

碳点在染料敏化太阳能电池中的应用研究进展

侯思懿^{1,2}, 于 畅¹, 丁一旺¹, 刘迎宾¹, 邱介山³

(1. 精细化工国家重点实验, 辽宁省能源材料化工重点实验室, 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 青海大学新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016;

3. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 碳点作为一种新型碳纳米材料, 以其超小的尺寸、丰富的表面官能团、良好的化学稳定性、优异的光电性能等优势受到科研工作者和业界的广泛关注。详细介绍和总结了碳点结构、分类、特点以及制备方法, 重点探讨了碳点在染料敏化太阳能电池不同组件中的应用研究进展, 分析并指出了碳点在可控合成、规模制备、构效关系解耦、性能优化及染料敏化太阳能电池应用等方面所面临的挑战和未来的发展方向。

关键词: 碳点; 表面性质; 制备方法; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: TB32 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1830-08

网络出版时间: 2022-05-30



Recent Advances of Carbon Dots Applied in Dye-Sensitized Solar Cells

HOU Siyi^{1,2}, YU Chang¹, DING Yiwang¹, LIU Yingbin¹, QIU Jieshan³

(1. State Key Lab of Fine Chemicals, Liaoning Key Lab for Energy Materials and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China;

2. New Energy (Photovoltaic) Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810016, China;

3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: As one of carbon nanomaterials, carbon dots have attracted widespread attention due to their ultra-small size, abundant surface functional groups, good chemical stability, and superior optoelectronic properties. In this review, the structures, classifications, characteristics, and preparation methods of carbon dots were introduced. Recent research studies on carbon dots as various components or additives in dye-sensitized solar cells were represented. The challenges of controllable synthesis, structure-property relationship, and performance optimization of carbon dots were analyzed. In addition, the development directions of large-scale controllable preparation for carbon dots and their application in dye-sensitized solar cells were proposed.

Keywords: carbon dots; surface property; preparation methods; dye-sensitized solar cells

碳纳米材料(如碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等)因其分布广泛、结构多样、化学稳定性良好等优势被广泛应用于生物、医学、能源等各个领域^[1-3]。碳点(CDs)是碳纳米家族中的一颗新星。2004 年, Xu 等^[4]在分离提纯单壁碳纳米管的过程中意外发

现具有荧光特性的碳纳米颗粒。随后, Sun 等^[5]利用激光刻蚀石墨, 产物经酸化、钝化处理, 合成出 5 nm 左右的 CDs, 深入研究了 CDs 的荧光特性并首次提出 CDs 的概念。CDs 是一类尺寸小于 10 nm 的荧光碳纳米颗粒, 由无定形或 sp^2/sp^3 杂化碳核及表

收稿日期: 2022-01-10。 修订日期: 2022-03-02。

基金项目: 国家自然科学基金(51872035, 22078052); 大连市高层次人才创新支持计划(2019RJ03)。

第一作者: 侯思懿(1988—), 女, 博士研究生。

通信作者: 于 畅(1979—), 女, 博士, 教授;

邱介山(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-01-10. Revised date: 2022-03-02.

First author: HOU Siyi (1988—), female, Doctoral candidate.

E-mail: housiyihousiyu@126.com

Correspondent authors: YU Chang (1979—), female, Ph.D., Professor;

QIU Jieshan (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chang.yu@dlut.edu.cn; qiujs@mail.buct.edu.cn

面官能团组成。CDs 具有优异的光学特性和良好的电学活性^[6], 使其在光伏发电领域展现出了良好的应用前景。近年来, CDs 在染料敏化太阳能电池(DSSCs)中的应用受到广泛关注。已有研究表明, CDs 可以提高 DSSCs 的光吸收能力、电荷分离速率和稳定性等, 最终改善其光电性能^[7]。

本文介绍了 CDs 的结构、分类、特点和制备方法, 系统阐述了 CDs 在 DSSCs 中的应用研究进展, 解耦 CDs 在不同组件(如光阳极、染料分子、对电极等)中的作用, 旨在为 CDs 在 DSSCs 中的应用提供一定的指导和参考。

1 碳点的分类与特点

根据碳核的结构、表面官能团和性质的不同, CDs 可分为石墨烯量子点(GQDs)、碳量子点(CQDs)、碳纳米点(CNDs)和碳化聚合物点(CPDs)^[8]。GQDs 是由单层或几层(通常小于 5 层)石墨烯碎片和边缘化学官能团组成的碳纳米颗粒, 通常呈现各向异性, 其横向尺寸(<10.0 nm)通常比高度(<2.5 nm)大, 而短程有序的 π 共轭结构使其具有光致发光特性^[9]。CQDs 是基于 sp^2/sp^3 杂化碳核和表面官能团组成的准球形碳纳米颗粒, 它具有明显的量子限域效应^[10]。因此, 可以通过调节 CQDs 的尺寸来调节其光致发光波长。CNDs 与 CQDs 形状类似, 但它通常由非晶态碳核组成, 发光机理主要来源于表面态。CPDs 是由线性聚合物或单体聚合/交联得到的碳纳米颗粒, 它的表面态、分子态和

