

# 二氧化钛阵列-二氧化钛/石墨烯颗粒复合结构光阳极 对染料敏化太阳能电池的改善

王 蓉 张海燕 王文广 刘 慧

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘要** 以石墨烯和钛酸丁酯为前驱体,在 200 °C 下水热合成二氧化钛/石墨烯纳米复合颗粒,通过丝网印刷分别将其制备在掺氟 SnO<sub>2</sub> 透明导电玻璃(FTO)及氧化钛阵列上,应用扫描电子显微镜(SEM)和电池光电性能测试等方法来表征和测试。结果表明:在氧化钛阵列上复合二氧化钛/石墨烯纳米颗粒,以“颗粒+阵列”双层结构制备染料敏化太阳能电池光阳极,这种复合结构可提高电极对染料的吸附性并增强对紫外-可见光的吸收。用这种复合结构做光阳极的电池比单纯的二氧化钛/石墨烯薄膜电池光电转化效率提高了 35%,达到 3.53%。

**关键词** 光学器件;二氧化钛/石墨烯;二氧化钛阵列;丝网印刷;复合结构

**中图分类号** O614.4; O644.1; O649.3 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201333.1216001

## Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO<sub>2</sub> Nanoarray-TiO<sub>2</sub>/Graphene Nanocrystal Composite Film as Photoanode

Wang Rong Zhang Haiyan Wang Wenguang Liu Hui

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

**Abstract** TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals are synthesized at 200 °C with graphene and Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> as precursors by hydrothermal synthesis method, which is fabricated on fluorine-doped tin oxide (FTO) and TiO<sub>2</sub> nanoarray films by screen-printing. The composite films are evaluated with scanning electron microscopy (SEM) and photovoltaic tests. The result shows that we print TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals on the TiO<sub>2</sub> nanoarrays to prepare the photoanode of dye-sensitized solar cells by the double-layer structure of “nanocrystal+nanoarray”, which increases the absorbability for dye and absorption of ultraviolet-visible. The efficiency of the cell which uses TiO<sub>2</sub> nanoarray coated by TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals film as photoanode increases by 35% comparing with the TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals film, and the highest efficiency is 3.53%.

**Key words** optical devices; TiO<sub>2</sub>/graphene; TiO<sub>2</sub> nanoarray; screen printing; composite structure

**OCIS codes** 160.3918; 160.4236; 160.5140; 240.0310; 310.6860

## 1 引 言

随着全球经济的飞速发展和人口的增加,世界对能源的需求越来越多。目前世界能源供应主要依靠煤炭、石油、天然气等化石能源,但化石能源的资源非常有限,正面临枯竭,并且会带来一系列的环境问题。越来越多的国家开始寻找新的清洁能源和可

再生能源,包括太阳能、风能、生物质能、水能、地热能、海洋能等。其中太阳能以其储量巨大、安全、清洁等优势必将成为 21 世纪最有希望大规模应用的清洁能源之一。1991 年,Regan 等<sup>[1]</sup>首次将过渡金属钌的有机配合物作为染料吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米晶多孔膜电池中,电池总的转化率达 7.1%,由此拉开了

收稿日期: 2013-06-05; 收到修改稿日期: 2013-07-11

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAK26B04)、广东省高等学校科技创新重点项目[粤财教(2011)473号]

作者简介: 王 蓉(1988—),女,硕士研究生,主要从事太阳能电池方面的研究。E-mail: gzwangrong2007@126.com

导师简介: 张海燕(1957—),女,博士,教授,主要从事纳米材料方面的研究。E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn

(通信联系人)

染料敏化太阳能电池(DSSC)发展的帷幕。DSSC因具有理论转化效率高、工艺简单、对温度和入射光角度依赖小、制备过程能耗少、成本低等优点成为科学家们研究的热点<sup>[2-7]</sup>。

