

[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

染料敏化太阳能电池对电极

李 靖 孙明轩 张晓艳 崔晓莉*

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 对电极是染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 改进对电极是提高其能量转换效率及降低成本的有效手段之一. 本文重点综述了2008年以来染料敏化太阳能电池对电极的研究成果, 详细介绍了各类对电极包括金属Pt、Au、Ni, 纳米炭材料和导电聚合物等对电极的优点和制备工艺. Pt对电极性能最好, 但是高成本限制了它在染料敏化太阳能电池产业化中的应用; 新型的价格低廉、活性较高的纳米炭材料和导电聚合物及其复合材料等对电极在染料敏化太阳能电池的研究中逐渐引起人们的重视.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 对电极; 纳米Pt; 纳米炭材料; 导电聚合物

中图分类号: O646

Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells

LI Jing SUN Ming-Xuan ZHANG Xiao-Yan CUI Xiao-Li*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: Counter electrode is one of the important parts of dye-sensitized solar cells (DSSC). Improving the performance of a counter electrode is an effective approach to enhance the energy conversion efficiency and reduce the cost of DSSC. In this paper, recent progresses in the study of various counter electrodes for use in DSSC are reviewed. We present researches about different counter electrodes including metals such as platinum, gold and nickel, various nanostructured carbon materials, and conductive polymers. Platinum counter electrodes give the best performance but their high cost restricts the industrialization of DSSC. More attention is being paid to novel materials such as different nanostructured carbon materials, conductive polymers and their composite counter electrodes because of their low cost and high activity.

Key Words: Dye-sensitized solar cells; Counter electrode; Platinum nanoparticle; Nanostructured carbon materials; Conductive polymer

1 引言

研发太阳能电池即通过光电转换技术将太阳能直接转换成电能是太阳能最有效的利用方式之一. 目前研究最多的有硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、导电聚合物太阳能电池、纳米晶太阳能电池等, 其中纳米晶太阳能电池中的染料敏化太阳能电池(DSSC)由于其理论转化效率高、工艺简

单、对温度和入射光角度依赖小、制备过程能耗少、成本低等优点而成为当今太阳能电池的研究热点.

1991年Grätzel教授以纳米多孔TiO₂为半导体电极, Ru络合物作为敏化染料, 选用I⁻/I₃⁻氧化还原电解质, 制作了一种新型的TiO₂纳米晶DSSC, 在AM1.5, 100 mW·cm⁻²的照射条件下, 得到了7.1%的能量转换效率.^[1] 1997年又将该电池的能量转换效率

Received: April 5, 2011; Revised: June 23, 2011; Published on Web: July 1, 2011.

*Corresponding author. Email: xiaolicui@fudan.edu.cn; Tel: +86-21-65642397.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB933703, 2011CB933300) and Shanghai Science Technology Commission, China (1052nm01800).

国家重点基础研究发展规划(973)(2010CB933703, 2011CB933300)及上海市科学技术委员会纳米专项(1052nm01800)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

提高到10%–11%，短路电流达到 $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，开路电压达到 720 mV 。² DSSC的成本仅为硅太阳能电池的1/5–1/10，其低成本、制作工艺相对简单的优势赢得了广泛的关注。目前已经发表多篇关于DSSC的综述文章，涉及DSSC的光阳极、电解质溶液等研究进展，^{3–12} 关于对电极则涉及较少。对电极是DSSC中一个重要的组成部分，本文详细综述了近年来DSSC对电极的研究状况，给出了各类新型的对电极的优缺点及其制备方法。

2 DSSC的工作原理

DSSC主要由工作电极(光阳极)、电解质(I^-/I_3^-)和对电极组成。工作电极上的染料分子吸收太阳光被激发，电子很快由染料激发态注入 TiO_2 导带，在纳晶 TiO_2 多孔薄膜中输运并被导电层所收集，最后经由外电路输送到对电极产生光电流，染料激发态被 I^- 还原获得再生，同时电解质溶液中的 I_3^- 在对电极上得到电子被还原，从而完成了一个光电转换的完整循环。¹³

在DSSC中， I_3^- 还原反应发生在电解质与对电极之间的接触面上，对电极作为电池的正极，其主要作用是：

(1) 收集和输运电子(接收电池外回路的电子并把它传递给电解质里面的氧化还原电对)；

(2) 吸附并催化 I_3^- 还原；

(3) 反射透过光(把从工作电极透过的光反射回光阳极膜，提高太阳光的利用率)。

对电极的特性和在其表面发生的还原反应速率显著影响电池的性能和能量转换效率。为减少能量损失，充分利用光阳极上染料所吸收的能量，提高电池的寿命，对电极必须具有如下几种性质：高电催化活性、大比表面积、很低的面电阻、高的电子传导率和稳定性以及能将未被染料吸收的太阳光反射回光阳极。提高对电极的性能也是提高DSSC能量转换效率的有效手段。

3 金属对电极

目前，DSSC中主要应用具有高催化活性和相对较低超电势的Pt电极，但是其价格昂贵造成制备成本很高给DSSC的产业化应用带来一定的障碍。目前文献中关注的是减少Pt使用量的新思路，其他一些金属材料如Au、Ni的对电极也有报道。

3.1 Pt对电极

Pt具有高催化活性和相对较低的超电势，是较早应用在DSSC上的对电极，但由于Pt的成本较高，通过采用不同的实验方法和各种负载或者改变晶型结构来达到降低成本、提高效率的目的。Fang等¹⁴研究了Pt的厚度和转换效率的关系，发现当Pt的厚度为2 nm时，DSSC表现出5%的能量转换效率。制备纳米结构的Pt适当减少Pt的用量既可以提高太阳能电池的能量转换效率，又能降低太阳能电池的成本。目前Pt对电极的制备方法有如下几种。

3.1.1 自组装方法制备Pt对电极

自组装是制备纳米超薄膜的一种有效方法，利用该方法制备Pt超薄膜用于DSSC的对电极也有许多报道。^{15,16} 陈今茂等¹⁵用自组装方法制备了Pt纳米颗粒对电极，自组装后的对电极表面上可以清楚地看到吸附的Pt颗粒，粒径约为15 nm，在掺氟氧化锡(FTO)导电面上形成了密集、不连续的排布，且分布均匀。自组装方法所制备Pt修饰FTO对电极是光学透明的，表明所制备的对电极具有极低的载Pt量。原子吸收光谱测定结果显示该方法所制Pt修饰对电极的载Pt量为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，如此低的载Pt量极大地降低了制作成本，有利于DSSC实用化。Lin等¹⁶采用自组装方法制备单层Pt电极，采用这种方法可以在低温、大气中很简单地得到Pt薄膜，其电荷转移电阻为 $1.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

催化剂的性能与其比表面积直接相关，自组装方法制备的Pt对电极的表面上Pt催化剂为纳米颗粒，颗粒尺寸小，比表面积大，催化活性高，因而表现出比体相Pt片对电极高得多的催化性能。

3.1.2 溅射法制备Pt对电极

Yan等¹⁷采用溅射法在导电玻璃上制备Pt薄膜。由于Pt与导电玻璃之间的结合力低，需要进行预处理，首先在玻璃上镀上一层Ti或者Au，然后再溅射Pt，控制溅射速率为 $7 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由扫描隧道显微镜(STM)图得知其表面为纳米结构，Pt原子之间为六边形的排列结构。电化学测试显示出其良好的催化活性，可以用来做DSSC的对电极。Lee等¹⁸采用溅射的方法在掺铟氧化锡(ITO)表面制备了不同厚度的超薄Pt电极，这种Pt电极具有高的催化活性和很高的入射光透过率，因而不仅可以从光阳极进行太阳光照射，还可以从对电极进行入射光照射，拓宽了DSSC的入射光范围。

实验发现纳米结构的Pt电极厚度为1.4 nm时，在对光阳极进行正向测试的太阳光照射的条件下，

得到DSSC的能量转换效率最高为6.8%. 加入铝箔作为反射薄膜后, 能量转换效率由6.8%提升至7.9%. 而从对电极进行入射光照射, 即反向测试(背光照射)时, 同样是纳米结构的Pt电极, 厚度为1.4 nm, 能量转换效率为6.6%, 与厚的Pt电极在正向测试时测得的能量转换效率6.8%非常接近, 实验验证了该方法可以有效地减少Pt用量, 减少成本并表现出良好的电催化活性. Lin等¹⁹在ITO表面遮盖了一层模板, 用溅射的方法制备了网状Pt对电极, 并与低温下制备的柔性TiO₂光阳极进行组装制得DSSC, 效率最高达到4.77%. 网状Pt电极也是背光式太阳能电池的理想选择. 图1示出网状Pt对电极的DSSC结构示意图.

王辉琼等²⁰也采用溅射-置换的方法在FTO导电玻璃表面制备了一层Pt薄膜制得Pt对电极(SD-Pt/FTO), 并用热分解制备了另一种Pt对电极(PY-Pt/FTO). 通过*I-V*曲线测试表明SD-Pt/FTO对电极组装而成DSSC的能量转换效率相对于PY-Pt/FTO对电极提高了16.7%, SD-Pt/FTO对电极表现出良好的电催化活性.

3.1.3 利用电沉积法制备Pt对电极

溅射的方法制备薄膜需要较复杂昂贵的设备, 电化学沉积是制备Pt薄膜相对简单的方法.²¹⁻²⁶ 最近, Lin等²⁷用直流电沉积的方法, 在含有H₂PtCl₆和HCl溶液中, 以3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(Me-EDA-Si)为添加剂, 制备了具有高表面活性的Pt电极, 组装DSSC获得了7.39%的能量转换效率. Yang等²⁸用脉冲电沉积的方法制作了Pt薄

膜电极, 制得的Pt对电极与运用溅射方法制得的Pt对电极分别用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安法(CV)测试其形貌和催化活性, 并进行了比较, 通过CV图测试可以得出脉冲电沉积方法制作的薄膜Pt电极显示出较好的氧化还原活性.