交联增强发射是其发光的主要原因^[11]。

CDs 独特的化学结构赋予其优异的理化特性, 主要包括^[12-13]: 1) CDs 具有良好的分散性、优异的化学稳定性及丰富的催化活性位点; 2) CDs 具有上/下转换发光性能, 即受低/高能的光激发, 发射出高/低能量的光, 该性能可以提高光的捕获效率, 减少能量损失; 3) CDs 是良好的电子给体和受体, 可以加速催化反应中电子的转移。鉴于此, 由于可控的组成、结构和表面性质使得 CDs 在医学成像、生物传感器、光伏设备等领域获得了广泛的应用。

2 碳点的制备方法

CDs 的可控制备是其实际应用的基础。为了调变 CDs 的结构、物理化学性质和功能, 电弧放电和激光刻蚀等各种方法不断出现(图 1)。按照其形成机制不同, 可分为“自上而下”和“自下而上”两大类^[14-15]。自上而下法通常以大尺寸的碳材料为前驱体, 采用物理或化学的方法将其破碎成纳米尺寸的碎片。该方法制备的 CDs 纯度和结晶度高、亲水性好, 在一定程度上能保持前驱体本身的性质, 但制备条件苛刻且荧光量子产率相对较低, 不利于大规模制备。与其相比, 自下而上法是将小分子的碳结构热解、碳化或聚合成所需尺寸的 CDs, 该方法前驱体选择范围广、CDs 荧光量子产率高, 但存在 CDs 易团聚和分离困难等问题。典型的 CDs 制备方法及其优缺点汇于表 1。

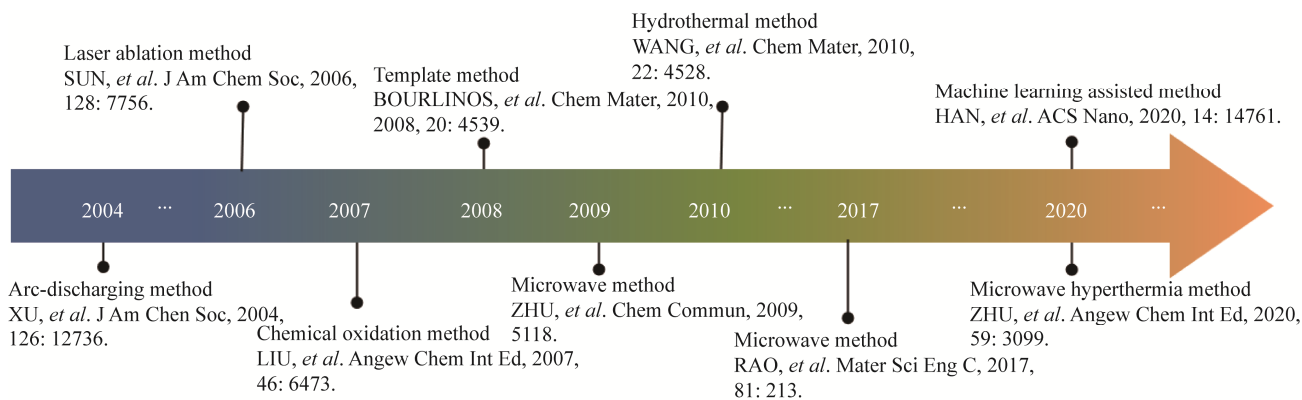


图 1 碳点制备方法的研究进展^[4-5,16-22]

Fig. 1 Research progress for preparation methods of carbon dots (CDs)^[4-5,16-22]

2.1 自上而下

自上而下法主要包括电弧放电、激光刻蚀和氧化分解等^[23-24]。电弧放电和激光刻蚀是在密闭反应器中利用超高电压或高能激光脉冲产生气体等离子体驱动碳材料分解生成 CDs^[25-26]。氧化分

解是一种广泛使用的方法, 该方法通过打断碳-碳键, 将大尺寸碳材料化学“剪裁”为小尺寸的 CDs。根据氧化条件的不同, 氧化分解可分为化学氧化和电化学氧化。化学氧化是利用强氧化剂(如 HNO_3 、 H_2SO_4 、 KMnO_4 等)氧化剥离碳材料制备

CDs^[27]。该方法制得的 CDs 具有大量的含氧官能团, 促使其亲水性和缺陷密度大幅增加。电化学氧化是以导电碳材料为工作电极, 利用阳极氧化产生超氧自由基($\bullet\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\bullet\text{OH}$)等活性自由基, 对碳材料进行电化学“裁剪”, 通过调控工艺参数(如电位、电解时间)可以实现 CDs 尺寸和光学性能的调控^[28]。目前, 自上而下法常用的碳源包括: 石墨烯、碳纳米管、无烟煤、煤沥青、石墨纸等。在众多的碳源中, 煤炭及其煤系衍生物由于资源丰富等特点成为一种廉价、重要的制备 CDs 的前驱体。Hu 等^[29–30]利用硝酸氧化法分别以无烟煤和煤沥青为碳源制备了煤基和沥青基 CDs, 将其作为高选择性、低检测限(2 nmol/L)的铜离子检测荧光探针及光催化制氢领域的高效催化剂, 展现出优异的灵敏度和光催化制氢性能。在此基础上, Hu 等^[31]以煤基碳棒为碳源, 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液为电解液, 氨水、乙二胺或尿素为助剂(提供导电离子和活性物种), 采用电化学氧化法制备了氮掺杂煤基 CDs, 并将其与石墨烯复合作为燃料电池的催化剂, 通过考察不同催化剂的线性扫描伏安特性可知, 该催化剂具有接近商业

