

激光与光电子学进展

染料敏化太阳能电池 TiO₂ 光阳极的研究进展

谭鸿钟, 高大海, 闫宝林, 戴玉华*

北京石油化工学院新材料与化工学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617

摘要 染料敏化太阳能电池(DSSC)具有制备工艺简单、成本低廉等特点,是太阳能有效利用的途径之一。本文简单介绍了染料敏化太阳能电池的组成、结构和工作原理,详细介绍了组成染料敏化太阳能电池的 TiO₂ 光阳极材料,总结了目前 TiO₂ 光阳极的研究成果,分析了 TiO₂ 光阳极材料改性对 DSSC 性能的影响。同时,展望了 TiO₂ 光阳极的未来发展方向。

关键词 半导体材料; 染料敏化太阳能电池; 二氧化钛; 光阳极; TiO₂ 电极材料改性

中图分类号 TM914.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP223428

Research Progress on Dye-Sensitized Solar Cells TiO₂ Photoanodes

Tan Hongzhong, Gao Dahai, Yan Baolin, Dai Yuhua*

Beijing Key Laboratory of Special Elastomeric Composite Materials, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

Abstract Dye-sensitized solar cells (DSSC) are one of the ways to effectively utilize solar energy because of their characteristics of simple preparation process and low cost. The composition, structure and working principle of dye-sensitized solar cells are briefly introduced. The TiO₂ photoanode material, as an important part of dye-sensitized solar cells, is introduced in detail. The current research results of TiO₂ electrode are summarized, and the influence of TiO₂ photoanode material modification on DSSC performance is analyzed. At the same time, the future development direction of TiO₂ photoanode is prospected.

Key words semiconductor materials; dye-sensitized solar cells; titanium dioxide; photoanode; TiO₂ electrode material modification

1 引言

全球经济的快速发展导致化石能源日渐枯竭,且化石能源使用过程中带来水污染、大气污染等各种环境问题,使得清洁可持续的新能源开发成为研究重点^[1-3]。太阳能作为一种绿色能源,其开发与应用已引起了研究人员的广泛关注,特别是新型太阳能电池的研究越来越受到重视^[4]。

染料敏化太阳能电池(DSSC)作为一种新型太阳能电池,自1991年O'Regan等^[5]以TiO₂纳米晶电极作为电池光阳极报道以来,受到许多学者的青睐。这种电池具有结构简单、成本低廉等特点,有望成为硅基太阳能电池的替代品。由于DSSC的实际应用需要较大的能量转换效率、较高的稳定性,研究者们不断研发作

为对电极、光阳极、染料和电解质的新材料,并进行性能优化,为DSSC的性能优化和材料的改性提供思路。

DSSC主要由光阳极、电解质、染料、对电极等组成^[6]。光阳极通常由纳米TiO₂形成,染料分子吸附于TiO₂膜上,对电极常用的是Pt电极。其工作原理如下:首先,敏化染料在光照下由基态转变为激发态,激发产生电子;然后,自由电子注入多孔结构的光阳极,通过外电路到达对电极,与此同时,电解质I⁻将染料分子还原,使染料可循环使用,氧化后的I₃⁻在对电极上由外电路传输的电子还原为I⁻,使电解质循环再生^[7-10]。

为提升DSSC的光电性能,需综合考虑电池各部分的作用与协同效果。光阳极作为DSSC的重要组成部分,主要起着接收从染料分子激发的电子、将电子传

收稿日期: 2022-12-29; 修回日期: 2023-02-06; 录用日期: 2023-02-17; 网络首发日期: 2023-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(51103013)

通信作者: *daiyuhua@bipt.edu.cn

递到外电路的作用^[5, 10]。目前, TiO₂、ZnO、Nb₂O₅等成本较低的宽禁带半导体作为光阳极材料已得到了广泛而深入的研究^[11-13]。大量的实验表明, TiO₂相比于其他半导体材料具有更好的优越性, 是DSSC中最为常用的半导体材料。如图1所示, TiO₂带隙为3.2 eV, 能

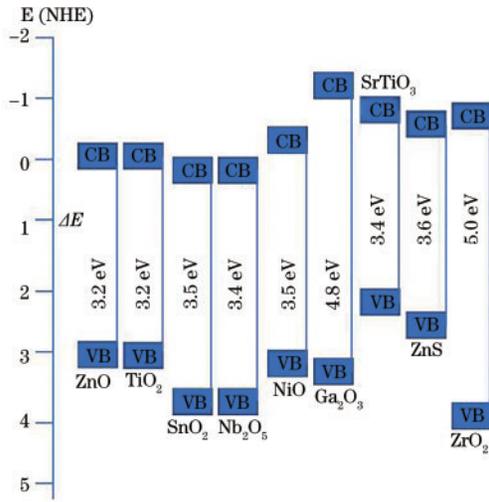


图1 宽禁带半导体能带结构^[11]

Fig. 1 Band structure of wide bandgap semiconductors^[11]

吸收太阳光中占比5%的紫外光, TiO₂的导带位于较低的LUMO(最低未占据分子轨道)水平, 与最常用的有机染料能级匹配, 为加快电子转移提供了可行性^[11]。虽然ZnO能带位置与TiO₂相同, 但由于其在酸性染料中的不稳定性, 并不是商业化的首选。当其他材料被用作DSSC的光阳极时, 存在快速的电子复合、较低电子迁移率等问题, 光电转化效率较低, 不具备应用前景。

本文综述了TiO₂光阳极的作用和性质、存在的问题及其国内外研究现状, 并展望了TiO₂光阳极的未来发展方向。

2 TiO₂光阳极的研究进展

纳米TiO₂虽已成为DSSC中常用的半导体材料, 但作为光阳极仍存在比表面积小、染料吸附量少、电子复合较大等问题, 因此近年来的优化改性工作主要围绕增加其比表面积、增大光谱吸收及减少电子复合等展开^[13-15]。如图2所示, 近年来, 对于TiO₂光阳极的结构优化改性大致可分为以下4种: 微观结构优化、设计新型复合结构、粒子掺杂、表面改性等^[12, 16-21]。

