wang 等^[29] 通过原位自组装技术进行结构调控, 采用电化学沉积法制备出取向性 PANI 纳米线阵列薄膜, 将其应用于以 FNE29 为染料的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 基 DSSCs 中, PCE 高达 8.24%, 明显高于原始 PANI 薄膜对电极(5.97%) 和 Pt 对电极(6.78%). 这源于纳米线阵列特有的定向电子传导优势, 结合独特的表面结构, 能够实现催化活性位点的高效利用. Hou 等^[30] 以静电纺丝制备的 V_2O_5 纳米纤维为模板剂和氧化剂, 通过原位聚合法沉积 PANI, 再经酸蚀处理成功构筑出具有锯齿状形貌的柔性超薄 PANI 纳米带, 其对应 DSSCs 的 PCE 为 7.23%, 与 Pt 对电极(7.42%) 相当. Wu 等^[31] 设计了一种基于透明 PANI 对电极的双面 DSSCs, 结构如图 4 所示. 由于阳光同时从正面和背面照射, 更多的染料分子被激发, 从而提高了电池的整体转换效率; 同时采用 4-氨基硫酚对 PANI 进行改性, 进一步提升了其催化性能. 最终, 该双面 DSSCs 的总转换效率为 8.35%, 较仅从正面照射的 DSSCs 提高了 24.6%.

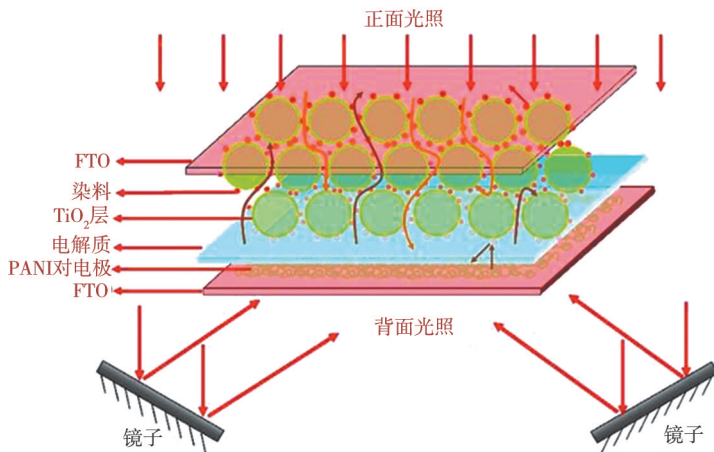


图 4 DSSCs 分光设计示意图^[31]

Fig.4 Schematic Illustration of the Light-splitting Design of DSSCs^[31]

PANI 不仅表现出优异的催化性能和电荷传输能力,且制备方法简便、成本较低,使其在 DSSCs 对电极非 Pt 催化剂领域中展现出良好潜力.然而,PANI 对电极仍存在明显局限性,其导电性与稳定性依赖由苯环、醌环交替连接的共轭分子链结构,而分子链中含有的氨基(—NH—)和亚氨基(=N—)活性位点,易被电解液中的氧化剂和溶解氧影响而发生自氧化降解;在电化学应用中,PANI 掺杂-脱掺杂过程产生体积变化,导致电极内部导电网络的共轭结构被破坏,发生不可逆的氧化断链,进一步加剧自氧化效应,造成电极性能衰减.综上,该材料易发生自氧化降解,因此在长期使用中表现出化学稳定性不足,制约了其应用.

3.2 聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)

PEDOT 因其低成本、高导电性、优异的化学稳定性和催化活性,被认为是 DSSCs 中可替代 Pt 的对电极催化材料之一.Pringle 等^[32]利用电沉积法将 PEDOT 涂覆于氧化铟锡(indium tin oxide,ITO)镀膜的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)导电薄膜基底表面,制备得到 PEDOT-ITO-PEN 对电极.在乙腈基和离子液体基电解质体系的 DSSCs 中,该对电极表现出与 Pt 对电极相当的性能,且电池具有较高的稳定性.值得注意的是,仅需极短的电沉积时间(5 s),即可产生高电催化活性的 PEDOT 薄膜,因此该方法具有显著的成本效益,为其规模化生产奠定基础.为进一步提高膜电极的比表面积和电子传输能力,Kim 等^[33]通过氧化分子层沉积(oxidative molecular layer deposition,oMLD)技术,将厚度约 20 nm 的 PEDOT 薄膜与高导电性介孔氧化铟锡(m-ITO)复合,制备出三维催化/导电薄膜,形成连续的电子传输网络,有效降低了 R_{ct} .由于协同效应,PEDOT/m-ITO 复合电极的 V_{oc} 与 Pt 对电极相当,对应 DSSCs 的 PCE 为 7.26%,高于 Pt 对电极(7.18%),较平面 PEDOT 涂层对电极提高了 4.85%.为证明 PEDOT 薄膜作为对电极材料的热稳定性,Peri 等^[34]通过电化学聚合法将 PEDOT 薄膜涂覆于 FTO 基底表面,并分别将其在不同温度(50、100、150、200、300 °C)下烧结 1 h,随后组装成 DSSCs,并与未烧结的 PEDOT 薄膜对应的 DSSCs 进行性能对比.结果表明,随着烧结温度升高至 200 °C,电池效率逐渐提升,而当温度升高至 300 °C 时,聚合物发生降解,导致电池的电化学性能衰减.Zhang 等^[35]以乙腈和二氯甲烷为溶剂,通过电化学聚合法合成了导电聚合物聚 3,4-苯二氧噻吩(bis-PheDOT).研究表明,聚合物薄膜厚度对电池的 R_{ct} 具有决定性影响,通过系统调控薄膜厚度,使 DSSCs 的 PCE 达到 6.0%.

3.3 聚吡咯(PPy)

近年来,PPy 由于其高稳定性、良好的电化学性能、易于制备、低成本和高聚合收率等优势,受到研究者的广泛关注^[36].Wang 等^[37]在 PPy 纳米纤维网络表面锚定球形 PPy 纳米粒子,形成分级纳米结构聚吡咯(HNPPy),该层级式结构兼具高效的电子传输通道与密集分布的催化活性位点.相较于传统 PPy 颗粒对电极,HNPPy 基 DSSCs 的 PCE 更高,可达 6.78%,与 Pt 对电极接近.Hwang 等^[38]以癸基磺酸钠为结构导向剂,基于有机单晶表面诱导聚合策略,通过氧化反应成功制备出具有超薄特性的二维纳米结构聚吡咯材料(UPNS).该材料展现出类石墨烯二维形貌特征,比表面积及活性位点密度显著提升.进一步经 HCl 蒸汽后处理掺杂,可使 UPNS 的电导率和氮掺杂水平得到提高,进而使对应 DSSCs 的 PCE 达到 6.8%,较 UPNS 对电极提升了 19.3%,与 Pt 对电极相当.虽然 PPy 作为 DSSCs 对电极催化剂已得到广泛研究,但其存在固有缺陷,如 R_{ct} 偏高导致电荷转移迟滞、本征电导率不足、电催化活性与制备工艺强相关等,这些因素均会显著影响电池整体性能.因此,后续关于 PPy 的研究多聚焦于其在复合对电极中的应用.

