

基于石墨烯基电极染料敏化太阳能电池的研究进展

谢世伟^{1,2}, 肖 啸¹, 谭建军¹, 刘 愈¹, 张志友^{1,3}, 杜惊雷^{1,3}, 高福华^{1,3*}

(1. 四川大学 物理科学与技术学院, 四川 成都 610065;

2. 三峡大学 理学院, 湖北 宜昌 443002;

3. 高能密度物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:对近几年石墨烯基电极染料敏化太阳能电池的研究成果进行了追踪,分析了多种改性石墨烯电极应用于染料敏化太阳能电池后能量转换效率变化的原因,深入研究了改善石墨烯对电解质的还原电催化反应活性物理机理,为解决该电池存在的问题理清了思路,对该方向未来的研究工作给出了建议,探索和制备新材料以进一步打破石墨烯的层间堆叠是提高该电池性能的关键。

关键词:太阳能电池;染料敏化;对电极;光阳极;石墨烯;二氧化钛

中图分类号:TM914.4 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20140701.0047

Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes

XIE Shi-wei^{1,2}, XIAO Xiao¹, TAN Jian-jun¹, LIU Yu¹,
ZHANG Zhi-you^{1,3}, DU Jing-lei^{1,3}, GAO Fu-hua^{1,3*}

(1. *College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*

2. *College of Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;*

3. *Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of
Ministry of Education, Chengdu 610065, China)*

* *Corresponding author, E-mail: gaofuhua@scu.edu.cn*

Abstract: In this paper, the research achievements on dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes are tracked in recent year. The reason for the change of Power Conversion Efficiency (PCE) is analyzed when various modified graphene-based electrodes are used in dye-sensitized solar cell. The physical mechanism is studied deeply to improve the reducing electric catalytic reactivity of graphene on electrolyte. Finally, suggestions are given for the future research work in this area to clarify the thoughts for solving the problems of the dye sensitized solar cell.

Key words: solar cells; dye-sensitized; counter electrode; photoanode; graphene; TiO₂

1 引言

人类现今面对的最大困难是不可再生能源的日渐减少和环境污染的日益严重。太阳能是取之不尽的清洁能源,优越性非常突出,是近年来发展最快、最具活力的研究领域,其研制和开发日益受到重视,是21世纪的重要新能源。

1991年,瑞士洛桑高等工业学院的 Michael Grätzel 教授领导的研究小组将纳米晶多孔薄膜引入染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs),使得这种电池的光电转换效率有了大幅度的提高^[1]。与传统的硅基太阳能电池相比^[2],这种电池不依赖入射光的角度,而且高度响应低水平照明条件,所以 DSSCs 的效率比传统硅光伏产品高 20%~40%,这使得 DSSCs 成为一种独特的光电器件。同时, DSSCs 具有安全无毒,转化效率高,结构相对简单,成本低廉的优点,受到全球的极大关注,并迅速掀起了研究热潮。目前 DSSCs 在一个标准太阳光全波段照射下的最高能量转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)已超过 12%^[3],被认为是实现下一代光伏器件大规模利用的主要候选者。

经过多年的发展, DSSCs 实现了技术上的重大突破,美国、日本等发达国家投入大量资金开展该领域的研发工作。我国 DSSCs 研究始于 1994 年,由中科院化学所发起,该课题已被列为国家“863”、“973”计划重大科研项目。目前,汉光太阳能研究所成功研制尺寸为(80×72) cm²的 DSSCs,其技术指标及稳定性均达到了产业化要求。我国计划在 2015 年达到 20 MW 的生产能力。

尽管前景广阔,但传统 DSSCs 金属电极昂贵、光吸收不足、染料吸附能力有限、电导性差等缺点制约了总的 PCE 提高和产业化发展。新材料和新技术的研究成为当前改善 DSSCs 性能的迫切要求。

石墨烯(graphene, GN)是由碳原子以 sp² 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,是只有一个碳原子厚度的二维碳纳米材料。由于在电

子学、光学、热学和力学方面表现出卓越的性能而备受关注。GN 具有坚固而柔韧的结构,载流子转移率高,温度稳定性好,光学透过性好,原材料广泛而便宜,制造成本低。这些特点使得 GN 在光电子器件中的应用受到极大关注,如晶体管^[4],超级电容器^[5],有机光电器件等^[6-10]。另外,安楠等人还开展了室温下石墨烯霍尔效应的实验研究^[11]。目前,将 GN 用作 DSSCs 电极的研究如火如荼,改性 GN 的引入能降低成本,增强电池的长期稳定性,提供电子转移通道加速电子转移,增大开路电压,提高短路电流的同时增大填充因子,从而提高 PCE。

