

三维多孔复合碳层对电极的制备及其光伏性能研究

陈卓 方磊 陈远富

Fabrication and photovoltaic performance of counter electrode of 3D porous carbon composite

Chen Zhuo Fang Lei Chen Yuan-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 017802 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181833

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181833>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[铁电体的光伏效应](#)

Photovoltaic effect in ferroelectrics

物理学报.2018, 67(15): 157801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180979>

[Cu<sub>2</sub>O/ZnO 氧化物异质结太阳电池的研究进展](#)

Progress of Cu<sub>2</sub>O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报.2018, 67(11): 118401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

[ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳电池光浴效应的影响](#)

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

[有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展](#)

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

[平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展](#)

Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

# 三维多孔复合碳层对电极的制备及其 光伏性能研究\*

陈卓<sup>1)2)</sup> 方磊<sup>2)†</sup> 陈远富<sup>1)2)‡</sup>

1) (电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

2) (成都石室天府中学, 成都 610041)

(2018年10月10日收到; 2018年11月20日收到修改稿)

基于TiO<sub>2</sub>光阳极、Pt对电极的染料敏化太阳能电池(DSSC)因其优异的光电转换特性受到了广泛的关注,然而Pt昂贵的价格制约了其发展与应用.针对这一问题,本文设计、制备了一种由相对致密且高导电的石墨膜(PC层,底层)及多孔碳纳米颗粒膜(CC层,顶层)构成的低成本、高性能三维多孔复合碳层对电极.基于该CC/PC对电极的DSSC具有优异的光伏性能:在1.5标准太阳光照射下,其填充因子高达65.28%(较Pt对电极高4.1%)、光电转换效率高达5.9%(为Pt对电极的94.2%).CC/PC对电极的优异光伏性能主要归因于其独特的三维多孔导电结构,该结构有极高的比表面积和丰富的催化反应活性位,有利于电子的快速传输及离子的快速转移,在这些因素的协同作用下,其光电转换性能大大改善.

**关键词:** 染料敏化太阳能电池, 复合碳层对电极, 光电转换效率

**PACS:** 78.56.-a, 84.60.Jt, 85.30.-z, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181833

## 1 引言

作为第三代太阳能电池,染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSC)因其制备工艺简单、光电转换效率较高而受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>.DSSC主要由经敏化染料染色的TiO<sub>2</sub>光阳极、对电极及电解液组成<sup>[2]</sup>.目前,金属铂薄膜是性能最优异的对电极材料.然而,由于金属铂价格昂贵,而且铂薄膜多采用磁控溅射等工艺制备,这些因素制约了铂薄膜对电极的大规模应用.研发可取代贵金属铂的低成本、高效率对电极材料,具有重要的学术价值和工程意义.

目前正在研究的非铂对电极材料主要集中在过渡族金属化合物、碳基材料两大类<sup>[3]</sup>.过渡族金属硫化物<sup>[4,5]</sup>、氮化物<sup>[6]</sup>虽然有较好的催化活性,

但其电导率通常较低,且难以规模化生产<sup>[3]</sup>.相对而言,碳纳米材料不仅有优异的催化活性、较低的电阻率<sup>[7]</sup>,而且在碘化物中有优异的化学稳定性<sup>[3]</sup>.目前,已研究了基于石墨<sup>[8]</sup>、炭黑<sup>[9]</sup>、活性炭<sup>[10]</sup>的对电极材料,然而这些对电极材料的光伏性能还有待进一步改善.近几年,新型碳纳米材料如石墨烯、碳纳米管等作为DSSC对电极的研究引起了广泛关注.国内外的研究表明,基于石墨烯或碳纳米管对电极的DSSC具有优良的光伏性能<sup>[11-20]</sup>.然而,这些新型碳纳米材料尚存在制备工艺复杂、价格昂贵或者难以规模化生产等缺点,如何通过合理的结构设计获得低成本、高效率的碳基对电极,目前仍然是一大挑战.