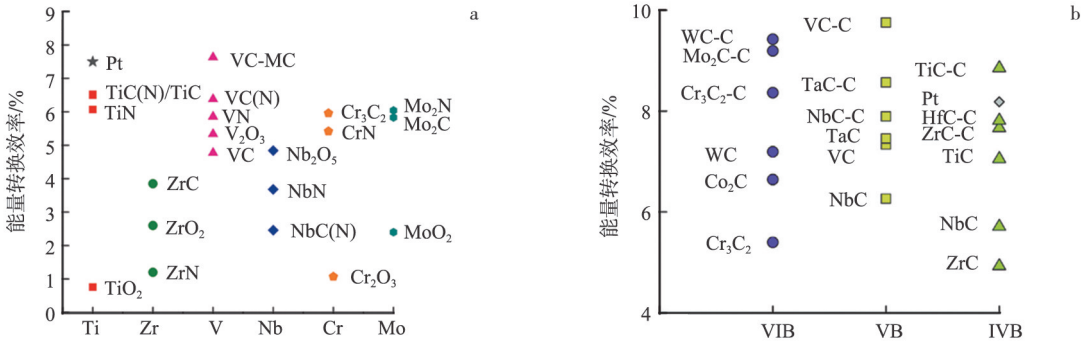
4 过渡金属化合物对电极催化剂

以碳化物、氮化物、硫族化物和氧化物为代表的过渡金属化合物(transition metal compounds, TMCs),其可通过微观电子结构重构实现类 Pt 电子特性,进而展现出与铂族金属相似的催化行为^[39],因此在 DSSCs 对电极催化剂开发中展现出良好的 Pt 催化剂替代潜力.

4.1 碳化物

过渡金属碳化物具有优异的稳定性、导电性和催化活性,是一类极具潜力的对电极非 Pt 催化剂.Jang 等^[40]首次采用聚合物衍生法和微波辅助法分别合成介孔碳化钨(WC),并将其应用于 DSSCs 对电极中.结果显示,聚合物衍生法和微波辅助法制备的 WC 对应 DSSCs 的 PCE 分别为 6.61%和 7.01%,与 Pt 对电极(8.23%)仍存在明显差距.这可能是由于这 2 种方法制备的碳化物粒径大、表面积低,导致催化活性不足.Wu 课题组以金属氯化物为前驱体、尿素为碳源,成功构筑了 Cr_3C_2 、 Mo_2C 、TiC、VC、WC 和 NbC 等多种纳米结构过渡

金属碳化物体系(图 5a、b)^[41-42],且观察到体系中存在特征性 N 掺杂,基于该系列纳米碳化物对电极组装的 DSSCs 展现出不同的 PCE,相较于传统碳化物材料,纳米级碳化物的催化活性得到显著提升。



a. 金属 Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo 的碳化物^[41]; b. VIB、VB、IVB 过渡金属的碳化物^[42]。

图 5 基于不同纳米金属碳化物对电极的 DSSCs 的能量转换效率

Fig.5 Power Conversion Efficiency of DSSCs Based on Different Nano Metal Carbides for Counter Electrodes

近年来,过渡金属碳化物在 DSSCs 对电极领域的研究热度持续增加.Ma 等^[43]通过低温简单刻蚀工艺,制备出二维层状 Ti₃C₂,并将其用作 DSSCs 对电极,实现了 9.57% 的 PCE,远高于颗粒状 TiC 对电极(7.37%)。二维层状 Ti₃C₂ 的优异催化活性可归因于其独特的二维层状结构赋予的卓越电荷转移能力和质量输运性质.Dang 等^[44]通过软模板路线,以 TaO_x 为前驱体制备出 MC 负载的碳化钽(TaC_{0.95}/MC),TaC_{0.95} 的高催化活性和 MC 的优良导电性协同作用,使基于 TaC_{0.95}/MC 复合对电极的 DSSCs 具有 7.23% 的 PCE,优于 TaC(6.24%)、MC(6.52%)和 Pt 对电极(6.34%)。Wu 课题组以含过渡金属的多氧酸盐为前驱体和金属源,辅以有机物为碳源和氮源,合成了 W₂C@C、VC@C、FeC@C 等系列不同形貌的过渡金属碳化物复合材料,将这些材料用作对电极时,DSSCs 具有优于或接近 Pt 对电极的光伏性能^[45-47]。

4.2 氮化物

过渡金属氮化物与碳化物性质相似,也被广泛用作 DSSCs 对电极催化剂.Gnanasekar 等^[48]通过水热法制备出锐钛矿-金红石双晶相复合结构的 TiO₂ 纳米棒,随后其在 NH₃ 气氛下热解得到具有纳米花蕾形貌的 TiN。TiN 独特的纳米结构赋予材料更优异的表面特性及多级孔隙分布,不仅有效提升了催化活性位点密度,还显著降低了 R_{ct},其对应 DSSCs 的 PCE 为 7.0%,与 Pt 对电极非常接近,且具有良好的稳定性.Cao 等^[49]通过氮化 Co(OH)(CO₃)_{0.5} · 0.11H₂O 制备出具有异质结构的分层 Co_{5.47}N/Co₃N 微球,该微球由纳米线相互交织而成,且纳米线内嵌具有 Co_{5.47}N/Co₃N 异质结构的纳米颗粒(Co-N-MBs),其扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图和 TEM 图分别如图 6a 和图 6b、c 所示。利用该材料组装的 DSSCs 达到 7.3% 的 PCE,与 Pt 对电极(7.6%)相当。有研究者通过简便的同轴静电纺丝技术结合氮化处理,成功制备出具有介孔特征的 VN@TiN 核-鞘结构纳米纤维^[50]。该复合纤维性能优于单一 TiN 纳米纤维和 VN 颗粒,电化学测试和密度泛函理论(DFT)计算结果表明,核-鞘纳米纤维结构的设计和 TiVN 固溶体的形成可协同增强 TiN 和 VN 基体对 I₃⁻ 的还原催化活性。利用 VN@TiN 核-鞘纳米纤维对电极组装成 DSSCs,其 PCE 高达 8.98%,较 Pt 对电极(7.64%)提升了 17%。

