

庆祝佟振合院士八十华诞论文专刊

CoSe/TiN 同轴纳米管阵列在染料敏化太阳能电池对电极中的应用研究

徐红霞, 王在伟, 张传健, 崔光磊*

(中国科学院 青岛生物能源与过程研究所 青岛市太阳能与储能重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要:以钛网作为基底,采用阳极氧化、氨气氮化的方法制备了 TiN 纳米管,随后电沉积 CoSe,制备了 CoSe/TiN/Ti 同轴纳米管阵列电极。循环伏安结果表明,CoSe/TiN/Ti 电极对 I_3^- 具有高的电催化还原性能,这归因于高催化活性的 CoSe 和高导电的 TiN 的协同效应。以 CoSe/TiN/Ti 电极作为对电极组装染料敏化太阳能电池,电池的能量转换效率高达 9.25%,比传统 Pt/FTO 对电极组装的电池(8.09%)高 1%。这一结果为非 Pt 对电极纳米结构的设计提供了一个很好的思路。

关键词:对电极;染料敏化太阳能电池;纳米管阵列;氮化钛;硒化钴

doi: 10.7517/j.issn.1674-0475.2017.04.036

近年来,染料敏化太阳能电池因具有理论转化效率高、制备工艺简单、稳定性较好等优点,受到科技界和产业界的广泛关注^[1-3]。作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分,对电极的主要作用为收集光阳极转移的电子,催化电解液中的 I_3^- 还原为 I^- ,完成光电转换循环回路。因此,优异的对电极材料既应有较高的电导性能,也应有良好的电催化性能^[4,5]。金属 Pt 由于电导率高、电催化性能好,是目前染料敏化太阳能电池最常用的对电极材料^[6],但由于其地壳储量稀少,难以实现大规模制备。因此,寻找电导性好、电催化性能高

的替代材料,已成为染料敏化太阳能电池研究领域的一个重要研究方向。

目前,研究者已经提出了许多对电极材料替代金属 Pt,如碳基材料、导电聚合物、无机化合物(金属氮化物、金属碳化物、金属硫化物、金属硒化物等),以及合金化合物^[4,7-9],以这些材料作为对电极组装的染料敏化太阳能电池显示出较好的光电性能,但与 Pt 相比,同时兼具高的电导性能和优异催化性能的替代材料比较稀缺。为了进一步提高电池的性能,研究者开始探索构建复合对电极,例如以碳材料与导电聚合物作为支撑,与纳

2017-04-10 收稿, 2017-05-27 录用

国家自然科学基金面上项目(51672290)资助

* 通讯作者, E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

米过渡金属化合物构建复合电极 (CoS/graphene^[10], CoS/PEDOT-PSS^[11])。研究表明, 硒化钴具有高的催化性能, 而 TiN 由于与贵金属具有相似的结构, 表现出较高的电子导电性 ($\approx 10^2 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$) 和良好的化学稳定性, 常被用于电子集流体^[12]。本研究以 TiN 纳米管作为支撑材料, 电沉积催化性能优异的硒化钴纳米颗粒, 制备复合电极作为染料敏化太阳能电池的对电极。相对于单一的 TiN 纳米管和硒化钴对电极, 垂直的 TiN 纳米管与钛网形成很好的接触, 有利于电子的快速转移, 同时, 硒化钴纳米颗粒提供了更多的催化位点, 以复合电极组装的染料敏化太阳能电池的光电转化性能有了显著提高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛网采购自 Goodfellow Cambridge 公司; 单质碘和 4-叔丁基吡啶购买自 TCI; N719 染料购买自 Solaronix; TiO₂ 浆料购自大连七色光太阳能科技有限公司。

X 射线衍射波谱数据从 Burk-AXS 微型光衍射仪 (D8 ADVANCE) 获得, 采用 CuK α 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 扫描范围从 $5^\circ \sim 95^\circ$; 扫描电子显微镜图通过 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜测得; 染料敏化太阳能电池的光电流-电压表征通过 Newport (USA) 太阳光模拟器 (300 W 氙灯光源) 和 Keithley 2420 电源电表测得。

