

碳纳米复合对电极染料敏化太阳能电池的电化学性能

林嘉鹏, 张海燕, 陈易明, 魏爱香, 刘传标, 陈雨婷

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 在染料敏化太阳能电池(DSCs)碳对电极中添加多壁碳纳米管, 制作碳纳米复合对电极。通过循环伏安法研究复合电极中碳纳米管对 I_3^-/I^- 氧化还原行为的影响。采用电化学阻抗谱表征, 比较纳米炭黑、石墨鳞片、碳纳米管、纳米炭黑-纳米碳管复合材料对碳电极/电解质界面的影响。结果表明: 添加纳米碳管后, 电极的催化还原电位降低, 电流密度增大; 碳纳米管的加入使电极表面催化活性点增多, 碳电极与电解液的界面电势差减少。光伏性能测试表明, 添加 10%(质量分数)的碳纳米管的 DSCs 的开路电压提高了 17.9%, 短路电流提高了 24.1%, 填充因子提高了 14.4%。

关键词: 光电材料; 碳纳米复合对电极; 碳纳米管; 光伏性能; 染料敏化; 电化学阻抗谱

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Electrochemical performance of carbon nano-composite counter electrode for dye-sensitized solar cells

LIN Jia-peng, ZHANG Hai-yan, CHEN Yi-ming, WEI Ai-xiang, LIU Chuan-biao, CHEN Yu-ting

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Carbon nanotubes were added to the carbon counter electrode for dye-sensitized solar cell to prepare carbon nano-composite counter electrode. The influence of carbon nanotubes in the composite electrode on catalytic performance of I_3^-/I^- redox was investigated by cyclic voltammetry. The effects of carbon black, graphite scale, carbon nanotubes and carbon black-carbon nanotubes composite on the carbon electrode/ electrolyte interface were compared by electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the catalytic reduction potential of the composite electrode reduces and the current density increases. With the addition of carbon nanotubes, the number of the surface catalytic active points increases and the electric potential difference between the carbon electrode and electrolyte interface decreases. Photovoltaic performance test results of the DSCs show that with the addition of 10% (mass fraction) carbon nanotubes, the open-circuit voltage of the DSCs increases by 17.9%, short-circuit current increases by 24.1% and filling factor increases by 14.4%.

Key words: photoelectric materials; carbon nano-composite counter electrode; carbon nanotube; photovoltaic performance; dye-sensitization; electrochemical impedance spectroscopy

自 1991 年染料敏化太阳能电池(DSCs)取得突破性进展以来, 从实验室的小面积电池的基础研究到大面积电池的产业化研究, 从电池的各种关键组成材料到电池的制作技术等各项研究都获得了很大进步。目前, 关于染料敏化太阳能电池的研究主要集中在染料

合成^[1-2]、电子输运过程理论^[3]、光阳极^[4-7]、固态(或准固态)电解液^[8-10]等方面, 针对对电极的专项研究很少。对电极作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 通常由载铂或载碳催化剂的导电玻璃构成。铂碳催化剂使对电极/电解液界面上的电荷迁移快速、高效进

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20971027); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20094420110005); 广东省自然科学基金资助项目(9251009001000006)

收稿日期: 2009-11-15; 修订日期: 2010-04-10

通信作者: 张海燕, 教授, 博士; 电话: 020-39322572; E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn

行,减小了 I_3^- 与 TiO_2 导带中电子发生复合的几率,抑制了暗电流,提高了电池的开路电压^[11-12]。在目前的对电极材料中,铂等贵金属对电极的性能相对较高,理论研究也较深入,但由于成本较高很难得到广泛应用。碳作为低成本的高效催化剂材料^[13-14],经过高温处理的碳对电极具有与铂对电极接近的光电性能。碳及其混合物能在较低温度下与基底形成牢固的良好接触,便于大尺寸电极的制备,具有良好的应用前景。RAMASAMY 等^[15]喷涂多壁碳纳米管薄膜在 FTO 衬底玻璃上作为对电极,在 AM1.5 的光模拟下,最大的能量转换率达 7.59%。电化学阻抗分析显示,随着喷涂时间的延长,对电极的电子迁移电阻减少。LEE 等^[16-17]使用纳米级的碳粉作为染料敏化太阳能电池的对电极,光电转化率达到 7.56%;在暗室内放置 60 d,进行老化实验,电池的开路电压和填充因子有所增加,但短路电流降低,光电转化率依然有 6.35%。MURAKAMI 等^[18]使用炭黑制备碳电极,在 AM1.5 的光模拟下,光电转换率达 9.1%,短路电流为 16.8 mA/cm²,开路电压为 798 mV,填充因子为 68.5%。电池的填充因子取决于碳层的厚度,当厚度小于 10 μm 时,光转换率随着厚度的增加而增加,阻抗随着碳层厚度的减小而减小。HUANG 等^[19]使用硬炭小球作为染料敏化太阳能电池的对电极,总体光电转换率达 5.7%。而 Pt 电极作为对电极在相同的条件下,转换率为 6.5%。TRANCIK 等^[20]认为由于碳纳米管有微小的缺陷,可以为化学反应物提供附着位置,作为 DSCs 的对电极,能起到非常好的催化效果。