多孔半导体光阳极是 DSSC 电池的核心之一,这种多孔膜是太阳能电池的骨架部分。它不仅是染料分子的支撑和吸附载体,同时也是电子的传输载体。纳米晶多孔膜的最大特点就是具有大的总表面积,多孔膜中孔的连通性关系到电解质中氧化还原电对的有效传输。目前可以用作光阳极的半导体材料有很多,如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等,其中锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  效果最好。传统的染料敏化太阳能电池(比如 Gratzel 电池<sup>[1]</sup>)光阳极普遍采用纯  $\text{TiO}_2$  纳米晶多孔薄膜,这种薄膜虽然能充分吸附染料,但存在大量晶界,影响电子扩散系数,复合率高,而纳米阵列这种一维结构可提供直接的电子通路,提高电子的扩散长度,减少电子复合,增加电子寿命,其缺点在于吸附的染料量较少<sup>[8]</sup>。近年来,为了进一步改善  $\text{TiO}_2$  材料的光催化性能,人们做出很多尝试,其中最重要的一项就是将  $\text{TiO}_2$  与碳材料复合,取得了不错的效果。Chang 等<sup>[9]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2$ /多壁碳纳米管( $\text{TiO}_2$ /MWCNT)光阳极,提高了 DSSC 的光吸收率;程存喜等<sup>[10]</sup>采用水热法在柔性电极上制备了  $\text{TiO}_2$ /碳纳米管( $\text{TiO}_2$ /CNT),结果表明,加入碳纳米管可达到增加电子传导从而提高电池效率的目的。石墨烯的电学性质比碳纳米管更为优异,石墨烯的碳原子结构为  $\text{sp}^2$  杂化,每个碳原子都有一个未成键的电子,并且能在所在石墨烯平面内自由移动,从而使得石墨烯具有优异的电子传输性能<sup>[11-12]</sup>,将其用来代替碳纳米管以改善氧化物材料的电学性能具有更好的效果。相金等<sup>[13]</sup>通过浸渍-涂覆-煅烧得到  $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合物,对可见光有很好的光电转换效率,他们认为  $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合物电极 DSSC 光电性能提高的原因是其对于染料分子的吸附能力提高,从而使光吸收能力增强,并且复合物中电荷分离效率也有较大提高。

但目前  $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合电极的研究报道不多,未能充分体现石墨烯优异的电学性能,复合电极的制备工艺还有待改善,其 DSSC 光电转化效率还有待提高。本文采用水热法将石墨烯与  $\text{TiO}_2$  制备成复合材料的同时,将纳米晶颗粒与阵列相结合,通过丝网印刷的方法在阵列上覆盖颗粒,以“颗粒+阵列”双层结构制备染料敏化太阳能电池光阳极,这种

复合结构能同时达到既利用纳米阵列结构提供直接的电子通路,提高电子的扩散长度,减少电子复合的目的,又能满足提高电极对染料的吸附的要求。

## 2 实 验

### 2.1 主要试剂

乙醇、钛酸四正丁酯、冰醋酸、硝酸、松油醇、聚乙二醇辛基苯基醚和乙基纤维素(以上试剂均为分析纯,天津百世化工有限公司生产);二(四丁基铵)顺式-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)钌(II)(敏化染料 N719)、掺氟  $\text{SnO}_2$  透明导电玻璃(FTO)(表面电阻  $15 \Omega/\text{cm}^2$ )、Pt 对电极和 Surlyn 热封膜(厚度  $60 \mu\text{m}$ )(大连七色光科技有限公司生产)。以上试剂均没有进行前处理。

### 2.2 $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合粉体的制备

将 10 mL 钛酸丁酯在搅拌条件下缓慢加入 100 mL 去离子水中,得到乳白色沉淀,多次去离子水洗涤抽滤取粉。同时称取 0.02 g 热解还原后的石墨烯,超声分散于 150 mL 去离子水中,得到均匀分散的石墨烯溶液后将上步抽滤得到的粉体加入其中,再滴入 10 mL 冰乙酸及 1 mL 浓硝酸,将混合溶液置于恒温磁力搅拌器中,80 °C 水浴搅拌 2 h,倒入高压反应釜内衬中,200 °C 反应 12 h。反应后得到黄白色沉淀,15000 r 两次去离子水一次无水乙醇离心洗涤,将得到沉淀在 80 °C 水浴锅中干燥后研磨成粉。