1.2 TiN 纳米管阵列的制备

TiN 一维纳米管阵列 (TiN NTA) 采用文献^[10]报道的方法制得。在 60 V 的恒电压下, 以钛网为阳极, 以铂片为阴极, 在 0.1% (质量分数) 氟化氢乙醇溶液中阳极氧化 7 h, 经过乙二醇、去离子水淋洗, 制得二氧化钛纳米管阵列。

将制得的二氧化钛纳米管阵列置于管式炉中, 梯度升温至 800 °C (室温 \sim 300 °C, 5 °C/min; 300 °C 升至 700 °C, 2 °C/min; 700 °C 升至 800 °C,

1 °C/min), 并在 800 °C 和氨气气氛下氮化 1 h, 冷却到室温, 制得氮化钛纳米管阵列电极材料。

1.3 同轴 CoSe/TiN 纳米管的制备

采用恒电位电沉积法在氮化钛纳米管阵列上电镀硒化钴。将制得的氮化钛纳米管置于 20 mmol/L 乙酸钴、20 mmol/L 亚硒酸钠、300 mmol/L 氯化锂的水溶液中, 并用盐酸调节其 pH 至 3.5, 采用三电极体系 (铂片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极) 进行电化学沉积, 设定电位为 -0.8 V, 电沉积 30 s。沉积完毕后, 用去离子水冲洗制备的电极材料, 烘箱里烘干, 制得 CoSe/TiN 纳米管。

1.4 染料敏化太阳能电池的组装

将二氧化钛浆料通过刮刀法涂敷在 FTO 基底上, 空气中 500 °C 烧结 30 min, 制得二氧化钛光阳极, 将制得的二氧化钛光阳极浸入 N719 染料 ($3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 的无水乙醇溶液中 24 h, 得到染料敏化的二氧化钛光阳极。将二氧化钛光阳极、CoSe/TiN/Ti 纳米管对电极、液态电解液构建染料敏化太阳能电池, 电池的活性面积为 0.2 cm², 液态电解液的组成为 0.06 mol/L LiI、0.6 mol/L 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘 (DMPII)、0.03 mol/L I₂、0.5 mol/L 叔丁基吡啶 (TBP)、0.1 mol/L 硫氰酸胍的无水乙醇溶液。

2 结果与讨论

2.1 CoSe/TiN/Ti 制备及表征

图 1 展示了 CoSe/TiN/Ti 对电极的制备过程, 钛网首先阳极氧化得到二氧化钛纳米管, 随后, 二氧化钛纳米管在氨气气氛中 800 °C 烧结得到氮化钛纳米管, 硒化钴通过电沉积负载在氮化钛纳米管上。

图 2 为 CoSe/TiN/Ti 纳米管的 X 射线衍射谱图, 包含了立方相的 TiN (JCPDS No. 38-1420) 和 Ti, 但是没有发现硒化钴的衍射峰。从钛网上剥落 CoSe/TiN, 测试其能量色散 X 射线光谱。图

3 为 EDS 图谱,图 3 表明 Co 和 Se 元素存在于纳米结构中,原子百分比接近于 1:1 (Co 为 0.31, Se 为 0.36),以上述沉积条件,沉积硒化钴到导电玻璃上,剥离后测定 XRD (如图 2 所示) 谱图中出现了明显的 (101)、(102)、(110)、(103)、(201) 和 (202) 晶面的衍射峰,与标准谱图库对照,可归属为 CoSe (JCPDS No. 89-2004),进一步证明了电镀生成的硒化钴组成为 CoSe。表明 CoSe 沉积到了 TiN 纳米管上,并以无定形形态存在。

扫描电镜图(图 4)显示 TiN 呈管状,均匀排列,外径范围为 100 nm~150 nm,氮化钛纳米管

是中空的,具有凸凹不平的表面,从而为电镀 CoSe 提供了较大的比表面积。CoSe/TiN 的扫描电镜图以及元素分布表明 CoSe 被均匀地沉积在 TiN 纳米管中,与 TiN 形成了同轴纳米阵列。

2.2 CoSe/TiN/Ti 的电催化性能

为了考察 CoSe/TiN/Ti 对电极对 I_3^-/I^- 氧化还原电对的氧化还原性能,以 Pt 作为对电极,非水 Ag/Ag⁺ 电极作为参比电极,测定了对电极的循环伏安曲线。图 5 显示了 CoSe/Ti、TiN/Ti、CoSe/TiN/Ti 和 Pt/FTO 电极,在扫速 20 mV · s⁻¹ 下,对 I_3^-/I^- 电对的循环伏安图。由图可知,Pt/FTO、