化 Pt/C 催化剂的稳态电流和启动电势, 展现出类似商业化 Pt/C 催化剂的催化活性。

2.2 自下而上

自下而上法主要包括高温热解、微波、水热/溶剂热和模板法等^[23,32–34]。高温热解是在温度高于有机小分子的熔点时, 有机小分子经过缩合和成核形成 CDs。该方法可选择的前驱体广泛并且能够利用不同的前驱体实现不同杂原子掺杂^[34]。为了减少高温热解法中 CDs 的团聚现象, 研究者以 SiO_2 微球、金属–有机骨架等为模板制备 CDs, 得到的 CDs 具有均匀的尺寸和特定的纳米结构^[35–36]。微波技术因其操作简单、加热快速、易商业化等优点逐渐备受关注^[37], 被广泛应用于 CDs 的制备。该方法利用电磁波在短时间内提供高强度的能量使有机小分子发生碳化/裂解从而生成 CDs^[38]。水热/溶剂热法是将有机小分子或聚合物溶解在水或有机溶剂中作为反应前驱体, 然后在高温、高压驱动下形成碳核, 生长成 CDs^[39–40]。它具有易于操作、前驱体广泛、CDs 荧光量子产率高等优点^[41–42]。自下而上法常用前驱体包括: 柠檬酸、酚醛树脂、葡萄糖等。

表 1 CDs 的不同制备方法及其优缺点

Table 1 Comparison for different preparation methods of CDs

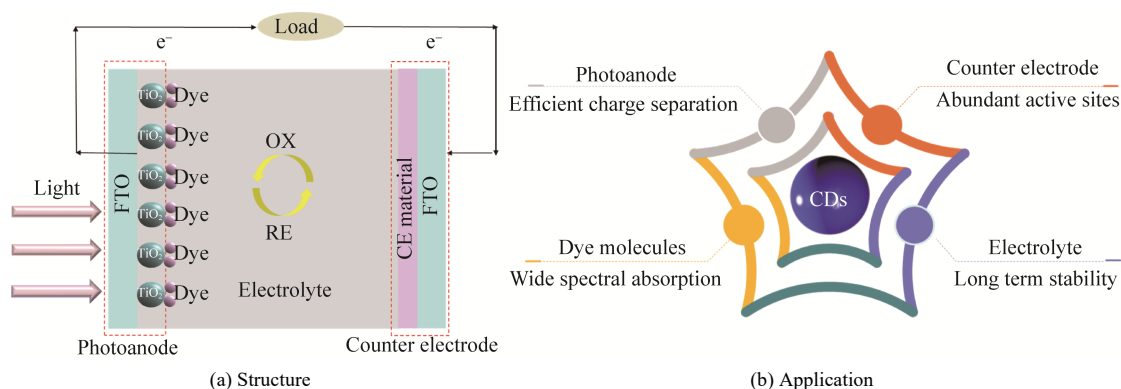
Classification	Preparation method	Advantages	Disadvantages	Reference
Top-down	Arc discharge	Better fluorescence performance	Wide size distribution	[4,25]
	Laser ablation	Controllable morphology and size	Complicated operation	[5,26]
	Chemical oxidation	Well hydrophilicity	Wide size distribution	[29–30]
	Electrochemical oxidation	Controllable sizes and optical properties	Low fluorescence quantum yield	[28,31]
Bottom-up	Thermal decomposition	Wide precursor source; Simple operation	Easy aggregation; Wide size distribution	[34]
	Microwave	Short reaction time; Simple operation	Low fluorescence quantum yield	[32,38]
	Hydrothermal/solvothermal treatment	Wide precursor source; High fluorescence quantum yield	Time-consuming	[39–42]
	Template	Uniform size and specific nanostructure	Complex operation	[35–36]

综上所述, CDs 的物理化学性质和性能很大程度上与其制备方法相关。目前, 大多采用控制变量法来优化 CDs 的性质, 耗时较长。为了克服上述问题, 研究者们将机器学习(ML)与合成化学相结合。Han 等^[21]建立了水热合成 CDs 的 ML 模型, 揭示了各工艺参数与实验结果的关系。通过 ML 模型和实验研究制备出荧光量子产率为 39.3% 的 CDs。机器学习在加速新材料开发方面展现出了非凡的潜力, 将其引入 CDs 的合成中可以加快

探索期、降低成本。

3 碳点在染料敏化太阳能电池中的应用

典型的 DSSCs 是由光阳极、染料分子、电解质和对电极所组成的类三明治结构(图 2a)。染料分子的光吸收能力、电子的转移、对电极的催化性能等均影响 DSSCs 的光电转化效率(PCE)。CDs 具有优异的光学特性、良好的电化学活性和稳定性, 使其广泛应用于 DSSCs(图 2b, 表 2)。



FTO—Fluorine-doped tin oxide conductive glass; CE—Counter electrode; RE—Reduction; OX—Oxidation.

