

纤维状纸炭对电极构造的准固态染料敏化太阳电池

徐顺建¹, 罗玉峰^{1,2}, 钟炜¹, 肖宗湖¹, 罗永平¹, 欧惠¹

(1. 新余学院 新余新能源研究所, 新余 338004; 2. 南昌大学 机电学院, 南昌 330031)

摘要: 将三种纸张(复印纸、滤纸和面巾纸)为原料经单步热解获得的纸炭作为对电极的催化材料引入准固态染料敏化太阳电池(QDSCs), 考查了纸炭的催化活性和相应器件的光电性能。结果表明: 三种纸炭均由径向尺寸约为10 μm 的碳纤维堆砌而成, 具有低的结晶度和发达的孔隙, 因此相比石墨均能获得更佳的催化活性和更高效率的QDSCs。在三种纸炭中, 由复印纸获得的纸炭所含的碳纤维表面具有独特的细小鳞片结构, 使其拥有最高的比表面积和最优的催化活性。纸炭在QDSCs中既能提供催化活性点, 又能改善电解质的离子导电率, 因此获得高于铂对电极组装的QDSCs的短路电流和开路电压, 弥补了催化活性和填充因子的不足, 最终具有与后者相比拟的光电转换效率。

关键词: 纸炭; 单步热解; 对电极; 准固态电解质; 太阳电池

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Quasi-solid-state Dye-sensitized Solar Cells Employing Fibers Stacked Paper Carbons as Efficient Counter Electrodes

XU Shun-Jian¹, LUO Yu-Feng^{1,2}, ZHONG Wei¹, XIAO Zong-Hu¹, LOU Yong-Ping¹, OU Hui¹

(1. Xinyu Institute of New Energy, Xinyu University, Xinyu 338004, China; 2. School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Three types of paper carbons (PCs) were introduced into quasi-solid-state dye-sensitized solar cells (QDSCs) as counter electrodes. The PCs were respectively prepared using printed paper, filter paper and facial tissue as raw materials by one-step pyrolysis. Results show that each PC consists of carbon fibers with radial size of $\sim 10 \mu\text{m}$, and has low crystallinity as well as well-developed porous structure. As a result, each type of PC displays more excellent catalytic activity for tri-iodide (I_3^-) reduction than graphite, which brings about higher efficiency for use in QDSCs. In three PCs, PC fabricated from printed paper possesses the highest surface area and the most outstanding catalytic activity. This is mainly attributed to unique carbonaceous ramements on carbon fibers in printed paper derived PC. Each type of PC in QDSCs not only provides catalytic active sites for I_3^- reduction, but also serves distinctive function to improve the ion conductivity of quasi-solid-state electrolyte. Consequently, PCs based QDSCs have higher short-circuit current density (J_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}) compared with traditional Pt based QDSCs. The higher J_{sc} and V_{oc} cover the insufficiency of fill factor, resulting in comparable efficiencies with traditional Pt based QDSCs.

Key words: paper carbon; one-step pyrolysis; counter electrode; quasi-solid-state electrolyte; solar cells

收稿日期: 2014-05-12; 收到修改稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(51162025); 江西省青年科学家培养对象计划(20133BCB23035); 江西省教育厅资助科研项目(KJLD 13100, GJJ13776)

National Natural Science Foundation of China (51162025); Training Programme Foundation for Young Scientist of Jiangxi (20133BCB23035); Educational Commission of Jiangxi (KJLD13100, GJJ13776)

作者简介: 徐顺建(1978-), 男, 博士, 副教授. E-mail: xushunjian@126.com

纸张是一类可再生资源,可以作为纤维原料用于造纸工业加以回收利用^[1]。另外,纸张因具有灰分低、含碳量高等特点常被用于制备高附加值的纸炭,应用于气体吸附^[2]和碳化硅陶瓷制备^[3]等领域。染料敏化太阳电池(dye-sensitized solar cells, DSCs)的问世为纸炭在新能源领域的应用提供了可能。