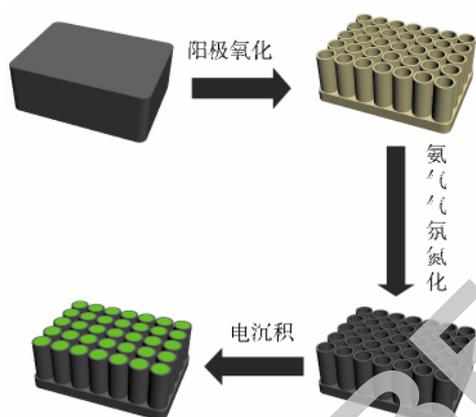


图 1 CoSe/TiN/Ti 对电极的制备过程

A schematic illustration of the preparation of coaxial CoSe/TiN/Ti counter electrode

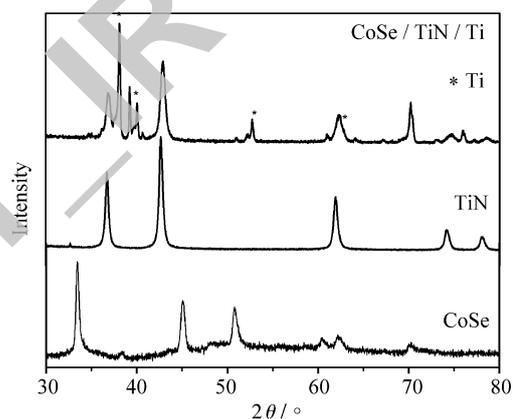


图 2 CoSe/TiN/Ti 的 XRD

XRD patterns of CoSe/TiN/Ti

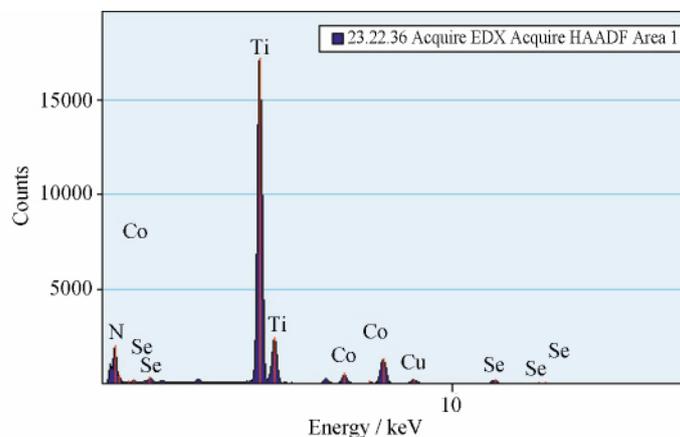


图 3 CoSe/TiN 的 EDS 图谱

EDS spectrum of CoSe/TiN

CoSe/Ti 和 CoSe/TiN/Ti 的循环伏安图均包括两对氧化还原峰,TiN 由于较大的双电层电容,展示

出了较大的背景电流掩盖了 I_3^-/I^- 的氧化还原峰,没有表现出明显的氧化还原峰。TiN 电沉积 CoSe

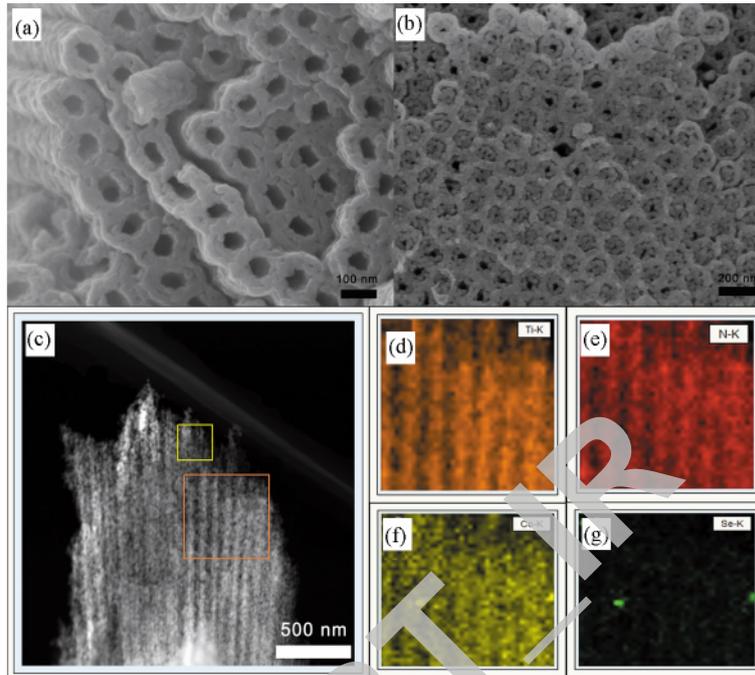


图 4 TiN 纳米管(a)和 CoSe/TiN 纳米管(b)的扫描电镜图;CoSe/TiN 纳米管的透射电镜图(c);元素分布图:Ti (d), N (e), Co (f), Se (g)

Typical SEM images of the TiN NTA (a) and CoSe/TiN NTA (b) and STEM image (c) with elemental mapping of Ti (d), N (e), Co (f), Se (g) for CoSe/TiN nanotube array (NTA)

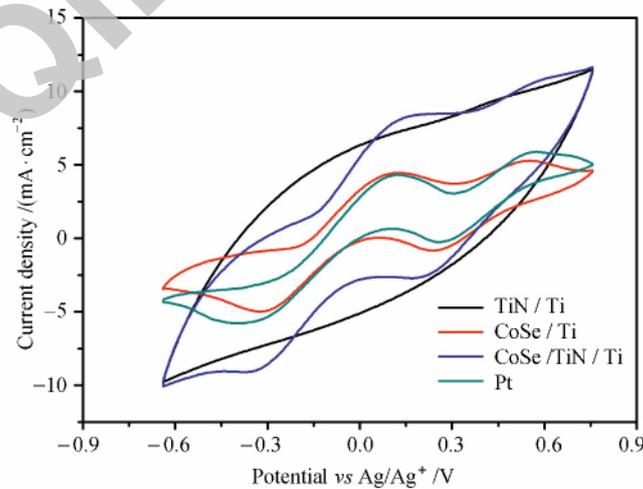


图 5 TiN/Ti,CoSe/Ti,CoSe/TiN/Ti,Pt/FTO 对电极的循环伏安曲线

(10 mmol/L LiI,1 mmol/L I_2 和 0.1 mol/L $LiClO_4$ 乙腈溶液,扫速:20 $mV \cdot s^{-1}$)