本文首先介绍 DSSCs 的基本结构和工作原理,分析了当前存在的不足和困难,然后结合 GN 的特点,重点分析了 GN 用作电极材料制备 DSSCs 的研究现状,最后展望了 GN 基 DSSCs 的发展前景。

2 GN 基 DSSCs 研究现状

2.1 结构和原理

DSSCs 由吸附染料的纳米晶二氧化钛(TiO₂)光阳极,含有 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对的电解质和对电极(Counter Electrode, CE)构成,CE 又称作背电极、反电极、光阴极。光阳极是氧化物半导体 TiO₂ 制备成具有多孔结构、高比表面积纳米晶薄膜,其带隙较宽,只能吸收太阳光中的紫外部分,对可见光没有响应,对太阳光的吸收利用很低,一般在 TiO₂ 薄膜上吸附一层能较好吸收可见光的染料光敏化剂,以提高其对太阳光的吸收利用。CE 起着收集外电路电子和催化还原 I₃⁻、再生 I⁻ 的作用,要求电子传输能力强和电催化活性高,耐电解质腐蚀。在光阳极和 CE 之间填充含有适当氧化还原电对的电解质,电解质起到还原染料正离子及传输电荷的作用,目前最常用最有效的电解质都含有 I⁻/I₃⁻,主要得益于其优异的可逆性和动力学性能,且复合反应较慢。

如图 1 所示,染料分子 D 受到光照跃迁到激发态 D*, 然后通过扩散作用向低能级的 TiO₂ 半导体导带中注入电子,电子通过外电路到达 CE,

染料分子本身被氧化成为正离子 D^+ , D^+ 被电解质中的 I^- 还原获得电子回到基态 D , I^- 则被氧化为 I_3^- 。 I_3^- 扩散到 CE 后得到电子被还原成 I^- 。在光激发-氧化-还原的循环过程中得到持续的光电流^[12-14]。

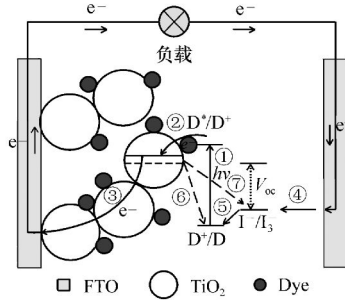
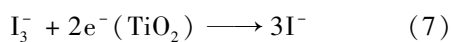
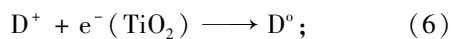
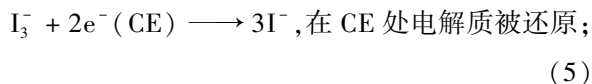
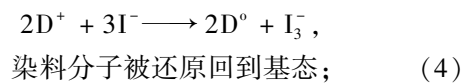
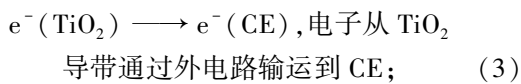
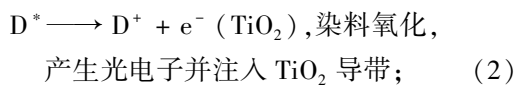
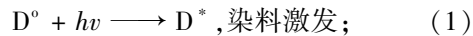


图 1 DSSCs 的结构和工作原理

Fig. 1 Schematic diagram of the structure and principle of DSSCs

电子循环的整个过程,可用以下方程表示:



式(6)、(7)表示电子循环的逆向反应,会减小光电流,应尽量避免。其中式(6)表示半导体导带的一部分光电子和 D^+ 复合,该复合的机会越小,电子注入效率就越高。式(7)表示导带上的光电子将 I_3^- 还原,产生暗电流。

2.2 引入 GN 的原因

DSSCs 要求的理想 CE 材料具有表面电阻低、还原催化活性高、化学稳定性好和造价低的特点,目前常用铂基和碳基 CE。金属铂对碘化物的还原具有优秀的电催化作用,且电导率高,通常将少量铂覆盖在透明导电氧化玻璃 (ITO) 或氟掺杂锡氧化玻璃 (FTO) 之上制作成透明 CE^[15-20],但是,铂价格昂贵,不适合未来大规模能量转换系统的应用,尝试减少或替代铂基电极的使用,开发便宜且原料丰富的材料已成为当前研究的热点问题。