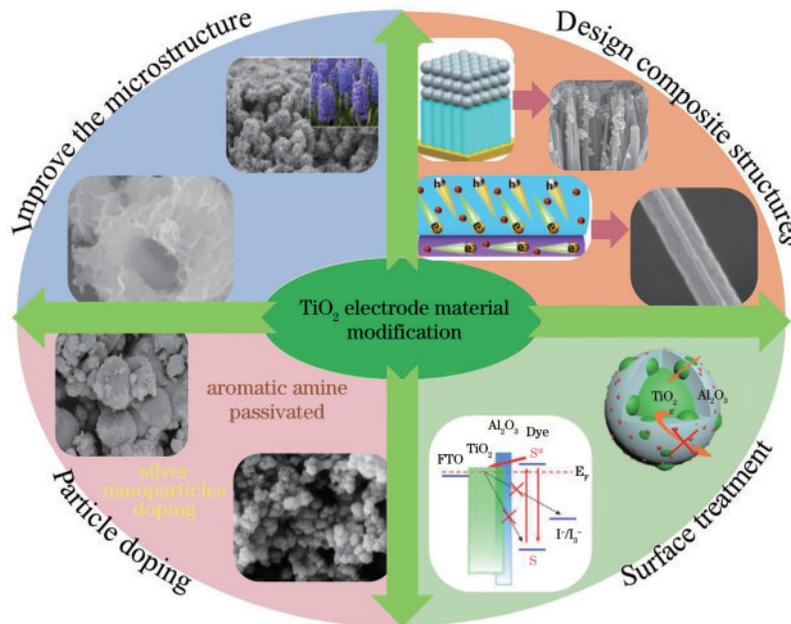


图2 近年来TiO₂光阳极的优化改性^[16-21, 37]

Fig. 2 Optimization and modification of TiO₂ photoanodes in recent years^[16-21, 37]

2.1 微观结构优化

DSSC光阳极一般由TiO₂纳米颗粒(NPs)组成, 纳米颗粒由于内部具有许多缺陷, 电子在传输过程中往往与缺陷进行复合, 这直接导致电池的短路电流密度(J_{sc})大大降低, 严重影响电池的光电转换效率(PCE)。为了解决这个问题, TiO₂纳米线、纳米管等一维材料因具有良好的电子传输性能被用到光阳极中^[13, 22-23]。一维TiO₂纳米结构可以提供比零维TiO₂纳米颗粒更好的

电荷传输途径, 可以显著减少电子和空穴的重组, 促进界面电荷转移, 提升光伏和光催化性能^[24-25]。

2.1.1 一维结构

Liu等^[26]用钛酸丁酯和氯化钛作为前驱体, 使用一种简便的水热方法, 在透明导电基底上生长取向的单晶金红石TiO₂纳米棒薄膜。使用4 μm长的TiO₂纳米棒膜作为光阳极, 显著增大了短路电流, 最终可以达到3%的PCE。杨露等^[27]使用水热法同时快速搅拌制

备了一种高长径比可弯曲的 TiO_2 纳米线。高长径比的 TiO_2 纳米线能够改善光阳极的电子传输性能,电子寿命由 84.21 ms 提升至 108.02 ms,电池的转换效率升高到 5.26%,相比纯 TiO_2 纳米颗粒提高了 22.9%。在柔性染料敏化太阳能电池(FDSSC)中,时方晓等^[28]利用水热法制备 TiO_2 纳米管作为光阳极,通过调节 TiO_2 纳米管水热合成时间、温度两个重要参数控制纳米管形貌。在 FDSSC 的电极中掺杂纳米管可以增大电子传播速度,纳米管一维结构的存在使得其电子寿命显著提高,寿命比值可达到 3 倍,掺杂 5% 纳米管粉末的薄膜电极的光电性能为 1.37%。

2.1.2 二维、三维结构

尽管一维结构 TiO_2 光阳极改善了光电性能,但其比表面积较小、染料的负载量小,因此研究人员对二维、三维结构光阳极也进行了研究。早在 2014 年,Lei 等^[29]就不使用种子层,通过一步简单的水热反应直接在透明导电的掺氟氧化锡(FTO)玻璃基板上生长支化的 TiO_2 纳米片阵列。分层均匀纳米结构由长的

TiO_2 纳米片树干与大量 TiO_2 纳米片树枝接枝而成,具有更高的比表面积,用于吸附更多染料分子,优越的光散射能力可提高采光效率。基于支化 TiO_2 纳米片阵列的染料敏化太阳能电池可达到 6.66% 的光电转换效率。2019 年,他们在此基础上添加氯化钠^[17],在 FTO 玻璃衬底上生长了直径更大的三维锐钛矿结构的风信子状 TiO_2 (AHHT)阵列,扫描电镜(SEM)图如图 3(b)所示。AHHT 阵列的比表面积相对增加,但是颗粒间的连通性有所降低,最终获得了 6.13% 的效率。Yang 等^[16]在 NaOH 溶液中对 TiO_2 中空微球(HMSs)先驱体进行水热处理,然后进行酸洗和煅烧,制备了由纳米片制成的分级 TiO_2 空心微球(TiO_2 HMSs NSs)组件。 TiO_2 HMSs NSs 比表面积由 $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到了 $184 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,光催化活性提高了 7.50 倍。独特的分层中空结构,扩大了孔体积,增强了对染料的吸附,并改善了光散射能力,薄膜太阳能电池的 PCE 最高达到 5.97%。

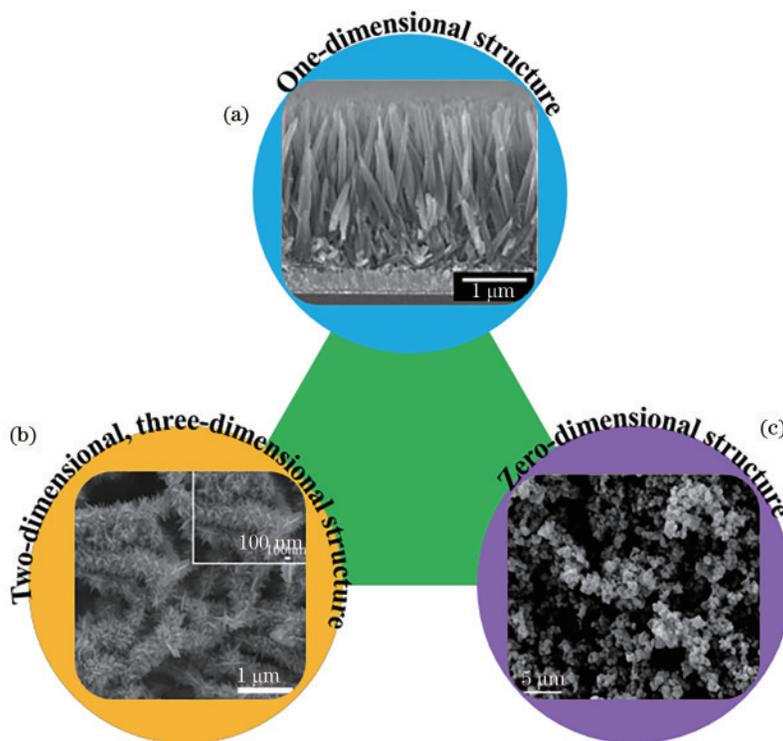


图 3 改进的几种微观结构 SEM 图。(a)一维结构^[26];(b)二维、三维结构^[17];(c)零维结构^[14]