循环伏安测试发现脉冲电沉积方法制得的Pt电极催化活性要远大于溅射制得的Pt电极. 脉冲电沉积方法制得的Pt电极在组装成电池后, 最高的能量转换效率可以达到6.0%. Yoon等²⁹同样用电沉积方法制备了Pt对电极, 通过和热解法、溅射法制得的Pt电极进行对比, 发现电沉积法制得的Pt电极表现出非常好的表面均匀性和电催化活性, 组装成DSSC器件的能量转换效率可达到7.6%.

3.1.4 化学还原法制备Pt对电极

化学还原法制备的Pt对电极也用于DSSC的研究中. Chen等³⁰用还原的方法制备Pt电极, 首先将H₂PtCl₆·6H₂O分别以0.4%、0.6%、0.8%和1.0%的质量分数溶解在松油醇中, 再用丝网印刷的方法将上述溶液印在ITO-PEN表面, 然后在80 °C下烘干2 h, 并让H₂PtCl₆/ITO-PEN的有效接触面积为1 cm × 1 cm. H₂PtCl₆/ITO-PEN电极进入10 mmol · L⁻¹的NaBH₄水溶液中在40 °C下还原Pt⁴⁺, 2 h后将H₂PtCl₆/ITO-PEN电极取出用去离子水漂洗, 接下来分别用两种后续方法进行处理: 第一种是常压下水热处理过程, 将电极放入装有100 °C水的非密封容器中放置4 h去除有机残留物后在80 °C下烘干2 h得到Pt对电极. 另一种方法是在烘箱中用100 °C温度烧结电极4 h得到Pt电极.

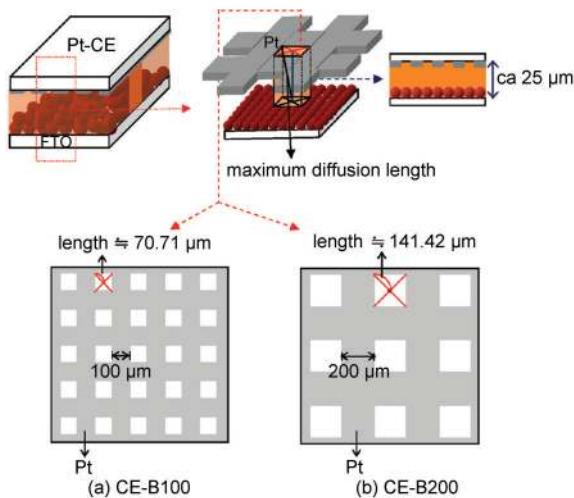


图1 I₃对于Pt原子不同扩散长度的图示¹⁹

Fig.1 Schematic representation of different diffusion lengths for I₃ to the neighboring Pt particles¹⁹

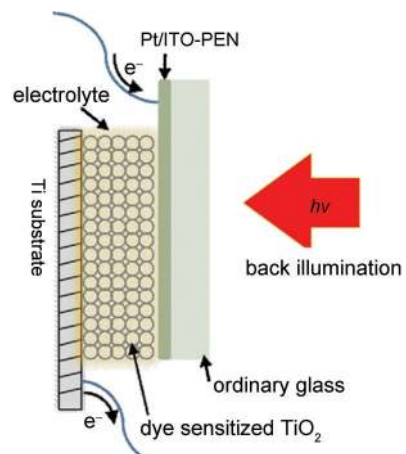


图2 柔性DSSC照射示意图(背面照射)³⁰

Fig.2 Configuration of dye-sensitized solar cell irradiated through the flexible Pt CE (back illumination)³⁰

用化学还原法制备的Pt电极表现出较高的电催化活性, 较低的电荷转移电阻($0.26\text{--}1.38\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)和良好的透光性($400\text{--}800\ \text{nm}$ 区间 70%). 图2示出该对电极组装而成的DSSC, 其能量转换效率可以达到5.41%, 与其他制备Pt电极的方法相比, 这种化学还原的方法非常简单而且适用于在柔性有机基板上制备Pt电极, 适用DSSC的大规模制造.

3.1.5 浸渍沉积法制备Pt对电极

Chen等³¹用浸渍法在不锈钢和Ni的表面沉积Pt作为DSSC的对电极. 实验结果表明, 相对于不锈钢金属片表面化学沉积Pt薄膜的对电极, Ni金属片表面化学沉积得到Pt薄膜的对电极有较低的电荷转移电阻, 组装而成的DSSC器件还表现出了较高的填充因子、短路电流和能量转换效率, 最高的能量转换效率达到了7.29%. Lan等³²用两步浸渍法在导电玻璃上沉积制备DSSC用Pt对电极. 首先将聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 相对分子质量8000)溶于水, 室温搅拌加速溶解, 然后依次向溶液中加入 H_2PtCl_6 前驱体, NaBH_4 还原剂, 溶液颜色迅速由黄色变成黑色, 形成胶体状物质, 说明反应生成了PVP负载的Pt纳米颗粒. 将处理过的ITO导电玻璃浸入用于印刷电路板工业接枝的调节剂中, 在ITO导电玻璃表面形成薄层, 增大了ITO导电玻璃表面的粗糙度, 加强了基底与PVP负载的Pt纳米颗粒之间的粘附力, 使Pt不易脱落; 然后将此ITO导电玻璃浸入刚刚制备的Pt胶体中并保持一段时间. 随后对电极在 $300\ ^\circ\text{C}$ 的条件下焙烧2 h除去PVP. TEM观测发现对电极表面的Pt呈现出纳米簇状, 直径约为3 nm, 负载量约为 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. 相比于溅射制得的Pt电极, 这种电极在导电玻璃表面有较少的Pt含量. 此种方法适合于低负载量的Pt颗粒对电极有利于降低DSSC成本.

3.1.6 Pt与其他材料复合的对电极

Wang等³³用湿法将表面积为 $380\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的多孔碳作为Pt纳米颗粒的载体制作对电极. 实验得出利用该种对电极组装的DSSC的能量转换效率为6.62%, 高于同种条件下的利用Pt电极的DSSC的能量转换效率. 这种方法制得的对电极可以减少Pt用量, 保持对电极的电催化活性, 有利于降低成本.

Li等³⁴在炭黑中用 NaBH_4 作为还原剂还原 H_2PtCl_6 来制备Pt/炭黑对电极, 由该对电极组装成的DSSC器件能量转换效率达到了6.72%. 这种对电极与传统Pt对电极相比有同样的能量转换效率, 但是

成本低了很多, 使得DSSC的实际应用更近一步. Huang等³⁵制备了Pt纳米颗粒和多壁碳纳米管的分散混合复合对电极(Pt-NP/MWCNT). 组装成的DSSC器件的短路电流密度和能量转换效率分别为 $(18.01\pm 0.91)\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $(8.00\pm 0.23)\%$, 而单纯Pt对电极的短路电流密度和能量转换效率分别为 $(14.62\pm 0.19)\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $(6.92\pm 0.07)\%$. 研究表明,^{36,37}Pt有可能被含有 I_3^- 的电解液腐蚀生成碘化物(如 PtI_4), 但是长期的研究表明在热压和光照条件下, 并没有证实Pt对电极性能有所衰减, 说明Pt对电极的稳定性主要取决于其制备方法. 虽然对电极载有少量的Pt(约 $50\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)就能获得需要的催化作用, 但是每瓦电的生产成本还是很高, 尤其当太阳能转换系统所生产的电量需要用兆瓦来衡量时, 人们更希望所用的催化剂材料丰富而廉价. 除了Pt外, 其他的金属材料也用于DSSC的对电极中.

3.2 其他金属对电极

3.2.1 金对电极

Sapp等³⁸用热蒸镀法制备了Au对电极, 即先在FTO导电玻璃上沉积25 nm厚的Cr, 然后沉积150 nm厚的Au, 组装DSSC电池, 结果表明Au对电极优于Pt对电极, 测试过程中, Au对电极没有出现腐蚀现象. 但是, 黄金仍属于贵金属类, 此外在用含 I^-/I_3^- 电解质组装DSSC时, 测试得到的光电性能还不是很高, 能量转换效率只有1.3%.

3.2.2 镍对电极

金属Ni相对于Pt、Au要廉价得多, 范乐庆等³⁹提出镀Ni导电玻璃也可以作为DSSC的对电极. 采用电沉积的方法来制备Ni对电极. 在实验中所采用的电解质为 I^-/I_3^- , 使用镀Ni的导电玻璃对电极, 测得DSSC的开路电压为0.468 V, 短路电流为 $5.23\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子为0.15, 入射单色光子-电子转换效率(IPCE)达41.19%. 尽管Ni具有很好的催化作用, 但是由于Ni会与电解质中的 I_3^- 慢慢反应, 导致Ni的催化活性有所下降. 如果可以改变电解质的成分, 使得电解质不与Ni发生反应, Ni就有可能代替Pt成为新型的对电极材料, 提高电池性能, 降低电池成本.

DSSC研究人员也曾尝试用其他金属材料如钯³⁷、铝^{40,41}等作对电极, 但它们的电性能都远不及Pt对电极, 亟待开发出可以替代Pt的新型对电极材料.

4 碳对电极

炭材料分为很多种, 包括传统的炭材料和新型炭材料. 根据碳的形态不同, 又可以分为炭黑、活性炭、碳纳米管、多孔碳、富勒烯和石墨烯等. 炭材料具有高的电导率、耐热性、耐腐蚀性而且价格低廉, 广泛应用于电化学工业中. 因其对 Γ/I_3 良好的电催化活性, 制备DSSC对电极的成本很低, 这些炭材料均应用于DSSC的对电极研究中.

4.1 传统炭材料

对于炭黑、石墨和多孔碳等传统炭材料, 通过增大电极比表面积和增强电极导电性提高碳对电极的催化活性, 进而提升DSSC的能量转换效率.

4.1.1 石墨和炭黑对电极

石墨是工业和生活中十分常见的材料, 具有耐高温, 良好的导电和导热性、良好的润滑性和化学稳定性, 以及可塑性好和抗热震性强的优点, 加之价格低廉, 是替代Pt的潜力很大的对电极材料.