DSCs 作为一类新型薄膜太阳电池,具有较高的转换效率、低的制造成本、器件可柔性化以及易与光伏建筑一体化等特征^[4-5]。在组成 DSCs 的重要部件中,对电极起着收集外路电子和催化还原电解质的双重功能。典型的对电极由透明导电基底和沉积其上的铂催化层构成,相应器件具有最佳光电转换效率^[6]。然而,铂的资源稀缺性、昂贵的价格、易被腐蚀(生成 PtI_4)以及较高的催化层沉积温度(通常为 400°C)等因素限制了 DSCs 的柔性化和规模化^[7-8]。在众多取代铂的催化材料中,碳材料极具应用潜力。目前,研究的碳材料主要包括石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯以及多孔碳等^[9-13]。与上述碳材料相比,将纸张经单步热解获得的纸炭作为催化材料引入 DSCs,不仅实现了其高附加值应用,而且具有原料丰富和工艺简单等优势,值得深入研究。电解质是组成 DSCs 的另一个重要部分,起着染料再生和传输电荷的作用。尽管常用的液态电解质具有优异的性能,然而其易挥发性同样限制着 DSCs 的商业化^[14]。为此,研究者发展了固态或准固态电解质,并取得了一定进展,特别是准固态电解质以其稳定性好、离子传输效率高的特点受到极大关注^[15-16]。迄今为止,极少有同时将碳对电极和准固态电解质引入 DSCs 借以实现降低成本和改善稳定性双重目标的研究,也未见纸炭对电极相关报道。

本工作首先以三种典型的纸张(复印纸、滤纸和面巾纸)为原料经单步热解获得纸炭,随后采用低温工艺(120°C)制备出纸炭对电极,同时结合准固态电解质构建出准固态 DSCs(QDSCs),着重对比分析了纸炭对电极的催化活性和相应 QDSCs 的光电性能。

1 实验方法

1.1 纸炭及其对电极制备

将复印纸、滤纸和面巾纸置于流动 N_2 气氛中,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 800°C 保温 1 h,冷却后获得相应的纸炭(分别简称为 PC-P、PC-F 和 PC-T)。将制得的纸炭研磨、过筛从而获得纸炭颗粒,用于制备对电极。

首先将 0.2 g 纸炭颗粒、0.02 g 羧甲基纤维素和

5 mL 乙醇水溶液通过研磨混合,然后采用刮涂法将获得的碳浆料涂覆在 FTO 导电玻璃上,最后经 120°C 保温 2 h 获得纸炭对电极。另外,采用相同工艺制备了石墨对电极。

1.2 器件组装

首先将碳对电极和光阳极叠成三明治结构,中间插入 $50\ \mu\text{m}$ 垫片,构成 QDSCs;同时将 5wt% 的 PVDF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro ropylene))凝胶剂加入液态电解质,在 80°C 下搅拌 20 h,随即将未发生凝胶的准固态电解质注入 QDSCs,再将器件放置在 30°C 下使准固态电解质凝胶化。液态电解质为 0.5 mol/L LiI、0.05 mol/L I_2 、0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶的 3-甲氧基丙腈溶液。

光阳极制备工艺如下:依次在 FTO 导电玻璃上沉积 TiO_2 透明层和 TiO_2 散射层;完成涂层后,在空气中升至 450°C 保温 30 min;随后对双层 TiO_2 薄膜进行 40 mmol/L TiCl_4 水溶液处理及 450°C 二次烧结;冷却至 80°C 立即浸入 0.5 mmol/L N719 染料的乙醇溶液中,避光保持 24 h。

1.3 表征与测试

用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析纸炭的晶体结构,测试时采用铜靶 K_α 射线,波长为 0.15406 nm,扫描范围为 $15^\circ\sim 75^\circ$ 。用 SDT-Q600 型热重-差热分析仪(TG-DTA)获得纸张的残余质量,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用灰化法获得纸张的灰分含量,灰化温度为 800°C ,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用 EVO MA10 型扫描电镜(SEM)观察纸炭的形貌。用 Quadrasorb SI-3MP 型全自动吸附仪测定纸炭的 N_2 吸附-脱附曲线。