Fig. 3 Several improved microstructure SEM diagrams. (a) One-dimensional structure^[26]; (b) two-dimensional and three-dimensional structure^[17]; (c) zero-dimensional structure^[14]

2.1.3 零维结构

一维纳米结构可以完善半导体中的电子运输,但由于空间限制,光阳极表面染料负载不足。三维纳米结构为吸附大量染料分子提供了足够的表面积,但分散的纳米粒子减少了 TiO_2 的接触,抑制了电子扩散。韩国 Bae 等^[14]发现利用超声波产生气泡对 TiO_2 纳米颗粒进行处理可以改善颗粒的分散性,激活 TiO_2 表面

以此增加活性面积,同时超声波使得零维纳米粒子内部缺陷减少,降低了电荷转移电阻。最终 PCE 为 3.35%,与未经超声波处理的 TiO_2 (2.35%)相比,PCE 提高了 45%。Ge 等^[30]以尿素、去离子水、异丙醇钛为原料,采用一步水热法合成了二氧化钛纳米粒子集束体(TNA),并将浓缩的 TNA 凝胶糊作为电子传递层,发现 TNA 薄膜具有高达 $79.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面

积,远高于 P25 纳米颗粒的 $49.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。基于 TNA 材料制备的 DSSC,其电流密度(J_{sc})最高为 $17.97 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$,PCE 最高为 8.34%。

2.2 设计新型复合结构

将 TiO_2 纳米颗粒与 TiO_2 纳米线、纳米棒、纳米球等进行复合,能够在保证光生电子拥有方便快捷的传递通道的同时有效增加光阳极表面面积,从而提高染料的负载量进而提升电池的光电流密度与光电转换效率。因此,研究人员对于复合结构光阳极的研究日益增多^[31-36],图 4 为近几年研究较多的几种复合结构。

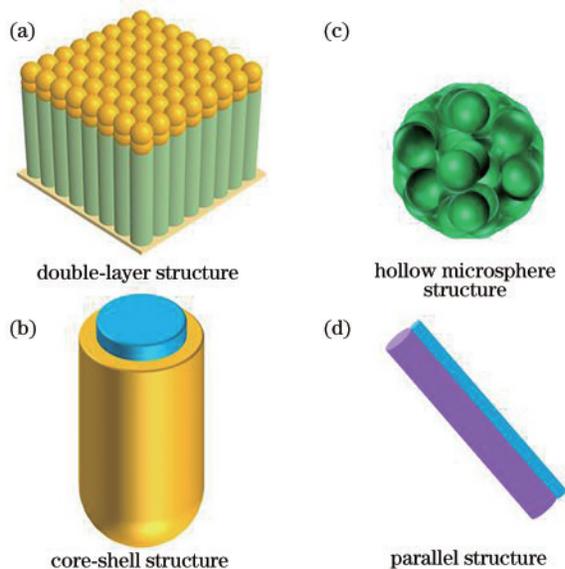


图 4 不同复合结构。(a)双层结构;(b)核壳结构;(c)空心微球结构;(d)并列结构

Fig. 4 Different composite structures. (a) Bilayer structure; (b) core-shell structure; (c) hollow microsphere structure; (d) parallel structure

2.2.1 双层结构

Cao 等^[37]将电化学阳极氧化和丝网印刷两步方法用于 DSSC。首先通过室温阳极氧化在纯钛片上合成高度有序的垂直 TiO_2 纳米管(TNT),然后在合成 TNT 上丝网印刷 TiO_2 纳米颗粒(NPs)形成复合光阳极。这种双层结构的 DSSC 不仅电子寿命长、电子复合抑制特性好、光散射高,而且比表面积有所增大,染料的吸附量达到 $6.86 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$,而 TNT 为 $3.79 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$,NPs 为 $8.42 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$,电池的 J_{sc} 为 $16.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$,PCE 为 6.43%,TNT 和 NPs 的 PCE 分别为 2.05% 和 4.05%。

2.2.2 核壳结构

Son 等^[38]设计了折射率不同的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 核壳结构(STCS-NPs),STCS-NPs 结构由低折射率内核和高折射率外壳组成,它在工作电极中产生了光学约束,因此有助于提高散射效率。优化后的 STCS-NPs 阳极膜的 PCE 提高了约 20%。Hu 等^[39]通过水处理合成了 TiO_2 纳米线,在纳米线表面复合纳米颗粒。由于

纳米颗粒的高比表面积和纳米线的快速电子转移的协同作用,复合光阳极电子转移效率大大提高,DSSC 显示出相对较高的转换效率(6.27%)。此外,由于壳的阻隔作用,带有 SrO 壳涂层的光阳极可以将转换效率提高到 6.91%。Yang 等^[40]采用静电纺丝技术制备了 TiO_2 NFs,然后采用简单的浸渍技术将 TiO_2 NFs 浸渍在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中,形成 ZnO/TiO_2 复合材料。 ZnO 粒子提供了直接的电子传递途径,DSSC 表现出更佳的电化学性能,PCE 提高至 6.54%。

2.2.3 空心微球结构

叶信余等^[41]用模板辅助法制备了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合空心球,样品直径为 $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$,比表面积达到了 $92.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,复合空心球表现出优越的光散射性能。以这种复合空心球作为 DSSC 的光阳极,电池的 PCE 可达到 7.72%,高于 SnO_2 微米球(2.70%)和 TiO_2 微米球(6.26%)。然后进一步设计双层结构,以 TiO_2 纳米颗粒作为底层, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合空心球作为光散射层,PCE 进一步提高,达到了 8.43%。空心球尺寸较大,球与球之间的接触面积较小,不利于电子传输,而 NPs 小颗粒彼此接触紧密,有利于减少电子在传输过程中发生的复合,以此改善了光伏性能。