近年来碳因其低价、高电导率和良好的电催化作用成为继铂之后应用最多的 CE 材料。碳替代铂的研究对象主要有碳纳米管^[21-28]、石墨^[29]、活性炭^[30]、炭气凝胶^[31]等。基于多壁碳纳米管 (MWCNT) 制备的无铂对电极 DSSCs^[25-26],其 PCE 相比铂基 CE 电池降低了 20%,碳基 CE 的电导性和还原催化活性基本不能与铂基 CE 的性能相比,但基于炭气凝胶的对电极具有接近于铂对电极的性能^[31]。K. CH. HO 等人将炭黑 (CB), MWCNT 和 GN 作为 DSSCs 对电极的催化层^[32],其 PCE 以 GN 基为最高,见表 1。GN 作为 CE 对 I_3^- 的还原电催化作用最突出,对应的器件性能最好。

表 1 不同材料对电极制备 DSSCs 的性能参数

Tab. 1 Photovoltaic parameters of the DSSCs with CB, MWCNT, GN, and s-Pt on their CEs, measured at 100 mW/cm² (AM1.5G) light intensity

CEs	$\eta/\%$	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
CB	2.72	0.63	13.18	0.33	13.15
MWCNT	3.47	0.62	12.64	0.44	9.29
GN	4.58	0.62	13.93	0.53	6.02
s-Pt	7.90	0.65	19.08	0.63	4.21

另外,在 DSSCs 的纳米结构光阳极中,实验发现,不同种类和结构的纳米材料作为光阳极,其

中 TiO_2 获得的 PCE 最高。但是,纯净的 TiO_2 纳米晶薄膜存在如下缺点:严重的电子复合限制了开

路电压的提升,填充因子不高;较薄(15 ~ 30 nm)的TiO₂颗粒,不利于光的散射,光吸收率低,较厚的纳米薄膜能提高光吸收,增加薄膜的比表面积,但电子复合几率会增大。此外,TiO₂的导电性能较差,电子在薄膜中长时间传输会加剧电子和电解质的复合,导致电池的开路电压和填充因子都不高,限制了总的PCE。因此,需要对TiO₂纳米晶薄膜进行优化。

鉴于GN杰出的电导性、大比表面积和良好的热学、化学和力学稳定性,特别是对整个太阳光谱都显示出透明的性质,作为高性能DSSCs的光阳极材料更具优势,探索GN在DSSCs电极中的应用就成为目前解决能源危机的一个研究热点^[33-36]。

另外,将GN等碳材料掺入准固态或固态DSSCs电解质中,发现PCE有显著提升^[37-39],本文对此不展开论述。

2.3 石墨烯用于对电极

2.3.1 纯石墨烯对电极

上文提到K. CH. HO小组以GN为基础的CE制备成DSSCs,其PCE为4.58%。而同样方法制备的铂基CE电池的PCE达到7.90%,可见,纯净的GN作为电催化材料有着自身的局限^[32]。

W. LI等人将氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)还原制备出GN后加入不同比例的去离子水稀释,再在常温下用纤维脂滤纸真空过滤得到不同厚度的GN,然后将其作为CE材料制备成DSSCs^[40],其PCE仅为0.51%,而相同构造的铂基CE电池为3.7%。在此特别说明,同是铂基CE的DSSCs,不同文献PCE各不相同,原因在于不同的研究组制备DSSCs采用的具体材料、工艺、条件等是有区别的,没有必要将各个小组报道的PCE进行比较。

由此可知,虽然GN具有独特的光电特性,但替代铂作为传输电子和还原碘离子的催化活性还尤显不足。可能的原因是GN的蜂巢结构以及GN和FTO之间接触不良导致GN薄膜的电子转移电阻较大,妨碍了电子传输到电解质表面,削弱了电解质的还原。同时,在疏水性材料片层中,存

在强烈的 π - π 堆叠,使得GN层与层之间产生较大的串联电阻,导致电子传输和还原I₃⁻的电催化作用不足,从而器件性能弱于对应的铂基CE电池。

2.3.2 掺氮GN对电极

对GN进行改性以满足高性能DSSCs的要求是目前一个热点研究方向。用杂原子(如氮,硼,磷等)掺杂碳网状结构,可以改进电催化还原活性,还可以提高电导率和表面亲水性以帮助电荷转移,改善电解质与CE的相互作用。掺氮碳纳米材料新近的发现^[41-44]表明,掺氮是提高碳材料电学和电化学性质的有效方法,可以用作制备廉价、高效的DSSCs对电极。

G. Q. WANG等人用石墨氧化物水热还原法制备掺氮GN薄片用于CE^[45],掺氮的原子百分比为2.5%。掺氮后GN基CE对碘离子氧化还原反应的催化活性比纯净的GN更高,正面和背面光照条件下其转换效率分别达到6.12%和5.23%。相同条件下的铂基CE电池转换效率为6.97%。DAI L小组通过对在氨中的冷冻干燥氧化GN泡沫(GOFs)退火,制备了三维掺氮GN泡沫^[46],其中氮含量高达7.6%,电池的PCE达到7.07%,对应的铂基对电极DSSCs的PCE为7.44%。