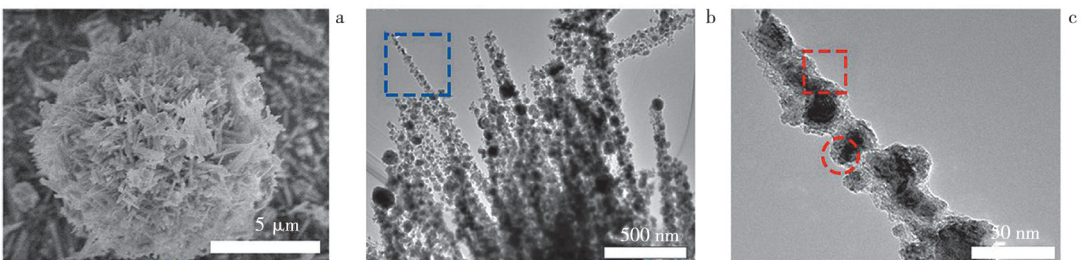


图 6 Co-N-MBs 的 SEM 图(a)和不同分辨率下的 TEM 图(b、c)^[49]

Fig.6 SEM Image(a) of Co-N-MBs and TEM Images(b、c) at Different Resolutions^[49]

4.3 硫族化物

过渡金属硫族化物(包括硫化物、硒化物和碲化物)具有化学组成可调、晶体结构多样化及物理化学性质独特等优势,可用作对电极催化剂.Wang 等^[51]将 CoS 沉积于 ITO-PEN 基底上,制备出柔性 CoS 对电极,对应 DSSCs 的 PCE 为 6.5%.Wu 等^[52]合成了二维层状 MoS₂ 和 WS₂ 催化剂,对应 DSSCs 的 PCE 分别高达 7.59%和 7.73%,与 Pt 对电极(7.64%)相当,且在 T⁻/T₂ 电解质体系中的性能优于 Pt 对电极.Liang 等^[53]采用单步液相沉积法,在 FTO 基底上原位生长出原子层级厚度的 MoS₂ 纳米薄膜,对应 DSSCs 的 PCE 可达 8.3%,高于 Pt 对电极(7.53%).Li 等^[54]通过化学浴沉积(chemical bath deposition, CBD)结合硫化处理,在 FTO 基底上原位制备出 NiS₂/CoS₂ 复合电催化材料.蜂窝状单晶 NiS₂ 纳米片阵列使 NiS₂/CoS₂ 复合材料具有较高的比表面积;通过构建 CoS₂ 纳米颗粒和 NiS₂ 纳米片的异质界面,实现了电子结构的协同调控,从而提高了 NiS₂/CoS₂ 复合对电极的电催化活性;NiS₂/CoS₂ 基 DSSCs 的 PCE 为 8.22%,较 Pt 对电极(6.61%)提高了 24.36%.Siddiq 等^[55]通过低温超声法成功合成了 CuCo₂S₄ 纳米片,其具有高比表面积,对应 DSSCs 的 PCE 为 10.21%,与 Pt 对电极相当.

Duan 等^[56]通过系统化筛选过渡金属硒化物(M-Se, M=Co、Ni、Cu、Fe、Ru),评估硒化物作为双面 DSSCs 对电极的可行性.其中,利用 Ru_{0.33}Se 对电极组装的 DSSCs 表现出最优性能,其正面和反面 PCE 分别达 9.22%和 5.90%,较 Pt 对电极(6.18%、3.56%)实现显著突破.Sun 等^[57]通过溶剂热法可控合成单分散性良好的 NiSe 分级微球(NiSe-112),该材料具有有限的三维微/纳米结构和松散粗糙表面,对应 DSSCs 的 PCE 为 7.67%,与 Pt 对电极(7.85%)相当.Chen 等^[58]采用电位反转电沉积法制备了 Fe_{0.35}Ni_{0.11}Co_{0.19}Se 纳米颗粒.与传统的水热法和溶剂热法相比,电化学沉积法有助于精准调控 FTO 基底上生长的纳米颗粒大小与密度,进而达到高透明度,对应 DSSCs 的 PCE 达 7.73%.Guan 等^[59]以甘油纳米球为前驱体,通过简单的溶剂热法逐步硒化,成功制备了具有多孔结构的 CoSe₂/NiSe₂/MoSe₂ 复合纳米球.该多孔结构不仅提供了丰富的氧化还原活性位点,还优化了材料的电子转移性能,缩短了电解质与电极之间的电荷转移距离,进而加速了电荷转移过程.CoSe₂/NiSe₂/MoSe₂ 基 DSSCs 的 PCE 高达 9.49%,明显优于 Pt 对电极(8.28%).

Hussain 等^[60]通过溅射-化学气相沉积在导电玻璃基底上制备出大面积 MoTe₂ 薄膜,利用优化后的 MoTe₂ 薄膜对电极组装的 DSSCs 显示出 7.25%的 PCE,与 Pt 对电极相当.Dong 等^[61]在水-油非均相体系中通过旋涂法合成了 CoTe 薄膜,通过优化 Co 含量,使 CoTe 基 DSSCs 的 PCE 为 8.59%,高于 Pt 对电极(8.19%).Gu 等^[62]在商用镍线上通过大气压化学气相沉积原位制备了直径和厚度可调的六角形 Ni₃Te₂ 微片阵列,得益于其二维层状结构和不对称晶体结构, Ni₃Te₂ 基 DSSCs 的 PCE 最高可达 11.81%,平均值为 10.47%,是 Pt 对电极(5.62%)的 2.10 倍.Narendhiran 等^[63]制备了 NiTe₂ 量子点,对应 DSSCs 的 PCE 约为 8.06%,优于片状 NiTe₂对电极(6.58%).