2.2.4 并列结构

Wei 等^[18]采用一种新型的无针静电纺丝技术,通过两个 V 形连接导电通道(V 通道静电纺丝),制备了不对称 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 并列双组分纳米纤维(SBNF)。结果表明,与传统的两个并排金属针静电纺丝相比,V 型通道静电纺丝技术更稳定、可控和可调,适用于大规模制备 SBNF 材料。这些 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ SBNF 不对称,由微小的 SnO_2 NF 和掺锡 TiO_2 NF 组成。 SnO_2 NF 改善了电子传输,不对称 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 异质结界面促进了载流子分离。 $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ 的电子寿命为 34.2 ms,相较于 TiO_2 NF(7.4 ms)显著提高,而 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电子寿命进一步提高到 61.0 ms。这种不对称 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ SBNF 的染料敏化太阳能电池的最大 PCE 为 8.3%,是基于 TiO_2 NF 的太阳能电池的 2.59 倍。这为高性能光电化学器件用 SBNF 的制备提供了一些新的见解。

2.3 粒子掺杂

TiO_2 的带隙为 3.2 eV ^[42],宽禁带和较慢的电子-空穴对输运能力限制了其在 DSSC 中的应用^[43]。粒子或元素掺杂被认为是 TiO_2 基 DSSC 克服上述问题的策略之一,对光阳极进行掺杂可以改变光学带隙,促进光生电子的分离与传输,进而提升光电性能。

2.3.1 金属粒子掺杂

Irfan 等^[44]将 600 keV 的 Fe 离子辐照 TiO_2 薄膜,离子辐照后,Fe 离子暴露在 TiO_2 薄膜上, TiO_2 的带隙值降低了,吸收峰向更长的波长移动。当 Ti 被 Fe 取代时,导带发生了改变,由于这种取代在导带中产生了缺陷,从而将吸收光谱移向可见区域,铁掺杂的吸收光谱

出现红移,最终 PCE 为 3.26%,高于纯 TiO_2 (2.09%)。冯诗乐等^[45]以钛酸异丙酯为钛源、二水合乙酸锌为掺杂源、乙醇胺为配体、无水乙醇为溶剂,通过水热蒸汽诱导结晶法制备了 Zn 掺杂的 TiO_2 纳米晶。通过增加 Zn 的掺杂量可促使 TiO_2 纳米晶尺寸减小,从而增大染料吸附的比表面积,提高电池的 J_{sc} 。此外,Zn 的加入还提高了 TiO_2 光阳极的费米能级电位,改善了电池的开路电压 (V_{oc})。结果发现,当 Zn 掺杂原子数分数为 3.0% 时,电池输出性能达到最佳,PCE 达到 8.18%。

上转换发光纳米粒子的引入可以扩大光阳极的入射光利用范围。吕喜庆等^[46]采用水热法与旋涂法,成功制备出基于钛网基底的 TiO_2 纳米线阵列,以 Yb-Er-F 掺杂 TiO_2 , 组装成柔性染料敏化太阳能电池,优化后获得了 6.89% 的 PCE。Bernadsha 等^[47]采用水热法合成了纳米三价稀土元素 (Nd^{3+} 和 Dy^{3+}) 掺杂的 TiO_2 光阳极材料。 Nd^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂的 TiO_2 样品在 UV-A、UV-B 和可见光谱区具有广泛的吸收活性。 Nd^{3+} 掺杂 TiO_2 的禁带宽度减小至 2.92 eV, Dy^{3+} 掺杂 TiO_2 的禁带宽度减小至 2.96 eV, 这种带隙减小提高了样品的光敏性,PCE 分别为 5.48% 和 5.09%, 均高于未掺杂的 4.82%。

局域表面等离子共振 (LSPR) 是指当光线入射到由金属构成的纳米颗粒上时,如果入射光子频率与金属纳米颗粒或金属传导电子的整体振动频率相匹配,则纳米颗粒或金属会对光子能量产生很强的吸收作用。Khan 等^[48]采用溶胶-凝胶技术在 FTO 玻璃衬底上制备了 TiO_2 纳米棒,然后将 Zn 和 Cu 掺杂 TiO_2 纳米棒。随着锌和铜掺杂浓度的增加,纳米棒的直径和长度均有所增加。研究表明,在 540 nm 波长的可见光区域,随着纳米棒长度的增加,紫外-可见吸收峰强度增加。Zn 和 Cu 的掺杂改善了光学性能,优化条件得到 3% 的效率 (纯 TiO_2 为 1.5%)。Zheng 等^[49]以 TiO_2 前驱体、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为原料,在 DMF 溶液中一步静电纺丝,然后热解制备了含 Au 纳米颗粒的 TiO_2 纳米纤维。纳米纤维中的 Au NPs 表现出较宽的表面等离子体吸收范围,器件性能表明,含质量分数 0.5% Au 纳米颗粒的 $\text{Au}@\text{TiO}_2$ 纳米纤维具有最佳的器件效率 (5.08%), 而进一步增加 Au NPs 在光阳极中的含量会降低器件性能。同样地, Li 等^[50]通过一锅水热法合成了类海胆 TiO_2 分级微球 (UTHMs), 进一步在 UTHMs 表面原位生长 Au 纳米颗粒。UTHMs 的新层次化特征带来了较大的比表面积、较强的光散射和快速的电子转移通道,具有 $331 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。Au NPs 的局域表面等离子体共振效应增强了光吸收,质量分数 2% 的条件下制备的复合光阳极可获得 7.21% 的 PCE, 明显高于纯 P25 NPs 器件 (5.19%) 和纯 UTHMs 器件 (6.10%)。Bhojanaa 等^[20]采用简单的溶胶-凝胶法和光化学还原法合成了 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 复合材料。合成的纳米复合材料

呈纳米球状形貌,银纳米颗粒提供了快速界面电荷转移过程和等离子体效应。掺入银纳米粒子抑制了电荷复合过程,更有利于 DSSC 性能的提升。PCE 提高到 5.24%, 相比裸二氧化钛纳米球 (4.01%) 提高了 30.67%。

2.3.2 非金属掺杂

N 元素的加入在增强光吸收能力方面展现出很大应用潜力。Naveen 等^[19]将简单芳香胺作为络合剂覆盖在 TiO_2 上作为散射层。邻苯二胺包覆 TiO_2 的反射率高于原始 TiO_2 , 有利于光子反射回光阳极。氮原子掺杂到 TiO_2 晶格中,附着在 TiO_2 表面的胺类芳香基团 π 电子可以吸收可见光,使光穿透 TiO_2 表面。邻苯二胺包覆 TiO_2 的载体平均寿命为 9.8 ms, 是原始 TiO_2 (4.29 ms) 的 2 倍,获得 9.84% 的 PCE。Rajaramanan 等^[51]研究了 Ni/N 共掺杂的 P25- TiO_2 纳米结构电极,紫外-可见光谱显示光吸收逐渐红移, TiO_2 带隙减小。Ni 和 N 的协同作用增加了染料吸附的表面积,提升了光吸收能力,从而提高了 J_{sc} 。Ni/N 共掺杂电池比未掺杂的 TiO_2 基 DSSC 性能提高了 35%, PCE 达到 7.05% (纯 TiO_2 为 5.05%)。

2.4 表面改性

光阳极在电池中起着接收从染料分子激发的电子、将电子传递到外电路的作用。电子传输过程中不可避免地发生着暗反应,其中 TiO_2 导带中的电子与电解液中的 I_3^- 发生复合是暗电流的主要方式^[52]。表面处理能够有效解决这个问题,近年来,表面处理方式以增加阻挡层为主,也有学者采用 TiCl_4 逐层处理、等离子体处理等方式进行研究。

阻挡层原理如图 5 所示,在纳米晶表面包覆一层阻挡材料,在 TiO_2 光阳极的表面形成能量势垒,染料中的光生电子可以通过隧穿效应注入到 TiO_2 半导体中,而半导体表面的能量势垒 (阻挡层) 能有效地阻止光生电子回传到染料或电解液,达到抑制界面复合的

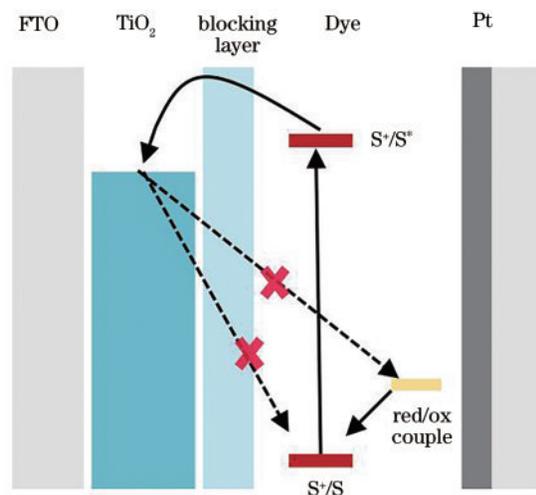


图 5 阻挡层作用示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the action of the barrier layer

目的^[53-57]。陈鹏辉等^[58]采用两步阳极氧化法制备一维 TiO₂ 纳米阵列光阳极,在 SiO₂ 溶胶浸泡后退火,在 TiO₂ 纳米管光阳极表面引入 SiO₂ 薄钝化层。SiO₂ 薄钝化层抑制了光阳极界面载流子的复合,提升了电池光电性能。溶胶处理 6 h 后 PCE 达到 8.87%,与未处理样品相比,提高了 72.57%。Suresh 等^[13]采用射频磁控溅射的方法,在氟掺杂氧化锡 (FTO)/TiO₂ 界面上插入改性 Nb₂O₅ 阻挡层。含有不均匀 Nb₂O₅ 层的 DSSC 具有较长的电子寿命,捕获和去捕获阻碍了电子向 TiO₂ 带边放电。当阻挡层厚度约为 40 nm 时,能量势垒能有效降低电子复合,最大 PCE 为 6.94%。

Ramasamy 等^[59]以氯化铪溶液和异丙氧铪溶液两种不同的前驱体为原料,采用简单浸涂法制备了不同厚度的 HfO₂ 覆层。由于 HfO₂ 的表面比 TiO₂ 的表面碱性更强,HfO₂ 改性显著增加了染料的吸附。此外,HfO₂ 涂层增加了光电子的扩散系数 (D_e) 和寿命 (τ_e),减少了电子反向转移,从而增加了 J_{sc} 和 V_{oc} 。因此,DSSC 的 PCE 由 5.67% 提高到 9.59%,提高了 69.02%。Wang 等^[21]使用原子层沉积 (ALD) 技术,连续沉积 AlCl₃·6H₂O 和 TiCl₄ 前驱体溶液,在传统 TiO₂ 纳米晶薄膜表面制备多功能氧化铝/二氧化钛 (Al₂O₃/TiO₂) 杂化覆层。与无阻挡层的器件相比,Al₂O₃/TiO₂

杂化阻挡层组装的 DSSC 的 J_{sc} 从 13.09 mA·cm⁻² 提高到 16.90 mA·cm⁻², V_{oc} 从 0.72 V 提高到 0.73 V,转化率为 8.60%。Yang 等^[60]用静电纺丝法合成的一维 TiO₂ 纳米纤维 (NF),后将 ZrO₂ 作为 NF 上的屏障层,ZrO₂ 层可以有效地防止 TiO₂ 与染料/电解质之间的电子空穴复合,从而提高效率至 6.72%。

除了添加阻挡层以外,其他表面处理方式也被用在光阳极中。Ali 等^[61]对 TiO₂ 的致密层、介孔层、散射层进行了逐层的氯化钛处理,增加了颗粒间连通性,从而增加电子转移效率,减少载流子复合率,DSSC 的 PCE 为 8.3%,显著高于未采用 TiCl₄ 处理的 DSSC 的 6.7%。Maiti 等^[62]用冷氩等离子体处理的 TiO₂ 纳米光阳极制备了量子点敏化太阳能电池 (QDSSC)。由于等离子体输出中高能离子、电子和自由基的表面腐蚀,TiO₂ 纳米粒子表面粗糙度因子增加,以紧密间隔的方式组装,提供了快速的载流子传输网络,最大限度地减少了载流子的损失。QDSSC 的光电转换效率从 3.65% 提高到 5.01%。商成林等^[63]用臭氧处理光电极。O₃ 是很好的光生电子受体,有利于电子向 TiO₂ 薄膜的注入,同时相对减小暗电流,PCE 提高了 40.5%。从近年研究来看,TiO₂ 光阳极的表面处理方式仍较少,更多的 TiO₂ 光阳极表面处理新技术有待开发。表 1 为