图 2 染料敏化太阳能电池结构示意图及 CDs 在染料敏化太阳能电池中的应用

Fig. 2 Structural schematic illustration of dye-sensitized solar cells (DSSCs) and application of CDs in DSSCs

表 2 基于 CDs 构筑的 DSSCs 的光电化学性能

Table 2 Performance for DSSCs made of CDs

Component	Reference	Materials	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	PCE/%
Photoanode	[45]	TiO ₂	7.92	0.765	3.25
		CDs/TiO ₂	16.94	0.788	7.32
	[46]	ZnO	0.61	0.320	0.80
		N-CDs/ZnO	2.34	0.670	5.92
		NiO/ZnO	1.18	0.570	3.41
Dye molecules	[47]	NiO/N-CDs/ZnO	4.75	0.540	13.02
		N719	17.30	0.721	8.09
	[49]	N-CQDs/N719	18.60	0.736	9.29
		N719	15.77	0.703	7.80
		PEG-m-CQDs/N719	17.01	0.708	8.19
Electrolyte	[51]	N3	4.73	0.608	1.92
		GQDs/N3	5.58	0.583	2.15
		PGE	4.52	0.795	2.83
Counter electrode	[52]	CDs/PGE	9.55	0.892	6.05
		Pt	16.98	0.710	7.35
	[36]	CQDs/CS	16.87	0.720	8.42
		MoS ₂ /rGO	7.80	0.740	3.92
		N-GQD/MoS ₂ /rGO	8.62	0.760	4.65
	[59]	PEDOT: PSS	12.82	0.668	5.14
		GQDs/PEDOT: PSS	14.70	0.718	7.36

PEG—Polyethylene glycol; PGE—Polymer gel electrolyte; CS—Carbon sphere; rGO—Reduced graphene oxide; CQDs—Carbon quantum dots; J_{sc} —Short-circuit current density; V_{oc} —Open-circuit voltage; PCE—Photoelectric conversion efficiency.

3.1 光阳极

光阳极由导电衬底和纳米化合物半导体组成,起到吸附染料分子、收集和传输光生电子的作用。因此,光阳极材料应具备较大的比表面积以吸附更多的染料分子,增强光生电子能力;具备合适的能带结构(其导带底能级低于激发态染料的最低未占分子轨道能级)以保证光生电子的有效注入,从而减少电子-空穴复合。目前,常用的光阳极材料以宽禁带的氧化物半导体居多,如 TiO₂、ZnO、WO₃ 等。为了进一步提高这些光阳极材料的光吸收能力、电子注入率和稳定性等,制备出由 2 种或多种材料组

成的复合光阳极是提高电池性能的有效途径之一。研究发现,将 CDs 引入光阳极中合成复合材料时,由于 CDs 良好的光子吸收特性和电子传输能力,使得光阳极的光吸收能力增强,电荷转移速率加快,从而提高 DSSCs 的光电性能^[43-44]。

TiO₂ 是常用的光阳极材料,但其存在快速的电子-空穴复合导致电荷分离率低下的问题。Rezaei 等^[45]利用脉冲电泳沉积法制备出 CDs/TiO₂ 复合光阳极,其电催化性能优于单一 TiO₂ 光阳极 (PCE=3.25%),PCE 达到了 7.32%。研究发现,电池性能的提高归因于以下几点:1) CDs 可以抑制电解质与基底 FTO 之间的直接接触,进而减少了电子-空穴复合;2) CDs 有助于光阳极比表面积的提高,致使其对染料分子的吸附量增加,增强了光生电子能力;3) CDs 的光子吸收特性增加了注入 TiO₂ 的光生电子数量。除上述作用外,CDs 能够调节半导体带隙来提高电极性能。Efa 等^[46]研究了氮掺杂碳点/氧化锌(N-CDs/ZnO)复合光阳极的电催化性能。结果表明,N-CDs 的加入明显降低了 ZnO 的带隙,促进了 ZnO 中的电子向导电衬底的转移,降低了光阳极的串联电阻和电荷转移电阻,从而提升了电池光伏性能。Geleta 等^[47]构建了 NiO/N-CDs/ZnO 复合光阳极。该光阳极中,n 型 ZnO 与 p 型 NiO 形成的 p-n 结能够促进电荷分离;N-CDs 将光子转化为电子并降低了 ZnO/N-CDs 和 N-CDs/NiO 界面上电荷载流子的势垒,促进载流子的运输,使电池的 PCE 高达 13.02%。

3.2 染料分子

染料分子即光敏剂,在 DSSCs 中起到吸收光子并将其转换成电子的作用。高效的染料分子应具备以下条件:1) 较宽的吸波范围和较强的可见光吸收能力,以保证最大限度地吸收太阳光;2) 激发态能

级高于光阳极材料导带底能级,且两者之间必须有部分重叠的轨道,以确保光电子能够注入到光阳极材料导带中;3) 最高占据分子轨道能级低于电解质中氧化还原电对的电势,以保证失去电子的氧化态染料能被电解质中的还原态离子还原,使染料再生;4) 含有羧基、磺酸基、磷酸基等官能团以便牢固地锚定在光阳极的表面;5) 具有足够的稳定性,能经受 10^8 次循环(相当于暴露在自然光下 20 a)。目前, DSSCs 体系常用的染料分子主要包括金属配合物(如 N719、N3 等)和纯有机染料(如吡啶、三芳胺等)。但它们存在价格昂贵、光吸收范围有限、稳定性较差等问题。基于此,研究者们将具有价格低廉、宽光谱吸收、良好化学稳定性等特点的 CDs 与染料分子结合构成共敏剂,从而拓宽染料的光吸收范围、提高电荷分离速率,显著改善电池的吸光性能^[48]。