针对这一问题,本文提出了一种采用铅笔和蜡烛简易制备低成本、高性能的三维多孔复合碳层对电极的方法.该复合碳层对电极由两层碳膜构成,

\* 国家自然科学基金(批准号:21773024)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 191585114@uestc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yfchen@uestc.edu.cn

首先在氟掺杂二氧化锡 (FTO) 导电玻璃表面上制备光滑平整的石墨碳层 (PC) 作为底层碳膜, 然后在其表面制备疏松多孔的纳米碳颗粒膜 (CC) 作为顶层碳膜; PC, CC 两层碳膜构成疏松多孔的三维结构, 通过三维多孔结构的协同效应, 来增强太阳能电池的填充因子及光电转换效率.

## 2 实验材料及方法

### 2.1 实验材料

用于制备复合碳层对电极的 2B 铅笔、白色蜡烛从超市购买. FTO 导电玻璃、Pt 对电极、TiO<sub>2</sub> 光阳极、N719 染料、DHS-E23 液体电解质购于奥匹维特新能源科技有限公司. 实验中使用的分析纯丙酮、酒精等购于成都科龙化工试剂厂.

### 2.2 碳膜对电极的制备

为了获得优良的催化活性, 我们设计了三维多孔结构的 CC/PC 复合碳层对电极. 该复合碳层是由底层平整致密的高导电石墨碳层 (PC) 与顶层疏松多孔的碳纳米颗粒膜层 (CC) 构成的三维立体结构.

#### 2.2.1 PC 对电极的制备

将规格为 1.6 cm × 1.2 cm 的 FTO 导电玻璃用丙酮超声清洗 5 min, 之后用乙醇超声清洗 5 min, 最后用去离子水超声清洗 10 min 后于 60 °C 下烘干. 用 2B 铅笔芯在清洗干燥后的 FTO 导电玻璃表面, 均匀刮擦出 8 mm × 8 mm 的炭层, 获得铅笔刮擦碳层 (PC). PC/FTO 作为 DSSC 的对电极.

#### 2.2.2 CC 对电极的制备

将上述清洗后的 FTO 导电玻璃四周黏上透明胶带, 中间留出 8 mm × 8 mm 的空白位置. 采用超市购买的普通蜡烛的火焰熏烤制备碳纳米颗粒层 (CC). 具体步骤如下: 用镊子将清洗干燥的 FTO 导电玻璃 (1.6 cm × 1.2 cm) 夹持到蜡烛火焰的上方 1.5 cm 高处, 水平移动 FTO 玻璃, 在蜡烛火焰上方熏烤沉积 15 s, 获得大约 8 mm × 8 mm 的碳纳米颗粒层. CC/FTO 作为 DSSC 的对电极.

#### 2.2.3 PC/CC 复合碳层对电极的制备

将上述清洗后的 FTO 导电玻璃四周黏上透明胶带, 中间留出 8 mm × 8 mm 的空白位置. 首先, 用

2B 铅笔在中间空白处均匀涂一层碳层, 然后再将 PC/FTO 夹持到蜡烛火焰的上方 1.5 cm 高处, 水平移动 FTO 玻璃, 在蜡烛火焰上方熏烤沉积 15 s, 最终制备得到 CC/PC 复合碳层对电极.

### 2.3 样品形貌结构表征分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对 PC, CC 碳层及 PC/CC 复合碳层的表面形貌进行表征分析. 采用激光拉曼 (Raman) 谱仪对在 FTO 上制备的 PC, CC 碳层及 CC/PC 复合碳层进行表征分析.