表 1 近年各种光阳极研究的转换效率汇总表

Table 1 Conversion efficiency table of each photoanode research in recent years

Researcher	Film making method	Modification method	PCE /%	Year
Yang <i>et al.</i> ^[27]	Hydrothermal method	TiO ₂ NWs	5.26	2020
Shi <i>et al.</i> ^[28]	Hydrothermal method	TNT	1.37	2017
Lei <i>et al.</i> ^[29]	Hydrothermal method	TiO ₂ NSs	6.66	2014
Liu <i>et al.</i> ^[17]	Hydrothermal method	AHHT	6.13	2019
Yang <i>et al.</i> ^[16]	Alkaline hydrothermal method	TiO ₂ HMSs NSs	5.97	2017
Bae <i>et al.</i> ^[14]	Sol-gel method	Ultrasonic treatment	3.35	2022
Ge <i>et al.</i> ^[30]	Hydrothermal method	TNA	8.34	2021
Cao <i>et al.</i> ^[37]	Anodization, Screen printing	TNT composite TiO ₂ NPs	6.43	2013
Yang <i>et al.</i> ^[40]	Electrospinning	TiO ₂ NFs composite ZnO NPs	6.54	2017
Ye <i>et al.</i> ^[41]	Template assist method	SnO ₂ /TiO ₂ composite HSs	8.43	2020
Wei <i>et al.</i> ^[18]	Electrospinning	SnO ₂ /TiO ₂ composite NWs	8.3	2021
Irfan <i>et al.</i> ^[44]	Sol-gel method	Fe ion irradiation	3.26	2022
Feng <i>et al.</i> ^[45]	Hydrothermal steam induces crystallization	Zn atom doping	8.18	2019
Kunmar <i>et al.</i> ^[19]	Sol-gel method, Hydrothermal method	Aromatic amine doping	9.84	2020
Rajaramanan <i>et al.</i> ^[51]	Doctor blade method	Ni/N co-doping	7.05	2021
Lü <i>et al.</i> ^[46]	Hydrothermal method, Spin coating	Yb-Er-Y doping	6.89	2019
Bernadsha <i>et al.</i> ^[47]	Hydrothermal method	Nd, Dy doping	5.48, 5.09	2021
Khan <i>et al.</i> ^[48]	Sol-gel method	Zn/Cu co-doping	3	2019
Zheng <i>et al.</i> ^[49]	Electrospinning	Au doped with TiO ₂ NFs	5.08	2018
Li <i>et al.</i> ^[50]	Hydrothermal method	Au doped with TiO ₂ MSs	7.21	2019
Bhojanan <i>et al.</i> ^[20]	Sol-gel method	Ag doped with TiO ₂ NSs	5.24	2020
Chen <i>et al.</i> ^[58]	Anodization	TNT/SiO ₂ core shell structure	8.87	2020
Suresh <i>et al.</i> ^[13]	Magnetron sputtering	Nb ₂ O ₅ barrier layer	6.94	2016
Ramasamy <i>et al.</i> ^[59]	Dipping method	HfO ₂ barrier layer	9.59	2013
Wang <i>et al.</i> ^[21]	ALD	Al ₂ O ₃ barrier layer	8.6	2015
Yang <i>et al.</i> ^[60]	Electrospinning	ZrO ₂ barrier layer	6.72	2019
Shah <i>et al.</i> ^[61]	Spin coating	Layer by layer TiCl ₄ treatment	8.3	2020
Maiti <i>et al.</i> ^[62]	Doctor blade method	Cold argon plasma treatment	5.01	2019
Shang <i>et al.</i> ^[63]	Hydrothermal method	Ozone treatment	3.96	2020

近几年二氧化钛光阳极进行优化改性的汇总表,希望能为光阳极的进一步发展提供研究思路。

3 结束语

DSSC 作为有望进行实际应用的太阳能电池之一,目前的主要问题在于光电转换效率较低。 TiO_2 光阳极是 DSSC 的关键组成部件,其性能直接影响到染料敏化太阳能电池的光电转换效率,对其进行改性优化具有重要作用。根据以上综述,将各类 TiO_2 光阳极的研究重点和仍存在的问题概括如下:1)微结构复合是有效的光阳极优化方式。一维纳米结构可以改善半导体中的电子输运,其仍需解决的主要问题是相对于 NPs 比表面积较小,光阳极表面染料负载量不足,直接导致电池的 J_{sc} 较小。三维纳米结构为吸附大量染料分子提供了足够的表面积,其问题在于分散的纳米粒子减少了 TiO_2 的接触,颗粒间的连通性较差,电子的传输扩散受到阻碍,增大的染料吸附量并不足以使 J_{sc} 显著增加。因此设计一维、二维、三维复合结构,能够同时有效增加光阳极表面积并形成方便快捷的传递通道,有效解决各自存在问题。2)对光阳极进行粒子掺杂是改变光学带隙的方式,可促进光生电子的分离与传输。但粒子的选择必须要与染料和 TiO_2 光阳极相匹配,相互协同才能发挥出优异的增幅性能。不同掺杂元素对 TiO_2 的作用不尽相同,但大多数是降低带隙,使导带负移从而增加 V_{oc} 。元素的掺入可能会影响电子的注入和扩散,也可能会影响电解质的氧化还原反应。3) TiO_2 中光生电子的复合是 DSSC 能量损失的重要原因,添加阻挡层可以有效减少电子的复合,但也会不可避免地减少染料分子的接触和负载,还需要进一步研究。相信对这几个方面进行深入的研究必将大幅度提升 DSSC 光电转换效率。

结合国内外研究情况,今后的研究可从以下三个方面展开:1)继续对 TiO_2 进行结构设计。综合考虑比表面积、染料吸附量和电子的传输之间的关系,在提升电子迁移率的同时增大比表面积。2)有机无机杂化改性 TiO_2 光阳极。利用有机物设计微观有序的光阳极结构,降低材料合成的难度,多种改性手段结合,协同改进光阳极光电性能。3)发展和完善制膜工艺。从表 1 可以看出,近年来成膜方式主要为水热法,其次是溶胶-凝胶法与静电纺丝,对于其他成膜方式研究得较少。今后应注重研发和完善新工艺,制备高比表面积、高孔隙率的 TiO_2 薄膜。对 TiO_2 进一步优化改性以及发展新的制膜工艺可进一步提升 DSSC 的光电转化效率,此外优化改性的 TiO_2 材料可用于光催化、光解水制氢等领域。

参 考 文 献

- [1] Gauthier S, Reisberg B, Zaudig M, et al. Mild cognitive impairment[J]. *The Lancet*, 2006, 367(9518): 1262-1270.
- [2] Dresselhaus M S, Thomas I L. Alternative energy technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 332-337.
- [3] Shang Y F, Hao S W, Yang C H, et al. Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials[J]. *Nanomaterials*, 2015, 5(4): 1782-1809.
- [4] Ciesielska J. Global market outlook for photovoltaics until 2015[J]. *European Photovoltaic Industry Association*, 2011: 1-42.
- [5] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [6] Mustafa M N, Sulaiman Y. Review on the effect of compact layers and light scattering layers on the enhancement of dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy*, 2021, 215: 26-43.
- [7] Shalini S, Balasundaraprabhu R, Kumar T S, et al. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2016, 40(10): 1303-1320.
- [8] Sengupta D, Das P, Mondal B, et al. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application-a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 356-376.
- [9] Raj C C, Prasanth R. A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 317: 120-132.
- [10] Wu H P, Lan C M, Hu J Y, et al. Hybrid titania photoanodes with a nanostructured multi-layer configuration for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(9): 1570-1577.
- [11] Xu C K, Wu J M, Desai U V, et al. Multilayer assembly of nanowire arrays for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(21): 8122-8125.
- [12] 张卫国, 雷瀚翔, 姚素薇, 等. 染料敏化太阳能电池 TiO_2 光阳极的研究进展[J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 40-43.
Zhang W G, Lei H X, Yao S W, et al. Research progress in TiO_2 photo-anode for dye-sensitized solar cells [J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(11): 40-43.
- [13] Suresh S, Deepak T G, Ni C S, et al. The role of crystallinity of the Nb_2O_5 blocking layer on the performance of dye-sensitized solar cells[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(7): 6228-6237.
- [14] Bae J H, Do S B, Cho S H, et al. TiO_2 treatment using ultrasonication for bubble cavitation generation and efficiency assessment of a dye-sensitized solar cell[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 83: 105933.
- [15] Ji Y J, Zhang M D, Cui J H, et al. Highly-ordered TiO_2 nanotube arrays with double-walled and bamboo-type structures in dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(6): 796-804.
- [16] Yang R W, Cai J H, Lv K L, et al. Fabrication of TiO_2 hollow microspheres assembly from nanosheets (TiO_2 -

- HMSs-NSs) with enhanced photoelectric conversion efficiency in DSSCs and photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 184-193.
- [17] Liu Y Y, Chen K B, Chen H, et al. One-step hydrothermal fabrication of three dimensional anatase hierarchical hyacinth-like TiO₂ arrays for dye-sensitized solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 683: 42-48.
- [18] Wei K, Gu X Y, Chen E Z, et al. Dissymmetric interface design of SnO₂/TiO₂ side-by-side bi-component nanofibers as photoanodes for dye sensitized solar cells: facilitated electron transport and enhanced carrier separation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 24-32.
- [19] Naveen Kumar T R, Yuvaraj S, Kavitha P, et al. Aromatic amine passivated TiO₂ for dye-sensitized solar cells (DSSC) with ~9.8% efficiency[J]. *Solar Energy*, 2020, 201: 965-971.
- [20] Bhojanaa K B, Ramesh M, Pandikumar A. Complementary properties of silver nanoparticles on the photovoltaic performance of titania nanospheres based photoanode in dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 122: 110672.
- [21] Wang C L, Yu Z H, Bu C H, et al. Multifunctional alumina/titania hybrid blocking layer modified nanocrystalline titania films as efficient photoanodes in dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 596-601.
- [22] Roy P, Kim D, Lee K, et al. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(1): 45-59.
- [23] Chan Y F, Wang C C, Chen C Y. Electrospun TiO₂-MWCNTs nanofibers as photoanode in dye-sensitized solar cell (DSSC)[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(15): 5261-5272.
- [24] Ge M Z, Cao C Y, Li S H, et al. Enhanced photocatalytic performances of n-TiO₂ nanotubes by uniform creation of p-n heterojunctions with p-Bi₂O₃ quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(27): 11552-11560.
- [25] Wu Z, Wang Y Y, Sun L, et al. An ultrasound-assisted deposition of NiO nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(22): 8223-8229.
- [26] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(11): 3985-3990.
- [27] 杨露, 郭敏, 宋志成, 等. 基于高长径比 TiO₂ 纳米线的染料敏化太阳能电池光阳极的制备[J]. *材料导报*, 2020, 34(S1): 7-12.
- Yang L, Guo M, Song Z C, et al. Preparation of dye-sensitized solar cell photoanode based on high aspect ratio TiO₂ nanowires[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S1): 7-12.
- [28] 时方晓, 陶海全, 全玉莲, 等. 水热法制备柔性 TiO₂ 纳米管复合薄膜电极[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2017, 33(3): 520-528.
- Shi F X, Tao H Q, Tong Y L, et al. Preparation of flexible TiO₂ nanotube composite thin film electrodes by hydrothermal method[J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2017, 33(3): 520-528.
- [29] Lei B X, Zheng X F, Qiao H K, et al. A novel hierarchical homogeneous nanoarchitecture of TiO₂ nanosheets branched TiO₂ nanosheet arrays for high efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 149: 264-270.
- [30] Ge Z W, Wang C L, Chen Z Y, et al. Investigation of the TiO₂ nanoparticles aggregation with high light harvesting for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 135: 111148.
- [31] Choi J, Kang G, Park T. A competitive electron transport mechanism in hierarchical homogeneous hybrid structures composed of TiO₂ nanoparticles and nanotubes [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4): 1359-1366.
- [32] Bai Y, Xing Z, Yu H, et al. Porous titania nanosheet/nanoparticle hybrids as photoanodes for dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(22): 12058-12065.
- [33] Fan J D, Fàbrega C, Zamani R R, et al. Enhanced photovoltaic performance of nanowire dye-sensitized solar cells based on coaxial TiO₂@TiO heterostructures with a cobalt(II/III) redox electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 9872-9877.
- [34] Lü Y X, Li W Z, Li J, et al. *In situ* formation of ZnO scattering sites within a TiO₂ nanoparticles film for improved dye-sensitized solar cells performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 438-445.
- [35] Wang Y Z, Chen E L, Lai H M, et al. Enhanced light scattering and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells by embedding submicron SiO₂/TiO₂ core/shell particles in photoanode[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5407-5413.
- [36] Moradzaman M, Mohammadi M R, Nourizadeh H. Efficient dye-sensitized solar cells based on CNTs and Zr-doped TiO₂ nanoparticles[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 40: 383-390.
- [37] Cao L Q, Wu C C, Hu Q, et al. Double-layer structure photoanode with TiO₂ nanotubes and nanoparticles for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(2): 549-554.
- [38] Son S, Hwang S H, Kim C, et al. Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4815-4820.
- [39] Hu Q, Wu C C, Cao L Q, et al. A novel TiO₂ nanowires/nanoparticles composite photoanode with SrO shell coating for high performance dye-sensitized solar cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 8-15.
- [40] Yang M, Dong B H, Yang X J, et al. TiO₂ nanoparticle/nanofiber - ZnO photoanode for the enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cells[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(66): 41738-41744.
- [41] 叶信余, 杨丽娟, 陈红, 等. TiO₂/SnO₂ 复合空心球在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *分子科学学报*, 2020, 36(2): 118-124.