Chen等⁴²用工业柔性石墨薄片作为基板, 用活性炭作为催化材料制备了纯碳对电极. 这种碳对电极继承了柔性石墨的高电导率和活性炭的高催化活性, 表现出的溶液电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})只有Pt/FTO对电极的1/2甚至1/3. 分别用0.15和1 cm²的对电极组装而得的DSSC的能量转换效率分别为6.5%和5.0%, 高于相同面积的Pt/FTO为对电极的DSSC的能量转换效率(6.4%和2.9%).

Wang等⁴³将2 g间苯三酚和2 g三嵌段共聚物溶解在10 g质量比为10:9的乙醇和水的混合溶剂中, 再加入1.9 g甲醛, 加入0.1 g的HCl作为催化剂在室温下搅拌30 min, 然后继续在30 °C下搅拌2 h, 接着在100 °C下搅拌8 h, 在氮气氛围中的管式炉里分别在400和800 °C各碳化3 h制得多孔碳样品, 再将制得的多孔碳粉末涂覆在FTO导电玻璃表面制得多孔碳对电极. 用该对电极组装成DSSC器件后, 测得的短路电流密度为15.5 mA·cm⁻², 开路电压为0.605 V, 填充因子为0.65, 能量转换效率为6.18%, 与Pt对电极组装的DSSC器件的性能相当.

Lei等⁴⁴用炭黑为对电极, TiO₂/ITO为工作电极, N719为染料, 1-甲基-3-丙基碘为电解质制备了全固态DSSC, 该DSSC达到了6.37%的能量转换效率. Acharya等⁴⁵用脉冲激光沉积(PLD)的方法制备了石墨对电极, 通过在CdS敏化太阳能电池中测试发现该种对电极的光伏特性与同种条件下Pt电极相当, 所以PLD有潜力成为制备低成本DSSC器件的好方法.

Denaro等⁴⁶用不同的炭素材料作为对电极, 并与Pt对电极相比较. 实验测量了高比表面积的石墨和各种炭黑粉末对电极, 研究表明石墨-炭黑混合物材料由于其高的比表面积, 补偿了它们相对于Pt较低电催化活性, 这种石墨-炭黑混合物对电极的DSSC显示出了良好的电特性. 在众多被研究的炭材料中, 乙炔黑-石墨材料显示了最好的能量转换效率, 这主要基于炭黑的高度石墨化提高了对电极的电子传导和电荷转移特性.

李璞等⁴⁷以廉价的炭黑掺杂石墨粉, 氯化聚乙烯酯为胶黏剂制成导电浆料, 在柔性基底上用丝网印刷技术制备薄膜, 低温热处理后即得碳对电极. 通过四探针测试仪、扫描电镜、太阳电池测试仪, 分别测试了碳对电极的方块电阻、表面形貌及其光电性能. 实验表明, 以叔丁醇作为分散剂, 导电浆料与石墨的质量比为2:1时, 料浆的流变性能最佳, 以此浆料制备的碳对电极具有较好的电性能, 制备的电极短路电流为0.801 mA, 开路电压为0.623 V, 能量转换效率为0.458%, 通过对比发现在料浆中加入石墨一定程度上提高了碳电极的性能.

本课题组也制备了炭黑与Pt复合薄膜对电极, 将炭黑粉末和Pt/C粉末分别溶于Nafion溶液中然后喷涂在ITO基板上, 制备了C为1.52和3.41 mg·cm⁻²两种不同厚度的炭黑电极和含Pt为1.06和2.27 mg·cm⁻²两种Pt/C复合材料对电极样品, 运用循环伏安法和交流阻抗法研究对电极的电化学特性, 发现含Pt为1.06 mg·cm⁻²的Pt/C电极在氧化还原活性上较炭黑电极有所提高, 但是含Pt为2.27 mg·cm⁻²样品的氧化还原活性却低于炭黑电极. 可能由于Pt/C薄膜的厚度较大, Pt/C电荷迁移电阻增大, 电荷迁移作用降低, 造成Pt/C电极催化活性降低. 适当厚度的Pt/C电极相比于炭黑电极催化活性有所提高. 炭材料作为对电极时, 薄膜的厚度直接影响对电极的催化作用和阻抗大小.⁴⁸

4.1.2 多孔碳对电极

Ramasamy等⁴⁹利用二乙烯基苯作为碳源、硅胶泡沫作为硬质模板合成了二茂铁衍生物大孔径碳泡沫对电极. 这种对电极的CV测试曲线表现了良好的电化学活性. 在模拟太阳光照射下, 该对电极组装的DSSC的能量转换效率达到7.89%.

Jiang等⁵⁰在氩气氛围中混合碳化天然竹子和橡木制得高度有序的多孔碳阵列作为DSSC对电极的材料. 这种多孔碳阵列具有高度有序的显微结构、

多孔性、大比表面积等特点,良好的电化学催化性能和较高的电导率.实验表明由橡木碳化而成的高度有序的多孔碳对电极有较高的电催化活性,组装的DSSC具有良好的光伏特性(图3).

Peng等⁵¹制备了高比表面积的多孔碳作为对电极,组装而得的DSSC器件在模拟太阳光照射下达到了7.36%的能量转换效率. Ramasamy等⁵²用软模板法制备了有序多孔碳对电极,这种对电极组装的DSSC器件能量转换效率达到7.46%.

Fan等⁵³制备了有序多模式多孔碳(OMPC)对电极,这种对电极有着独一无二的结构特征,例如非常大的比表面积,发达的三维(3D)的框架内相互关联的有序大孔等,这些特性让OMPC表现出较高的催化活性和非常快的传质动力学特征,利用这种对电极组装而成的DSSC能量转换效率为8.67%.

王桂强等⁵⁴以三嵌段共聚物F127为模板剂制备介孔碳,并用 N_2 吸附和透射电子显微镜对介孔碳样品进行分析.所制备介孔炭材料的孔呈无序蠕虫状,平均孔径为6.8 nm,比表面积为 $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.用电化学阻抗谱对介孔碳电极的催化活性进行了分析.介孔碳电极对 I^-/I_3^- 氧化还原反应具有很高的催化活性,电荷转移电阻为 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.用介孔碳电极作为对电极组装DSSC,电池的开路电压、短路电流密度及能量转换效率分别达到0.613 V、 $15.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和6.18%.

通过增大传统炭材料炭黑、石墨和多孔碳等反应比表面积和电导率来提高碳对电极的催化活性,进而提高电池的能量转换效率,电池的转换效率随着碳层比表面积的增大而增大.

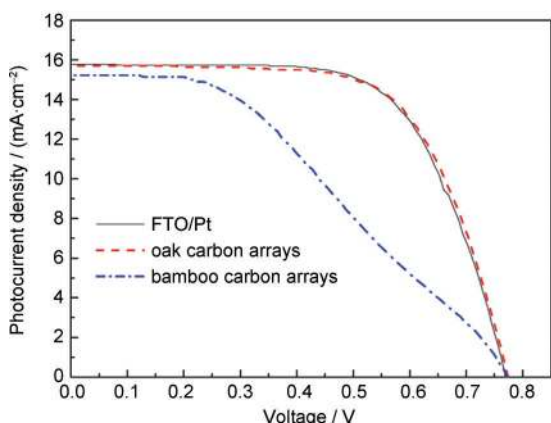


图3 不同对电极得到的DSSC的 $I-V$ 曲线⁵⁰

Fig. 3 $I-V$ characteristic curves of DSSC with different counter electrodes of FTO/Pt, bamboo and oak mesoporous carbon arrays⁵⁰

4.2 新型炭材料

碳纳米管和富勒烯以及石墨烯等新型炭材料也可用于DSSC的对电极中,由于其比表面积更大,电化学活性更强,以及纳米级粒子所表现出的金属特性使其电导率很高,有利于降低DSSC的内阻,因此大大提升了DSSC的性能.

4.2.1 碳纳米管对电极

碳纳米管(CNT)是有前景和具有挑战性的新型炭材料之一.⁵⁵碳纳米管可分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)等.单壁碳纳米管是由卷起的单层石墨片层组成,而多壁碳纳米管是由若干同轴排列的石墨片层组成的.碳纳米管材料具有比表面积大,电导率高,化学稳定性好等特点,因此作为DSSC的对电极的研究也受到关注.

Nam等⁵⁶分别用化学气相沉积的方法和模板印刷的方法在ITO导电玻璃表面制备了碳纳米管对电极.实验测得化学气相沉积法制得的CNT对电极组装的DSSC达到了10%的能量转换效率,高于同种实验条件下的模板印刷法制得的CNT对电极和Pt对电极的能量转换效率.这主要是由于CNT对电极的高比表面积和电导率. Aitola等⁵⁷在塑料表面制备了一层SWCNT作为DSSC的对电极,取代了ITO玻璃基板和Pt对电极,这种光学透明的SWCNT对电极由气溶胶化学气相沉积的方法合成,最后用干法印刷的方法印在PET塑料基板上.这种薄膜不仅具有光催化性,也有导电性能,其表面电阻和方块电阻分别为 $89 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $60 \Omega \cdot \square^{-1}$,组装成DSSC后在 $8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的太阳光模拟照射下,能量转换效率达到了2.5%(图4).

Zhang等⁵⁸用丝网印刷的方法在FTO导电玻璃表面制备一层双壁碳纳米管薄膜作为DSSC的对电极.这种对电极与多孔 TiO_2 薄膜和D102有机染料组装成DSSC电池器件测得能量转换效率达到6.07%. Han等⁵⁹用“嫁接”的方法制备了可溶于水的聚电解质移植的多壁碳纳米管(MWCNT-g-PSSNa).这种由静电喷涂法制备的MWCNT-g-PSSNa薄膜用做DSSC的对电极具有高度互连网络结构,当MWCNT-g-PSSNa的膜厚约为 $0.3 \mu\text{m}$ 的时候,这种对电极组装而成的DSSC的能量转换效率为6%,当膜厚约为 $1 \mu\text{m}$ 的时候,组装而成的DSSC的能量转换效率为7%.