### 2.3 $\text{TiO}_2$ 阵列的制备

将 20 mL 浓盐酸缓慢加入 20 mL 去离子水中,磁力搅拌 5 min,在其中滴加 0.5 mL 钛酸丁酯,继续搅拌 7 min 至透明。将 FTO 洗干净后导电面向下与内衬壁成 30° 放置,用胶头滴管将混合溶液加入到内衬中,放入反应釜,150 °C 反应 20 h 后取出,用去离子水清洗,室温干燥,待用。

### 2.4 丝网印刷制备光阳极

配制胶体:质量分数为 10% 的乙基纤维素溶液,质量分数为 50% 的松油醇溶液(溶剂均为无水乙醇),聚乙二醇辛基苯基醚 0.01 mL,乙酰丙酮 0.3 mL, $\text{TiO}_2$ /石墨烯粉体 1 g。混合溶液超声后在 80 °C 水浴旋转蒸发乙醇溶剂。

将丝网印刷胶体置于干净的导电玻璃及  $\text{TiO}_2$  阵列膜上,通过印刷不同层数来控制膜厚度。每刷完一层放于 100 °C 干燥箱中干燥 10 min,当导电玻璃和  $\text{TiO}_2$  阵列上各印刷四层之后,放入管式炉中以 5 °C/min 的速度升到 450 °C 烧结 0.5 h。

烧结之后的膜在 80 °C 放入 0.5 mol 的 N719 染料中,降温到 50 °C,避光敏化 24 h,取出,用无水乙醇洗掉表面未吸附的染料,室温干燥后与铂对电极组成“三明治”式染料敏化太阳能电池,通过毛细作用使得电解质渗透到纳米空隙中,在标准模拟太阳能光下检测其转换效率。

### 3 结果与探讨

图 1 为 TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合粉与纯 TiO<sub>2</sub> 对比的 X 射线衍射 (XRD) 表征图 (Rigaku D/max, 石墨单色片 Cu K $\alpha_1$  发射,  $\lambda=0.15406$  nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA), 对比标准锐钛矿谱图 (JCPDS No. 21-1272), 该复合粉体中 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿相, 有利于染料敏化太阳能电池中染料的吸附和电子的传输<sup>[14]</sup>, 且峰强度较高, 说明 TiO<sub>2</sub> 已经完全晶化, 石墨烯作为载体的存在并没有影响 TiO<sub>2</sub> 的晶型及结构。而由于石墨烯的衍射峰在 25° 附近且呈现微弱的馒头峰被 TiO<sub>2</sub> 的强峰所遮盖, 所以在此谱图上没有显示。

图 2 为扫描电镜 (SEM, S-3400N, 日本 HITACHI) 图片, 其中图 2(a) 为 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒印刷 4 层之后的膜; 图 2(b) 为 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒印