4.4 氧化物

与碳化物、氮化物和硫族化物相比,过渡金属氧化物作为 Pt 对电极替代材料的相关研究较少.Wu 等^[64]合成了具有优异催化活性的 WO₂ 纳米棒,将其应用于碘化物电解质体系的 DSSCs 中,PCE 为 7.25%,与 Pt 对电极(7.57%)相当.然而,同时制备得到的块体 WO₃ 电催化活性较差,对应 DSSCs 的 PCE 仅为 4.67%.Pan 等^[65]制备了非化学计量比的 SnO_{2-δ},氧空位的引入导致 R_{ct} 大幅降低,极化电流密度升高,进而使 SnO_{2-δ}基 DSSCs 的 PCE 提高了 67%.Saranya 等^[66]合成了 CuCo₂O₄ 和 NiCo₂O₄ 双金属氧化物,对应 DSSCs 的 PCE 较单组分氧化物提高了 4.56%.Gunasekaran 等^[67]通过水热法制备出 Co 掺杂 NiO 纳米片(Co_xNi_{1-x}O),Co_xNi_{1-x}O 基 DSSCs 的 PCE 最高可达 5.01%,高于 Pt 对电极(4.19%).

与碳材料和导电聚合物相比,TMCs 的本征导电性较差,纳米粒子与导电基底之间的电子传输能力有限,但其具有材料多样性、成本低、催化活性与 Pt 相近、稳定性高、制备工艺简单且易于改性等优势.为提高 TMCs 的导电性,可采用与高导电材料复合的策略,通过结合不同材料各自优势实现协同增效,进而提升材料整体催化性能.

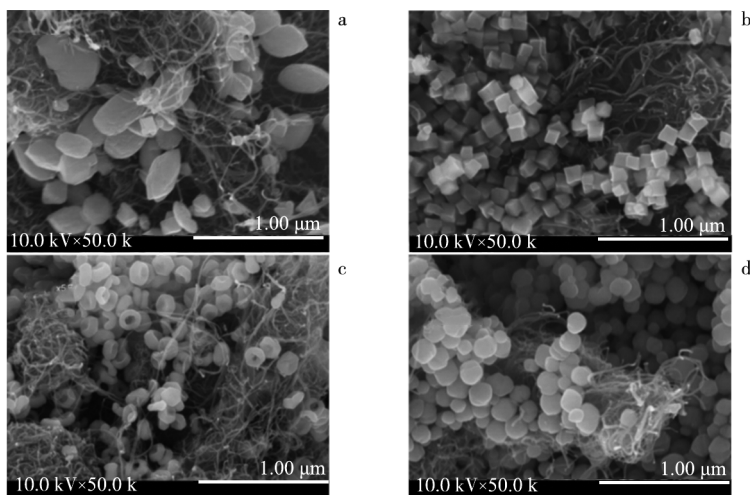
5 复合材料对电极催化剂

为进一步提升对电极的催化性能、稳定性和适用性,复合材料体系已成为 DSSCs 非 Pt 对电极领域的研究新热点.复合材料由多元组分构成,通过多组分间的协同效应,可有效调控材料的电子结构与表面活性.近年来,在无 Pt 复合材料对电极研发中,通常将碳材料、导电聚合物和 TMCs 用作基本复合组分.下面主要介

绍 3 类双组分复合体系:TMCs/碳、碳/导电聚合物和导电聚合物/TMCs.

5.1 TMCs/碳复合材料

对于 TMCs/碳复合材料,碳材料通常用作载体,而 TMCs 用作催化剂.CNTs 是比较常用的碳载体, Mirzaei 等^[68]采用高温碳化,将具有催化活性的镍纳米粒子原位嵌入氮掺杂碳骨架(Ni-NC)中,随后在 N_2 气氛下对 Ni-NC 进行同步硫化/磷化处理,最后借助超声作用将制备的 P-NiS₂/Ni-NC 复合物锚定于功能性羧基化 MWCNTs 上,合成出 P-NiS₂/Ni-NC@MWCNTs 复合材料.MWCNTs 与 P-NiS₂/Ni-NC 之间的协同作用增强了材料的整体催化活性,使对应 DSSCs 的 PCE 可达 9.57%,高于 Pt 对电极(7.84%). Wu 等^[69]制备了 4 种不同形貌和尺寸的 Fe₂O₃ 纳米材料,包括纳米铁饼(ND)、纳米立方体(NC)、纳米环(NR)和纳米球(NB),并以 MWCNTs 为载体构建了系列 Fe₂O₃@MWCNT 复合材料(图 7a~d).Fe₂O₃ 和 MWCNTs 之间的协同作用,不仅提高了材料的电导率,还促进了大量催化活性位点的形成,有利于提升材料的催化性能.将该系列复合材料作对电极, DSSCs 的 PCE 分别为 6.34%(ND)、6.53%(NC)、6.65%(NR)和 7.09%(NB).



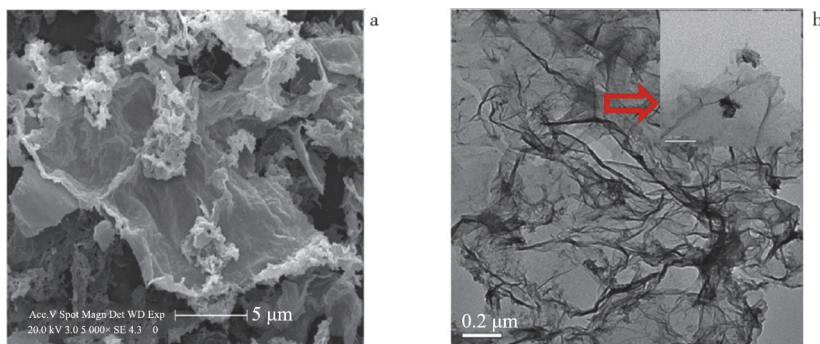
a. Fe₂O₃ (ND)@MWCNT; b. Fe₂O₃ (NC)@MWCNT; c. Fe₂O₃ (NR)@MWCNT; d. Fe₂O₃ (NB)@MWCNT.

图 7 不同形貌 Fe₂O₃@MWCNT 复合材料的 SEM 图^[66]

Fig.7 SEM Images of Fe₂O₃@MWCNT Composite Materials with Different Morphologies^[66]

rGO 也是 TMCs/碳复合材料中常用的碳载体.Wang 等^[70]通过简单的一锅水热法制备出 CoS/rGO 复合材料,CoS 纳米粒子高度分散于 rGO 纳米片表面;CoS/rGO 基 DSSCs 的 PCE 为 7.08%,与 Pt 对电极相当,且远高于单一 CoS 和 rGO 对电极.Ma 等^[71]将具有多孔形态和高比面积的石墨烯气凝胶作模板,合成了 MoS₂/石墨烯复合材料.该材料具有三维松散层状结构(图 8a、b),能够提供更多的催化活性边缘位点,有助于促进电解质扩散和界面处的电荷迁移;其对应 DSSCs 的 PCE 达 7.86%,高于 Pt 对电极(7.2%).