为了进一步增强 CDs 功能,研究者采用杂原子掺杂和表面钝化等策略来调控其光电特性。Zhao 等^[49]在 N-CQDs/N719 共敏化 DSSCs 的研究中发现, N-CQDs 可以将光吸收范围从可见光区扩大到近红外区域,并促进电子-空穴分离和电荷提取,从而增强了 DSSCs 性能。此外,电池性能还依赖于制备 N-CQDs 时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量,即 N-CQDs 中氮的掺杂量。随着氮掺杂量的增加, DSSCs 的光电转化效率增大,但当其增加到一定程度后,电池性能下降,其原因可能为碳平面的共轭结构被破坏。不同表面基团修饰的 CDs 可以实现其发光性能的调控。Zhu 等^[50]利用聚乙二醇(PEG)钝化 CQDs,制备了具有上转换和下转换发光性能的 PEG-m-CQDs。与单一 N719 敏化的 DSSCs 的 PCE 相比(7.80%), PEG-m-CQDs 和 N719 染料共敏化的 DSSCs 的 PCE 提升至 8.19%。他们发现,电池性能提高的主要原因包括:1) PEG-m-CQDs 的上/下转换发光特性将近红外光和紫外光的光转换成可见光,随后被 N719 重新吸收,激发出更多的电子;2) PEG-m-CQDs 可以将 N719 最高占据分子轨道中的光生空穴引入电解质,显著提高染料的电子-空穴分离;3) PEG-m-CQDs 可以有效抑制光阳极上的电子与电解质中氧化态离子的复合。除了更宽的光谱窗口,适当的能级排列能够实现电荷载流子的定向流动,从而降低电子-空穴复合。Mihalache 等^[51]以水热法制备的 GQDs 与 N3 染料构成共敏剂,应用于 DSSCs 中获得了 2.15% 的 PCE。研究发现, GQDs 抑制了电子向电解质的转移,有效阻止电子-空穴复合;作为供体分子 GQDs 的发射光谱与受体分子 N3 的吸收光谱重叠,

GQDs 向 N3 发生 Förster 共振能量转移,增强 N3 染料对光的吸收能力;N3 染料、GQDs 和 TiO_2 的级联能级排列有效提高电子注入率和电荷分离速率。

3.3 电解质

DSSCs 中常用的电解质为液态电解质,由有机溶剂(如乙腈、三甲氧基丙腈、离子液体等)、添加剂(如 4-叔丁基吡啶、锂盐等)和氧化还原电对(常用 I_3^-/I^- 电对)组成。但有机溶剂存在易挥发、易燃、耐热低等缺点导致 DSSCs 的长期稳定性较差。研究表明,在液态电解质中加入凝胶剂构成聚合物凝胶电解质(PGE)可以显著提高电池稳定性。为了进一步改善电池性能, Mohan 等^[52]在 PEG 中引入具有优异电化学活性和良好稳定性的 CDs,使电池的 PCE 从 2.83% 提高到 6.05%。光电测试表明, CDs 能够将高能量的紫外光(约为 410 nm)转化为有利于染料分子吸收的绿光(约为 533 nm),从而进一步激发染料分子中的电子从价带跃迁到导带,增加染料分子导带中的电子密度,提高光阳极的电子注入率,使电池的短路电流密度从 $4.52 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增大到 $9.55 \text{ mA}/\text{cm}^2$,提升了电池的光伏性能。优化后的 DSSCs 在 35°C 测试 1000 h 后,初始性能保持率为 96.7%,具有良好的长期稳定性。