### 2.4 DSSC 的组装及光伏性能测试

染料敏化太阳能电池的组装工艺如下: 首先, 将 FTO 导电玻璃上的 TiO<sub>2</sub> 光阳极 (活性面积 0.16 cm<sup>2</sup>) 在 0.3 mM N719 染料/乙醇溶液中浸泡 24 h, 形成敏化的 TiO<sub>2</sub> 光阳极; 然后, 用移液器在 TiO<sub>2</sub> 光阳极活性表面滴加 1.5 μL DHS-E23 电解质溶液, 并将 Pt 基或碳基对电极 (活性面积 0.64 cm<sup>2</sup>) 扣在对电极上; 最后, 用夹子固定光阳极与对电极, 并用鳄鱼夹从光阳极和对电极引出导线连接到太阳能测试系统 (ABET TECHNOLOGIES, Sun 3000 Solar Simulator). 在模拟太阳光 (AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射下, 测试 DSSC 的光电流-电压 (*I-V*) 曲线. 测试之前, 先用标准硅太阳能电池对系统进行校准. 从 DSSC 的 *I-V* 曲线上, 可以直接得到太阳能电池的短路电流密度 (*I<sub>sc</sub>*)、开路电压 (*V<sub>oc</sub>*). DSSC 的填充因子 (*FF*)、光电转换效率 (*η*), 可从带有自动计算功能的测试软件中直接获取, 也可通过如下方法简单计算获得.

DSSC 的填充因子 *FF* 为其最大的输出功率 (*P<sub>opt</sub>*) 与 *I<sub>sc</sub>* 和 *V<sub>oc</sub>* 乘积的比值; DSSC 具有最大的输出功率 *P<sub>opt</sub>* 对应的光电流、光电压分别为 *I<sub>opt</sub>*, *V<sub>opt</sub>*. 获得了 *I<sub>opt</sub>*, *V<sub>opt</sub>* 及 *I<sub>sc</sub>* 和 *V<sub>oc</sub>* 就可直接计算 DSSC 的填充因子, 公式如下:

$$FF = \frac{P_{opt}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P(I_{opt} \times V_{opt})}{I_{sc} \times V_{oc}}. \quad (1)$$

DSSC 的光电转换效率 *η* 为太阳能电池的最大输出功率 (*P<sub>max</sub>*) 与入射光功率 (*P<sub>in</sub>*) 的比值. 在 AM 1.5 光照下测试, 对应的入射光功率 *P<sub>in</sub>* 为 100 mW·cm<sup>-2</sup>. 知道了 *FF*, *I<sub>sc</sub>* 和 *V<sub>oc</sub>*, 就可直接计算 DSSC 的光电转换效率 *η*, 具体公式如下.

$$\eta = P_{opt}/P_{in} = (FF \times I_{sc} \times V_{oc})/P_{in}. \quad (2)$$

### 3 结果与讨论

拉曼光谱分析是一种有效评估碳材料质量的方法. 图1为FTO, PC/FTO, CC/FTO和CC/PC/FTO的拉曼光谱图. 从图1中可见, PC/FTO, CC/FTO和CC/PC/FTO三个样品在 $1345\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了两个明显的峰, 分别对应石墨碳的D, G典型峰位, 这表明采用铅笔擦刮及蜡烛火焰熏烤都制备了一层碳膜; 含有蜡烛熏烤沉积碳层的CC/FTO及CC/PC/FTO的D峰很强, 且基本上没有2D峰出现, 这表明蜡烛熏烤碳层结晶质量相对较差, 而PC/FTO不仅G峰比较尖锐, 且还在 $2700\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了石墨2D峰, 这表明铅笔擦刮的碳层具有更好的结晶质量.

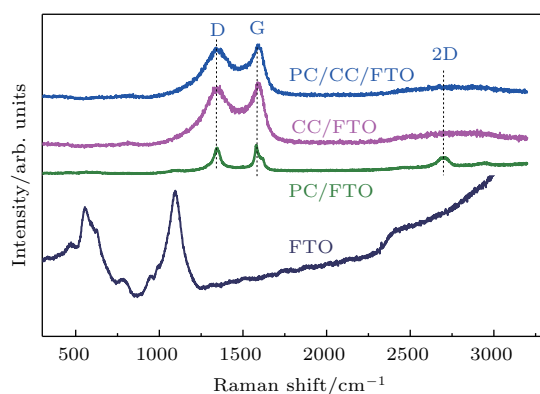


图1 FTO, PC/FTO, CC/FTO和CC/PC/FTO的拉曼光谱图

Fig. 1. Raman spectra of FTO, PC/FTO, CC/FTO, and CC/PC/FTO.