可见,掺氮或其他杂原子对GN进行改性后用作CE材料的方法是一个可行的研究方向^[47]。

2.3.3 其他改性GN对电极

Roy-Mayhew等人用乙基纤维素作为粘合剂与GN混合,然后局部加热去除部分粘合剂^[34],以此GN薄膜为基础制作DSSCs的CE。实验显示,与传统的加热分解氯铂酸制备铂基CE的方法相比,前者具有更低的电荷转移电阻。同时,该方法制备的CE不仅对含碘化物/三碘化物氧化还原电对的电解质有效,也对基于钴和硫络合物电解质有效,表现出该电极的多功能应用。对应碘化物电解质的DSSCs,其PCE不低于铂基CE电池(达到6.8%)。

同是K. CH. HO小组,他们将GN/Nafion(全氟磺酸)复合材料作为CE催化层,证明Nafion是优秀的分散剂,能有效抑制GN的团聚和堆积(如

图 2 所示), GN 分布均匀, 电化学比表面积大, 电催化活性得到增强, 使电池 PCE 从不含 Nafion 时的 4.58% 提高到了 7.69%。在优化 GN 和 Nafion 的体积比后 PCE 甚至达到了 8.19%, 相同条件下喷溅铂膜作为 CE 的器件其 PCE 为 8.89%, 说明低价的 GN/Nafion 薄膜取代传统而昂贵的铂制备廉价且高效的 DSSCs 是可行的^[32]。

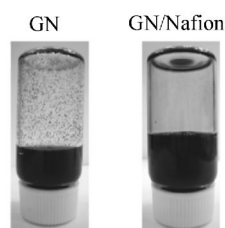


图 2 GN 和 GN/Nafion 合成物的水溶液

Fig. 2 Photographic images of GN and GN/Nafion composite in aqueous solutions

另外, O. B. YANG 等人引入聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 作为包装剂成功制备了具有良好分散性和均匀性的 GN 薄膜^[12], 相应电池的 PCE 为 3.01%, 而无 PVP 时效率仅为 1.59%。ZHENG 等人通过机械研磨制成了液态低分子量聚乙二醇 (PEG) 的物理凝胶状还原氧化石墨烯 (reduced Graphene Oxide, rGO)^[48], 测得最佳 PCE 达到 7.19%, 比采用高温分解制备铂基 CE 电池的效率 7.76% 略低。S. M. HUANG 等人将合成的 GN 纳米片分散在松油醇和乙基纤维素的混合物中代替铂, 然后印刷在 FTO 上作为 CE 制备 DSSCs, 其 PCE 达到 6.81%^[50]。

可见不论采用哪种材料或方法, 都是为了抑

制 GN 薄片聚集成堆, 达到降低电荷转移电阻的目的, 同时增大材料比表面积, 提高 CE 还原电解质的电催化活性, 增强电解质与电子的反应。虽然这些转换效率还不能和铂基 CE 的器件相比, 但都说明将 GN 用于 CE 是可行的。为提高电池的性能, 需要进一步研究改进 GN 表面形貌和性能的技术及工艺。

2.4 GN 用于光阳极

光阳极的组成和结构直接影响 DSSCs 的转化效率和长期稳定性, 是电池最重要的组成部分。理想的光阳极材料要求宽频吸收太阳光, 比表面积大, 以利于染料的吸附, 接触电阻小, 以便于电子的快速转移。同时, 要求染料将电解质与 TiO₂ 纳米颗粒隔离, 抑制传输到半导体导带的电子与电解质复合产生暗电流。各种成分和结构的纳米材料在光阳极中的应用表现^[51-57] 是近年来世界范围的研究热点, 许多学者报道了将 GN 用于光阳极的工作。

CH. Y. YEN 等人将酸处理的 MWCNT 引入到 DSSCs 的光阳极 TiO₂ 阵列中, 改善了电子传输通道和孔状分布, 提高了器件性能, 但受到 TiO₂ 纳米颗粒和碳纳米管 (CNT) 的接触面积所限, 其提高是有限的, 同时电子转移效率还受到 CNT 内部接触电阻的影响^[24]。后来 M. Y. YEN 小组制备了一种含有 GN 和酸化 MWCNT 的三维复合材料, MWCNT 和 GN 的最佳比例 (2:1) 使 MWCNT 均匀地沉积在 GN 表面, 再将 TiO₂ 掺入该复合材料作为光阳极制备 DSSCs, 实验测得 PCE 为 6.11%, 比纯净的 TiO₂ 光阳极器件 PCE 高 31%, 开路电压和短路电流分别从