Sayer等⁶⁰用微波等离子体化学气相沉积的方法直接在对电极表面生长出垂直取向阵列的碳纳

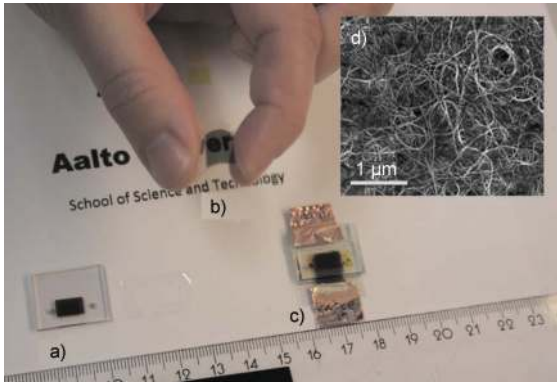


图4 柔性SWCNT对电极和其他电池部分⁵⁷
Fig.4 Photograph of the flexible, transparent SWCNT network on PET counter electrode and other cell components⁵⁷

(a) photoelectrode, (b) SWCNT film on PET counter electrode, (c) complete dye solar cell, (d) SEM image of the SWCNT film. SWCNT CEs can withstand repeated flexing without deterioration of their conductive properties or surface adhesion

米管, 制得的碳纳米管阵列高度为 30 μm. 相对于 Pt 和石墨对电极, 该种对电极表现出了更高的短路电流. 该种对电极的三维结构也相对于 Pt 和石墨对电极的平面结构具有更高的比表面积, 组装成的 DSSC 器件能量转换效率为 3.5%. Lee 等⁶¹向由 H₂PtCl₆ 制备的对电极中分别加入 SWCNT 和 MWCNT, 其 DSSC 能量转换效率分别达到 4.03% 和 4.36%.

Calogero 等⁶²用超声波法将市售非纯化碳纳米管分散在水中, 然后置于不锈钢基板上制备对电极. 组装成 DSSC 后测得其短路电流密度为 9.21 mA · cm⁻², 开路电压为 0.660 V, 能量转换效率为 3.92%. Chou 等⁶³设计并制备了两种不同的对电极: (1) 在 FTO 玻璃表面做一层 SWCNT 和 Ag(SWCNT/Ag) 的混合层; (2) 在 FTO 玻璃表面先镀一层 Ag 层, 再涂敷一层 SWCNT (图 5). 测试发现在 SWCNT 和 FTO 玻璃之间有一层 Ag 层对电极的 DSSC 的短路

电流为 2565.0 μA, 比 FTO 玻璃表面有一层 Pt 薄膜的对电极的短路电流(1263.7 μA)要高很多.

Gagliardi 等⁶⁴制备了沉积在光学透明电极上的碳纳米颗粒和 MWCNT 对电极, 实验测得 MWCNT 对电极显示出了较低的电荷转移电阻, 电荷转移电阻直接影响到 DSSC 的填充因子和其能量转换效率. Lee 等⁶⁵运用 MWCNT 作为 I₃⁻ 的还原的电催化剂, MWCNT 竹状结构促进了对电极和电解质界面间的电子转移反应, 这种 MWCNT 对电极与 TiO₂ 光阳极以及有机液态电解质组装成 DSSC, 在模拟太阳光照射下得到了 7.7% 的能量转换效率.

林嘉鹏等⁶⁶在 DSSC 碳对电极中添加 MWCNT, 制作碳纳米管复合材料对电极. 通过循环伏安法研究复合电极中碳纳米管对 I⁻/I₃⁻ 氧化还原行为的影响. 采用电化学阻抗谱比较纳米炭黑、石墨鳞片、碳纳米管、纳米炭黑-纳米碳管复合材料对电极/电解质界面的电化学特性. 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 DSSC 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%.

4.2.2 富勒烯对电极

刘贵山等⁶⁷采用电泳沉积的方法利用富勒烯 C₆₀ 制备了 DSSC 的对电极. 用扫描电镜对 C₆₀ 薄膜的表观形貌进行了表征, 结果表明, 电泳沉积得到 C₆₀ 薄膜厚度和薄膜的热处理温度对电池的性能都有很大影响, 薄膜厚度 27 nm 和热处理温度 400 °C, 得到的 C₆₀ 薄膜的电性能较好, 组装的 DSSC 器件短路电流为 6.77 mA, 开路电压为 748 mV, 填充因子为 0.5467.

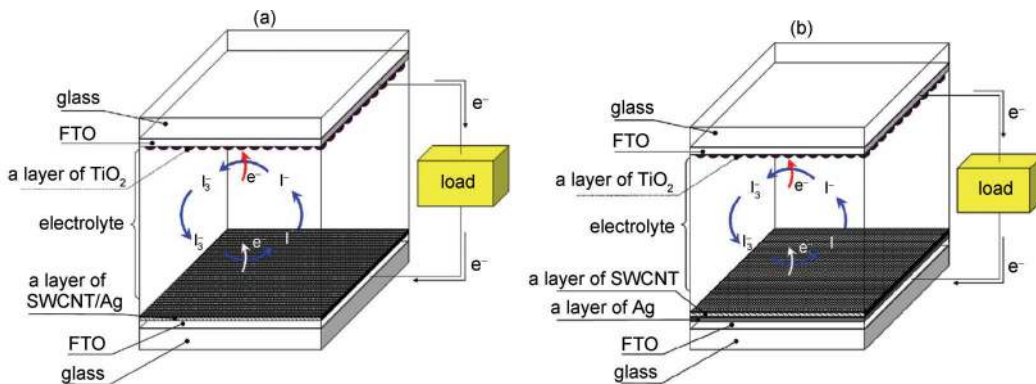


图5 两种不同的单壁碳纳米管对电极的 DSSC 结构示意图⁶³
Fig.5 Schematic of the DSSC with a layer of SWCNT on the counter electrode⁶³

4.2.3 石墨烯对电极

石墨烯是最近几年十分热门的新型炭材料, 已有很多科研小组将其运用到 DSSC 电极的制备中.⁶⁸⁻⁷³

Choi 等⁶⁹ 制备了石墨烯基多壁碳纳米管 (GMWNT) 复合薄膜对电极. 通过纯化天然石墨得到石墨烯, 通过液滴涂布在 Si/SiO₂ 基板上得到石墨烯层, 然后在 150 °C 下干燥. 用离子溅射法在石墨烯层上溅射一层 6 nm 的 Fe 薄膜, 用低温化学气相沉积系统在 900 °C 下用 C₂H₂ 在石墨烯层表面生成 MWCNT. 用缓冲溶液方法将 GMWNT 层从 Si 基板表面移开, 利用 van der waals 力将 GMWNT 层转移到 ITO 导电玻璃表面以制作 DSSC. 图 6 表示的是 DSSC 器件组装过程. 实验测得该对电极组装得的 DSSC 的能量转换效率为 3.0%, 填充因子为 0.6. 随后他们用化学气相沉积等方法在石墨烯薄片上面生长碳纳米管, 制得的 DSSC 器件得到 4.46% 的能量转换效率.⁷⁰ 石墨烯基多壁碳纳米管复合薄膜有望成为 DSSC 非常有潜力的对电极材料.

Roy-Mayhew 等⁷¹ 运用官能化石墨片层 (FGSs) 作为 DSSC 的对电极, 发现以 FGSs 为对电极的 DSSC 的能量转换效率比以 Pt 为对电极的 DSSC 器件低 10%. 电化学阻抗谱测量发现 FGSs 电荷转移电阻比 Pt 的高 10 倍, 且 CV 测试显示 Pt 的表面催化活性也远远大于 FGSs, 并且通过 CV 测试可以得出通过增加含氧官能团的数量可以有效地增加 FGSs 的表面催化活性能力. Zhang 等⁷² 将石墨烯纳米片层 (GNs) 分散在松油醇和乙基纤维素的混合溶液中,

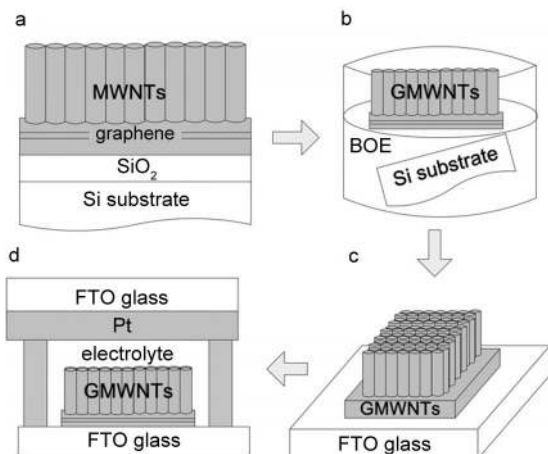


图6 器件组装过程⁶⁹

Fig.6 Schematic diagram of device process⁶⁹

(a) synthesis of graphene-based multi-walled carbon nanotubes on SiO₂/Si, (b) lift-off process of GMWNTs, (c) transplant to FTO glass, (d) half cell without TiO₂ and dye

再通过丝网印刷的方法将 GNs 涂敷在 FTO 玻璃表面, 研究退火温度对 DSSC 器件的影响. 450 °C 温度下得到的 GNs 对电极组装的 DSSC 器件最高达到 2.94% 的能量转换效率. 结果表明 GNs 的退火温度很大程度上影响 GNs 的电催化活性.

Wan 等⁷³ 在室温下在不同的基板上用一种简便、有效、低成本的溶液法制备了石墨烯薄膜 (图 7), 结果表明石墨烯材料不仅可以用于 DSSC 中, 还可以应用于超级电容器、燃料电池、化学传感器等器件中. Kavan 等⁷⁴ 也在 FTO 玻璃表面制备了石墨烯片状纳米颗粒作为 DSSC 的对电极, 该种对电极表现出了良好的电催化活性.