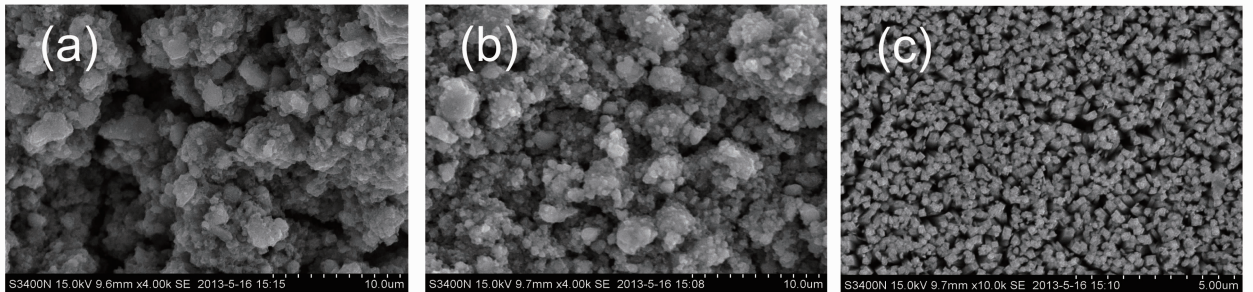


图 2 SEM 图片。(a) 颗粒膜; (b) 阵列颗粒复合膜; (c) 阵列膜

Fig. 2 SEM images. (a) Nanocrystal film; (b) nanocrystal on nanoarray film; (c) nanoarray film

图 3 是两种膜的交流阻抗谱图 (EIS)。根据文献<sup>[15]</sup>模型: 高频区半圆代表铂电极的电子转移特性 (或电化学反应); 中频区半圆代表半导体膜/染料/电解质界面之间的电子转移特性; 低频区代表 I<sup>-</sup> 在电解液中的扩散。在实验中, 运用 ZView 软件拟合运算, 得到颗粒阵列膜及颗粒膜的中频区电阻  $R_{ct}$  分别为 40.96  $\Omega$  和 74.66  $\Omega$ , 相比颗粒膜, 颗粒阵列膜的  $R_{ct}$  明显减小, 即电极表面由电荷转移引起的电阻减少。这充分说明颗粒阵列复合膜相比颗粒膜具有更小的界面电阻, 因此可大幅度降低光阳极的电阻, 提高光电子在薄膜内的传输速度, 得到更高的光电转换效率。

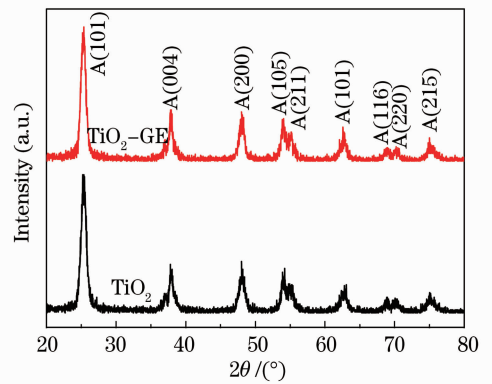


图 1 TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals

刷 4 层在 TiO<sub>2</sub> 阵列上的膜; 图 2(c) 为 TiO<sub>2</sub> 阵列膜, TiO<sub>2</sub> 阵列垂直且紧密地排列在导电玻璃上。从图 2 中可以直观地看出, 在阵列上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒之后的膜明显比直接在 FTO 上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯的膜致密且裂纹较少, 这是因为胶体中含有的有机物在烧结时被去除留下的空隙和颗粒与颗粒之间的空隙被紧密排列的 TiO<sub>2</sub> 阵列 [见图 2(c)] 所填补, 提高了 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒之间的内部桥接作用, 使得内部形成更有效的电子传输网络。

图 4 为不同基底上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯制备光阳极的紫外-可见 (U-V) 漫反射吸收光谱, 曲线 a 和 b 分别表示在 TiO<sub>2</sub> 阵列和 FTO 上印刷 4 层 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒制成的光阳极的紫外-可见曲线。350 nm 附近出现的强峰被归结为 TiO<sub>2</sub> 的带-带跃迁<sup>[16]</sup>, 吸收边在 399.1 nm, 对应的禁带宽度大约为 3.11 eV。与 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒膜相比, TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒阵列膜样品在 350 nm 附近带-带跃迁的吸收峰明显红移, 原因在于 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒阵列膜是锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和金红石相 TiO<sub>2</sub> 阵列的结合体, 导致禁带宽度的减小。图 4 中 306 nm 的峰归结为配体 p-p\* 跃迁, 起峰阈值 330 nm, 相应的能级宽度为 3.76 eV。