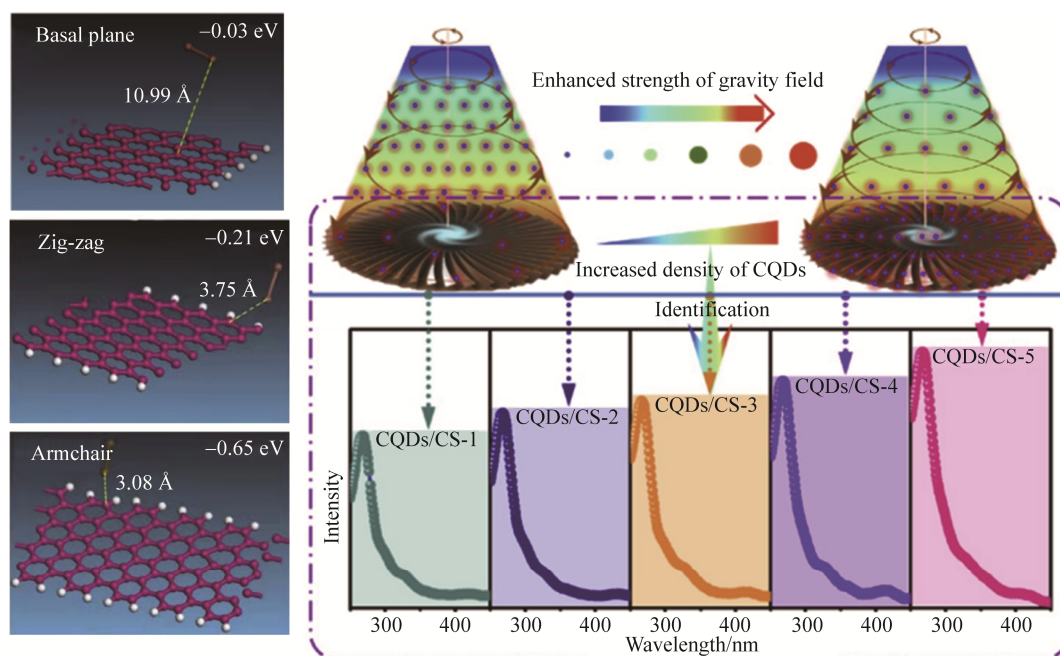
3.4 对电极

除了光阳极、染料分子和电解质外,对电极也是 DSSCs 的重要组成部分,通常由导电衬底和催化材料组成,起到收集外电路电子和催化电解质中氧化态离子还原的作用。Pt 基对电极因良好的导电性和优异的催化性得到广泛的应用,然而其储量有限、价格昂贵,且在催化过程中易与电解质反应,导致电池稳定性较差,阻碍了 DSSCs 的大规模生产和商业化应用。因此,探索高效且廉价的对电极材料成为研究的热点。目前,已开发的对电极材料包括过渡金属化合物、导电聚合物、碳材料等^[53–57]。其中碳材料因其分布广泛、结构多样、导电性好、化学稳定性高等特点,在取代 Pt 基对电极方面显示出极大的潜力。在众多的碳材料中, CDs 因含有丰富的催化活性位点被广泛应用于 DSSCs 对电极^[58]。

Chang 等^[36]采用密度泛函理论方法,研究了 I_2 分子分别在碳基面,锯齿型边缘碳和扶手椅型边缘碳位点表面的吸附状态。研究发现,相对于基面碳原子,边缘碳(尤其是扶手椅型碳位点)具有更高的电荷密度,能够显著降低反应过程中关键中间体 I_2 的吸附能,从而促进对电极上 I_3^- 的还原反应(图 3a)。短程有序兼有更多的边缘活性位点的 CDs 是主要的

活性位点。为了进一步证实这一理论的成果,他们提出基于重力场辅助的方法利用碳材料之间的 π - π 共轭作用,在高导电性多孔碳球表面耦合不同载量的 CQDs,制备出碳量子点/多孔碳球(CQDs/CS)对电极(图 3b)。研究发现,随着碳球表面 CQDs 载量的增加,材料的边缘活性位点增多,催化活性增强,导电性降低。不过,倘若持续增加 CQDs/CS 中 CQDs 的担载量即活性位的数量,CQDs/CS 的光伏性能略有下降。总之,需要平衡 CQDs/CS 活性位数量和导电性之间的关系。当离心转速为 14 000 r/min 时,所构筑的 CQDs/CS-4 作为对电极组装成电池的 PCE 达 8.42%,远高于 Pt 电极(7.35%)。为了获得更好的催化性能,杂原子掺杂调控 CDs 电子结构也是增强其电荷密度及催化活性的有效方法之一。Silambarasan 等^[59]利用水热法制备了氮掺杂石墨烯

量子点/二硫化钼/还原氧化石墨烯(N-GQD/MoS₂/rGO)复合对电极材料。N-GQD 的加入不仅改变材料的电子特性还增大了比表面积,暴露出更多的催化活性位点,促进了快速的电荷转移,使得电池的 PCE 较之前(MoS₂/rGO)提高了 32%。对电极的催化性能与其粗糙度也密切相关,增加电极的粗糙度可以提高电极的催化性能^[60]。Lee 等^[61]研究了石墨烯量子点/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(GQDs/PEDOT:PSS)复合对电极的电催化性能,结果表明,将 GQDs 加入到 PEDOT:PSS 中,电极的粗糙度增加,电催化活性提高,电极/电解质界面处的电荷转移电阻降低,电池的 PCE 提高了 43%。在各种低照度条件下(如阴天中午、晴天凌晨和黄昏),该电池表现出比传统硅太阳能电池更高的 PCE。



(a) Adsorption energy of I₂ molecule and the bonding length

(b) Gravity field-mediated concentration distributions

图 3 I₂ 分子在不同碳位点的吸附能和成键长度及重力场介导的 CQDs 浓度分布^[36]

Fig. 3 Adsorption energy and the bonding length of I₂ molecule at different carbon sites and scheme of the gravity field-mediated concentration distributions of CQDs^[36]

4 结论与展望

CDs 是一类新型的碳纳米材料,其结合了碳材料的电学特性和半导体量子点独特的光学特性。由于 CDs 具有超小的尺寸、丰富的表面官能团、良好的化学稳定性、优异的光电特性等优势,使其在 DSSCs 中的应用得到了广泛的研究。将 CDs 引入光阳极材料中可增大光吸收强度,加快电荷转移速率。经 CDs 改性的对电极材料,具有更多的催化活性位

点和更快的电子转移能力。此外,CDs 还可加入染料分子或电解质中,起到拓宽光吸收范围、提高电子注入率和电荷分离速率等作用。

总之,CDs 在 DSSCs 中展现出巨大的应用潜力,但仍存在一些亟待解决的问题: 1) 采用价格低廉且优质的碳源制备高质量的碳点仍需进一步研究; 2) 无论是自上而下法还是自下而上法,所制备的 CDs 为尺寸不一或含无定形碳、短链聚合物的混合物,使其分离困难。因此,开发新型、可控的合成