SEM是观察样品形貌及微观结构的一种有效方法. 图2(a)—(d)分别为FTO, Pt/FTO, PC/FTO及CC/PC/FTO的表面SEM形貌图. 从图2(a)可以看出FTO导电玻璃表面有不规则的F掺杂 $\text{SnO}_2$ 颗粒; 从图2(b)可见FTO导电玻璃表面的Pt层, 其颗粒尺度比F掺杂 $\text{SnO}_2$ 颗粒更小一点. 从图2(c)可见FTO表面用2B铅笔擦刮一层碳膜后, 因该碳膜较均匀且厚度很薄, 其表面形貌与FTO导电玻璃的表面形貌并无太大区别. 从图2(d)可见, 采用蜡烛火焰熏烤后的碳膜, 由均匀且疏松多孔的碳纳米颗粒组成, 由于其颗粒细小且多孔, 使得CC层具有更大的比表面积、更多的催化反应活性位, 预期有更好的光电转换性能.

进一步将经过染色敏化、尺寸相同 (活性面积 $0.16\text{ cm}^2$ )的 $\text{TiO}_2$ 光阳极、相同的液体电解质、不

同的对电极 (相同的活性尺寸 $0.64\text{ cm}^2$ ), 分别组装成染料敏化太阳能电池, 研究不同对电极对DSSC性能的影响规律. 在太阳能测试系统上模拟太阳光 (AM1.5,  $100\text{ mW/cm}^2$ )照射下, 分别测试了由不同对电极组成的染料敏化太阳能电池的光电流-电压 ( $I$ - $V$ )曲线. 测试之前, 先使用标准硅太阳能电池对系统进行校准.

FTO与Pt/FTO作为对电极的染敏电池的 $I$ - $V$ 曲线如图3(a)所示. 从图3(a)可见, 商业Pt对电极具有优异的光电转换性能, 其饱和电流高达 $13.46\text{ mA/cm}^2$ , 开路电压达 $0.74\text{ V}$ , 其填充因子 $62.69\%$ 、光电转换效率 $6.26\%$ ; 而单纯的FTO衬底的光电转换性能极差, 其填充因子仅为 $12.22\%$ 、光电转换效率仅为 $0.12\%$ . 因此, FTO对于光电转换的贡献基本上可以忽略不计.

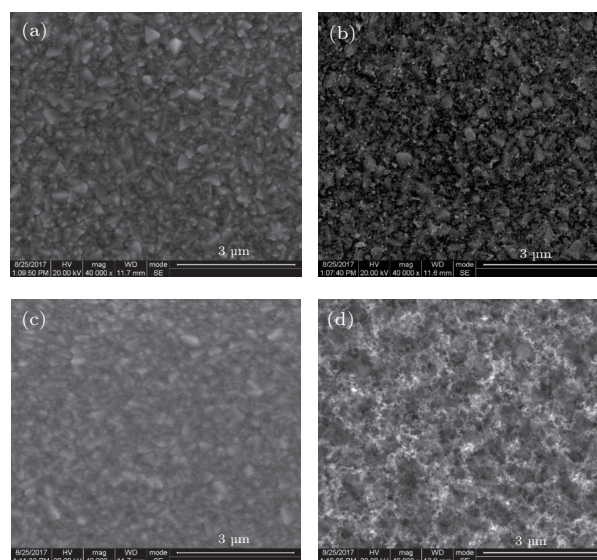


图2 FTO (a), Pt/FTO (b), PC/FTO (c)及CC/PC/FTO (d)的表面SEM形貌图

Fig. 2. SEM images of FTO (a), Pt/FTO (b), PC/FTO (c), and CC/PC/FTO (d).