石墨烯及其复合材料因其高的比表面积和表面催化活性, 并且对 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对有很高的电催化活性, 是未来替代 Pt 电极的良好的对电极材料之一.

5 导电聚合物对电极

除了金属和炭材料对电极外, 多种导电聚合物也出现在对电极材料的行列之中. 虽然 Pt 对电极电催化性能较好但是其成本较高, 而炭材料对电极成本较低, 但是随着碳对电极膜厚的增加, 其内阻也随之增加, 这样就使得 DSSC 的填充因子和能量转换效率减小. 导电聚合物对电极成本很低, 而且制

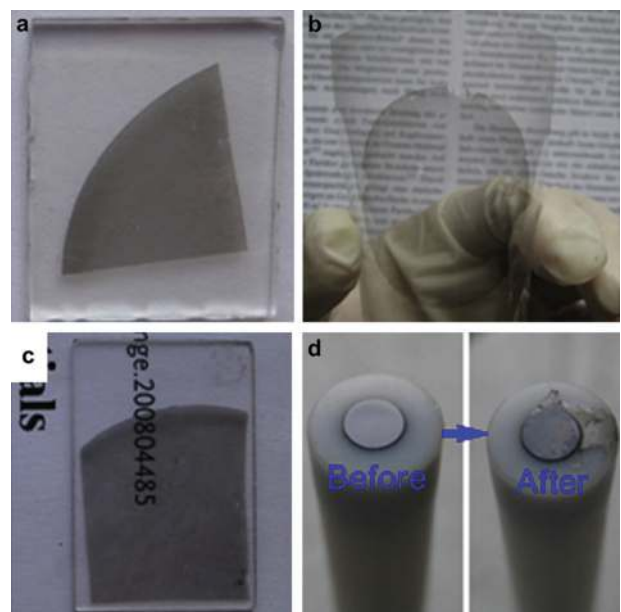


图7 在不同的基板上制备石墨烯薄膜的图像⁷³

Fig.7 Photographs of the graphene films on different substrate⁷³

(a) FTO conductive glasses, (b) PET substrates, (c) silicon wafers, (d) glassy carbon electrode

备工艺简单. 如果通过掺杂和改变制备工艺来达到提升其性能的目的取代 Pt 等贵金属对电极, 将对 DSSC 未来的发展带来更好的前景. 目前导电聚合物对电极有如下几种.

5.1 聚噻吩对电极

早在 1994 年 Pei 等⁷⁵合成了一种导电聚合物—聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT). 它具有高的电导率、良好的稳定性, 并且透明, 对 I_3^- 具有催化活性. 用 PEDOT 制备的对电极成本很低, 制备工艺简单, 符合未来大尺寸对电极的生产要求.

Hong 等⁷⁶用石墨烯和聚磺苯乙烯掺杂聚(3,4-二氧乙基噻吩)在室温下在 ITO 导电玻璃表面沉积制得石墨烯/PEDOT-PSS 对电极, 这种对电极不仅具有石墨烯的高的电催化活性, 而且继承了 PEDOT-PSS 的高电导率. 这种有 1%(w)石墨烯的对电极在 DSSC 器件中达到了 4.5% 的能量转换效率.

导电聚合物对电极可以在室温下制备, 因此使得在塑料基板上制作对电极实现低温制备柔性 DSSC 成为可能. Lee 等^{77,78}用氧化聚合的方法制备了 PEDOT 薄膜对电极. 通过 AFM 和 CV 测试对 PEDOT 薄膜的形貌和电化学性能进行表征, 并通过与溅射制得的 Pt 薄膜对电极进行对比. PEDOT 对电极组装成 DSSC 能量转换效率为 7.44%, 与溅射制得的 Pt 对电极组装而得 DSSC 的能量转换效率 7.77% 相差很小. 另外他们还测试了 PEDOT 掺杂多壁碳纳米管制备的对电极, 组装成 DSSC 后测得得到了 8.08% 的能量转换效率. Sakaguchi 等⁷⁹的研究表明, 使用有机液体、离子液体和离子凝胶等不同的电解液时, PEDOT 对电极的性能明显改变. 通过优化 PEDOT 的结构, 如孔隙率、厚度、掺杂离子等, 搭配合适的电解液, 可以进一步提高聚合物对电极的电性能. Balraju 等⁸⁰用纳米改性铁酞菁敏化 TiO_2 光阳极和 PEDOT:PSS 对电极组装了 DSSC. 改善 TiO_2 的结晶, 减少内部表面积和染料吸附量, 热退火后 TiO_2 注入电子寿命的提升等因素都影响 DSSC 的光伏特性.

Balraju 等⁸¹还用吸附了染料的纳米晶 TiO_2 作为光阳极, PEDOT:PSS 作为对电极组装了 DSSC. 研究发现, 用 0.2%(w) 的炭黑修饰 DMSO-PEDOT:PSS 后的对电极相比之下有较高的能量转换效率. 这主要是由于二甲基亚砜(DMSO)提高了 PEDOT:PSS 的导电性能, 炭黑由于其大的比表面积提高了薄膜的催化活性, 这种 DSSC 的能量转换效率达到 5.24%.

巩翠翠等⁸²通过滚涂法制备了一种掺杂 DMSO 和炭黑的改性 PEDOT:PSS 对电极. 固定炭黑的加入量, 调节 PEDOT:PSS 与 DMSO 的比例, 用滚涂法制备了不同的薄膜对电极. 通过四探针测试仪、扫描电镜、太阳电池测试仪, 分别测试了对电极的方块电阻、表面形貌及其光电性能. 结果表明, 当 PEDOT:PSS 溶液与 DMSO 的质量比为 4.5:1 时, 制备的对电极组装的电池性能最佳, 短路电流密度为 $2.12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压为 0.64 V; 炭黑的加入使电池的能量转换效率从 1.02% 提高到 1.81%.

Lee 等⁸³用 PProDOT-Et₂ (聚(3,3-二乙基-3,4-二羟基-2-氢噻吩并[3,4,-b][1,4]二氧杂环)替代 Pt 作为 DSSC 的对电极. PProDOT-Et₂ 对电极和 Pt 对电极的表面形貌和对 I^-/I_3^- 氧化还原电对的氧化还原性能做了比较. 这两种对电极组装成 DSSC 器件后, PProDOT-Et₂ 对电极的 DSSC 能量转换效率达到 5.20%, 而相同条件下 Pt 对电极的 DSSC 的能量转换效率只有 5.11%. PProDOT-Et₂ 对电极的光伏性能的提升主要是由于其大的反应比表面积和对于 I_3^- 还原的比较好的催化性能.

5.2 聚吡咯对电极

Makris 等⁸⁴用聚吡咯(PPy)作为准固态 DSSC 的对电极, 通过恒电势下用吡咯单体电沉积得到 PPy, PPy 的厚度为 750 nm, 组装成 DSSC 器件后测得能量转换效率为 4.6%. 相对 Pt 电极的转换效率(6.7%) 低 30%, 但是低成本的聚吡咯在 DSSC 今后的工业化生产中仍是一种非常有潜力的材料.

5.3 聚苯胺对电极

除聚噻吩, 聚吡咯导电聚合物外, 聚苯胺(PANI)也用于 DSSC 的对电极研究中. PANI 是一种易于合成、导电率高、环境稳定性强的导电聚合物. Zhang 等⁸⁵用循环伏安法在室温下在 FTO 导电玻璃上生长了厚度可控的纳米结构聚苯胺薄膜对电极. 实验发现无论是分散层还是致密层上纳米结构的聚苯胺的积累都会增加反应界面, 这样就增强了界面的载流子传输并阻碍薄膜内电子转移. 通过优化制备条件, 聚苯胺对电极组装而成的 DSSC 器件的短路电流相对于 Pt 对电极组装的 DSSC 提高了 11.6%.

Ameen 等⁸⁶运用无模板界面聚合工艺制备了聚苯胺纳米纤维(PANI NFs)和氨基磺酸掺杂聚苯胺纳米纤维对电极. 这两种对电极组装成 DSSC 器件后, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 模拟照射下, 以 PANI NFs 对电极的 DSSC 能量转换效率达到了 4.0%, 而以氨基磺酸掺

杂聚苯胺纳米纤维对电极的DSSC得到了5.5%的能量转换效率,相对前者提高了27%。这归因于引入氨基磺酸提高了对 I_3^-/I^- 的电催化活性。

图布新⁸⁷应用循环伏安法合成了各种厚度的聚苯胺薄膜对电极并用于DSSC中。借助循环伏安法、交流阻抗谱对聚苯胺紧密层和疏松层的电化形成机理进行了研究并建立了电化学生长的聚苯胺薄膜理论模型。纳米结构聚苯胺在紧密层和疏松层的堆积同时增加了电极的反应界面和电极电阻,前者有助于界面电荷交换,后者阻碍电子在电极膜内的传输。以聚苯胺作为对电极的DSSC的短路电流密度比传统的Pt对电极的DSSC增大了11.6%。

叶报喜⁸⁸用原位电聚合的方法在FTO导电玻璃上制备出了 SO_4^{2-} 杂化的聚苯胺(厚度~10 nm),并用循环伏安表征了其电聚合过程,扫描电镜测试表明这种聚苯胺具有粗糙多孔的结构,有利于形成高比表面积的对电极,组装成DSSC后测得其能量转换效率与相同条件下用Pt对电极的DSSC的能量转换效率相当,而制作成本却低得多。因此使用PANI对电极来代替传统的Pt对电极,能有效降低DSSC的制作成本。