除 MWCNTs 和 rGO 外,MC、碳纳米纤维(carbon nanofibers, CNFs)等碳材料也可作为载体负载 TMCs 形成复合材料.Yun 等^[72]通过软模板法设计并合成了二元/三元钼基化合物与 MC 的复合物(Bi/Mo₂C/MC 和 Mo₂C/MC).该二元/三元钼基复合材料显示出增强的电催化活性和优异的电化学稳定性,其中 Bi/Mo₂C/MC 基 DSSCs 的 PCE 达 8.06%,高于 Pt 对电极(7.08%).此外,Wu 等^[45]基于金属氯化物前驱体与酚醛树脂碳骨架的协同作用,开发出一种碳基过渡金属碳化物的系统化制备策略.通过调控金属和碳前驱体配比,成功构筑了 7 种碳基复合体系,该类碳负载型碳化物复合材料对 Co³⁺/Co²⁺ 氧化还原电对的再生反应表现出高催化活性.基于 TiC/C、VC/C 和 WC/C 复合材料的 DSSCs,其 PCE 分别高达 8.85%、9.75% 和 9.42%,显著高于单一 TiC、VC 和 WC 对电极.Li 等^[73]通过静电纺丝结合硫化工艺制备出过渡金属硫化物复合碳纳米纤维复合材料(NiMoS₃/CNFs),过渡金属硫化物和 CNFs 的协同作用使材料具有优异的电催化性能,对应 DSSCs 的 PCE 可达 8.70%,优于 Pt 对电极(7.53%).

图 8 MG 的 SEM(a)和 TEM(b)图^[71]Fig.8 SEM(a) and TEM(b) Images of MG^[71]

5.2 碳/导电聚合物复合材料

碳/导电聚合物复合体系中,典型构筑单元包含碳基组分(如石墨烯、rGO、CB等)及导电高分子材料(如PEDOT;聚(苯乙烯磺酸)(PSS)、PPy和PANI等)。Wang等^[74]采用石墨烯液相分散与苯胺单体界面聚合相结合的策略,成功构筑了PANI/石墨烯异质结构。高度分散的PANI纳米粒子紧密包覆于石墨烯表面,不仅扩大了PANI的电活性区域,还提高了复合材料的电导率,进而增强了其作为DSSCs对电极的电催化活性,其对应DSSCs的PCE可达6.09%,与Pt对电极相当。Yue等^[75]通过一步电化学聚合在FTO基底上沉积PEDOT:PSS/石墨烯复合薄膜,对应DSSCs的PCE为7.86%,高于Pt对电极(7.31%)。Dhanusree等^[76]将rGO和PEDOT:PSS依次涂覆于FTO基底上,制备出rGO/PEDOT:PSS复合材料,对应DSSCs的PCE高达9.5%,与Pt对电极相当。Yue等^[77]在FTO基底上通过原位聚合法成功制备出纳米石墨/PPy复合薄膜,对应DSSCs的PCE为7.40%,优于Pt对电极(6.85%)。Ma等^[78]在FTO基底上通过电化学还原氧化石墨烯制备出PEDOT/rGO复合材料,并优化了聚合时间,其中利用最优工艺制备的复合对电极对应DSSCs的PCE达7.79%,与Pt对电极相当。

5.3 导电聚合物/TMCs复合材料

导电聚合物与TMCs复合体系作为DSSCs对电极的研究也有较多报道。Liu等^[79]通过原位聚合法在FTO基底上制备出PPy纳米棒,再利用电沉积法将CoS纳米粒子涂覆于PPy纳米棒上,制备出PPy-CoS复合材料。PPy-CoS基DSSCs的PCE为7.52%,较Pt对电极(6.19%)提高了20%。Yao等^[80]通过吡咯回流与原位聚合法,构建出高透明度的PPy/MoS₂复合材料。MoS₂和PPy的结合增加了活性位点,改善了电荷传输性能和透明度,进而提高了电催化活性。基于该复合材料构筑的双面DSSCs的PCE高达9.48%。Sowbakkayavathi等^[81]通过水热法合成NiSe纳米粒子,随后按照 $m(\text{NiSe}) : m(\text{PANI}) = 1 : 1$ 将NiSe与PANI纳米纤维超声复合,制备出NiSe/PANI纳米纤维复合材料,对应DSSCs的PCE为8.46%,高于单一Pt、PANI和NiSe对电极。Wu等^[82]制备了逐层复合的CuWO₄/PANI、PANI/CuWO₄、CuWO₄/PANI/CuWO₄和PANI/CuWO₄/PANI薄膜,旨在加速复合体系的界面电荷迁移,从而提升催化性能,对应DSSCs的PCE分别为5.96%、6.21%、4.96%和4.24%。其中双层PANI/CuWO₄的性能最优,这源于PANI骨架优异的导电性和多孔结构促进了电解质扩散,同时CuWO₄与PANI的协同作用为I₃⁻/I⁻的再生提供了丰富的活性位点。Nagalingam等^[83]采用界面聚合法制备了MXene-聚噻吩(Ti₃C₂T_x-PTH)复合材料。二维MXene材料具有高比表面积,而PTH可有效抑制层间堆叠,同时增大了电活性表面积,使对应DSSCs的PCE达5.84%。

总体而言,利用复合对电极组装的DSSCs光电性能普遍优于采用单一组分对电极,这主要源于多组分材料间的协同效应,有效弥补了单一材料在导电性、催化性、稳定性等方面的不足。然而,目前关于复合体系在DSSCs中展现的优异电化学性能的构效关系尚未得到充分且深入的解析,各组分间的动态作用机制及不同组分对电池性能的定量贡献仍缺乏系统性阐释。尽管如此,多相复合策略为高效低成本DSSCs的开发提供了一条极具潜力的创新技术路径。

6 结论与展望

综述了近年来单质金属、合金、碳材料、导电聚合物、过渡金属化合物和复合材料作为DSSCs对电极催

化剂的研究进展.目前,一系列无 Pt 催化材料已被成功开发,并对传统 I_3^-/I^- 氧化还原电对表现出优异的催化活性,显示出替代 Pt 对电极催化剂的巨大潜力.然而,这些材料仍在导电性、催化活性、制备成本等方面存在一定局限性.基于此,未来对电极催化剂的研究应聚焦于以下方面:一是通过多组分材料的复合设计、微观结构的精准调控及表面化学改性,增加催化活性位点,提高离子扩散速率和电导率,实现多组分间的协同增效,从而提升电池 PCE;二是加强非 Pt 催化剂在分子水平上的催化机理研究,建议采用原位光谱和原位电化学技术,实时观测 I_3^-/I^- 氧化还原电对在催化剂活性位点的真实吸附、转化和脱附过程,并通过理论计算揭示催化反应的内在机制,为对电极催化剂的结构设计和性能优化提供理论指导;三是开发绿色低碳的新型对电极催化剂的合成路线.总之,实现低成本、高效率、高稳定 DSSCs 的产业化,亟需对新型对电极非 Pt 催化剂进行全面研究,为开发替代 Pt 的高效对电极催化剂提供重要理论依据和实践指导.