图3(b)为PC/FTO, CC/FTO, CC/PC/FTO三种对电极与商业Pt对电极的 $I$ - $V$ 曲线对比. 从图3(b)可以看出, PC/FTO, CC/FTO, CC/PC/FTO三种对电极的 $I$ - $V$ 曲线都具有较高的矩形度, 对应的短路电流 (开路电压) 分别为 $11.45\text{ mA/cm}^2$  ( $0.72\text{ V}$ ),  $11.88\text{ mA/cm}^2$  ( $0.73\text{ V}$ ),  $12.00\text{ mA/cm}^2$  ( $0.75\text{ V}$ ). 显然, 三作碳基对电极中, CC/PC复合碳层对电极具有最优异的光电转换性能.

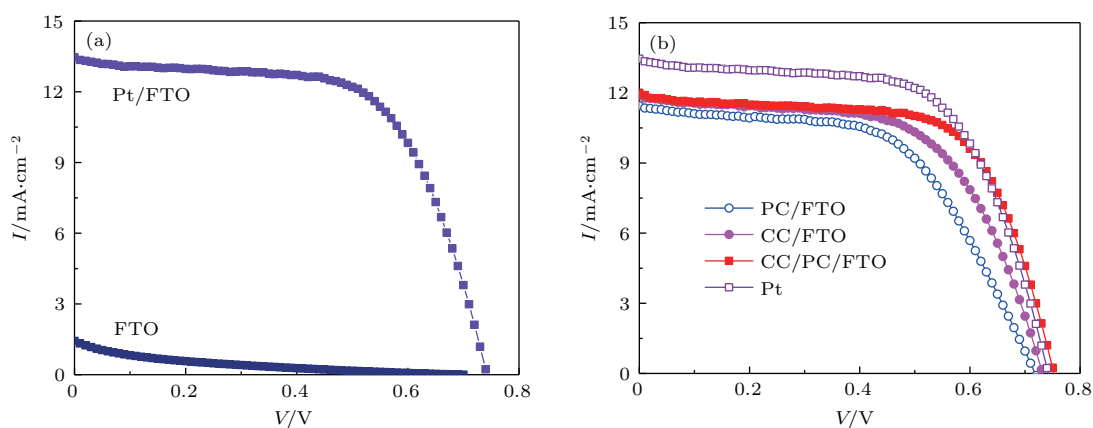


图3 不同对电极DSSC的  $I$ - $V$  曲线 (a) FTO与Pt/FTO作为对电极的  $I$ - $V$  曲线; (b) PC/FTO, CC/FTO, CC/PC/FTO对电极与商业Pt对电极的  $I$ - $V$  曲线的对比

Fig. 3. (a)  $I$ - $V$  characteristics of FTO and Pt/FTO; (b) comparison of  $I$ - $V$  characteristics between PC/FTO, CC/FTO, CC/PC/FTO and Pt counter electrode.