和分离方法对于其工业化应用具有十分重要的意义；3) CDs 的性能受到很多因素的影响，如尺寸、化学基团、边缘构型、缺陷、掺杂剂等。建立原位表征平台揭示各因素与 CDs 性能及应用之间的构效关系，有助于赋予 CDs 新的内涵，全面推动 CDs 在 DSSCs 领域的应用；4) 合理设计不同结构和功能的 CDs 以满足 DSSCs 不同组件的需求是提高 DSSCs 性能的关键。但目前的研究主要依靠控制变量法，耗时较长。因此，应引入机器学习辅助实现结构、形貌、表/界面化学和功能导向 CDs 的有效筛选；5) CDs 作为纳米颗粒具有较高的比表面能，极易在高浓度下发生团聚，应开发有效的技术方法以提升 CDs 在 DSSCs 不同组件中的分散性。

综上所述，CDs 在 DSSCs 中显示出良好的应用前景，进一步研究 CDs 的大规模可控制备和 CDs 调控 DSSCs 性能的机制是未来 CDs 在该领域应用的主要研究方向。

参考文献:

- LOH K P, HO D, CHIU G N C, et al. Clinical applications of carbon nanomaterials in diagnostics and therapy[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(47): 1802368.
- LIU D B, NI K, YE J L, et al. Tailoring the structure of carbon nanomaterials toward high-end energy applications[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(48): 1802104.
- KALYTCHUK S, POLÁKOVÁ K, WANG Y, et al. Carbon dot nanothermometry: Intracellular photoluminescence lifetime thermal sensing [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1432–1442.
- XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12736–12737.
- SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(24): 7756–7757.
- GUO R T, LI L, WANG B W, et al. Functionalized carbon dots for advanced batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 37: 8–39.
- RASAL A S, YADAV S, YADAV A, et al. Carbon quantum dots for energy applications: A review[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(7): 6515–6541.
- XIA C L, ZHU S J, FENG T L, et al. Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(23): 1901316.
- YAN Y B, GONG J, CHEN J, et al. Recent advances on graphene quantum dots: From chemistry and physics to applications[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(21): 1808283.
- LIU Y M, ROY S, SARKAR S, et al. A review of carbon dots and their composite materials for electrochemical energy technologies[J]. *Carbon Energy*, 2021, 3(5): 795–826.
- ZENG Q S, FENG T L, TAO S Y, et al. Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): The nomenclature[J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 142.
- PHANG S J, TAN L L. Recent advances in carbon quantum dot (CQD)-based two dimensional materials for photocatalytic applications[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(21): 5882–5905.
- BARMAN M K, PATRA A. Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence behaviour of carbon dots[J]. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, 2018, 37: 1–22.
- LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon quantum dots and their applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(1): 362–381.
- CHAN K K, YAP S H K, YONG K T, et al. Biogreen synthesis of carbon dots for biotechnology and nanomedicine applications[J]. *Nano-Micro Lett*, 2018, 10(4): 72.
- LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 119(34): 6593–6595.
- BOURLINOS A B, STASSINOPOULOS A, ANGLOS D, et al. Photoluminescent carbogenic dots[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(14): 4539–4541.
- ZHU H, WANG X L, LI Y L, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties[J]. *Chem Commun*, 2009 (34), 5118–5120.
- WANG F, PANG S P, WANG L, et al. One-step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(16): 4528–4530.
- RAO L S, TANG Y, LI Z T, et al. Efficient synthesis of highly fluorescent carbon dots by microreactor method and their application in Fe³⁺ ion detection[J]. *Mater Sci Eng C*, 2017, 81: 213–223.
- HAN Y, TANG B J, WANG L, et al. Machine-learning-driven synthesis of carbon dots with enhanced quantum yields[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 14761–14768.
- ZHU Z J, CHENG R, LING L T, et al. Rapid and large-scale production of multi-fluorescence carbon dots by a magnetic hyperthermia method[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(8): 3099–3105.
- WANG R, LU K Q, TANG Z R, et al. Recent progress in carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(8): 3717–3734.
- LIU J, LIU Y, LIU N Y, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 970–974.
- DAS R, BANDYOPADHYAY R, PRAMANIK P, et al. Carbon quantum dots from natural resource: A review[J]. *Mater Today Chem*, 2018, 8: 96–109.
- GE G L, LI L, WANG D, et al. Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications[J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9: 6553–6575.
- HU C, LI M Y, QIU J S, et al. Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(8): 2315–2337.
- LI S, LI L, TU H Y, et al. The development of carbon dots: From the perspective of materials chemistry[J]. *Mater Today*, 2021, 51: 188–207.
- HU C, YU C, LI M Y, et al. Chemically tailoring coal to fluorescent carbon dots with tuned size and their capacity for Cu(II) detection[J]. *Small*, 2014, 10(23): 4926–4933.
- BAI J P, XIAO N, WANG Y W, et al. Coal tar pitch derived nitrogen-doped carbon dots with adjustable particle size for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Carbon*, 2021, 174: 750–756.
- HU C, YU C, LI M Y, et al. Nitrogen-doped carbon dots decorated on graphene: A novel all-carbon hybrid electrocatalyst for enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(16): 3419–3422.
- RANI U A, NG L Y, NG C Y, et al. A review of carbon quantum dots