- Ye X Y, Yang L J, Chen H, et al. TiO₂/SnO₂ composite hollow spheres for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Molecular Science*, 2020, 36(2): 118-124.
- [42] Kajana T, Velauthapillai D, Shivatharsiny Y, et al. Structural and photoelectrochemical characterization of heterostructured carbon sheet/Ag₂MoO₄-SnS/Pt photocapacitor[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 401: 112784.
- [43] Dette C, Pérez-Osorio M A, Kley C S, et al. TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6533-6538.
- [44] Irfan M, Khan M I, Amami M, et al. Effect of Fe ions beam on the structural, optical, photovoltaic properties of TiO₂ based dye-sensitized solar cells[J]. *Optical Materials*, 2022, 123: 111794.
- [45] 冯诗乐, 黄梦玲, 施玮, 等. Zn 掺杂 TiO₂ 光阳极对染料敏化太阳能电池性能影响[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(1): 18-23.
- Feng S L, Huang M L, Shi W, et al. Influence of Zn-doped TiO₂ photoanode on the performance of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, 40(1): 18-23.
- [46] 吕喜庆, 张环宇, 李瑞, 等. Nb₂O₅ 包覆对 TiO₂ 纳米阵列/上转换发光复合结构柔性染料敏化太阳能电池性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(6): 590-598.
- Lü X Q, Zhang H Y, Li R, et al. Nb₂O₅ coating on the performance of flexible dye sensitized solar cell based on TiO₂ nanoarrays/upconversion luminescence composite structure[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(6): 590-598.
- [47] Bemadsha S B, Samson V A F, Madhavan J, et al. Comparative study of the morphological and optical properties of RE³⁺(=Nd³⁺, Dy³⁺) doped TiO₂: a pursuit for suitable anode material for DSSCs[J]. *Materials Letters*, 2021, 288: 129358.
- [48] Khan M I, Rehman M A, Saleem M, et al. Synthesis and characterization of nanostructured photoanodes for dye sensitized solar cells[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 20589-20592.
- [49] Zheng F, Zhu Z T. Preparation of the Au@TiO₂ nanofibers by one-step electrospinning for the composite photoanode of dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 208: 35-40.
- [50] Li Y, Zhou Y S, Wang Y, et al. Au nanoparticle-decorated urchin-like TiO₂ hierarchical microspheres for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 293: 230-239.
- [51] Rajaramanan T, Kumara G R A, Velauthapillai D, et al. Ni/N co-doped P25 TiO₂ photoelectrodes for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 135: 106062.
- [52] Filipič M, Berginc M, Smole F, et al. Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(1): 238-246.
- [53] Yang H, Li P, Zhang J B, et al. TiO₂ compact layer for dye-sensitized SnO₂ nanocrystalline thin film[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 366-370.
- [54] Ding J N, Li Y, Hu H W, et al. The influence of anatase-rutile mixed phase and ZnO blocking layer on dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanofiber photoanodes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 9.
- [55] Lim S H, Park K W, Jin M H, et al. Facile preparation of a Nb₂O₅ blocking layer for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Electroceramics*, 2015, 34(2): 221-227.
- [56] Li L P, Xu C, Zhao Y, et al. Improving performance via blocking layers in dye-sensitized solar cells based on nanowire photoanodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23): 12824-12831.
- [57] Tan J, Xu S L, Han X, et al. Resolving and weighing the quantum orbits in strong-field tunneling ionization[J]. *Advanced Photonics*, 2021, 3(3): 035001.
- [58] 陈鹏辉, 陈雪, 阳方玉, 等. TiO₂/SiO₂ 芯壳纳米阵列光阳极的制备及其光电性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(6): 961-965.
- Chen P H, Chen X, Yang F Y, et al. Preparation and photovoltaic performance of TiO₂/SiO₂ core-shell nanoarray photoanodes[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2020, 38(6): 961-965.
- [59] Ramasamy P, Kang M S, Cha H J, et al. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on HfO₂ modified TiO₂ electrodes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(1): 79-83.
- [60] Yang X J, Zhao L, Lü K L, et al. Enhanced efficiency for dye-sensitized solar cells with ZrO₂ as a barrier layer on TiO₂ nanofibers[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 821-828.
- [61] Ali Shah S A, Guo Z Y, Sayyad M H, et al. Layer-by-layer titanium (IV) chloride treatment of TiO₂ films to improve solar energy harvesting in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(2): 613-619.
- [62] Maiti S, Azlan F, Jadhav Y, et al. Efficient charge transport in surface engineered TiO₂ nanoparticulate photoanodes leading to improved performance in quantum dot sensitized solar cells[J]. *Solar Energy*, 2019, 181: 195-202.
- [63] 商成林, 李艳, 杜登熔, 等. TiO₂ 基染料敏化太阳能电池的薄膜改性研究[J]. *电源技术*, 2020, 44(3): 418-421.
- Shang C L, Li Y, Du D R, et al. Study on film modification TiO₂-based dye sensitized solar cells[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(3): 418-421.