Cyclic voltammograms of TiN/Ti,CoSe/Ti,CoSe/TiN/Ti, and Pt/FTO counter electrodes in 10 mmol/L LiI,

1 mmol/L I_2 and 0.1 mol/L $LiClO_4$ acetonitrile solution at a scan rate of 20 $mV \cdot s^{-1}$

后,展现了两个较好的氧化还原峰,进一步说明 CoSe 电沉积到了 TiN 纳米管中。两对氧化还原峰的出现,说明 I_3^- 的氧化还原能够发生在 CoSe/TiN/Ti 对电极的界面。两对 I_3^-/I^- 的氧化还原峰处在电势较负的一对氧化还原峰所对应的反应如式(1),而处在电势较正的一对氧化还原峰所对应的反应如式(2)。由于染料敏化太阳能电池对电极的作用是收集外电路的电子,催化 I_3^- 到 I^- 的还原。因此,电势较负的一对氧化还原峰直接影响电池的性能。



众所周知,电催化反应的活性与电荷转移速率和活性位点相关,峰电流密度与活性位点正相关,氧化还原峰的峰间距反映氧化还原反应的电荷转移速率。因此,峰电流密度和氧化还原峰的峰间距是评价电极电催化活性的重要参数。从图

5 可以看出,CoSe/TiN/Ti 与 Pt/FTO 和 CoSe/Ti 的氧化还原峰位置相近,表明 CoSe/TiN/Ti 与 Pt/FTO 和 CoSe/Ti 具有相近的电荷转移速率。Pt/FTO、CoSe/Ti 和 CoSe/TiN/Ti 对电极的还原峰电流密度分别为 $5.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $5.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $9.10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,这说明相对于 Pt/FTO 和 CoSe/Ti,CoSe/TiN/Ti 具有更多的催化活性位点,更多的催化活性位点来源于 TiN 纳米管提供了较大比表面积沉积硒化钴,以及 TiN 自身的催化活性。