6 其他对电极

除金属Pt(Au, Ni)、纳米炭材料和有机导电聚合

物对电极外,研究人员还在不断地寻找新的对电极材料。Xia等⁸⁹利用高功函数的 V_2O_5 和Al作为固态DSSC的对电极材料,这种对电极组装成固态DSSC得到了2%的能量转换效率。新型对电极将来会越来越地应用在非碘电解质的固态DSSC中,这种替代Pt和Au等贵金属的对电极将为DSSC的产业化进程作出贡献。Jiang等⁹⁰用金属Ti箔基板阳极氧化后在氨气氛围中氮化制得TiN纳米管阵列作为DSSC的对电极。将这种TiN纳米管阵列对电极组装成DSSC器件,和Pt/FTO对电极组装的DSSC器件相比较。图8为 TiO_2 纳米管阵列和制得的TiN纳米管阵列的SEM图。可以从图9得出Pt/FTO对电极的DSSC开路电压为0.762 V,短路电流密度为 $15.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,填充因子为0.62,能量转换效率为7.45%。利用TiN纳米管阵列得到的光伏器件特性为:开路电压0.760 V,短路电流密度 $15.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,填充因子0.64,能量转换效率为7.73%,与Pt/FTO对电极组装的DSSC光伏特性非常接近,因此该种对电极可以替代Pt对电极,减少DSSC的制作成本。

Chou等⁹¹应用p型半导体氧化物(NiO)作为DSSC的对电极。首先用离子溅射镀膜机(或电子束蒸发器)在FTO导电玻璃表面沉积一层Pt薄膜,然后在Pt薄膜的表面沉积一层NiO薄膜制成对电极。用这种对电极组装成DSSC器件,能量转换效率达

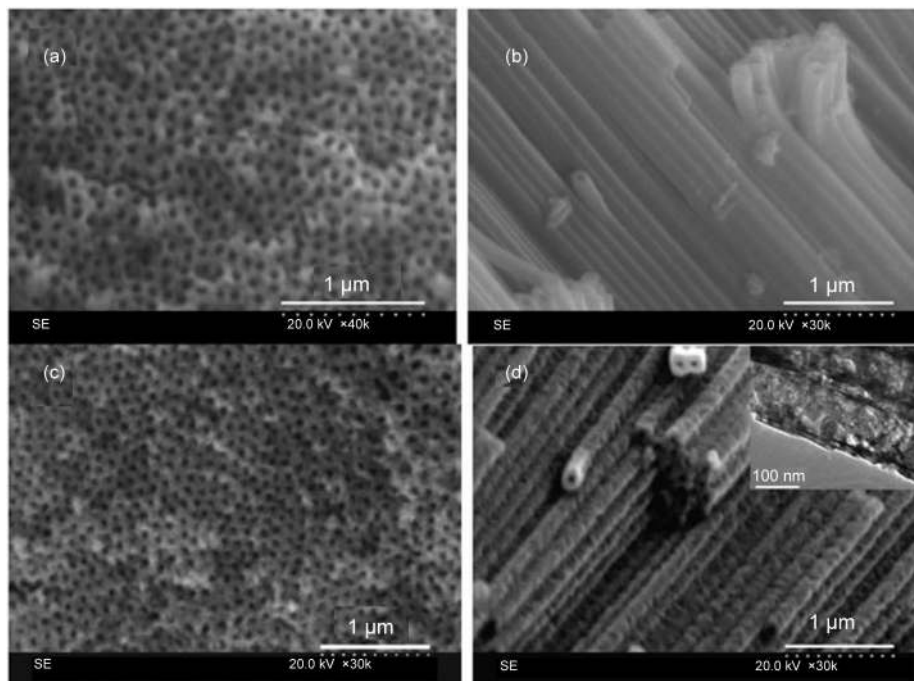


图8 TiO_2 (a, b)和TiN (c, d)纳米管阵列的SEM图⁹⁰

Fig.8 SEM images of TiO_2 (a, b) and TiN (c, d) nanotube arrays⁹⁰

(a, c) top view, (b, d) cross section; A TEM image of ultrasonically treated TiN nanotubes is shown in the inset in (d).

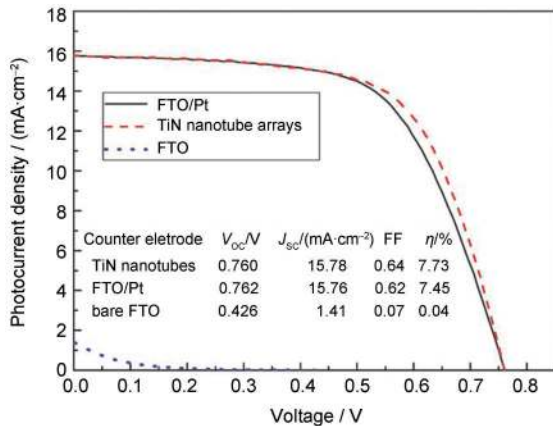


图9 不同对电极的DSSC的*I-V*特性曲线⁹⁰

Fig.9 *I-V* characteristic curves of DSSC with different counter electrodes⁹⁰

The curves were measured under simulated sunlight $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM 1.5). The liquid electrolyte is composed of 0.05 M I_3 , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiI}$, $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4-tert-butyl pyridine(99%, Aldrich) with acetonitrile as the solvent. The same electrolyte was used in all electrochemical experiments.

到4.28%,而相同条件下用电子束蒸发器制得的Pt对电极的能量转换效率为3.16%。这种提高主要是由于在Pt薄膜表面沉积了一层NiO薄膜改善了对电极的电催化活性。

7 总结与展望

综上所述,目前对于DSSC对电极的研究还是主要以Pt对电极为主,其他低成本的非Pt金属对电极的研究也越来越深入。Pt对电极的DSSC虽具有高的能量转换效率,但它的高成本制约着其在DSSC产业化进程中的应用;Ni对电极有着和Pt相似的高电性能和相对于Pt的低成本,但它的制备工艺尚不成熟,有待进一步改进;新的金属对电极材料及制备方法有待进一步研究。当前金属对电极还有个公认的缺点:易被电解质腐蚀,导致DSSC稳定性降低。

非Pt对电极的开发把DSSC的研究推向一个新阶段。纳米炭材料、高分子聚合物在DSSC对电极中的应用已经得到广泛重视。尽管炭材料、高分子聚合物等为对电极DSSC能量转换效率相对较低,但多孔、高比表面积炭材料和高分子聚合物等导电材料制备的对电极电性能在逐步提高。通过研究开发非Pt低价高效稳定的对电极,寻找其他可替代低成本的新型电极材料,改进和完善多孔、高比表面积炭材料诸如碳纳米管、炭黑、石墨烯等和高分子导

电聚合物材料等非金属类电极材料制备对电极的制备工艺,进一步提高其电化学性能,有望在DSSC对电极方面得到广泛应用。

目前我国在DSSC方面的研究已在国际上占有一席之地,在光阳极,⁹²⁻⁹⁹电解质,¹⁰⁰⁻¹⁰³对电极和染料¹⁰⁴⁻¹⁰⁷的研究都已经向着国际水平靠拢。¹⁰⁸⁻¹¹¹本文仅总结了传统的DSSC对电极的研究状况,目前,线状,¹¹²⁻¹¹⁵三维¹¹⁶⁻¹¹⁹等突破传统的新型结构的DSSC也引起重视,相应的对电极还有待进一步研究,新型结构的DSSC也是该领域未来的一种发展趋势。

开发性能稳定、成本低、面电阻低、催化活性高且稳定、制备工艺简单、适宜制备大面积DSSC对电极的电极材料是推进DSSC的产业化进程的必然要求。综合平衡对电极的价格与性能,研究由不同类型的材料构成的复合材料如Pt-C,导电聚合物-Pt,石墨烯复合Pt或者导电聚合物等作为DSSC的对电极,是当前以及今后的发展方向。

References

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737.
- (2) Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80 (12), 3157.
- (3) Kong, F. T.; Dai, S. Y. *Prog. Chem.* **2006**, 18 (11), 1409. [孔凡太, 戴松元. 化学进展, **2006**, 18 (11), 1409.]
- (4) Zhao, Y.; Sheng, X. L.; Zhai, J. *Prog. Chem.* **2006**, 18 (11), 1452. [赵 勇, 盛显良, 翟 锦. 化学进展, **2006**, 18 (11), 1452.]
- (5) Sheng, X. L.; Zhao, Y.; Zhai, J.; Zhu, D. B.; *Prog. Chem.* **2007**, 19 (1), 59. [盛显良, 赵 勇, 翟 锦, 朱道本. 化学进展, **2007**, 19 (1), 59.]
- (6) Zheng, Q.; Zhou, B. X.; Bai, J.; Cai, W. M.; Liao, J. S. *Prog. Chem.* **2007**, 19 (1), 117. [郑 青, 周保学, 白 晶, 蔡伟民, 廖俊生. 化学进展, **2007**, 19 (1), 117.]
- (7) Zheng, B.; Niu, H. J.; Bai, X. D. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (6), 828. [郑 冰, 牛海军, 白续铎. 化学进展, **2008**, 20 (6), 828.]
- (8) Jiang, H. J.; Deng, X. Y.; Huang, W. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (9), 1361. [姜鸿基, 邓先宇, 黄 维. 化学进展, **2008**, 20 (9), 1361.]
- (9) Song, X. R.; Wang, X. S.; Zhang, B. W. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (10), 1524. [宋晓睿, 王雪松, 张宝文. 化学进展, **2008**, 20 (10), 1524.]
- (10) Guo, L.; Pan, X.; Dai, S. Y. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (10), 1595. [郭 磊, 潘 旭, 戴松元. 化学进展, **2008**, 20 (10), 1595.]
- (11) Li, G.; Hu, Z. Q.; Gao, Y.; Liu, J. X.; Liu, G. S. *Mater. Rev.* **2007**, 21 (12), 16. [李 国, 胡志强, 高 岩, 刘敬肖, 刘贵山. 材料导报, **2007**, 21 (12), 16.]