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. doi:10.1038/353737a0
- [2] KOKKONEN M, TALEBI P, ZHOU J, et al. Advanced Research Trends in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(17): 10527-10545. doi:10.1039/d1ta00690h
- [3] ZHU Y J, GUO H Y, ZHENG H K, et al. Choose a Reasonable Counter Electrode Catalyst Toward a Fixed Redox Couple in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Nano Energy*, 2016, 21: 1-18. doi:10.1016/j.nanoen.2016.01.001
- [4] THARUMAN S, CHEN T W, CHEN S M, et al. Efficient Dye-sensitized Solar Cell with Affordable Alternative to Platinum Free Counter Electrode[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 705: 135736. doi:10.1016/j.colsurfa.2024.135736
- [5] HARTMANN A J, NEILSON M, LAMB R N, et al. Ruthenium Oxide and Strontium Ruthenate Electrodes for Ferroelectric Thin-films Capacitors[J]. *Applied Physics A*, 2000, 70(2): 239-242. doi:10.1007/s003390050041
- [6] NOH Y, YU B, YOO K, et al. Property of Counter Electrode with Pt and Ru Catalyst Films for Dye-sensitized Solar Cell[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2012, 50(3): 243-247. doi:10.3365/kjmm.2012.50.3.243
- [7] HAN J, YOO K, KO M J, et al. Effect of the Thickness of the Ru-coating on a Counter Electrode on the Performance of a Dye-sensitized Solar Cell[J]. *Metals and Materials International*, 2012, 18(1): 105-108. doi:10.1007/s12540-012-0013-2
- [8] AN G H, AN H, AHN H J. Ruthenium Nanofibers as Efficient Counter Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 775: 280-285. doi:10.1016/j.jelechem.2016.06.014
- [9] NOH Y, SONG O. Property of Palladium Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2013, 51(1): 71-76. doi:10.3365/kjmm.2013.51.1.071
- [10] OLSEN E, HAGEN G, ERIC LINDQUIST S. Dissolution of Platinum in Methoxy Propionitrile Containing LiI/I_2 [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 63(3): 267-273. doi:10.1016/S0927-0248(00)00033-7
- [11] NOH Y, YOO K, KIM J Y, et al. Iridium Catalyst Based Counter Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(8): 1620-1624. doi:10.1016/j.cap.2013.06.007
- [12] MOKURALA K, KAMBLE A, BHARGAVA P, et al. RF Sputtered Iridium(Ir) Film as a Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(11): 4400-4404. doi:10.1007/s11664-015-3957-4
- [13] SUN J, TANG C H, XU J M, et al. Au Coated Amorphous Indium Zinc Oxide(a-IZO) Bilayer and Its Application as Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 10194-10199. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.170
- [14] TANG Q W, ZHANG H H, MENG Y Y, et al. Dissolution Engineering of Platinum Alloy Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(39): 11448-11452. doi:10.1002/anie.201505339
- [15] 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[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(40): 10799-10803. doi:10.1002/anie.201406982
- [16] WU M X, SUN M Y, ZHOU H W, et al. Carbon Counter Electrodes in Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(7): 1906451. doi:10.1002/adfm.201906451
- [17] KAY A, GRÄTZEL M. Low Cost Photovoltaic Modules Based on Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide and Carbon Powder[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996, 44(1): 99-117. doi:10.1016/0927-0248(96)00063-3

- [18] WU M X, LIN Y N, GUO H Y, et al. Design a Novel Kind of Open-ended Carbon Sphere for a Highly Effective Counter Electrode Catalyst in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 540-549. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.11.032
- [19] CHEN Y, ZHU Y J, CHEN Z G. Three-dimensional Ordered Macroporous Carbon as Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 539: 122-126. doi: 10.1016/j.tsf.2013.05.096
- [20] WU M X, LIN X, WANG T H, et al. Low-cost Dye-sensitized Solar Cell Based on Nine Kinds of Carbon Counter Electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6): 2308-2315. doi: 10.1039/c1ee01059j
- [21] ZHU G, PAN L K, LU T, et al. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes Films as Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(27): 10288-10291. doi: 10.1016/j.electacta.2011.09.028
- [22] ALI M, RIAZ R, ANJUM A S, et al. Microwave-assisted Ultrafast In-situ Growth of N-doped Carbon Quantum Dots on Multiwalled Carbon Nanotubes as an Efficient Electrocatalyst for Photovoltaics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 349-361. doi: 10.1016/j.jcis.2020.10.098
- [23] ZHENG H Q, NEO C Y, MEI X G, et al. Reduced Graphene Oxide Films Fabricated by Gel Coating and Their Application as Platinum-free Counter Electrodes of Highly Efficient Iodide/triiodide Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(29): 14465-14474. doi: 10.1039/c2jm30612c
- [24] YU C, LIU Z Q, MENG X T, et al. Nitrogen and Phosphorus Dual-doped Graphene as a Metal-free High-efficiency Electrocatalyst for Triiodide Reduction[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(40): 17458-17464. doi: 10.1039/c6nr00839a
- [25] JING H Y, WU D Y, LIANG S X, et al. Multiple Active Components Synergistically Driven Heteroatom-doped Porous Carbon as High-performance Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 89-94. doi: 10.1016/j.jechem.2018.03.011
- [26] MACDIARMID A G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(14): 2581-2590. doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2
- [27] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States[J]. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23(2): 277-324. doi: 10.1016/s0079-6700(97)00030-0
- [28] LI Q H, WU J H, TANG Q W, et al. Application of Microporous Polyaniline Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(9): 1299-1302. doi: 10.1016/j.elecom.2008.06.029
- [29] WANG H, FENG Q Y, GONG F, et al. In Situ Growth of Oriented Polyaniline Nanowires Array for Efficient Cathode of Co(III)/Co(II) Mediated Dye-sensitized Solar Cell[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(1): 97-104. doi: 10.1039/c2ta00705c
- [30] HOU W J, XIAO Y M, HAN G Y, et al. Serrated, Flexible and Ultrathin Polyaniline Nanoribbons: An Efficient Counter Electrode for the Dye-sensitized Solar Cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 322: 155-162. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.023
- [31] WU J H, LI Y, TANG Q W, et al. Bifacial Dye-sensitized Solar Cells: A Strategy to Enhance Overall Efficiency Based on Transparent Polyaniline Electrode[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4028. doi: 10.1038/srep04028
- [32] PRINGLE J M, ARMEL V, MACFARLANE D R. Electrodeposited PEDOT-on-plastic Cathodes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(29): 5367-5369. doi: 10.1039/c0cc01400a
- [33] KIM D H, ATANASOV S E, LEMAIRE P, et al. Platinum-free Cathode for Dye-sensitized Solar Cells Using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Formed via Oxidative Molecular Layer Deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 3866-3870. doi: 10.1021/am5084418
- [34] PERI R, KUNAR P M, MUTHURAAMAN B. Improved Performance of Dye-sensitized Solar Cells Upon Sintering of a PEDOT Cathode at Various Temperatures[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(8): 4521-4528. doi: 10.1039/c9ra09715e
- [35] ZHANG J B, HAO Y, YANG L, et al. Electrochemically Polymerized Poly(3,4-phenylenedioxythiophene) as Efficient and Transparent Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 300: 482-488. doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.006
- [36] DING S, YANG C Q, YUAN J, et al. An Overview of the Preparation and Application of Counter Electrodes for DSSCs [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(18): 12309-12319. doi: 10.1039/d3ra00926b
- [37] WANG G Q, DONG W N, YAN C, et al. Facile Synthesis of Hierarchical Nanostructured Polypyrrole and Its Application in the Counter Electrode of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Materials Letters*, 2018, 214: 158-161. doi: 10.1016/j.matlet.