2.3 光电转化性能

图 6 和表 1 分别展示了以 TiN/Ti、CoSe/Ti、CoSe/TiN/Ti、Pt/FTO 作为对电极组装的染料敏化太阳能电池的光电流密度-电压曲线图和电池的性能参数。可以看出,以 CoSe/TiN/Ti 作为对电极的染料敏化太阳能电池的短路电流 (J_{sc}) 为 $15.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,开路电压 (V_{oc}) 为 836 mV,

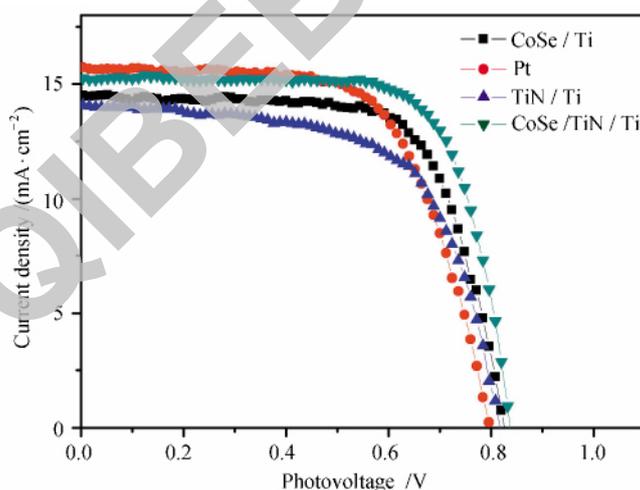


图 6 以 TiN/Ti、CoSe/Ti、CoSe/TiN/Ti 和 Pt/FTO 作为对电极组装的染料敏化太阳能电池的 J - V 曲线

Characteristic photocurrent density-voltage (J - V) curves of DSSCs with TiN/Ti, CoSe/Ti, CoSe/TiN/Ti and Pt/FTO counter electrodes

表 1 TiN/Ti、CoSe/Ti、CoSe/TiN/Ti、Pt/FTO 作为对电极的染料敏化太阳能电池的光电性能参数

Characteristics of the J - V curves of the DSSCs fabricated using TiN, CoSe/Ti, CoSe/TiN and Pt/FTO counter electrodes

对电极	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	$FF/\%$	$\eta/\%$
TiN/Ti	14.05	817	63.16	7.26
CoSe/Ti	14.42	825	69.52	8.27
CoSe/TiN/Ti	15.27	836	72.41	9.25
Pt/FTO	15.67	798	64.63	8.09

填充因子(FF)为72.41%,光电转化效率(η)为9.25%,比以Pt/FTO为对电极的电池的效率高出近1%。与以TiN/Ti、CoSe/Ti作为对电极的染料敏化太阳能电池相比,以CoSe/TiN/Ti为对电极组装的电池具有高的短路电流、填充因子和开路电压,这主要是因为TiN纳米管具有较大的比表面积,CoSe的沉积进一步增加了对电极的催化活性位点,能够吸附更多的 I_3^- ,降低了 I_3^- 与光阳

极的电子复合,提高了短路电流、开路电压和填充因子。这也与循环伏安结果一致。

2.4 CoSe/TiN/Ti电极的稳定性

通过循环伏安测定CoSe/TiN/Ti对电极的稳定性(图7),由图7可以看出,循环20圈后循环伏安曲线形状几乎没有发生变化,电流密度未发生衰减,说明CoSe/TiN/Ti对电极具有较好的稳定性。

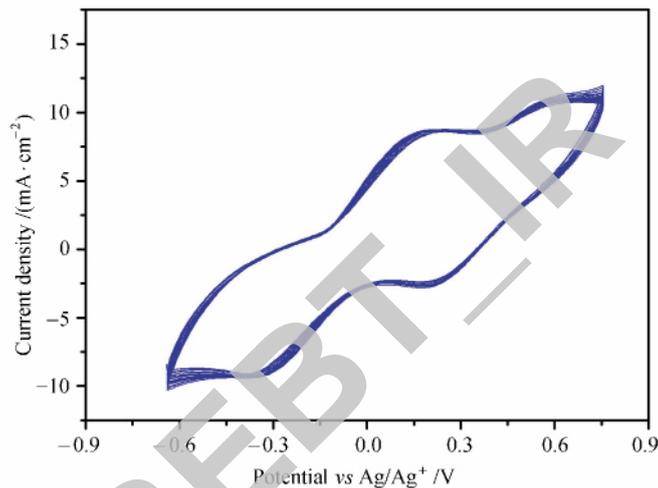


图7 CoSe/TiN/Ti对电极循环20圈的循环伏安曲线

Consecutive 20 cyclic voltammograms for the CoSe/TiN/Ti counter electrode at a scan rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3 结论