但是目前关于染料敏化太阳能电池的碳纳米管复合对电极及其协同作用的研究鲜见报道。本文作者将多壁碳纳米管(MWCNTs)加入到纳米炭黑中,将其在氮气中高温退火制备碳纳米复合薄膜电极,通过电化学极化曲线和电化学阻抗谱研究电极表面的氧化还原行为及其对电极/电解质界面的影响,并利用 SEM 分析其表面形貌,探讨碳纳米复合对电极的催化性能和催化机理。

1 实验

1.1 主要原料和试剂

纳米炭黑,纯度为 99%,由上海嘉辰化工有限公司生产;多壁碳纳米管,纯度为 99.9%,直径为 40~60 nm,由深圳纳米港有限公司生产;FTO 玻璃,由武汉格奥仪器公司生产;P25 纳米二氧化钛粉,由德国 Degussa 公司生产;乙基纤维素,化学纯,由天津市

福晨化学试剂厂生产;OP 乳化剂,分析纯,由天津市福晨化学试剂厂生产;乙酰丙酮,分析纯,由天津市福晨化学试剂厂生产;碘化钾,分析纯,由天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 电极极片的制备

1.2.1 对电极极片的制备

将碳纳米管(CNTs)以质量分数 30%、15%、10%、5%、0 添加到纳米炭黑中,分别标记为样品 A、B、C、D、E。在以上样品中加入少量的 OP 乳化剂以提高碳纳米管的分散度,加入乙酰丙酮作为造孔剂,以提高电极与电解液的接触面积,加入乙基纤维素作为粘接剂。在制备复合碳对电极时,纳米碳管、纳米炭黑、乙基纤维素、OP 乳化剂、乙酰丙酮的质量比为 $x:1:0.125:0.1:0.1$ (x 为 0.3、0.15、0.1、0.05、0),另外,加入适量的丁酮作为溶剂。用超声波发生器对混合溶液进行超声分散使其成为均匀悬浮液。把一定量的悬浮液滴加到 FTO 玻璃上,在室温下干燥 1 h 制备成 DSCs 对电极极片,其尺寸为 8 mm×8 mm。把制得的极片在氮气保护下分别加热到 450、600、800 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 30 min。

1.2.2 光阳极极片的制备

取 P25 纳米 TiO_2 粉末 3 g,加入乙醇 10 mL,OP 乳化剂、乙酰丙酮各 0.5 mL,超声分散得到黏度适中的 TiO_2 均匀悬浮液。把一定量的 TiO_2 溶液滴加到 FTO 玻璃上,在室温下干燥 1 h 后在 450 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中加热 30 min。待 TiO_2 极片冷却后,再次把 TiO_2 悬浮液滴在已制得的极片上,干燥后在 450 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中再加热 30 min。如此反覆 3、4 次,制得 TiO_2 多层薄膜电极极片,制成的极片尺寸为 8 mm×8 mm。

1.3 电化学性能的测试

1.3.1 碳电极催化性能与界面 EIS 测试

测试体系由纳米碳电极、Pt 电极和电解池组成。测试电解质为 KI 和 I_2 (其中 $n(I^-):n(I_2) = 10:1$),以 0.1 mol/L KCL 作为支持电解质。为了提高 I_2 的溶解度,溶剂采用 25%的无水乙醇和 75%的去离子水的混合溶液,Pt 电极为负极。

反应机理如下: I_3^- 和 I_2 在阴极方向被还原,在阳极方向被氧化,对 I_3^- 和 I_2 的还原作用支配着全部的电化学过程。电极材料的活性越大,对 I_3^- 和 I_2 的还原作用就越强,从而对电极的催化还原性能就越好。

采用 CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行 $C-V$ 特性曲线和 EIS 测试。

$C-V$ 特性曲线:测量对电极对 I_3^- 、 I_2 的催化性

能,包括还原电位、还原电流密度等。测试条件如下:初始电位 1.5 V,高电位 1.5 V,低电位 -1.5 V,扫描速度 1~100 mV/s。

EIS 测试 测试时加 0.6 V 的初始电压,模拟 DSCs 在光照下的情况,测试电解液与碳电极的界面阻抗。测试条件如下:初始电位 0.6 V,高频 100 kHz,低频 1 Hz,振幅 5 mV。将测试所得数据通过 Zview2 软件进行拟合。

1.3.2 DSCs 光电性能和 EIS 的测试

用太阳模拟器(氙灯, AM1.5, 100 mW/cm², 由硅标准太阳能电池校准;光斑面积为 30 cm×30 cm, 光强不均匀度小于 3%)和 Keithley 2400 Source Meter 进行测试,测量电池的 $J-V$ 特性曲线,电池开路电压、短路电流密度等。测试条件如下:初始电位 0 V,高电位 0.8 V,测量点数 150。

EIS 测试采用 CHI660C 电化学工作站测试电池的复阻抗,获得对电极,电解液的 CT 阻抗。测试条件如下:初始电位 0.6 V,高频 100 kHz,低频 1 Hz,振幅 5 mV。将测试所得数据通过 Zview2 软件进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 电极的表面形貌分析

采用 S-3400N 型扫描电镜分析复合电极的表面形貌,复合电极热处理前、后的 SEM 像如图 1 所示。从图 1(a)可以看出,在热处理前,直径为 40~60 nm 的碳纳米管分布在炭黑周围,粘结剂乙基纤维素分布在炭黑表面,使炭黑与电解液接触面积减少,从而影响其催化性能。从图 1(b)可以看出,分布在炭黑和碳纳米管表面的乙基纤维素大大减少,碳纳米管成丝网状分布,炭黑较均匀地粘附在碳纳米管周围,形成“葡萄串”结构,起到协同互补作用。碳纳米管经过热处理后,管壁变薄,层数变少,可以明显地看到管的外径减小。碳纳米管是一种具有良好导电性能的材料,而电极薄膜上的碳纳米管呈网状分布,电子可沿着网状碳纳米管进行传递,有效提高电极的导电性能,而粘附在碳管上的炭黑,可以增大与电解液的接触面积,从而提高其催化性能。

2.2 电化学性能

2.2.1 碳纳米管对 I_3^-/I^- 氧化还原行为的影响

在 1~100 mV/s 的扫描速度下, Pt 对电极和纳米碳管-纳米炭黑复合对电极的电流密度峰值曲线如图

2 所示。对不同扫描速率下 I_3^- 和 I_2 的还原电流峰进行对比,可以看出,电流密度均粗略地正比于扫描速率的 1/2 次方,说明反应总速度取决于电解液中离子的扩散而非吸附对电极表面的离子的还原速度。在对电极表面发生的反应中,由于 $I_3^- + 2e = 3I^-$ 比 $3I_2 + 2e = 2I_3^-$ 反应所需电位更高,即 I_3^- 比 I_2 更难被还原。而对电极中电子和离子的传输(扩散)速度低于电极表面的

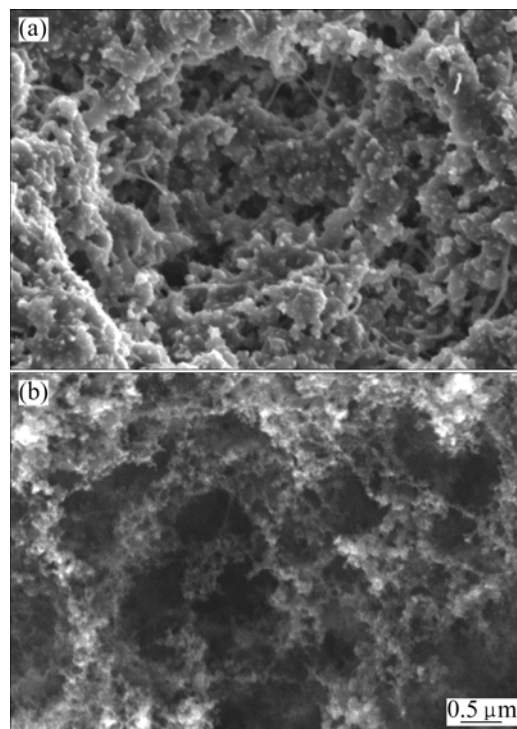


图 1 复合电极经热处理前、后的 SEM 像

Fig.1 SEM images of composite electrodes: (a) Untreated composite electrode; (b) Composite electrode treated at 600 °C in nitrogen

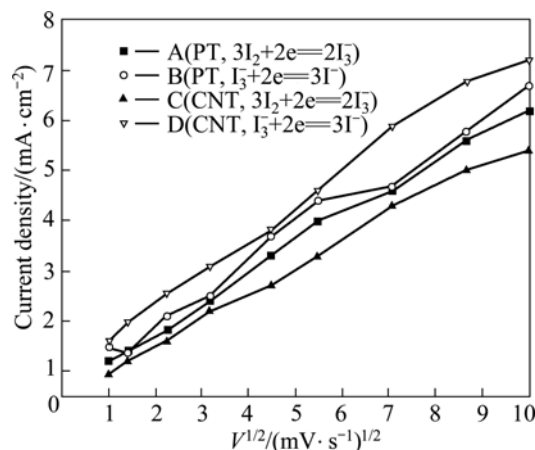


图 2 复合电极与 Pt 电极的电流密度峰值曲线

Fig.2 Peak current densities of cyclic voltammograms on composite electrode and Pt electrode

离子的还原速度,因此, I_3^- 离子的扩散是对电极活性的决定性因素。

从图2还可以看到,在相同的扫描速度下,添加碳纳米管的复合碳电极对 I_3^- 的还原电流密度比铂的大,而对 I_2 的还原电流密度比铂的小,说明复合电极对 I_3^- 的还原能力比铂的强,而对 I_2 的还原能力比铂的弱。

图3所示为对电极的电化学催化性能随碳纳米管添加量的变化曲线,质量分数为30%、15%、10%、5%、0的碳纳米管对 I_2 的还原电位分别为-0.41、-0.44、-0.51、-0.57、-0.59 V,对 I_2 的还原电流密度分别为4.98、5.37、4.68、4.41、2.78 mA/cm²;对 I_3^- 的还原电位分别为-0.77、-0.83、-0.92、-0.96、-0.92 V,对 I_3^- 的还原电流密度分别为5.82、6.04、5.31、5.15、3.44 mA/cm²。

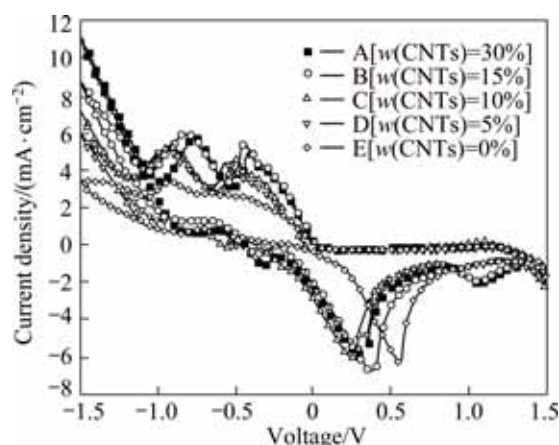


图3 不同碳纳米管含量复合电极的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms for composite electrodes with different CNTs contents

由图3可以看出,添加了碳纳米管的对电极的催化还原能力明显比未加碳纳米管的好,并且添加碳纳米管后,电极的催化还原电位均比未添加碳纳米管的电极低。

在对极材料中加入适量的碳纳米管可以有效提高电极的催化性能,但并不是碳纳米管的添加量越多越好。可以发现,添加碳纳米管的质量分数为15%的电极性能比添加量为5%、10%的电极好,但当碳纳米管添加量增加到30%时,其催化性却减弱;并且当碳纳米管在炭黑中的质量分数大于30%时,电极的催化还原电位升高,电流密度降低。