采用两个相同碳对电极构成的电化学电池测试电化学阻抗谱(EIS),频率范围为 0.01~100 kHz,交流幅值为 10 mV,电解质同 QDSCs。采用三电极体系测试循环伏安(CV)曲线,即分别以待测的碳对电极、铂片和铂丝作为工作电极、辅助电极和参比电极,扫描速率为 50 mV/s,电解质为 0.1 mol/L LiClO_4 、10 mmol/L LiI、1 mmol/L I_2 的乙腈溶液。光电性能测试以 CHF-XM500 型平行光氙灯光源为模拟光源,光照强度为 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 。

2 结果与分析

2.1 纸炭的晶体结构与形貌

三种纸炭的 XRD 图谱如图 1 所示。在 PC-F 和 PC-T 的 XRD 图谱中均仅出现了两个较宽的属于石墨单晶的衍射峰,即(002)和(100)晶面峰,且两种纸

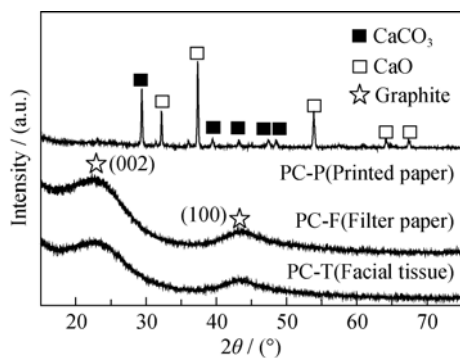


图 1 不同纸炭的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of paper carbons derived from different paper

炭之间相应衍射峰的位置和形状几乎一致。依据布拉格公式, 两种纸炭的(002)晶面间距约为 0.389 nm, 稍大于石墨单晶的标准晶面间距(0.3354 nm)^[17]。由此可知, 由滤纸和面巾纸获得的纸炭具有相同的晶体结构, 均为由众多类石墨单晶无序堆积而成的玻璃碳, 残碳率分别为 1.92%和 4.95%(均无灰分)。复印纸的成分相对比较复杂, 除了能获得玻璃碳的纤维外, 还含有碳酸钙(CaCO_3)填料^[18]。复印纸的残余质量和灰分(主要为 CaCO_3 及其热解生成的 CaO)分别为 14.11%和 11.03%, 即残碳率为 3.08%。

三种纸炭的 SEM 形貌如图 2 所示。三种纸炭均由径向尺寸约为 10 μm 的碳纤维按不同方式堆砌而成。碳纤维在 PC-P 和 PC-F 中的分布十分相似, 均呈交织网状; 但在 PC-T 中的分布具有取向性, 且在

取向方向上具有规则起伏结构。PC-P 的形貌图还说明, CaCO_3 等非碳物质的尺寸约为 1 μm , 且分布较均匀。进一步地放大观察表明, 三种纸炭中碳纤维的表面结构不尽相同: PC-P 中的碳纤维具有细小的鳞片结构, 而且包覆在碳纤维中的 CaCO_3 等物质(白色相), 使其具有更粗糙的表面; PC-F 和 PC-T 中的粗碳纤维表面均分布着纳米碳纤维, 不同之处在于前者的纳米碳纤维完全附着在粗碳纤维的表面, 而后者的纳米碳纤维呈隆起状。三种纸炭中碳纤维的堆砌均形成了发达的孔隙结构, 并且不同的分布方式和表面结构引起了纸炭微米级别孔隙尺寸和比表面积(SBET)的差异。PC-P 中微米级别孔隙尺寸要稍小于另外两种纸炭。由复印纸、滤纸和面巾纸热解获得的纸炭的 N_2 吸附-脱附曲线如图 3 所示, S_{BET} 依次为 8.03、2.21 和 3.24 m^2/g 。

2.2 纸炭对电极的电化学性能

图 4 为三种纸炭对电极的 EIS 图谱, 作为对比还列出了石墨对电极的 EIS 图谱。基于碳对电极催化层呈多孔状的事实, 采用 Aksay 等^[19]发展的等效电路对 EIS 图谱进行拟合, 获得的阻抗参数列在表 1 中。作为对电极催化材料, 纸炭和石墨之间最显著的差异是电荷转移阻抗(R_{ct})。纸炭由于拥有发达孔隙所赋予的高比表面积和低结晶度, 可以提供更多的催化活性点参与碘三离子(I_3^-)还原, 因此具有更优异的催化活性和更低的 R_{ct} 。三种纸炭的 R_{ct} 在 6.17~40.42 Ω 之间, $R_{\text{ct}}(\text{PC-P}) < R_{\text{ct}}(\text{PC-T}) < R_{\text{ct}}(\text{PC-F})$, 而石墨的