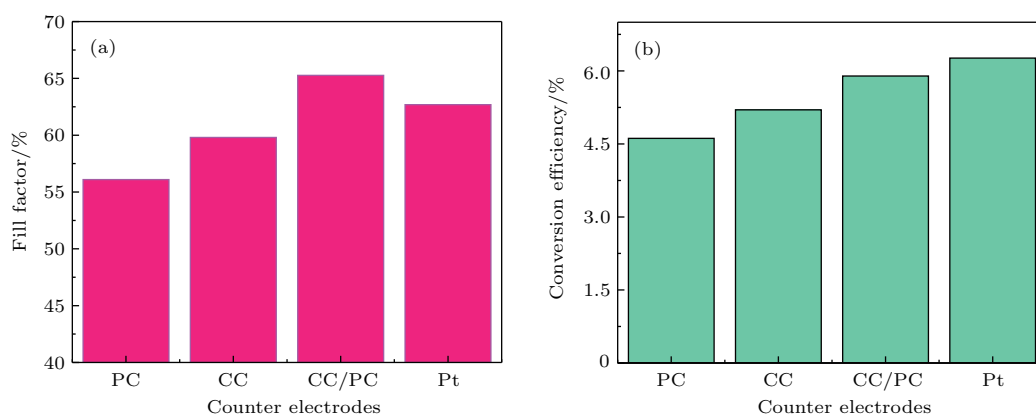


图4 不同对电极DSSC的填充因子(a)及光电转换效率(b)的对比

Fig. 4. Comparison of filling factors (a) and conversion efficiencies (b) of DSSCs with various counter electrodes.

图4为PC/FTO, CC/FTO, CC/PC/FTO以及商业Pt对电极的填充因子和转换效率对比图。从图4(a)中可以看出,在1.5标准太阳光照射下,PC, CC, CC/PC对电极及商业Pt对电极的填充因子分别为56.09%, 59.80%, 65.28%, 62.69%。这表明CC/PC复合碳层对电极的填充因子,分别较PC, CC提高16.4%, 9.2%, 甚至比商业Pt对电极还高4.1%。从图4(b)中可以看出,PC, CC, CC/PC对电极及商业Pt对电极的光电转换效率分别为4.61%, 5.20%, 5.90%, 6.26%。这表明CC/PC复合碳层对电极的光电转换效率,分别较PC, CC提高28.0%, 13.5%。更重要的是,CC/PC复合碳层对电极的转换效率已达到商业Pt对电极的94.2%。这些结果表明:CC/PC复合碳层对电极具有非常优异的光电转换性能。

从图3和图4可知,相对于PC或CC碳层对电

极,CC/PC复合碳层对电极明显具有更优异的光伏性能,即具有更高的填充因子和光电转换效率。CC/PC复合碳层对电极具有更优异光伏性能的主要原因或机理如下。

如图5所示,CC/PC复合碳层是由两层结构和功能不同的碳膜构成。底层的石墨碳膜层(PC层),是通过铅笔芯在FTO玻璃上机械刮擦制备的,该碳层相对比较致密,且牢固黏附在FTO玻璃表面;顶层的碳纳米颗粒膜层(CC层),是在PC层表面通过蜡烛火焰熏烤沉积获得的,该层相对疏松多孔,且紧密黏附在PC层表面。底层石墨碳膜层与顶层碳纳米颗粒层,构成了三维多孔导电网络结构。正是由于这种独特的三维结构及其协同相互作用,使得CC/PC复合碳层对电极具有比单纯的PC或CC对电极具有更加优异的光伏性能。下面主要从电子传输、离子转移及催化反应活性位三个

方面来简单分析. 1) CC/PC 复合碳层有利于电子的快速传输: 由于高导电碳纳米颗粒层(CC顶层)直接熏烤沉积在通过机械刮擦牢固黏附在FTO导电玻璃上的高导电石墨层(PC底层)上, 这就保障了电子能从CC层经过PC层快速传输到FTO导电玻璃上. 2) CC/PC复合碳层独特的三维多孔结构, 有利于电解质溶液从对电极表面向内部均匀渗透, 从而有利于催化反应过程中离子的快速转移. 3) CC/PC复合碳层结构拥有丰富的催化活性位: 石墨碳层表面的凹凸不平(图2(c))增加了其催化反应活性位; 更重要的是, 疏松多孔的碳纳米颗粒膜层(图2(d))拥有丰富的催化反应活性位; 大量的催化反应活性位能有效提升DSSC的光电转换效率. 因此, CC/PC对电极的优异光伏性能, 主要归因于其独特的三维多孔导电结构; 该结构不仅有利于电子的快速传输、离子的快速转移, 而且还有丰富的催化反应活性位; 这些因素的协同作用使得基于PC/CC复合对电极的染料敏化太阳能电池具有优异的光伏性能.

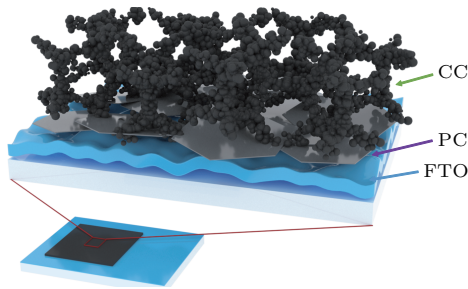


图5 PC/CC复合对电极结构示意图

Fig. 5. Schematic of PC/CC composite counter electrode.

## 4 结 论

设计、制备了一种用于染料敏化太阳能电池的低成本、高性能的三维多孔复合碳层对电极. 基于该复合碳层对电极的染敏电池在1.5标准太阳光照射下, 填充因子 $FF$ 高达65.28%, 较商业Pt对电极高4.1%; 其光电转换效率 $\eta$ 达到5.90%, 是商业Pt对电极 $\eta$ 的94.2%. CC/PC复合碳层对电极的优异光伏性能, 主要是因为底层致密、高导电的石墨碳膜及顶层的多孔疏松纳米颗粒碳膜构成了独特的三维多孔结构; 该结构有极高的比表面积与丰富的催化反应活性位, 有利于电子的快速传输、离子的

快速转移. 通过独特的三维多孔结构的协同作用, 增强了DSSC的光伏性能. 这种复合碳层对电极制备工艺简单、原材料广泛、价格便宜, 可以大规模应用, 可望成为Pt对电极的替代材料.

## 参考文献

- [1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Nazeeruddin M K, Baranoff E, Grätzel M 2011 *Sol. Energy* **85** 1172
- [3] Bu I Y, Hu T H 2016 *Sol. Energy* **130** 81
- [4] Xin X, He M, Han W, Jung J, Lin Z 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11739
- [5] Yang J, Bao C, Zhu K, Yu T, Li F, Liu J, Li Z, Zou Z 2014 *Chem. Commun.* **50** 4824
- [6] Li G, Song J, Pan G, Gao X 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 1680
- [7] Bu I Y, Hou K, Engstrom D 2011 *Diamond Relat. Mater.* **20** 746
- [8] Veerappan G, Bojan K, Rhee S W 2011 *ACS Appl. Mater. Inter.* **3** 857
- [9] Murakami T N, Ito S, Wang Q, Nazeeruddin M K, Bessho T, Cesar I, Liska P, Humphry-Baker R, Comte P, Péchy P 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** A2255
- [10] Imoto K, Takahashi K, Yamaguchi T, Komura T, Nakamura J I, Murata K 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** 459
- [11] Dobrzański L A, Prokopowicz M P, Drygała A, et al. 2017 *Arch. Met. Mater.* **62** 27
- [12] Wang H, Hu Y H 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 8182
- [13] Suriani A B, Muqoyyanah, Mohamed A, Othman M H D, Mamat M H, Hashim N, Ahmad M K, Nayan N, Abdul Khalil H P S 2018 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **29** 10723
- [14] Ramasamy E, Lee W J, Lee D Y, Song J S 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 1087
- [15] Cruz R, Pacheco D A T, Mendes A 2012 *Sol. Energy* **86** 716
- [16] Gong F, Zhou G, Wang Z S 2013 *Chin. Sci. Bull.* **58** 294 (in Chinese) [宫峰, 周刚, 王忠胜 2013 科学通报 **58** 294]
- [17] Zheng W, Qi T, Zhang Y C, Shi H Y, Tian J Q 2015 *New Carbon Mater.* **30** 391 (in Chinese) [郑威, 齐涛, 张永超, 石海英, 田均庆 2015 新型炭材料 **30** 391]
- [18] Wang G Q, Hou S, Zhang J, Zhang W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 178102 (in Chinese) [王桂强, 侯硕, 张娟, 张伟 2016 物理学报 **65** 178102]
- [19] Li P J, Chen K, Chen Y F, Wang Z G, Hao X, Liu J B, He J R, Zhang W L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118101
- [20] Liu X W, Zhu C Y, Dong H, Xu F, Sun L T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118802 (in Chinese) [刘学文, 朱重阳, 董辉, 徐峰, 孙立涛 2016 物理学报 **65** 118802]

# Fabrication and photovoltaic performance of counter electrode of 3D porous carbon composite\*

Chen Zhuo<sup>1)2)</sup> Fang Lei<sup>2)†</sup> Chen Yuan-Fu<sup>1)2)‡</sup>

1) (State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

2) (Chengdu Shishi Tianfu High School, Chengdu 610041, China)

( Received 10 October 2018; revised manuscript received 20 November 2018 )

## Abstract

Dye-sensitized solar cell (DSSC) has been widely investigated due to its low cost, simple fabrication process, and excellent photoelectric conversion efficiency. Generally, the DSSC is composed of photoanode, electrolyte and counter electrode. At present, platinum (Pt) film delivers the highest photoelectric conversion efficiency in the available counter electrode materials. However, Pt film is very expensive and prepared by relatively complicated and high-cost magnetron sputtering, which seriously hinders the large-scale applications in DSSC. Therefore, it is of highly academic and engineering significance to develop novel counter electrode materials with low cost and high photoelectric conversion efficiency to replace expensive Pt counter electrode. Previous research shows that carbon-based nanomaterials such as graphene and carbon nanotubes are promising to be used as highly efficient counter electrode materials. However, the high-cost and complicated fabrication process restrict their practical applications in DSSC. To address such issues, here in this work, we present and fabricate a highly efficient and low-cost three-dimensional porous carbon composite, which is constructed by the relatively dense and conductive graphite film as bottom layer (PC layer), and the porous carbon nanoparticle film as top layer (CC layer). Our fabricated DSSC consists of commercial TiO<sub>2</sub> photoanode (4 mm × 4 mm), and PC, CC, CC/PC composite, or Pt counter electrode with a size of 8 mm × 8 mm. The results show that under illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>) provided by a solar simulator, the short circuit current densities (open circuit voltages) of DSSCs with PC, CC, CC/PC, and Pt counter electrodes are 11.45 mA/cm<sup>2</sup> (0.72 V), 11.88 mA/cm<sup>2</sup> (0.73 V), 12.00 mA/cm<sup>2</sup> (0.75 V), and 13.46 mA/cm<sup>2</sup> (0.74 V), respectively. The filling factors of DSSCs with PC, CC, and CC/PC are 56.09%, 59.80%, 65.28%, and 62.69%, respectively; the photoelectric conversion efficiencies of DSSCs with PC, CC, and CC/PC are 4.61%, 5.20%, 5.90%, and 6.26%, respectively. It is noted that compared with CC layer or PC layer counter electrode, the CC/PC counter electrode delivers better photovoltaic performance. Particularly, the filling factor of DSSC with CC/PC (65.28%) is even 4.10% higher than that of DSSC with commercial Pt (62.69%), and the photoelectric conversion efficiency of the CC/PC-based DSSC is as large as 5.90%, which reaches 94.2% of the Pt-based DSSC (6.26%). The excellent performance of DSSC with CC/PC counter electrode is attributed to the unique three-dimensional porous structure, which can not only facilitate the transfer of electrons and ions, but also provide abundant catalytic sites; these synergistic effects greatly enhance the photovoltaic conversion performance of CC/PC-based DSSC.

**Keywords:** dye-sensitized solar cells, carbon composite counter electrode, photoelectric conversion efficiency

**PACS:** 78.56.-a, 84.60.Jt, 85.30.-z, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181833

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21773024).

† Corresponding author. E-mail: 191585114@uestc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yfchen@uestc.edu.cn