- (12) Yin, Y. H.; Xu, Z. H.; Feng, L. S.; Yang, S. T.; Li, C. B. *Mater. Rev.* **2009**, *23* (5), 109. [尹艳红, 许泽辉, 冯磊硕, 杨书廷, 李承斌. 材料导报, **2009**, *23* (5), 109.]
- (13) Ashi, O.; Larisa, G.; Arie, Z. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (7), 2779.
- (14) Fang, X. M.; Ma, T. L.; Guan, G. Q.; Akiyama, M.; Kida, T.; Abe, E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *570* (2), 257.
- (15) Chen, J. M.; Ma, Y. T.; Wang, G. Q. *Chinese Science Bulletin* **2005**, *50* (1), 473. [陈今茂, 马玉涛, 王桂强. 科学通报, **2005**, *50* (1), 473.]
- (16) Lin, C. Y.; Lin, J. Y.; Lan, J. L. *Electrochim. Solid-State Lett.* **2010**, *13* (11), D77.
- (17) Yau, S. L.; Moriyama, T.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Chem. Commun.* **2000**, No. 22, 2279.
- (18) Lee, Y. L.; Chen, C. L.; Chong, L. W.; Chen, C. H.; Liu, Y. F.; Chi, C. F. *Electrochim. Commun.* **2010**, *12* (11), 1662.
- (19) Lin, L. Y.; Nien, P. C.; Lee, C. P.; Tsai, K. W.; Yeh, M. H.; Vittal, R.; Ho, K. C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (49), 21808.
- (20) Wang, Y. Q.; Wei, Z. D.; Cai, H. Y.; Zhang, J.; Zhao, Q. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (11), 2957. [王耀琼, 魏子栋, 蔡洪英, 张 骞, 赵巧玲. 物理化学学报, **2010**, *26* (11), 2957.]
- (21) Allongue, P.; Souteyrand, E. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *286* (1-2), 217.
- (22) Allongue, P.; Souteyrand, E. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *362* (1-2), 79.
- (23) Basirun, W. J.; Pletcher, D.; Saraby-Reintjes, A. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26* (8), 873.
- (24) Farndon, E. E.; Pletcher, D.; Saraby-Reintjes, A. *Electrochim. Acta* **1997**, *42* (8), 1269.
- (25) Kelaidopoulou, A.; Kokkinidis, G.; Milchev, A. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444* (2), 195.
- (26) Gloaguen, F.; Leger, J. M.; Lamy, C.; Marmann, A.; Stimming, U.; Vogel, R. *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (11), 1805.
- (27) Lin, C. Y.; Lin, J. Y.; Wan, C. C.; Wei, T. C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (5), 1941.
- (28) Yang, C. C.; Zhang, H. Q.; Zheng, Y. R. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11* (Sp. Iss. SI Suppl. 1), S147.
- (29) Yoon, C. H.; Vittal, R.; Lee, J.; Chae, W. S.; Kim, K. J. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (6), 2890.
- (30) Chen, L. L.; Tan, W. W.; Zhang, J. B.; Zhou, X. W.; Zhang, X. L.; Lin, Y. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (11), 3721.
- (31) Chen, C. M.; Chen, C. H.; Wei, T. C. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (5), 1687.
- (32) Lan, J. L.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C.; Wei, T. C.; Feng, H. P.; Peng, C.; Cheng, H. P.; Chang, Y. H.; Hsu, W. C. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10* (Sp. Iss. SI Suppl. 2), S168.
- (33) Wang, G. Q.; Gu, J. F.; Zhuo, S. P. *Chinese Chemical Letters* **2010**, *21* (12), 1513.
- (34) Li, P. J.; Wu, J. H.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Huang, Y. F.; Li, Q. G. *Sol. Energy* **2009**, *83* (6), 845.
- (35) Huang, K. C.; Wang, Y. C.; Dong, R. X. Tsai, W. C. Tsai, K. W.; Wang, C. C.; Chen, Y. H.; Vittal, R.; Lin, J. J.; Ho, K. C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (20), 4067.
- (36) Kay, A.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *44* (1), 99.
- (37) Olsen, E.; Hagen, G.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63* (3), 267.
- (38) Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C. Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (37), 11215.
- (39) Fan, L. Q.; Wu, J. H.; Huang, Y. F.; Lin, J. M. *Electronic Components and Materials* **2003**, *22* (5), 1. [范乐庆, 吴季怀, 黄昀昉, 林建明. 电子元件与材料, **2003**, *22* (5), 1.]
- (40) Ma, T. L.; Fang, X. M.; Akiyama, M.; Inoue, K.; Noma, H.; Abe, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *574* (1), 77.
- (41) Fang, X. M.; Ma T. L.; Akiyama, M.; Guan, G. Q.; Tsunematsu, S.; Abe, E. *Thin Solid Films* **2005**, *472* (1-2), 242.
- (42) Chen, J. K.; Li, K. X.; Luo, Y. H.; Guo, X. Z.; Li, D. M.; Deng, M. H.; Huang, S. Q.; Meng, Q. B. *Carbon* **2009**, *47* (11), 2704.
- (43) Wang, G. Q.; Wang, L.; Xing, W.; Zhuo, S. Q. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123* (2-3), 690.
- (44) Lei, B. X.; Fang, W. J.; Hou, Y. F.; Liao, J. Y.; Kuang, D. B.; Su, C. Y. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2010**, *216* (1), 8.
- (45) Acharya, K. P.; Khatri, H.; Marsillac, S.; Ullrich, B.; Anzenbacher, P.; Zamkov, M. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 201108
- (46) Denaro, T.; Baglio, V.; Girolamo, M.; Antonucci, V.; Aricó, A. S.; Matteucci, F.; Ornelas, R. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39* (11), 2173.
- (47) Li, P.; Hu, Z. Q.; Su, Y.; Gong, C. C. *Journal of Dalian Polytechnic University* **2009**, *29* (4), 274. [李 璞, 胡志强, 苏 岩, 巩翠翠. 大连工业大学学报, **2009**, *29* (4), 274.]
- (48) Yang, D. Y.; Zhang, H. Y.; Xie, W.; Ge, Y.; Chen, T. L. *Materials Research and Application* **2008**, *2* (4), 447. [杨大勇, 张海燕, 谢 慰, 葛 鹰, 陈天立. 材料研究与应用, **2008**, *2* (4), 447.]
- (49) Ramasamy, E.; Lee, J. *Carbon* **2010**, *48* (13), 3715.
- (50) Jiang, Q. W.; Li, G. R.; Wang, F.; Gao, X. P. *Electrochim. Commun.* **2010**, *12* (7), 924.
- (51) Peng, S. J.; Cheng, F. Y.; Shi, J. F.; Liang, .Y.; Tao, Z. L.; Chen, J. *Solid State Sci.* **2009**, *11* (12), 2051.
- (52) Ramasamy, E.; Chun, J.; Lee, J. *Carbon* **2010**, *48* (15), 4563.
- (53) Fan, S. Q.; Fang, B.; Kim, J. H.; Jeong, B.; Kim, C.; Yu J. S.; Ko, J. *Langmuir* **2010**, *26* (16), 13644.
- (54) Wang, G. Q.; Gao, J. P. *Journal of Functional Materials* **2011**, *42* (1), 14. [王桂强, 嵇淑萍. 功能材料, **2011**, *42* (1), 14.]
- (55) Dresselhaus, M. S.; Dai, H. *MRS Bull.* **2004**, *29* (4), 237.
- (56) Nam, J. G.; Park, Y. J.; Kim, B. S.; Lee, J. S. *Scripta Mater.* **2010**, *62* (3), 148.
- (57) Aitola, K.; Kaskela, A.; Halme, J. Ruiz, V.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Lunda, P. D. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (12), B1831.
- (58) Zhang, D. W.; Li, X. D.; Chen, S.; Tao, F.; Sun, Z.; Yin, X. J.; Huang, S. M. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14* (9), 1541.
- (59) Han, J.; Kim, H.; Kim, D. Y.; Jo, S. M.; Jang, S. Y. *ACS Nano*