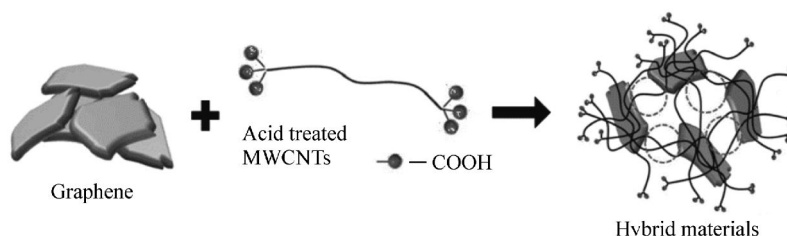


图 3 酸化的 MWCNT 改善 GN 的分散性机制

Fig. 3 Mechanism of acid-MWCNTs in improving the dispersibility of graphene

0.75 V 和 10.27 mA/cm² 提高到 0.78 V 和 11.27 mA/cm²[58]。其原因在于 MWCNT 的吸附降低了 GN 薄片间的 π - π 作用,有效抑制了 GN 薄片间的聚集,表面形貌和微孔分布得到改善,提高了 GN 的表面势,更利于 TiO₂ 颗粒的吸附,如图 3 所示。

SH. R. SUN 等人使用市售 TiO₂ (P25) 的 Nafion 涂层 GN 制备光阳极,发现具有良好的界面结合,提高了染料的吸附和电子寿命[6]。TSAI 等人将 GN 与 TiO₂ 复合材料旋涂在 ITO 导电玻璃上制成光阳极,GN 围绕 TiO₂ 纳米颗粒形成了多孔状的均匀分布,染料的吸附随着掺入 GN 的增多而增强,随之带来光电流的逐渐增大[33]。2013 年 CH. Y. NEO 等人提出在 TiO₂ 纳米颗粒中加入氧化石墨烯(GO)作为一种辅助的粘合剂,其 PCE 达到 7.70%,几乎与未掺入 GO 的电池的转换效率相当[49]。YANG 等人将 GN 引入 TiO₂ 中作为光阳极的二维通道,具有更低的电子复合率,更高的电子转移效率和更强的光散射,这些都有助于提高电池的性能[55]。TANG 等人将 GN 引入 TiO₂ 阵列,他们确定掺入的 GN 提供了额外的光电子的转移通道,导致光电流的增加[59]。

提高 GN 在 TiO₂ 中的分散程度,同时确保高比表面积,以提高电子转移效率和增强染料吸附是光阳极应用中至关重要的过程。改性后的 GN 比表面积增大,分布更为均匀,带来了染料的强烈吸附,有助于电解质和反应物的扩散。在 GN 改性的众多方法中不乏有效措施,更为有效的方法

期待着人们进一步去探索。

3 结束语

DSSCs 的研究已经进行了二十多年,目前 PCE 最高已超过 12%,一系列新材料和新工艺的开发应用也推动了其产业化进程。然而,提高 PCE 依然是该领域待攻克的难点。

GN 层与层之间的 π - π 作用容易发生堆积,降低比表面积,不利于染料吸附和电解质催化还原反应。在 GN 中掺入氮原子、PVP、乙基纤维素、Nafion、聚乙二醇等材料,对 GN 进行改性,可有效抑制 π - π 作用,产生多微孔形貌,提高比表面积和 CE 对 I₃⁻ 的催化还原活性。

为实现 DSSCs 的产业化要求,在诸多材料中改性的 GN 具有卓越的竞争力。用改性后的 GN 制备 CE 和光阳极,降低了成本,破坏了 GN 薄膜的层间堆积,产生了分布均匀且比表面积高的多孔致密结构,具有比表面积大、染料吸附强的特点,提供了电荷转移通道,降低了电子转移电阻和接触电阻;有效隔离了电解质和 TiO₂ 纳米晶颗粒,抑制了暗电流;合适的厚度增强了光吸收,对提高 DSSCs 的性能起到了积极的作用。目前的研究表明,改性的 GN 作为 CE 电极对氧化还原电对的催化活性还有待提高,有必要深入研究以促进 DSSCs 的产业化进程,成为解决能源危机的一个可行方向。

参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. *Lett. Nature*, 1990, 353: 737-740.
- [2] 李祥, 文尚胜, 姚日晖. 硅基有机太阳能电池光学性能分析[J]. *发光学报*, 2012, 33(3): 286-293.
LI X, WEN SH SH, YAO R H. Analysis of optical performance for organic solar cell on Si substrate[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2012, 33(3): 286-293. (in Chinese)
- [3] YELLA A, LEE H W, TSAO H N, et al. . Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt(II / III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency[J]. *Science*, 2011, 334(6056): 629-634.
- [4] YANG X B, LIU G X, ALEXANDER A, et al. . Triple-mode single-transistor graphene amplifier and its applications[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5532-5538.
- [5] WANG Y, SHI Z Q, HUANG Y, et al. . Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. *J. Physical Chem. C*, 2009, 113(30): 13103-13107.

- [6] SUN S R,GAO L,LIU Y Q. Enhanced dye-sensitized solar cell using graphene-TiO₂ photoanode prepared by heterogeneous coagulation[J]. *Appl. Phys. Lett.*,2010,96(8):083113.
- [7] PARK H,HOWDEN R M,BARR M C,*et al.*. Organic solar cells with graphene electrodes and vapor printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as the hole transporting layers[J]. *Acs Nano*,2012,6(7):6370-6377.
- [8] LEE S,YEO J S,JI Y,*et al.*. Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes[J]. *Nanotechnology*,2012,23(34):344013.
- [9] 郭颂,杜晓刚,刘晓云,等. 氧化石墨烯作为共蒸镀掺杂材料在 OLED 中的应用[J]. *发光学报*,2013,34(5):595-599.
GUO S,DU X G,LIU X Y,*et al.*. Graphene oxide as doping material for assembling OLEDs via thermal co-evaporation with NPB and Alq3[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(5):595-599. (in Chinese)
- [10] 冯德军,黄文育,纪鹏宇,等. 基于石墨烯可饱和吸收体的掺铒光纤环形腔脉冲激光器[J]. *光学精密工程*,2013,21(5):1097-1101.
FENG D J,HUANG W Y,JI P Y,*et al.*. Erbium-doped fiber ring cavity pulsed laser based on graphene saturable absorber[J]. *Opt. Precision Eng.*,2013,21(5):1097-1101. (in Chinese)
- [11] 安楠,白浪,李小俊,等. 室温下石墨烯的霍尔效应实验研究[J]. *发光学报*,2013,34(1):45-48.
AN N,BAI L,LI X J,*et al.*. Experimental research on hall effect of graphene at room-temperature[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(1):45-48. (in Chinese)
- [12] LI Z Y,AKHTAR M S,KUK J H,*et al.*. Graphene application as a counter electrode material for dye-sensitized solar cell[J]. *Mater. Lett.*,2012,86:96-99.
- [13] 李晓冬. 高性能染料敏化太阳能电池的制备与研究[D]. 上海:华东师范大学,2011.
LI X D. Preparation and investigation of high-performance dye-sensitized solar cells[D]. Shanghai:East China Normal University,2011. (in Chinese)
- [14] ZHANG D W,LI X D,CHEN S,*et al.*. Fabrication of double-walled carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *J. Solid State Electrochem.*,2010,14(9):1541-1546.
- [15] 黄光胜,阮晓莉,竹怀君. 基于不同浓度铂对电极的染料敏化太阳能电池的性能研究[J]. *功能材料*,2011,2(42):318-321.
HUANG G SH,RUAN X L,ZHU H J. Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with different Pt concentration[J]. *Functional Mater.*,2011,2(42):318-321. (in Chinese)
- [16] 王桂强,嵇淑萍. 染料敏化太阳电池 Pt/MC 对电极的制备及性能[J]. *太阳能学报*,2012,33(5):811-815.
WANG G Q,ZHUO SH P. Preparation and characteristics of Pt/MC counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*,2012,33(5):811-815. (in Chinese)
- [17] 马换梅,田建华,刘懿平. 染料敏化太阳电池低铂对电极的制备和性能[J]. *化学工业与工程*,2011,28(6):1-5.
MA H M,TIAN J H,LIU Y P. Preparation and characterization of low Pt loading counter electrode for DSSCs[J]. *Chem. Ind. Eng.*,2011,28(6):1-5. (in Chinese)
- [18] YU W W,ZHANG Q H,SHI G Y,*et al.*. Preparation of Pt-loaded TiO₂ nanotubes/nanocrystals composite photocatalysts and their photocatalytic properties[J]. *J. Inorganic Mater.*,2011,26(7):747-752.
- [19] XIAO Y M,WU J H,CHENG C X,*et al.*. Low temperature fabrication of high performance and transparent Pt counter electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Chinese Sci. Bull.*,2012,57(18):2329-2334.
- [20] GONG F,ZHOU G,WANG ZH SH. Progress in research on counter electrode materials of dye-sensitized solar cells[J]. *Chinese Sci. Bull. (Chinese Version)*,2013,58(4):294.
- [21] ZHU G,PAN L K,LU T,*et al.*. Electrophoretic deposition of reduced graphene-carbon nanotubes composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells[J]. *J. Mater. Chem.*,2011,21(38):14869-14875.
- [22] MEI X G,CHO S J,OUYANG J Y. High-performance dye-sensitized solar cells with gel-coated binder-free single-walled carbon nanotubefilms as counter electrode[J]. *Nanotechnology*,2011,21(39):395202.