2.2.2 添加碳纳米管对碳电极/电解液界面阻抗的影响

28℃时纳米碳电极的电化学阻抗谱如图4所示,

并用图4的内部等效电路对纳米碳电极的电化学阻抗曲线进行拟合。拟合时设定等效电路模型中的 R_w , $R_{ct}(E)$, $C_{PE}(E)$, R_s 为固定值。等效电路中 $R_{ct}(C)$ 代表碳电极与电解液面的界面阻抗; $R(E)$ 代表Pt电极与电解液界面; R_w 代表电解液的Warburg阻抗; R_s 代表C和TiO₂与FTO的接触阻抗; $R_{ct}(C)$ 反映电极表面由电荷转移引起的电阻。 C_{PE} 反映界面的双电层电容,其表达式为 $C_{PE}=T(j\omega)^{-n}$ ($0 \leq n \leq 1$)。 C_{PE} 有 Y_0 和 n 两个参数: Y_0 的数值反映固/液界面间的电容^[21]; n 是无量纲的指数,反映电极表面的粗糙度,即偏离平板电容的程度。从 n 可以看出 C_{PE} 的电容特性; R_w 反映电解液由于扩散引起的阻抗。

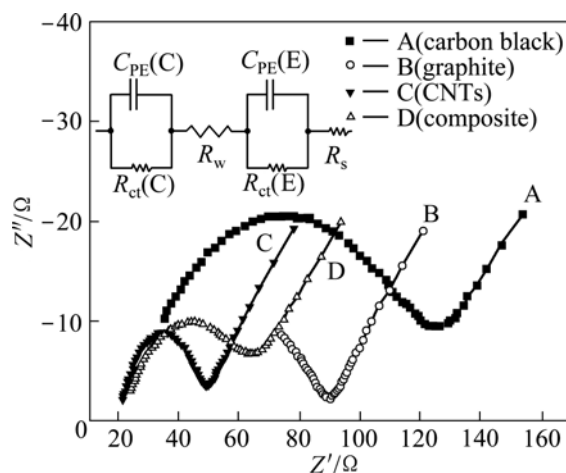


图4 28℃时纳米碳电极的电化学阻抗谱及其等效电路

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy and equivalent circuit of nano-carbon electrode

从表1可以看出,炭黑-碳纳米管复合电极与纯炭黑电极相比, R_{ct} 明显减少,即电极表面由电荷转移引起的电阻减少。这是因为碳纳米管具有非常高的电导率,网状的碳管成为炭黑间电子传递的桥梁;而且碳纳米管表面具有一定数量的缺陷,为化学反应物提供附着位置,可提高电极与反应物的电子交换速度。而复合电极的 n 小于纯炭黑的,表明炭黑中添加碳管

表1 纳米碳电极电化学阻抗谱的拟合结果

Table 1 Fitted results for electrochemical impedance spectroscopy of nano-carbon electrode

Material	$R_{ct}(C)/\Omega$	$Y_0/(\mu F \cdot s^{n-1})$	n
CNTs	26.7	32.5	0.71
Carbon black	104.3	97.0	0.57
Graphite	69.5	20.0	0.41
Composite	43.0	219.1	0.51

后, 电极表面的粗糙度增大。这可能是因为碳管与炭黑的直径不一致造成的。复合电极的 Y_0 明显增大, 反映其固/液界面的双电层电容值大, 碳电极与电解液的界面电势差减少。

2.2.3 碳纳米管对 DSCs 阻抗的影响

30 ℃时不同碳纳米管量的 DSCs 电化学阻抗谱如图 5 所示, 用图 5 所示的内部等效电路进行拟合。等效电路中 $R_{ct}(TiO_2)$ 和 $C_{PE}(TiO_2)$ 代表 TiO_2 电极与电解液的界面阻抗。从表 2 可以看出, 随着碳纳米管添加量的增加, n 减小, 电极表面的粗糙度增加, 电极表面的活性催化点增多; 随着 Y_0 的增大, 碳电极与电解液的界面电容增大, 两界面间的电势差减少, 从而在总体上提高了对电极的催化性能。这可以从图 6 得到证明, 随着碳纳米管添加量的增加, DSCs 的开路电压、短路电流、填充因子都有所提高。随着碳纳米管添加量的增加, R_s 有所增大, 表明碳膜与 FTO 玻璃的界面电阻增大。