- 2010, 4 (6), 3503.
- (60) Sayer, R. A.; Hodson, S. L.; Fisher, T. S. *J. Sol. Energy Eng.* **2010**, 132 (2), 021007.
- (61) Lee, S. U.; Choi, W. S.; Hong, B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94 (4), 680.
- (62) Calogero, G.; Bonaccorso, F.; Marago, O. M.; Gucciardi, P. G.; Di Marco, G. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (11), 2903.
- (63) Chou, C. S.; Yang, R. Y.; Weng, M. H.; Huang, C. I. *Adv. Powder Technol.* **2009**, 20 (4), 310.
- (64) Gagliardi, S.; Giorgi, L.; Giorgi, R.; Lisi, N.; Makris, T. D.; Salernitano, E.; Rufoloni, A. *Superlattices Microstruct.* **2009**, 46 (1–2), 205.
- (65) Lee, W. J.; Ramasamy, E.; Lee, D. Y.; Song, J. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (6), 1145.
- (66) Lin, J. P.; Zhang, H. Y.; Chen, Y. M.; Wei, A. X.; Liu, C. B.; Chen, Y. T. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2010**, 20 (9), 1753. [林嘉鹏, 张海燕, 陈易明, 魏爱香, 刘传标, 陈雨婷. 中国有色金属学报, **2010**, 20 (9), 1753.]
- (67) Liu, G. S.; Zhang, W. W.; Hu, Z. Q.; Feng, J. *Journal of Dalian Polytechnic University* **2010**, 30 (1), 50. [刘贵山, 张妮妮, 胡志强, 冯俊. 大连工业大学学报, **2010**, 30 (1), 50.]
- (68) Tang, Y. B.; Lee, C. S.; Xu, J.; Liu, Z. T.; Chen, Z. H.; He, Z. B.; Cao, Y. L.; Yuan, G. D.; Song, H. S.; Chen, L. M.; Luo, L. B.; Cheng, H. M.; Zhang, W. J.; Bello, I.; Lee, S. T. *ACS Nano* **2010**, 4 (6), 3482.
- (69) Choi, H.; Kim, H.; Hwang, S.; Choi, W.; Jeon, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95 (1), 323.
- (70) Choi, H.; Kim, H.; Hwang, S.; Kang, M.; Jung, D. W.; Jeon, M. *Scripta Mater.* **2011**, 64 (7), 601.
- (71) Roy-Mayhew, J. D.; Bozym, D. J.; Punckt, C.; Aksay, I. A. *ACS Nano* **2010**, 4 (1), 6203.
- (72) Zhang, D. W.; Li, X. D.; Chen, S.; Li, H. B.; Sun, Z.; Yin, X. J.; Huang, S. M. Graphene nanosheet counter-electrodes for dye-sensitized solar cells. In *IEEE Conferences, Nanoelectronics Conference (INEC)*, 2010 3rd International, Hong Kong, China, Jan. 3–8, 2010.
- (73) Wan, L.; Wang, S. M.; Wang, X. B.; Dong, B. H.; Xu, Z. X.; Zhang, X. H.; Yang, B.; Peng, S. M.; Wang, J. C.; Xu, C. H. *Solid State Sci.* **2011**, 13 (2), 468.
- (74) Kavan, L.; Yum, J. H.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2011**, 5 (1), 165.
- (75) Pei, Q. B.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. *Polymer* **1994**, 35 (7), 1347.
- (76) Hong, W. J.; Xu, Y. X.; Lu, G. W.; Li, C.; Shi, G. Q. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10 (10), 1555.
- (77) Lee, K. M.; Chiu, W. H.; Wei, H. Y.; Hu, C. W.; Suryanarayanan, V.; Hsieh, W. F.; Ho, K. C. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (6), 1716.
- (78) Lee, K. M.; Chen, P. Y.; Hsu, C. Y.; Huang, J. H.; Ho, W. H.; Chen, H. C.; Ho, K. C. *J. Power Sources* **2009**, 188 (1), 313.
- (79) Sakaguchi, S.; Ueki, H.; Kato, T.; Kado, T.; Shiratuchi, R.; Takashima, W.; Kaneto, K.; Hayase, S. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2004**, 164 (1–3), 117.
- (80) Balraju, P.; Kumar, M.; Roy, M. S.; Sharma, G. D. *Synth. Met.* **2009**, 159 (13), 1325.
- (81) Balraju, P.; Suresh, P.; Kumar, M.; Roy, M. S.; Sharma, G. D. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2009**, 206 (1), 53.
- (82) Gong, C. C.; Hu, Z. Q.; Su, Y.; Li, P.; Zhou, H. R.; Kang, J. *Microfabrication Technology* **2008**, 6, 58. [巩翠翠, 胡志强, 苏岩, 李璞, 周红茹, 康姣. 微细加工技术, **2008**, 6, 58.]
- (83) Lee, K. M.; Hsu, C. Y.; Chen, P. Y.; Ikegami, M.; Miyasaka, T.; Ho, K. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (18), 3375.
- (84) Makris, T.; Dracopoulos, V.; Stergiopoulos, T.; Lianos, P. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (5), 2004.
- (85) Zhang, J.; Hreid, T.; Li, X. X.; Guo, W.; Wang, L. P.; Shi, X. T.; Su, H. Q.; Yuan, Z. B. *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (11), 3664.
- (86) Ameen, S.; Akhtar, M. S.; Kim, Y. S.; Yang, O. B.; Shin, H. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (10), 4760.
- (87) Tu, B. X. Electrochemical Fabrication of Nanostructured Polyaniline Film Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. Master Dissertation. University of the Inner Mongol, Inner Mongol, 2010. [图布新. 电化学法制备染料敏化太阳能电池中的纳米结构聚苯胺薄膜对电极[M]. 内蒙古: 内蒙古大学, 2010.]
- (88) Ye, B. X. Dye-Sensitized Solar Cells with Ionic Liquids Electrolyte and Electropolymerized-PANI Count Electrode. Master Dissertation. Lanzhou University, Gansu, 2009. [叶报喜. 基于电聚合聚苯胺对电极的离子液体型染料敏化太阳能电池[M]. 甘肃: 兰州大学, 2009.]
- (89) Xia, J. B.; Yuan, C. C. Yanagida, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (7), 2136.
- (90) Jiang, Q. W.; Li, G. R.; Gao, X. P. *Chem. Commun.* **2009**, No. 44, 6720.
- (91) Chou, C. S.; Hsiung, C. M.; Wang, C. P. *Int. J. Photoenergy* **2010**, 902385.
- (92) Liu, J.; Yang, H. T.; Zhang, J. B.; Zhou, X. W.; Lin, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (2), 408. [刘佳, 杨浩田, 张敬波, 周晓文, 林原. 物理化学学报, **2011**, 27 (2), 408.]
- (93) Lao, C. F.; Chu, Z. Z.; Zou, D. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (2), 419. [劳春峰, 初增泽, 邹德春. 物理化学学报, **2011**, 27 (2), 419.]
- (94) Chen, D. P.; Zhang, X. D.; Wei, C. C.; Liu, C. C.; Zhao, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (2), 425. [陈东坡, 张晓丹, 魏长春, 刘彩池, 赵颖. 物理化学学报, **2011**, 27 (2), 425.]
- (95) Qian, D. F.; Zhang, Q. H.; Wan, J.; Li, Y. G.; Wang, H. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26 (10), 2745. [钱迪峰, 张青红, 万钧, 李耀刚, 王宏志. 物理化学学报, **2010**, 26 (10), 2745.]
- (96) Wang, H. Y.; Peng, B.; Wei, W. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (11), 1751. [王洪宇, 彭波, 韦玮. 化学进展, **2008**, 20 (11), 1751.]
- (97) Sheng, X. L.; Liu, N. R.; Zhai, J.; An, L. P. *Prog. Chem.* **2009**, 21 (9), 1969. [盛显良, 刘娜仁, 翟锦, 安丽平. 化学进展, **2009**, 21 (9), 1969.]

- (98) Wang, D. A.; Liu, Y.; Wang, C. W.; Zhou, W. *Prog. Chem.* **2010**, *22* (6), 1035. [王道爱, 刘 盈, 王成伟, 周 峰. 化学进展, **2010**, *22* (6), 1035.]
- (99) Li, H. H.; Chen, R. F.; Ma, C.; Zhang, S. L.; An, Z. F.; Huang, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (5), 1017. [李欢欢, 陈润锋, 马 琮, 张胜兰, 安众福, 黄 维. 物理化学学报, **2011**, *27* (5), 1017.]
- (100) Wang, W. J.; Yang, Y.; Guo, X. Y.; Tian, Q. H. *Chemistry* **2011**, No. 2, 144. [王惟嘉, 杨 英, 郭学益, 田庆华. 化学通报, **2011**, No. 2, 144.]
- (101) Chen, Z. N.; Zhao, K.; Wu, X. H.; Wang, Y. P. *Materials Science and Technology* **2011**, No. 1, 95. [陈振宁, 赵 慨, 吴晓宏, 王艳萍. 材料科学与工艺, **2011**, No. 1, 95.]
- (102) Qin, D.; Guo, X. Z.; Sun, H. C.; Luo, Y. H.; Meng, Q. B.; Li, D. M. *Prog. Chem.* **2011**, *23* (Z1), 557. [秦 达; 郭晓枝; 孙惠成, 罗艳红, 孟庆波, 李冬梅. 化学进展, **2011**, *23* (Z1), 557.]
- (103) Hu, Z. Q.; Xu, F. Y.; Zhou, H. R.; Wang, R. B.; Gao, H. *New Chemical Materials* **2010**, No. S1, 42. [胡志强, 许芳怡, 周红茹, 王仁博, 高 宏. 化工新型材料, **2010**, No. S1, 42.]
- (104) Zan, W. S.; Pan, S.; Li, Y. Z.; Chen, M. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (5), 1408. [詹卫伸, 潘 石, 李源作, 陈茂笃. 物理化学学报, **2010**, *26* (5), 1408.]
- (105) Wang, Z. S.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (43), 17011.
- (106) Zhou, G.; Pschirer, N.; Schoneboom, J. C.; Eickemeyer, F.; Baumgarten, M.; Mullen, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (5), 1808.
- (107) Wang, Z. S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube A.; Hara K. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (12), 3993.
- (108) Liu, W. Q.; Hu, L. H.; Huo, Z. P.; Dai, S. Y. *Prog. Chem.* **2009**, *21* (6), 1085. [刘伟庆, 胡林华, 霍志鹏, 戴松元. 化学进展, **2009**, *21* (6), 1085.]
- (109) Yang, L.; Xin, G.; Wu, L. Q.; Ma, T. L. *Prog. Chem.* **2009**, *21* (10), 2242. [杨 丽, 辛 钢, 吴丽琼, 马廷丽. 化学进展, **2009**, *21* (10), 2242.]
- (110) Zhu, J.; Dai, S. Y.; Zhang, Y. H. *Prog. Chem.* **2010**, *22* (5), 822. [朱 俊, 戴松元, 张耀红. 化学进展, **2010**, *22* (5), 822.]
- (111) Lan, Z.; Wu, J. H. *Prog. Chem.* **2010**, *22* (11), 2248. [兰 章, 吴季怀. 化学进展, **2010**, *22* (11), 2248.]
- (112) Esquivel, K.; Arriaga, L. G.; Rodriguez, F. J.; Martinez, L.; Godinez, L. A. *Water Res.* **2009**, *43* (14), 3593.
- (113) Toivola, M.; Ferenets, M.; Lund, P.; Harlin, A. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (8), 2799.
- (114) Fan, X.; Chu, Z. Z.; Wang, F. Z.; Zhang, C.; Chen, L.; Tang, Y. W.; Zou, D. C. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (3), 592.
- (115) Zou, D. C.; Wang, D.; Chu, Z. Z.; Lv, Z. B.; Fan X. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (9–10), 1169.
- (116) Liu, Y.; Wang, H.; Shen, H.; Chen, W. *Appl. Energy* **2010**, *87* (2), 436.
- (117) Wang, Y. H.; Liu, Y.; Yang, H. X.; Wang, H.; Shen, H.; Li, M.; Yan, J. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10* (1), 119.
- (118) Weintraub, B.; Wei, Y. G.; Wang, Z. L. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, *48* (47), 8981.
- (119) Wang, H.; Li, M.; Huang, H.; Zhong, M. Y.; Shen, H. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **2009**, *97* (1), 25.