- [23] ZHANG D W, LI X D, CHEN S, *et al.*. Fabrication of double-walled carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, 14(9):1541-1546.
- [24] YEN CH Y, LIN Y F, LIAO SH H, *et al.*. Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(37):375305-375313.
- [25] CHANG L H, HSIEH C K, HSIAO M C, *et al.*. A graphene-multi-walled carbon nanotube hybrid supported on oxide as a counter electrode of dye-sensitized solar cells[J]. *J. Power Sources*, 2013, 222:518-525.
- [26] CHA S I, KOO B K, SEO S H, *et al.*. Pt-free transparent counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared from carbon nanotube micro-balls[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(4):659-662.
- [27] 张永昌, 林红, 李建保. 取向多壁碳纳米管的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(10):1599-1602.
- ZHANG Y CH, LIN H, LI J B. Synthesis of oriented multi-walled carbon nanotubes and application in dye-sensitized solar cells[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(10):1599-1602. (in Chinese)
- [28] 冷利民, 梁春杰, 庞起. TiO₂ 纳米管阵列电极染料敏化太阳能电池[J]. *功能材料*, 2010, 41(12):2174-2177.
- LENG L M, LIANG CH J, PANG Q. TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells[J]. *Functional Materials*, 2010, 41(12):2174-2177. (in Chinese)
- [29] VEERAPPAN G, BOJAN K, RHEE S W. Sub-micrometer-sized graphite as a conducting and catalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(3):857-862.
- [30] CHEN J K, LI K X, LUO Y H, *et al.*. A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2009, 47(11):2704-2708.
- [31] HUANG H, ZHAO B, JIANG P, *et al.*. Flexible counter electrodes based on mesoporous carbon aerogel for high-performance dye-sensitized solar cells[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115:22615-22621.
- [32] YEH M H, SUN C L, SU J S, *et al.*. A low-cost counter electrode of ITO glass coated with a graphene/Nafion(R) composite film for use in dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2012, 50(11):4192-4202.
- [33] TSAI T H, CHIOU S C, CHEN S M. Enhancement of dye-sensitized solar cells by using graphene-TiO₂ composites as photoelectrochemical working electrode[J]. *International J. Electrochemical Science*, 2011, 6(8):3333-3343.
- [34] ROY-MAYHEW J D, BOSCHLOO G, HAGFELDT A, *et al.*. Functionalized graphene sheets as a versatile replacement for platinum in dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Appl. Materials Interfaces*, 2012, 4(5):2794-2800.
- [35] BAJPAI R, ROY S, KUMAR P, *et al.*. Graphene supported platinum nanoparticle counter-electrode for enhanced performance of dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Appl. Materials Interfaces*, 2011, 3(10):3884-3889.
- [36] LEE K S, LEE Y, L J Y, *et al.*. Flexible and platinum-free dye-sensitized solar cells with conducting-polymer-coated graphene counter electrodes[J]. *ChemSuschem*, 2012, 5(2):379-382.
- [37] AHMAD I, KHAN U, GUNKO Y K. Graphene, carbon nanotube and ionic liquid mixtures: towards new quasi-solid state electrolytes for dye sensitised solar cells[J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(42):16990-16996.
- [38] GUN J, KULKARNI S A, XIU W, *et al.*. Graphene oxide organogel electrolyte for quasi solid dye sensitized solar cells[J]. *Electrochem. Communications*, 2012, 19:108-110.
- [39] AKHTAR M S, KWON S, STADLER F J, *et al.*. Yang, High efficiency solid state dye sensitized solar cells with graphene-polyethylene oxide composite electrolytes[J]. *Nanoscale*, 2013, 5:5403-5411.
- [40] WAN L, WANG S M, WANG X B, *et al.*. Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(2):468-475.
- [41] YU D SH, NAGELLI E, DU F, *et al.*. Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(14):2165-2173.
- [42] SHAO Y Y, ZHANG SH, ENGELHARD M H, *et al.*. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(35):7491-7496.
- [43] YANG S B, FENG X L, WANG X C, *et al.*. Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(23):5339-5343.

- [44] WANG P, NABAE Y, OKAJIMA T, *et al.*. Kinetics of oxygen reduction reaction on carbon alloy catalysts[J]. *Electrochem. Society*, 2011, 2:242.
- [45] WANG G Q, FANG Y Y, LIN Y, *et al.*. Nitrogen-doped graphene as transparent counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Research Bull.*, 2012, 47(12):4252-4256.
- [46] XUE Y H, LIU J, CHEN H, *et al.*. Nitrogen-doped graphene foams as metal-free counter electrodes in high-performance dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(48):12124-12127.
- [47] YEN M Y, HSIEN C K, TENG C C, *et al.*. Metal-free, nitrogen-doped graphene used as a novel catalyst for dye-sensitized solar cell counter electrodes[J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(7):2725-2728.
- [48] 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]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(29):14465-14474.
- [49] NEO C Y, OUYANG J Y. Graphene oxide as auxiliary binder for TiO₂ nanoparticle coating to more effectively fabricate dye-sensitized solar cells[J]. *J. Power Sources*, 2013, 222:161-168.
- [50] ZHANG D W, LI X D, LI H B, *et al.*. Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2011, 49(15):5382-5388.
- [51] FAN J J, LIU S W, YU J G. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanosheets/graphene composite films[J]. *J. Materials Chem.*, 2012, 22(33):17027-17036.
- [52] HE Z M, GUAI G H, LIU J, *et al.*. Nanostructure control of graphene-composited TiO₂ by a one-step solvothermal approach for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(11):4613-4616.
- [53] LI Y, WANG G F, PAN K, *et al.*. NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺-graphene composites: preparation, upconversion luminescence, and application in dye-sensitized solar cells[J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(38):20381-20386.
- [54] PARK J H, SEO S W, KIM J H, *et al.*. Improved efficiency of dye-sensitized solar cell using graphene-coated Al₂O₃-TiO₂ nanocomposite photoanode[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2011, 538:285-291.
- [55] YANG N L, ZHAI J, WANG D, *et al.*. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(2):887-894.
- [56] 向鹏. 染料敏化太阳能电池光阳极研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2012.
XIANG P. The research on photo-anodes of dye-sensitized solar cells[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2012. (in Chinese)
- [57] 田永书. 染料敏化太阳能电池光阳极的优化[D]. 重庆:重庆大学, 2012.
TIAN Y SH. The optimization of photoanode of dye-sensitized solar cells[D]. Chongqing:Chongqing University, 2012. (in Chinese)
- [58] YEN M Y, HSIAO M C, LIAO S H, *et al.*. Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2011, 49(11):3597-3606.
- [59] TANG Y B, LEE C S, XU J, *et al.*. Incorporation of graphenes in nanostructured TiO₂ films via molecular grafting for dye-sensitized solar cell application[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6):3482-3488.

作者简介:



谢世伟(1976—),男,四川成都人,博士研究生,讲师,2000年于西南师范大学获得学士学位,2003年于四川大学获得硕士学位,主要从事信息光子学和太阳能电池方面的研究, E-mail: shiwei_x@hotmail.com



张志友(1978—),男,湖北襄阳人,博士研究生,硕士研究生导师,主要从事纳米光电子学、超分辨成像光刻的理论基础和微纳加工方面的研究。E-mail: zhiyouyouzhang@163.com



肖 啸(1975—),男,四川宜宾人,博士研究生,副教授,1998年、2003年于四川大学分别获得学士、硕士学位,主要从事信息光子学和太阳能电池方面的研究。E-mail:xiao_scu@sohu.com



谭建军(1988—),男,四川资阳人,硕士研究生,2008年于潍坊学院获得学士学位,主要从事光电子器件与技术、软边光阑的设计、等离子天线等方面的研究。E-mail:tan12j34j56@126.com



刘 愈(1980—),男,四川资中人,博士研究生,2002年于西南师范大学获得学士学位,2011年于西安工业大学获得硕士学位,主要从事生物医学光子学、微纳加工、微流通道及表面等离子体的生物传感等方面的研究。E-mail:so_hu_er@163.com



杜惊雷(1964—),男,博士,教授,博士生导师,1983年于南开大学获得学士学位,1988年于中国科学院长春光学精密机械研究所获得硕士学位;1999年于四川大学获得博士学位,主要从事激光技术、信息光学、微纳加工技术和微纳光子学等领域的理论和实验研究工作。E-mail:dujl@scu.edu.cn



高福华(1975—),男,四川雅安人,博士后,教授,博士生导师,1998年、2003年于四川大学分别获得学士、博士学位,主要从事信息光学、微光学、微电子光学和光电子器件方面的研究, E-mail:gaofuhua@scu.edu.cn