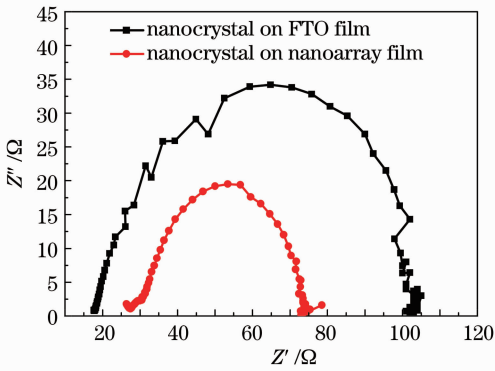


图 3 不同基底上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯制备的光阳极阻抗谱图

Fig. 3 EISes of with photoanodes TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals printed on different substrates

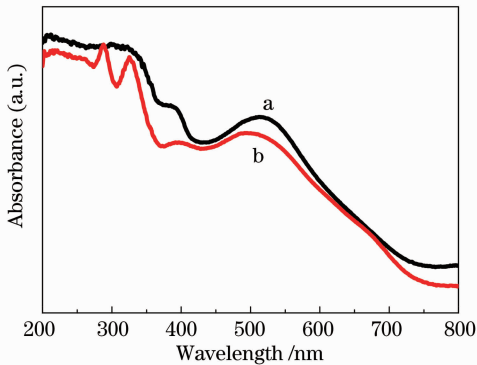


图 4 不同基底上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯制备的光阳极吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of photoanodes with TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals printed on different substrates

525 nm 的峰则被归结于金属离子到配体的跃迁,金属离子能级位于 p\* 能级下方 2.1 eV 处。这几个峰都属于典型的 N719 的吸收峰<sup>[17]</sup>。另外,从图 4 中可以看出,颗粒阵列复合膜的紫外-可见光吸收整体高于颗粒膜,而紫外-可见光的吸收主要是由染料的吸附性决定的,颗粒阵列膜的孔隙率比单纯颗粒膜大,可以吸收的染料增多,因此吸收的紫外-可见光也明显增多。

图 5 中曲线 a 和 b 分别表示在 TiO<sub>2</sub> 阵列和导电玻璃 FTO 上印刷 4 层 TiO<sub>2</sub>/石墨烯的颗粒膜光阳极组装成的 DSSC 电池的 I-V 曲线,所有样品的测试面积均为 0.4 cm × 0.4 cm,在 AM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 条件下测得。得到颗粒阵列复合膜制备的光阳极效果相较于颗粒膜提高了 35%,短路电流密度( $J_{sc}$ )提高 43%,为 9.02 mA/cm<sup>2</sup>,开路电压( $V_{oc}$ )提高 3.7%,为 0.671 V,光电转换效率( $\eta$ )为 3.53%;而颗粒膜制备的光阳极短路电流密度

( $J_{sc}$ )为 6.31 mA/cm<sup>2</sup>,开路电压( $V_{oc}$ )为 0.647V,光电转换效率( $\eta$ )仅为 2.61%。DSSC 中短路电流密度主要与电极染料的吸附量和光生电子在电极内部的传输相关,开路电压则反映电子复合速率<sup>[18-21]</sup>,而颗粒阵列复合膜这种复合结构提高了整个光阳极的比表面积,增加了染料的吸附量,因此短路电流得到较大的提高;开路电压的提高则得益于这种结构为整个电子传递提供的直接通路,以此降低电子复合速率,从而得到更高的电子密度及费米能级<sup>[22-23]</sup>,且有效延长了电子寿命。

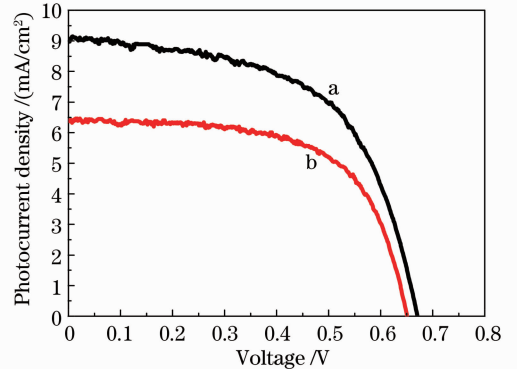


图 5 不同基底上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯的 DSSC 的 I-V 曲线

Fig. 5 Photocurrent density-voltage curves of DSSC with TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals printed on different substrates

研究表明,光生电子-空穴的复合在很大程度上影响着染料敏化太阳能电池的光电转换效率<sup>[24-26]</sup>。因此,抑制光生电子-空穴的复合,增强光生电子传输、延长电子寿命也不失为提高染料敏化太阳能电池光电性能的有效方法之一。图 6 给出了 100 mW/cm<sup>2</sup> 标准模拟光源几个开关循环下的短路电流曲线。对比单纯的 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒膜,在 TiO<sub>2</sub> 阵列基底上制备 TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合电极的瞬时光电流有明显的提

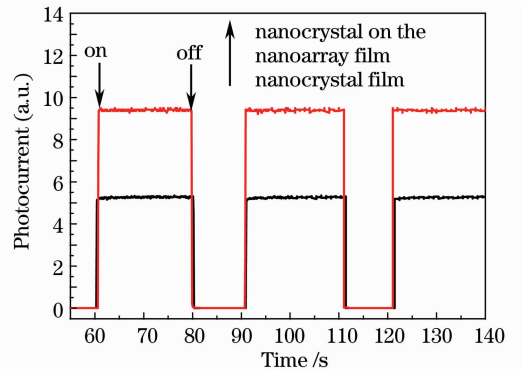


图 6 不同基底上印刷 TiO<sub>2</sub>/石墨烯的瞬时光电流曲线

Fig. 6 Transient photocurrent curves with TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystals printed on different substrates

高,这是因为阵列提供了直接的电子通路,染料受光激发产生的光生电子经 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒传导到阵列基底上比到 FTO 上更容易被接受,从而对瞬时光电流产生更快的响应<sup>[27-29]</sup>。

## 4 结 论

运用水热法成功合成了 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒,并通过丝网印刷将 TiO<sub>2</sub>/石墨烯颗粒与 TiO<sub>2</sub> 阵列复合,形成颗粒阵列双层结构,实验证明这种双层结构不仅能够吸附大量的染料分子,同时还可以提供直接电子通路,更有利于电子传输。因此,在结合了薄膜与阵列的优势并弥补相互之间的缺陷基础上,利用颗粒阵列双层结构增加了染料的吸附量,使得光电流密度与光电压均得到了显著提高,最终提高了光电转化效率。

## 参 考 文 献

- 1 B O' Regan, M Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> film [J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- 2 M Grätzel. Dye sensitized solar cells [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, 4(2): 145-153.
- 3 C J Barbé, F Arendse, P Comte, *et al.*. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic application [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3157-3171.
- 4 U Bach, D Lupo, P Comte, *et al.*. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies [J]. *Nature*, 1998, 395(6702): 583-585.
- 5 Li Qinghua, Wang Yingmin, Li Wenjie, *et al.*. Application of the novel porous gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0516001.  
李清华, 王应民, 李文杰, 等. 新型多孔凝胶电解质的制备及其在准固态柔性基染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0516001.
- 6 Zhang Jun, Zhang Jun, Geng Junjie, *et al.*. Application of PbS quantum dots in luminescent solar concentrator [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(1): 0123003.  
张俊, 张军, 耿俊杰, 等. PbS 量子点在荧光集光太阳能光伏器件上的应用[J]. *光学学报*, 2012, 32(1): 0123003.
- 7 Yang Shaoping, Zhao Yanxin, Han Lingjie, *et al.*. High-efficiency polymer solar cells without optical spacer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0531001.  
杨少鹏, 赵艳新, 韩凌洁, 等. 免光学间隔层的高效聚合物太阳能电池[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0531001.
- 8 X Q Meng, Y Wang, M L Wang, *et al.*. Improved performance of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub> nanocrystal/nanowires double-layered films as photoelectrode [J]. *RSC Adv*, 2013, 3(10): 3304-3308.
- 9 H Chang, M-J Kao, K D Huang, *et al.*. Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated multi-wall carbon nanotube to dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(11): 7671-7675.
- 10 Cheng Cunxi, Lin Jianming, Xiao Yaoming, *et al.*. Preparation of titania nanowire and its application in flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2011, 50(S1): 105-108.
- 程存喜, 林建明, 肖尧明, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米线的制备及在柔性染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2011, 50(S1): 105-108.
- 11 I Jung, D A Dikin, R D Piner, *et al.*. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(12): 4283-4287.
- 12 A B Kaiser, C Gomez-Navarro, R S Sundaram, *et al.*. Electrical conduction mechanism in chemically derived graphene monolayers [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(5): 1787-1792.
- 13 Xiang Jin, Ren Zhen, Wei Ying, *et al.*. Preparation of selenium/graphene oxide/titanium dioxide composite film and its photoelectric transformation performance [J]. *Chemical Research*, 2013, 24(1): 30-35.  
相金, 任真, 韦莹, 等. 硒/氧化石墨烯/二氧化钛复合薄膜的制备及光电转换性质[J]. *化学研究*, 2013, 24(1): 30-35.
- 14 Zhang Jiyuan, Tian Hanmin, Tian Zhipeng, *et al.*. Study on sol-hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photoelectric properties sensitized by dye [J]. *Inorg Mater*, 2009, 24(6): 1110-1114.  
张继远, 田汉民, 田志鹏, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米晶溶胶热合成及其染料敏化光电性能[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(6): 1110-1114.
- 15 Q Wang, J E Moser, M Gratzel. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(31): 14945-14953.
- 16 J Zhang, M J Li, Z C Feng, *et al.*. UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(2): 927-935.
- 17 Cheng Hui, Yao Jianghong, Cao Yaan. Photoelectric conversion efficiency of N719/TiO<sub>2</sub>-Inx%/FTO film electrodes incorporating in doped at the TiO<sub>2</sub> surface [J]. *Acta Physica-Chim Sin*, 2012, 28(11): 2632-2640.  
程辉, 姚江宏, 曹亚安. 表面 In 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 N719/TiO<sub>2</sub>-Inx%/FTO 薄膜电极的光电转换效率 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(11): 2632-2640.
- 18 M Law, L E Greene, J C Johnson, *et al.*. Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *Nat Mater*, 2005, 4(6): 455-459.
- 19 C K Xu, P H Shin, L L Cao, *et al.*. Ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(1): 143-148.
- 20 H E Wang, Z H Chen, Y H Leung, *et al.*. Hydrothermal synthesis of ordered single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays on different substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(26): 263104-263106.
- 21 B Liu, E S Aydil. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(11): 3985-3990.
- 22 J G Yu, Q L Li, J J Fan, *et al.*. Fabrication and photovoltaic performance of hierarchically titanate tubular structures self-assembled by nanotubes and nanosheets [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(32): 9161-9163.
- 23 J G Yu, J J Fan, B Cheng. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO<sub>2</sub> hollow spheres/carbon nanotube composite films [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7891-7898.
- 24 Y Chiba, A Islam, Y Watanabe, *et al.*. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1% [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(25): L638-L640.
- 25 J G Yu, J J Fan, Z Li. Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO<sub>2</sub> spheres prepared by self-transformation method [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(1): 597-602.
- 26 J G Yu, J J Fan, K Lü. Anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets; improved photoelectric conversion efficiency in dye-

- sensitized solar cells [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(10): 2144–2149.
- 27 K Schwartzburg, F Willig. Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO<sub>2</sub> [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(22): 2520–2522.
- 28 A C Fischer, L M Peter, E A Ponomarev, *et al.*. Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(5): 949–958.
- 29 X M Qian, D Q Qin, Q Song, *et al.*. Surface photovoltage spectra and photoelectrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 385 (1-2): 152–161.

栏目编辑: 韩 峰