- and their applications in wastewater treatment[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 278: 102124.
- [33] LI M Y, YU C, HU C, et al. Solvothermal conversion of coal into nitrogen-doped carbon dots with singlet oxygen generation and high quantum yield[J]. *Chem Eng J*, 2017, 320: 570–575.
- [34] DI G L, ZHU Z L, DAI Q, et al. Wavelength-dependent effects of carbon quantum dots on the photocatalytic activity of g-C₃N₄ enabled by LEDs[J]. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122296.
- [35] GU Z G, LI D J, ZHENG C, et al. MOF-templated synthesis of ultrasmall photoluminescent carbon-nanodot arrays for optical applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6853–6858.
- [36] CHANG J W, SONG X D, YU C, et al. Gravity field-mediated synthesis of carbon-conjugated quantum dots with tunable defective density for enhanced triiodide reduction[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104377.
- [37] WANG Z, YU C, HUANG H W, et al. Carbon-enabled microwave chemistry: From interaction mechanisms to nanomaterial manufacturing[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 106027.
- [38] KANG J W, KANG D H. Effect of amino acid-derived nitrogen and/or sulfur doping on the visible-light-driven antimicrobial activity of carbon quantum dots: A comparative study[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129990.
- [39] ZHAO S J, HUANG L, XIE Y, et al. Green synthesis of multifunctional carbon dots for anti-cancer and anti-fungal applications[J]. *Chin J Chem Eng*, 2021, 37: 97–104.
- [40] SHI W L, GUO F, WANG H B, et al. Carbon dots decorated the exposing high-reactive (111) facets CoO octahedrons with enhanced photocatalytic activity and stability for tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 219: 36–44.
- [41] HOLA K, SUDOLSKA M, KALYTCHUK S, et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12402–12410.
- [42] WANG L, LI W T, YIN L Q, et al. Full-color fluorescent carbon quantum dots[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(40): eabb6772.
- [43] ETEFA H F, IMAE T, YANAGIDA M. Enhanced photosensitization by carbon dots co-adsorbing with dye on p-type semiconductor (nickel oxide) solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(16): 18596–18608.
- [44] 张争艳, 潘振晓, 钟新华. 量子点敏化太阳能电池研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(2): 331–339.
ZHANG Zhengyan, PAN Zhenxiao, ZHONG Xinhua. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(2): 331–339.
- [45] REZAEI B, IRANNEJAD N, ENSAFI A A, et al. The impressive effect of eco-friendly carbon dots on improving the performance of dye-sensitized solar cells[J]. *Sol Energy*, 2019, 182: 412–419.
- [46] EFA M T, IMAE T. Effects of carbon dots on ZnO nanoparticle-based dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 303: 204–210.
- [47] GELETA T A, IMAE T. Nanocomposite photoanodes consisting of p-NiO/n-ZnO heterojunction and carbon quantum dot additive for dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(1): 236–249.
- [48] SHEJALE K P, JAISWAL A, KUMAR A, et al. Nitrogen doped carbon quantum dots as co-active materials for highly efficient dye sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2021, 183: 169–175.
- [49] ZHAO Y Y, DUAN J L, HE B L, et al. Improved charge extraction with N-doped carbon quantum dots in dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 282: 255–262.
- [50] ZHU W L, DUAN J L, DUAN Y Y, et al. Efficiency enhancement of hybridized solar cells through co-sensitization and fast charge extraction by up-converted polyethylene glycol modified carbon quantum dots[J]. *J Power Sources*, 2017, 367: 158–166.
- [51] MIHALACHE I, RADOI A, MIHAILA M, et al. Charge and energy transfer interplay in hybrid sensitized solar cells mediated by graphene quantum dots[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 306–315.
- [52] MOHAN K, BORA A, DOLUI S K. Efficient way of enhancing the efficiency of a quasi-solid-state dye-sensitized solar cell by harvesting the unused higher energy visible light using carbon dots[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(8): 10914–10922.
- [53] MENG X T, YU C, SONG X D, et al. Scrutinizing defects and defect density of selenium-doped graphene for high-efficiency triiodide reduction in dye-sensitized solar cells[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(17): 4682–4686.
- [54] MENG X T, YU C, ZHANG X P, et al. Active sites-enriched carbon matrix enables efficient triiodide reduction in dye-sensitized solar cells: An understanding of the active centers[J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 138–147.
- [55] CHANG J W, SONG X D, YU C, et al. Hydrogen-bonding triggered assembly to configure hollow carbon nanosheets for highly efficient triiodide reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(51): 2006270.
- [56] CHANG J W, YU C, SONG X D, et al. A C-S-C linkage-triggered ultrahigh nitrogen-doped carbon and identification of active site in triiodide reduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(7): 3587–3595.
- [57] CHANG J W, YU C, SONG X D, et al. Mechanochemistry-driven prelinking enables ultrahigh nitrogen-doping in carbon materials for triiodide reduction[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106332.
- [58] WU M X, SUN M Y, ZHOU H W, et al. Carbon counter electrodes in dye-sensitized and perovskite solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 30(7): 1906451.
- [59] SILAMBARASAN K, HARISH S, HARA K, et al. Ultrathin layered MoS₂ and N-doped graphene quantum dots (N-GQDs) anchored reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite-based counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2021, 181: 107–117.
- [60] KAY A, GRÄTZEL M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1996, 44(1): 99–117.
- [61] LEE C P, LIN C A, WEI T C, et al. Economical low-light photovoltaics by using the Pt-free dye-sensitized solar cell with graphene dot/PEDOT: PSS counter electrodes[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 109–117.