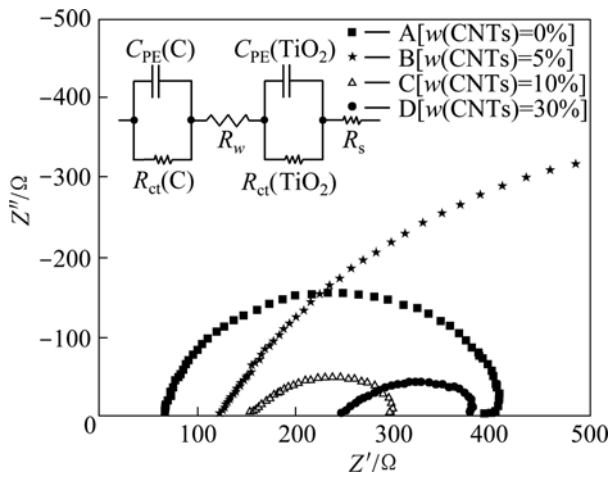


图 5 不同碳纳米管添加量的 DSCs 电化学阻抗谱及其等效电路

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy for DSCs and its equivalent circuit with different CNTs contents

表 2 不同碳纳米管添加量的 DSCs 电化学阻抗谱的拟合结果

Table 2 Fitted results for electrochemical impedance spectroscopy for DSCs with different mass fractions of CNTs				
w(CNTs) /%	$R_{ct}(C)/\Omega$	$Y_0/(\mu F \cdot s^{-1})$	n	R_s/Ω
0	356.4	24.2	0.92	65.1
5	15.0	90.9	0.72	121.4
10	194.4	339.1	0.62	152.3
30	198.4	478.5	0.57	242.3

2.2.4 碳纳米管对 DSCs 光伏性能的影响

在不同的碳纳米管添加量下 DSCs 的光电流密度—光电压特性曲线如图 6 所示。图中 A、B、C、D 4 条曲线对应的碳电极中碳纳米管的添加量分别为 0、5%、10%、30%。结合表 2 看出, 3 种不同的碳管添加量都提高了 DSCs 的开路电压和短路电流。当添加量少于 10% 时, 开路电压、短路电流、填充因子都随着添加量的增加而有所提高, 但当添加量达到 30% 时, 开路电压、短路电流、填充因子都出现下降的现象。这可能是因为添加的碳纳米管量过多, 碳纳米管在炭黑中难以分散, 发生团聚, 使电极的表面积减少, 同时电极表面由电荷转移引起的电阻增大。添加 10% 的碳纳米管后, DSCs 的开路电压提高了 17.9%, 短路电流提高了 24.1%, 填充因子提高了 14.4%。

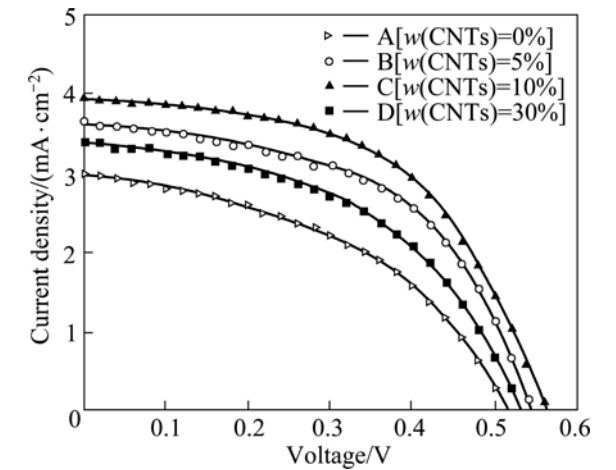


图 6 不同碳管添加量的染料敏化太阳能电池的 $J-V$ 曲线
Fig.6 Photocurrent density — photovoltage characteristics of DSCs with different CNTs contents

3 结论

- 1) 在 DSCs 纳米碳对电极中添加碳纳米管, 形成“葡萄串”结构, 通过二者的协同互补效应, 提高电极的导电性及增大与电解液的接触面积, 有效提高对电极对 I^- 和 I_3^- 的电催化还原性能。
- 2) 加入碳纳米管后, 电极表面的粗糙度增加, 催化活性点增多, 同时碳电极与电解液的界面电容增大, 两界面间的电势差减少。当添加碳纳米管的质量分数为 15% 时, 电极的催化还原能力最高, 对 I_3^- 的还原电流密度为 6.04 mA/cm^2 添加 10% 的碳纳米管后, DSCs 的开路电压提高 17.9%, 短路电流提高 24.1%, 填充因子提高 14.4%。

REFERENCES

- [1] WINDER C, MATT G, HUMMELEN C, JAMSEN R A J, SARICIFTCI N S, BRABEC C J. Sensitization of low bandgap polymer bulk heterojunction solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 404: 373–379.
- [2] GIUSEPPE C, GATETABO D M. Red sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92: 1341–1346.
- [3] TENNAKONE K, BANDARANAYAKE P K M, JAYAWEERA P V V, KONNO A, KUMARA G R R A. Dye-sensitized composite semiconductor nanostructures[J]. *Physica E*, 2002, 14: 190–196.
- [4] GRATZEL M. Sol-gel processed TiO_2 films for photovoltaic applications[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, 22: 7–13.
- [5] NOGUEIRA A F, PAOLI M A. A dye sensitized TiO_2 photovoltaic cell constructed with an electrometric electrolyte[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 61: 135–141.
- [6] LEE W J, RAMASAMY E, LEE D Y, SONG J S. Glass frit overcoated silver grid lines for nano-crystalline dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2006, 183(1): 133–137.
- [7] RANI S, SURI P, SHISHODIA P K, MEHRA R M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92: 1639–1645.
- [8] GEENS W, POORTMANS J, SURESH C, NIJS J, MERTENS R, VEENSTRA S C, KRASNIKOV V V, HADZIIIOANNOU G. Analytical study of PPV-oligomer and C_{60} -based devices for optimizing organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 61: 43–51.
- [9] GANESAN S, MUTHURAAMAN B, MATHEW V, GANESAN S, MUTHURAAMAN B, MATHEW V, MADHAVAN J, MARUTHAMUTHU P, SUTHANTHIRARAJ S A. Performance of a new polymer electrolyte incorporated with diphenylamine in nanocrystalline dye-sensitized solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92: 1718–1722.
- [10] 史成武, 葛茜, 李兵, 桃李, 刘清安. 添加剂对染料敏化太阳能电池电解质性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12): 2327–2330.
- SHI Cheng-wu, GE Qian, LI Bing, TAO Li, LIU Qing-an. Influence of additives on the performance of electrolytes in dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(12): 2327–2330.
- [11] TAKAHASHI K, KURAYA N, YAMAGUCHI T, YAMAGUCHI T, KOMURA T, MURATA K. Three-layer organic solar cell with high-power conversion efficiency of 3.5%[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 61: 403–416.
- [12] IMOTO K, TAKAHASHI K, YAMAGUCHI T, KOMURA T, NAKAMURA J, MURATA K. High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 79: 459–469.
- [13] 高博, 陈胜尧, 傅清宾, 原长洲, 张校刚. 苯甲酸修饰碳纳米管的制备及其负载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电化学电容性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(9): 1642–1647.
- GAO Bo, CHEN Sheng-yao, FU Qing-bin, YUAN Chang-zhou, ZHANG Xiao-gang. Preparation and electrochemical capacitive performance of $\text{Co}(\text{OH})_2$ /benzoic acid functionalized carbon nanotubes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(9): 1642–1647.
- [14] 朱清锋, 张海燕, 陈易明, 陈雨婷, 陈列春, 杨大勇. 热丝和射频等离子体化学气相沉积法制备定向碳纳米管薄膜[J]. *光学学报*, 2008, 28(9): 1824–1827.
- ZHU Qing-feng, ZHANG Hai-yan, CHEN Yi-ming, CHEN Yu-ting, CHEN Lie-chun, YANG Da-yong. Synthesis of aligned carbon nanotubes film by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(9): 1824–1827.
- [15] RAMASAMY E, LEE W J, LEE D Y, SONG J S. Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide(I_3^-) reduction in dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(7): 1087–1089.
- [16] LEE W J, RAMASAMY E, LEE D Y, SONG J S. Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92: 814–818.
- [17] LEE W J, RAMASAMY E, LEE D Y, SONG J S. Grid type dye-sensitized solar cell module with carbon counter electrode[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 194(1): 27–30.
- [18] MURAKAMI T N, ITO S, WANG Q, NAZEERUDDIN M K, BESSHO T, CESAR L, LISKA P, BAKER R H, COMTE P, PECHY P, GRATZEL M. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(12): A2255–A2261.
- [19] HUANG Z, LIU X, LI K, LI D, LUO Y, LI H, SONG W, CHEN L Q, MENG Q. Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(4): 596–598.
- [20] TRANCIK J E, BARTON S C, HONE J. Transparent and catalytic carbon nanotube films[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(4): 982–987.
- [21] SHI W, DAI S, WANG K, PAN X, ZENG L, HUA L, KONG F, GUO L. Influence of various cations on redox behavior of I^- and I_3^- and comparison between KI complex with 18-crown-6 and 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide in dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2597–2602.

(编辑 杨华)