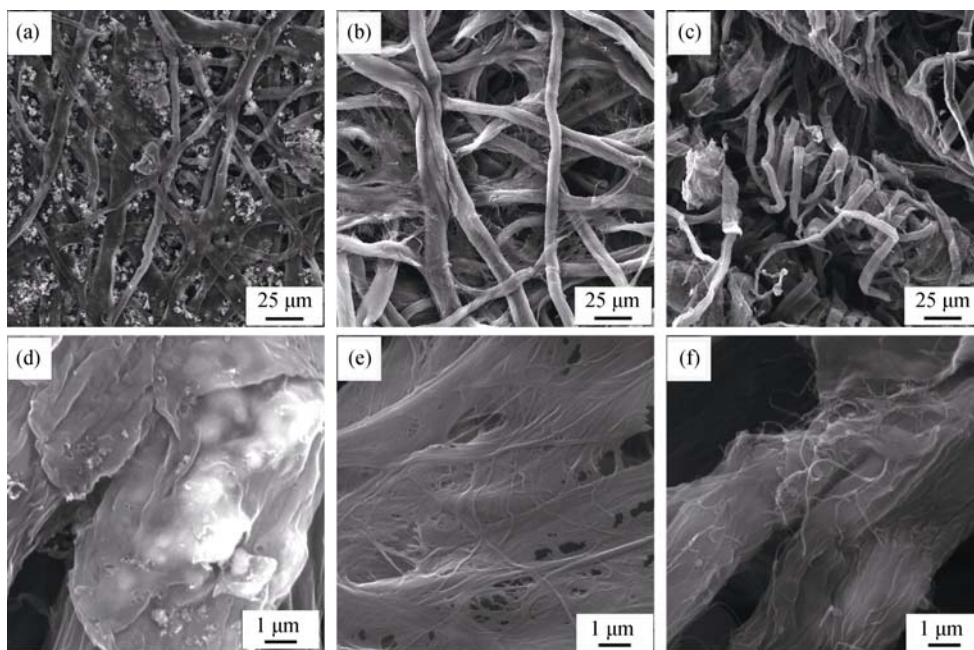


图 2 不同纸炭的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of paper carbons derived from different paper

(a) and (d): PC-P from printed paper; (b) and (e): PC-F from filter paper; (c) and (f): PC-T from facial tissue

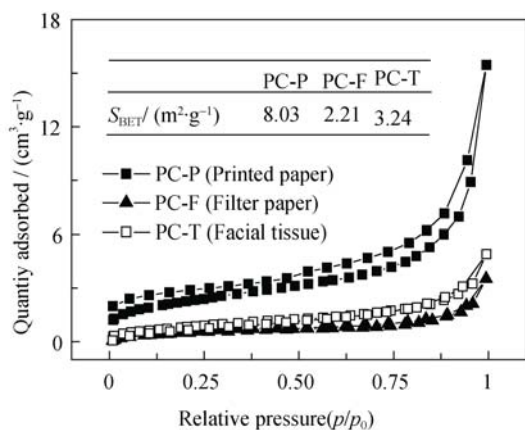
图 3 不同纸炭的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of paper carbons derived from different paper

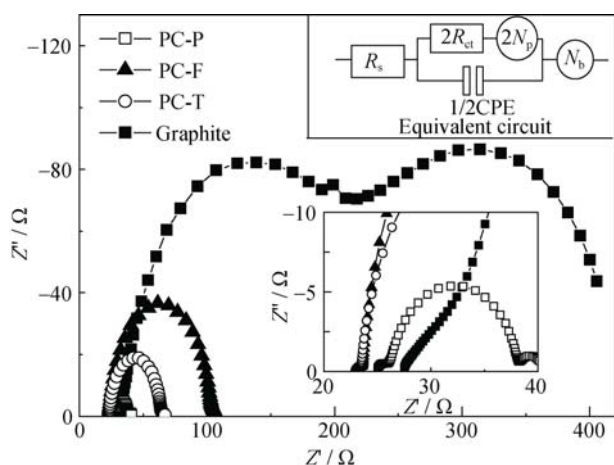


图 4 纸炭对电极和石墨对电极的 EIS 图谱

Fig. 4 EIS patterns of paper carbons and graphite counter electrodes

R_{ct} 高达 156.46Ω 。纸炭的比表面积是造成 R_{ct} 差异的主要原因, 即 S_{BET} 越大则催化活性点越多, 其结果 R_{ct} 越小(即催化活性越好)。表 1 还表明 PC-P 中堆积更密集的碳纤维以及更小尺寸的微米级别孔隙在一定程度上削弱了 I^-/I_3^- 在其催化层中的扩散能力, 表现为 Nernst 扩散阻抗(N_p)稍高于其他纸炭。此外, PC-F 和 PC-T 作为催化材料的欧姆串阻(R_s)比较接近, 分别为 23.24Ω 和 23.01Ω , 均稍低于含有非导电成分($CaCO_3$ 等)的 PC-P, 后者的 R_s 值为 24.62Ω 。

为了进一步证实纸炭比石墨具有更佳的催化活性, 测试了相应对电极的 CV 曲线, 如图 5 所示。CV 曲线上观察到了处在负偏压端的还原峰(P_{red})和正偏压端的氧化峰(P_{ox}), 分别对应着还原反应(如式(1)所示)和氧化反应(如式(2)所示)^[20]。PC-P 和 PC-F 两种纸炭对电极在 P_{red} 上的电流密度均远大于石墨对电极。此外, PC-P 和 PC-F 两种纸炭对电极的氧化还原峰间距(E_p)同样均小于石墨对电极, 相应的值

表 1 纸炭对电极和石墨对电极的电化学性能

Table 1 Electrochemical performances of paper carbons and graphite counter electrodes

Electrode	R_{ct}/Ω	N_p/Ω	R_s/Ω	E_p/mV
PC-P	6.17	0.75	24.62	419
PC-F	40.42	0.39	23.24	454
PC-T	20.22	0.49	23.01	—
Graphite	156.46	0.23	27.54	685

R_{ct} : Charge transfer resistance; N_p : Nernst diffusion impedance within electrode pores; R_s : Serial resistance; E_p : Peak separation

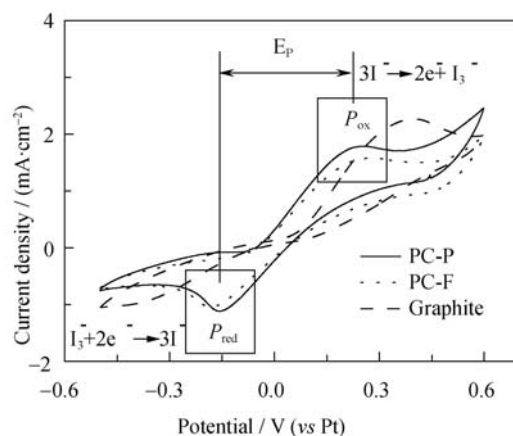


图 5 纸炭对电极和石墨对电极的 CV 曲线

Fig. 5 CVs for paper carbons and graphite counter electrodes

依次为 419、454 和 685 mV。以上结果均证明纸炭的催化活性优于石墨。



2.3 纸炭对电极 QDSCs 的光电性能

纸炭和石墨分别作为对电极催化材料组装的 QDSCs 的 $J-V$ 曲线如图 6 所示, 相应的光电性能列在表 2 中。三种纸炭基器件的短路电流(J_{sc})和开路电压(V_{oc})分别在 $13.58 \sim 14.64 \text{ mA/cm}^2$ 之间和 $0.673 \sim 0.685 \text{ V}$ 之间, 均稍高于石墨基器件的 11.05 mA/cm^2 和 0.641 V 。相比之下, 纸炭和石墨在填充因子(FF)上的差异更为突出。三种纸炭基器件的 FF 在 $0.506 \sim 0.527$ 之间, 而石墨基器件仅为 0.243 。 FF 的显著差异最终导致石墨基器件的转换效率(η)不及纸炭基器件的一半, 前者仅为 1.72% , 而后者在 $4.79\% \sim 5.17\%$ 之间。结合图 4 和图 5 可知, 纸炭优异的催化活性是器件获得高 FF 和 η 的主要原因。此外, 在三种纸炭中, 催化活性最佳的 PC-P(即由复印纸获得)赋予了器件最高的 FF 和 η 。

图 7 为铂对电极的 EIS 图谱以及相应 QDSCs 的 $J-V$ 曲线。铂对电极由氯铂酸溶液经 400°C 热解获得^[21]。尽管铂基器件具有高催化活性所赋予的高 FF , R_{ct} 和 FF 分别为 1.26Ω 和 0.697 , 但是低的 J_{sc}

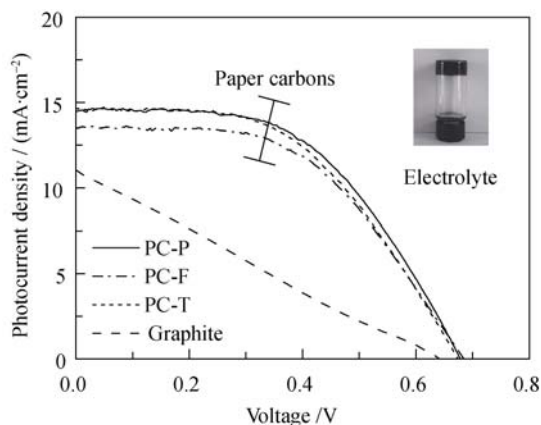
图 6 纸炭和石墨组装的 QDSCs 的 J - V 曲线

Fig. 6 J - V curves of QDSCs consisting of paper carbons and graphite counter electrodes

The insert shows the photo of the electrolyte for QDSCs

表 2 纸炭和石墨组装的 QDSCs 的光电性能

Table 2 Photovoltaic performances of QDSCs with paper carbons and graphite counter electrodes

Electrode	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
PC-P	14.48	0.678	0.527	5.17
PC-F	13.58	0.685	0.515	4.79
PC-T	14.64	0.673	0.506	4.99
Graphite	11.05	0.641	0.243	1.72

J_{sc} : Short-circuit current density; V_{oc} : Open-circuit voltage; FF : Fill factor; η : Conversion efficiency

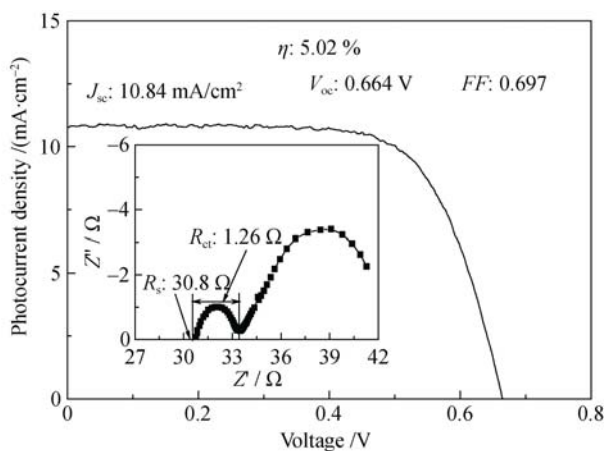
图 7 铂对电极组装的 QDSCs 的 J - V 曲线

Fig. 7 J - V curve of QDSCs with Pt counter electrode

The insert shows the EIS pattern of Pt electrode

和 V_{oc} 导致其 η 与三种纸炭基器件不相上下, 更是稍低于复印纸获得的纸炭基器件。铂基器件的 J_{sc} 、 V_{oc} 和 η 依次为 $10.84 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 0.664 V 和 5.02% 。

在 DSCs 中, 电解质通过 I^-/I_3^- 循环在光阳极和对电极之间起着染料再生和电荷传输的功能, 即处在光阳极的 I^- 参与激发态染料的再生(如式(3)所示), 生成的 I_3^- 扩散至对电极并和外路电子发生还原反应(如式(1)所示), 随后重生的 I^- 扩散回光阳极。对于铂基

器件, 当采用准固态电解质时, 凝胶剂引起的电解质离子导电率的下降会削弱 I^-/I_3^- 的扩散, 从而增加光阳极处 I_3^- 和光激发电子的复合以及减缓激发态染料的再生, 最终使光电流低于液态电解质。研究发现, 将碳纳米管^[22]、炭黑^[23]和碳量子点^[24]等碳材料引入准固态电解质, 能降低凝胶剂的结晶度并促使凝胶剂形成有利于 I^-/I_3^- 扩散的三维网络结构, 进而改善离子导电率。由此可见, 在纸炭基 QDSCs 中, 组成纸炭的碳纤维既为还原 I_3^- 提供催化活性点, 又可改善准固态电解质的离子导电率。依据准固态电解质的离子导电率与 R_s 呈反比关系^[22]可知, 在三种纸炭中, 拥有隆起状纳米碳纤维的 PC-T 最有利于提升准固态电解质的离子导电率, 其 R_s 稍小于 PC-P 和 PC-F(表 1), 相应 QDSCs 则获得了稍高于其他纸炭的短路电流。PC-P 由于与 PC-F 之间 R_s 值的差距较小, 其更优的催化活性通过增加 I^- 重生的几率进而弥补了准固态电解质的离子导电率稍低的不足, 因此最终使 QDSCs 的短路电流稍高于 PC-F。

通过对比图 4 和图 7 可知, 三种纸炭对电极的 R_s 均明显小于铂对电极, 后者的 R_s 为 30.8Ω , 即纸炭基 QDSCs 中准固态电解质的离子导电率要明显优于铂基 QDSCs。与此同时, 依据公式(4), 光阳极处 I_3^- 和光激发电子复合几率的减少能提升器件的 V_{oc} 。因此, 作为 QDSCs 的催化材料, 纸炭可以获得优于铂的短路电流和开路电压, 弥补催化活性和填充因子的不足, 从而获得与铂基 QDSCs 相比拟的光电转换效率。



$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e}\right) \ln\left(\frac{I_{inj}}{n_{cb}k_{et}[\text{I}_3^-]}\right) \quad (4)$$

式中, I_{inj} 为光激发电子注入 TiO_2 导带的通量, n_{cb} 为光阳极 TiO_2 表面的电子浓度, k_{et} 为 I_3^- 被还原的速率常数^[22]。

3 结论

1) 三种纤维状纸炭均具有低的结晶度和发达的孔隙, 因此相比石墨拥有更优的催化活性并获得更高效率的 QDSCs, 前者在 $4.79\%\sim 5.17\%$ 之间, 而后者仅为 1.72% 。

2) 在三种纸炭中, 由复印纸获得的纸炭的碳纤维表面具有独特细小碳鳞片, 拥有最高的比表面积和最优的催化活性, 随后依次为面巾纸和滤纸获得的纸炭。

3) 纸炭在 QDSCs 中除了提供催化活性点, 还起着改善电解质的离子导电率的功能, 因此可以获得优于铂基 QDSCs 的短路电流和开路电压, 弥补催化活性和填充因子的不足, 最终具有与后者相比拟的光电转换效率。

参考文献:

- [1] XIAO GANG, CHI YONG, NI MING-JIANG, *et al.* Fluidized-bed pyrolysis and gasification of waste paper. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, **28**(1): 161–164.
- [2] XIE LI-PING, LIN WEI-GANG, YANG XUE-MIN. Factors affecting the adsorbability of activated carbons produced from municipal solid organic waste. *New Carbon Materials*, 2006, **21**(2): 156–160.
- [3] LIU ZHI-WEI, BAO CHONG-GAO. Preparation of porous SiC reinforced metal matrix composites. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(1): 852–855.
- [4] XU SHUN-JIAN, LUO YU-FENG, LI SHUI-GEN, *et al.* Optimization of dye-sensitized solar cells consisting of low-temperature fabricated mesoporous carbon counter electrode. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 83–88.
- [5] LIU FENG-JUAN, SHAO JING-ZHEN, DONG WEI-WEI, *et al.* Optimization of photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cell and preliminary study of tandem cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 527–531.
- [6] 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. *Science*, 2011, **334**(6056): 629–634.
- [7] NOH YUNYOUNG, YOO KICHEON, KIN JAE-YUP, *et al.* Iridium catalyst based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics*, 2013, **13**(8): 1620–1624.
- [8] KOO B K, LEE D Y, KIM H J, *et al.* Seasoning effect of dye-sensitized solar cells with different counter electrodes. *Journal of Electroceramics*, 2006, **17**(1): 79–82.
- [9] MIAO XIAOHUAN, PAN KAI, PAN QINGJIANG, *et al.* Highly crystalline graphene/carbon black composite counter electrodes with controllable content: synthesis, characterization and application in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2013, **96**: 155–163.
- [10] ADACHI TETSUYA, HOSHI HAJIME. Preparation and characterization of Pt/carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 2013, **94**: 15–18.
- [11] YUN DONG-JIN, RA HYEMIN, RHEE SHI-WOO. Concentration effect of multiwalled carbon nanotube and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polymerized with poly (4-styrenesulfonate) conjugated film on the catalytic activity for counter electrode in dye sensitized solar cells. *Renewable Energy*, 2013, **50**: 692–700.
- [12] CHOI H, KIN H, HWANG S, *et al.* Dye-sensitized solar cells using graphene-based carbon nano composite as counter electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(1): 323–325.
- [13] FAN S Q, FANG B, KIM, J H, *et al.* Ordered multimodal porous carbon as highly efficient counter electrodes in dye-sensitized and quantum-dot solar cells. *Langmuir*, 2010, **26**(16): 13644–13649.
- [14] JEON NAWON, HWANG DONG KI, KANG YONG SOO, *et al.* Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells assembled with polymeric ionic liquid and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) counter electrode. *Electrochemistry Communications*, 2013, **34**: 1–4.
- [15] YUAN SHUANGSHUANG, TANG QUNWEI, HE BENLIN, *et al.* Efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing polyaniline and polypyrrole incorporated microporous conducting gel electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2014, **254**: 98–105.
- [16] FAKIS M, DORI M, STATHATOS E, *et al.* Electron injection in TiO₂ films and quasi-solid state solar cells sensitized with a dipolar fluorene organic dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2013, **251**: 18–24.
- [17] XU SHUNJIAN, LUO YUFENG, ZHONG WEI. Investigation of catalytic activity of glassy carbon with controlled crystallinity for counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 2011, **85**(11): 2826–2832.
- [18] TANG YAN-JUN, LI YOU-MING, SONG JING, *et al.* Structural characterization and thermal decomposition behavior of micro-sized and nano-sized CaCO₃. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(5): 717–722.
- [19] ROY-MAYHEW J D, BOZYM D J, PUNCKT C, *et al.* Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, **4**(10): 6203–6211.
- [20] YUE G, WU J, LIN J Y, *et al.* A counter electrode of multi-wall carbon nanotubes decorated with tungsten sulfide used in dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 2013, **55**: 1–9.
- [21] XU SHUNJIAN, LUO YUFENG, ZHONG WEI, *et al.* An efficient dye-sensitized solar cells using surfactant modified large mesoporous carbon counter electrode. *New Carbon Materials*, 2013, **28**(4): 254–261.
- [22] ZHANG YUEGUANG, ZHAO JIE, SUN BAOQUAN, *et al.* Performance enhancement for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by using acid-oxidized carbon nanotube-based gel electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2012, **61**: 185–190.
- [23] CHEN PO-YEN, LEE CHUAN-PEI, VITTAL R, *et al.* A quasi solid-state dye-sensitized solar cell containing binary ionic liquid and polyaniline-loaded carbon black. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(12): 3933–3938.
- [24] XIONG HUAYU, ZHANG XIUHUA, DONG BINGHAI, *et al.* The preparation of carbon dots/ionic liquids-based electrolytes and their applications in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2013, **88**: 100–106.