2017.11.129

- [38] HWANG D K, SONG D, JEON S S, et al. Ultrathin Polypyrrole Nanosheets Doped with HCl as Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 859-865. doi: 10.1039/c3ta13367b
- [39] GAO C J, HAN Q J, WU M X. Review on Transition Metal Compounds Based Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(3): 703-712. doi: 10.1016/j.jechem.2017.09.003
- [40] JANG J S, HAM D J, RAMASAMY E, et al. Platinum-free Tungsten Carbides as an Efficient Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(45): 8600-8602. doi: 10.1039/c0cc02247k
- [41] GUO H Y, HAN Q J, GAO C J, et al. A General Approach Towards Carbon Supported Metal Carbide Composites for Cobalt Redox Couple Based Dye-sensitized Solar Cells as Counter Electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 399-405. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.140
- [42] WU M X, MU L, WANG Y D, et al. One-step Synthesis of Nano-scaled Tungsten Oxides and Carbides for Dye-sensitized Solar Cells as Counter Electrode Catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(25): 7519. doi: 10.1039/c3ta10628d
- [43] MA J Y, SUN M Y, ZHU Y N, et al. Highly Effective 2D Layer Structured Titanium Carbide Electrode for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(5): 1149-1154. doi: 10.1002/celec.201902159
- [44] DANG J E, YUN S N, ZHOU X, et al. An Integrated Approach to Construct Tantalum Derivatives for Electrocatalysis Beyond the Triiodide Reduction Reaction[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 23066-23077. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.021
- [45] WU K Z, LIU S, WANG Z J, et al. The Modified $W_2C@C$ Composites Derived from the Polyoxotungstate-based Organic Complexes Assisted by Pyrrole for Efficient Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101628. doi: 10.1016/j.surfin.2021.101628
- [46] QI X, NIE F F, WU Y S, et al. VC@C Composites Derived from Polyoxovanadate Assisted by Dicyandiamide as Low-cost Platinum-free Counter Electrode Electrocatalyst for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(49): 18634-18643. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.294
- [47] WU K Z, NIE F F, QI X, et al. The Electrocatalytic Performance of $Fe_3C@C$ Composites as Efficient Pt-free Counter Electrode for Triiodide Reduction in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 463: 142813. doi: 10.1016/j.electacta.2023.142813
- [48] GNANASEKAR S, GRACE A N. Titanium Nitride Nanoflower Buds as Pt-free Counter Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(8): 8251-8261. doi: 10.1021/acsnm.1c01447
- [49] CAO H S, GONG X, LIU T F, et al. Hierarchical Co-N Microballs with Heterostructure Exhibiting Superior Electrochemical Properties for Water Splitting and Reduction of I_3^- [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 341-347. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.103
- [50] ZHANG X Y, HAO Y L, SHANG C Q, et al. Coaxial Titanium Vanadium Nitride Core-sheath Nanofibers with Enhanced Electrocatalytic Activity for Triiodide Reduction in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 271: 388-396. doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.159
- [51] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(44): 15976-15977. doi: 10.1021/ja905970y
- [52] WU M X, WANG Y D, LIN X, et al. Economical and Effective Sulfide Catalysts for Dye-sensitized Solar Cells as Counter Electrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(43): 19298-19301. doi: 10.1039/c1cp22819f
- [53] LIANG J, LI J, ZHU H F, et al. One-step Fabrication of Large-area Ultrathin MoS_2 Nanofilms with High Catalytic Activity for Photovoltaic Devices[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(35): 16017-16025. doi: 10.1039/c6nr03635j
- [54] LI F X, WANG J L, ZHENG L, et al. In Situ Preparation of NiS_2/CoS_2 Composite Electrocatalytic Materials on Conductive Glass Substrates with Electronic Modulation for High-performance Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 1-9. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.048
- [55] SIDDIQ M, SAXENA S, AL SOUWAILEH A, et al. Synthesis of $CuCo_2S_4$ Nanosheets and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Optical Materials*, 2024, 157: 116367. doi: 10.1016/j.optmat.2024.116367
- [56] DUAN Y Y, TANG Q W, LIU J, et al. Transparent Metal Selenide Alloy Counter Electrodes for High-efficiency Bifacial

- Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(52):14569-14574. doi:10.1002/anie.201409422
- [57] SUN L, ZHANG T, LIU Y, et al. Hierarchical NiSe Microspheres as High-efficiency Counter Electrode Catalysts for Triiodide Reduction Reaction[J]. *Solar Energy*, 2021, 225:486-493. doi:10.1016/j.solener.2021.07.058
- [58] CHEN C, ASIAM F K, KALIAMURTHY A K, et al. Iron-nickel-cobalt Selenide Nanoparticles as an Efficient and Transparent Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 52:104845. doi:10.1016/j.surfin.2024.104845
- [59] GUAN G X, WU J H, HUANG J, et al. Polynary Metal Selenide $\text{CoSe}_2/\text{NiSe}_2/\text{MoSe}_2$ Porous Nanospheres as Efficient Electrocatalytic Materials for High-efficiency Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 924:116888. doi:10.1016/j.jelechem.2022.116888
- [60] HUSSAIN S, PATIL S A, VIKRAMAN D, et al. Large Area Growth of MoTe_2 Films as High Performance Counter Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8:29. doi:10.1038/s41598-017-18067-6
- [61] DONG J, JIA J B, CAO B Q, et al. Spin-coated Cobalt Telluride Counter Electrodes for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 115:65-69. doi:10.1016/j.materresbull.2019.03.008
- [62] GU X Y, ZHANG C Y, CHENG J D, et al. Tunable Hierarchical Hexagonal Nickel Telluride (Ni_3Te_2) Laminated Microsheets as Flexible Counter Electrodes for High-performance Fibrous Dye-sensitized Solar Cells: Accelerated Electrocatalysis Reduction of I_3^- Ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442:136286. doi:10.1016/j.cej.2022.136286
- [63] NARENDHIRAN S, MIDYA S, MAHAPATRA P L, et al. Nickel Telluride Quantum Dots as a Counter Electrode for an Efficient Dye-sensitized Solar Cell[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, 6(1):487-495. doi:10.1021/acsaelm.3c01472
- [64] WU M X, LIN X, HAGFELDT A, et al. A Novel Catalyst of WO_2 Nanorod for the Counter Electrode of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(15):4535-4537. doi:10.1039/c1cc10638d
- [65] PAN J, WANG L Z, YU J C, et al. A Nonstoichiometric $\text{SnO}_{2-\delta}$ Nanocrystal-based Counter Electrode for Remarkably Improving the Performance of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(53):7020-7023. doi:10.1039/c4cc02066a
- [66] SARANYA V, ATHITHYA S, MUTHU S M, et al. Unravelling the Catalytic Activity of Copper Cobalt Oxide-nickel Cobalt Oxide Composites for Efficient Counter Electrode Performance in DSSCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 988:173993. doi:10.1016/j.jallcom.2024.173993
- [67] GUNASEKARAN K, KAMESH S, WAKIYA N, et al. Pt-free Dye-sensitized Solar Cells Fabricated with Highly Efficient Co-substituted NiO Nanosheets as a Counter Electrode[J]. *Solar Energy*, 2025, 286:113124. doi:10.1016/j.solener.2024.113124
- [68] MIRZAEI M, GHOLIVAND M B. P-doped NiS_2/Ni Nanoheteroparticles Embedded into N-doped Carbon Framework Anchored on Multi-walled Carbon Nanotubes as an Efficient Counter Electrode for Pt-free Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 35:101862. doi:10.1016/j.mtchem.2023.101862
- [69] WU K Z, NIE F F, ZHAO H, et al. Morphology-dependent Catalysis on Nanostructures Fe_2O_3 @MWCNT as Pt-free Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(86):33571-33579. doi:10.1016/j.ijhydene.2023.05.133
- [70] WANG G Q, ZHANG J, KUANG S, et al. The Production of Cobalt Sulfide/graphene Composite for Use as a Low-cost Counter-electrode Material in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269:473-478. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.018
- [71] MA J, SHEN W, YU F. Graphene-enhanced Three-dimensional Structures of MoS_2 Nanosheets as a Counter Electrode for Pt-free Efficient Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351:58-66. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.047
- [72] YUN S N, HOU Y Z, WANG C, et al. Mo_2C -based Binary and Ternary Nanocomposites as High-efficiency Counter Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12):15589-15595. doi:10.1016/j.ceramint.2019.05.068
- [73] LI Z X, MA Z Y, ZHANG X, et al. In-situ Growth NiMoS_3 Nanoparticles onto Electrospinning Synthesis Carbon Nanofibers as a Low Cost Platinum-free Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850:156807. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156807

- [74] WANG G Q, XING W, ZHUO S P. The Production of Polyaniline/graphene Hybrids for Use as a Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 66: 151-157. doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.088
- [75] YUE G T, WU J H, XIAO Y M, et al. Functionalized Graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene); Polystyrenesulfonate as Counter Electrode Catalyst for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Energy*, 2013, 54: 315-321. doi: 10.1016/j.energy.2013.01.037
- [76] DHANUSREE T S, JACOB G. An Efficient Bilayer Graphene-conducting Polymer Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells[J]. *Solar Energy*, 2025, 291: 113407. doi: 10.1016/j.solener.2025.113407
- [77] YUE G T, ZHANG X A, 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. doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.109
- [78] MA J F, YUAN S H, YANG S L, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/reduced Graphene Oxide Composites as Counter Electrodes for High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 8-15. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.100
- [79] LIU Q, CHENG C X. Facile Construction of a Polypyrrole-cobalt Sulfide Counter Electrode for Low-cost Dye-sensitized Solar Cells[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(60): 38146-38151. doi: 10.1039/d1ra06946b
- [80] YAO X P, HE B L, CUI L F, et al. Polypyrrole-molybdenum Sulfide Complex as an Efficient and Transparent Catalytic Electrode for Bifacial Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Catalysis Communications*, 2022, 163: 106403. doi: 10.1016/j.catcom.2022.106403
- [81] SOWBAKKIYAVATHI E S, MURUGADOSS V, RAJENDRA S P, et al. Nickel Selenide Embedded Polyaniline Nanofibers as a Counter Electrode for High-performance Dye-sensitized Solar Cell[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1305: 137735. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.137735
- [82] WU K Z, WANG Z J, ZHAO H, et al. Layer Assembled Polyaniline and CuWO_4 Film as Pt-free Efficient Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 35: 102449. doi: 10.1016/j.surfin.2022.102449
- [83] NAGALINGAM S P, PANDIARAJ S, ALZHRANI K E, et al. Fabrication of a Free-standing $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -PTh Counter Electrode via Interfacial Polymerization for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(33): 24000-24009. doi: 10.1039/d4ra02651a

(责任编辑 张 会)