以钛网作为基底,采用阳极氧化、氮化的方法制备了TiN纳米管,通过电沉积设计制备了CoSe/TiN/Ti一体电极,以CoSe/TiN/Ti电极作为对电极,所组装的染料敏化太阳能电池的光电转化效率达到9.25%,光电转换效率比Pt/FTO提高了1%。与CoSe/Ti相比,CoSe/TiN/Ti由于TiN提供了较大的比表面积且具有较好的导电性,沉积CoSe后,能够提供更多的催化活性位点,由此组装的电池其光电转化效率明显提高,这个结果为非Pt对电极纳米结构的设计提供一个很好的思路。

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] Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. *Nature*, 2001, **414**(6861): 338-344.
- [3] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L C, Kloo L, Pettersson H. Dye-sensitized solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2010, **110**(11): 6595-6663.
- [4] Yun S, Hagfeldt A, Ma T. Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(36): 6210-6237.
- [5] Trancik J E, Barton S C, Hone J. Transparent and catalytic carbon nanotube films[J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(4): 982-987.
- [6] Papageorgiou N, Maier W F, Grätzel M. An iodine/triiodide

- dide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(3): 876-884.
- [7] Gong F, Wang H, Xu X, Zhou G, Wang Z S. 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(26): 10953-10958.
- [8] Wu M, Lin X, Hagfeldt A, Ma T. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(15): 3520-3524.
- [9] Shrestha A, Batmunkh M, Shearer C J, Yin Y, Andersson G G, Shapter J G, Qiao S, Dai S. Nitrogen-doped CNx/CNTs heteroelectrocatalysts for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 1602276.
- [10] Wu M, Lin X, Wang Y, Wang L, Guo W, Qi D, Peng X, Hagfeldt A, Grätzel M, Ma T. Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(7): 3419-3428.
- [11] Sudhagar P, Nagarajan S, Lee Y G, Song D, Son T, Cho W, Heo M, Lee K, Won J, Kang Y S. Synergistic catalytic effect of a composite (CoS/PEDOT : PSS) counter electrode on triiodide reduction in dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(6): 1838-1843.
- [12] Dong S, Chen X, Gu L, Zhou X, Li L, Liu Z, Han P, Xu X, Yao J, Wang H, Zhang X, Shang C, Cui G, Chen L. One dimensional MnO_2 /titanium nitride nanotube coaxial arrays for high performance electrochemical capacitive energy storage[J]. *Energy Environmental Science*, 2011, **4**: 3502-3508.

Coaxial CoSe/TiN Nanotube Arrays as Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells

XU Hongxia, WANG Zaiwei, ZHANG Chuanjian, CUI Guanglei*

(Qingdao Key Lab of Solar Energy Utilization and Energy Storage Technology, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, Shandong, P. R. China)

Abstract: Coaxial CoSe/TiN nanotube arrays have been designed for high performance counter electrodes of dye-sensitized solar cells. This hybrid counter electrode was prepared by electrodepositing CoSe into TiN nanotube arrays, which are prepared by anodization of a Ti mesh substrate and subsequent nitridation using ammonia annealing. The CoSe/TiN counter electrode displayed excellent performance comparable to Pt/FTO counter electrode due to the effectively combined network of both high electrical conductivity and more favorable and efficient interfacial active sites. The energy conversion efficiency of the cell with CoSe/TiN/Ti as counter electrode reached 9.25%, which was superior to 8.09% of the cell with Pt/FTO counter electrode under the same experimental conditions. These results demonstrate that the coaxial composite nanostructure is very promising for the structure-controllable counter electrode (CE) material.

Key words: counter electrode; dye-sensitized solar cell; nanotube array; titanium nitride; cobalt selenide

* Corresponding author, E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn