

doi:10.3788/gzxb20144312.1216003

# TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

聂铭歧, 胡志强, 张临安, 秦艺颖, 刘贵山, 郝洪顺

(大连工业大学 新能源材料研究所, 辽宁 大连 116034)

**摘 要:**采用溶胶-凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 下转换薄膜, 将其应用到染料敏化太阳能电池中, 利用其下转换特性将紫外光转换为可见光, 提高了电池的可见光照强度. 利用 X 射线衍射和荧光光谱对 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 粉体进行表征, 利用荧光光谱和紫外-可见分光光度计对 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 下转换薄膜进行测试, 荧光光谱显示, 下转换薄膜受到 396 nm 紫外光照射时可发射出 535~620 nm 连续波长的可见光, 具有下转换功能特性. 与 TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, 二层下转换薄膜仍能保持较高的可见光透过率. 当稀土元素总掺量为 4% 时, 利用下转换特性使短路电流提高了 21.5%, 光电转换效率提高了 14.1%.

**关键词:**染料敏化太阳能电池; TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>; 溶胶-凝胶法; 稀土元素; 下转换; 透过率; 短路电流; 转换效率

中图分类号: TB321; TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)12-1216003-6

## The Preparation of TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> Down-conversion Film and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells

NIE Ming-qi, HU Zhi-qiang, ZHANG Lin-an, QIN Yi-ying, LIU Gui-shan, HAO Hong-shun  
(Institute of New Energy Material, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> down-conversion film was prepared by Sol-Gel method and applied in dye-sensitized solar cells. Ultraviolet light converted to visible light by down-conversion feature to improve the visible light intensity of dye-sensitized solar cells. TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> powder were characterized by the X-ray diffraction and fluorescence spectroscopy, the TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> down-conversion film were tested by the fluorescence spectroscopy and ultraviolet-visible spectrophotometer. Exposed to 396 nm ultraviolet light, down-conversion film could emit 535~620 nm wavelength visible light which showed a down-conversion features of the film. Bilayer down-conversion film still kept a higher visible light transmittance compared with a single phase TiO<sub>2</sub> film. When total rare earth content is 4%, short circuit current is increased by 21.5% and photoelectric conversion efficiency by 14.1% with down-conversion feature of TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> film.

**Key words:** Dye-sensitized solar cells; TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>; Sol-Gel method; Rare earth elements; Down-conversion; Optical transmittance; Short circuit currents; Conversion efficiency

**OCIS Codes:** 310.6860; 160.2100; 160.2540; 160.5690

## 0 引言

1991 年, 瑞士科学家 Grätzel 教授等<sup>[1]</sup>首次在染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) 中

采用纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 成功将光电转化效率提高到 7.1%. 然而, 由于 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度较宽 (锐钛矿 3.2 eV, 金红石 3.02 eV), 致使 DSSC 只能吸收约占可见光 5% 的紫外线部分. DSSC 常用的染料是 N-719, N-719 染

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (No. 2006AA05Z417) 和大连市科技平台建设项目 (No. 2010-354) 资助

第一作者: 聂铭歧 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为染料敏化太阳能电池. Email: niemingqi0410@126.com

导师 (通讯作者): 胡志强 (1956-), 男, 教授, 主要研究方向为光电功能材料和新能源材料. Email: hzq@dlpu.edu.cn

收稿日期: 2014-05-20; 录用日期: 2014-07-11

<http://www.photon.ac.cn>

料主要吸收可见光,对紫外光吸收很少,限制了 DSSC 的应用.针对这一缺点,GUO<sup>[2]</sup>等通过在 TiO<sub>2</sub> 表面包覆一层 SrTiO<sub>3</sub> 降低光生电子和空穴的复合效率以提高电池的性能.GAO 等<sup>[3]</sup>制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列并用 HF 等混合溶剂进行处理,这不仅为电子传输提供了通道,还增加了 TiO<sub>2</sub> 光阳极对染料的吸附.HU 等<sup>[4-5]</sup>制备了一系列窄禁带宽度尖晶石结构的粉体复合到 TiO<sub>2</sub> 光阳极中,降低了光阳极整体的禁带宽度,提高了 DSSC 的光谱响应范围.但是,这些方法并不能直接改善 DSSC 对紫外光的利用率.

稀土元素具有独特的 4f 电子构型和化学物理特性,被广泛使用在电、磁、光领域.稀土发光是由稀土离子 4f 电子在不同能级间跃迁造成的,稀土离子吸收短波长光释放长波长光的现象称为稀土的下转换(Down-Conversion, DC)现象.利用下转换现象,将不被 DSSC 吸收和利用的紫外光转换为可见光,可以在很大程度上提高 DSSC 对太阳光的利用率,进而提高 DSSC 的光电转换效率.近年来,一些学者通过在纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面复合一层稀土发光粉作为反射层,通过稀土的转换作用提高光的利用率并取得了一定的成果<sup>[6-8]</sup>.

本文通过 Sol-Gel 法制备了具有下转换功能的 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 薄膜,并将其应用在 DSSC 上作为阻挡层使用,利用其下转换的特性,直接将紫外光转换为可见光,提高了 DSSC 的光电转换效率.

## 1 实验

### 1.1 主要化学试剂和仪器

实验所需主要的试剂和仪器为:氧化镧、氧化钇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硝酸、钛酸四丁酯、乙醇、商用 TiO<sub>2</sub> (P25, 德国)、OP 乳化剂、冰醋酸;染料 N-719(分析纯);FTO 导电玻璃基片;匀胶机(VTC-100, KJ Group);可控温磁力搅拌器(85-1, 江苏金坛市医药仪器厂);马弗炉(B170, 德国 Nabertherm 工业炉公司);分光计器(SM-25, 日本分光计器株式会社);太阳光模拟器(SSA50, Photo Emission Tech. INC);X 射线粉末衍射仪(D/max-3B, 日本理学株式会社);荧光光谱仪(LS55, PerkinElmer 公司).

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 下转换薄膜及其粉体的制备

用一定量的硝酸溶解稀土氧化物( $n\text{Eu}^{3+} : n\text{Y}^{3+} = 4 : 1$ ),并加入一定量的去离子水得到 5.25 mL 澄清透明的稀土硝酸盐溶液.将配制好的稀土硝酸盐溶液与 5 mL 的乙醇和 2.25 mL 冰醋酸混合得到混合溶液 A;将 5.1 mL 的钛酸四丁酯和 12 mL 乙醇混合得到有机溶液 B;在剧烈搅拌下将有机溶液 B 缓慢滴加到混合溶液 A 中进行水解,继续搅拌至形成透明稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 溶胶,并用匀胶机将稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 溶胶涂覆于

FTO 导电玻璃基片表面.将涂覆有稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 溶胶的 FTO 导电玻璃基片在 80℃ 条件下烘干,然后在 500℃ 下焙烧 4 h 制得 1% 至 5% 稀土总掺量的下转换薄膜基片.重复上述制膜过程以制备多层下转换薄膜.

将制得的溶胶在室温下陈化,形成干凝胶,并与涂覆有下转换薄膜的玻璃基片在相同条件下烘干、焙烧,制得下转换薄膜的粉体.

### 1.3 下转换发光电极的制备及电池组装

取适量 P25 于研钵中,滴加一定量的冰乙酸、去离子水及适量 OP 乳化剂研磨至粘稠状得到浓缩 TiO<sub>2</sub> 胶体,并采用丝网印刷法将其涂抹于发光薄膜基片上,自然晾干后于 500℃ 焙烧 30 min,缓慢冷却后得到纳米晶多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜.将此膜在一定浓度的 N-719 染料中浸泡 12 h,取出用乙醇洗去多余的 N-719 染料,自然晾干后得到下转换发光电极.最后以 KI/I<sub>2</sub> 为电介质,铂电极为对电极组装电池.这种简易电池只适用于实验室测试使用.

### 1.4 分析测试

采用 D/max-3B 型 X 射线衍射仪测试 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 粉体的物相,LS55 型荧光光谱仪测试 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 下转换薄膜及其粉体的荧光光谱,SM-25 型分光计器测试 DSSC 的 IPCE,SSA50 型太阳光模拟器,CHI660C 型电化学工作站/分析仪测试 DSSC 光电性能和电化学性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 粉体的 XRD

图 1 为实验制备的 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 粉体的 X 射线衍射谱.曲线出现了 TiO<sub>2</sub> 特征衍射峰,与标准 PDF (21-1272) 卡片的衍射峰一致,没有出现其他的杂质相,说明微量的 Eu<sup>3+</sup> 和 Y<sup>3+</sup> 的掺入并没有改变 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构.根据 Scherrer<sup>[9]</sup> 公式计算出 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 粉体的一次粒径约为 11.6 nm.

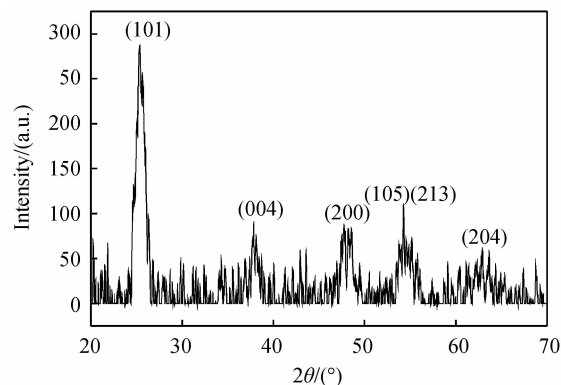


图 1 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 粉体的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> powder  
较小的一次粒径也与文献<sup>[10]</sup>报道相符,这是因为一定量的 Eu<sup>3+</sup> 离子进入八面体结构的 TiO<sub>2</sub> 晶格

中,替代了部分  $\text{Ti}^{4+}$  离子,形成了  $\text{Ti-O-Eu}$  键,而  $\text{Eu}^{3+}$  离子半径较大,致使  $\text{TiO}_2$  晶格发生膨胀, $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  能量传递和重排受阻,从而抑制了  $\text{TiO}_2$  晶体的生长.

## 2.2 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 粉体的荧光光谱

ZHAO 等<sup>[11]</sup> 通过实验证明,部分  $\text{Y}^{3+}$  取代  $\text{Eu}^{3+}$  时,会增强  $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰强度.这是由于在  $\text{TiO}_2$  纳米体系中无  $f$  多电子的  $\text{Y}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光起到了敏化作用,增加了  $\text{Eu}^{3+}$  所处环境的不对称性.因此,实验采用部分  $\text{Y}^{3+}$  取代  $\text{Eu}^{3+}$  进行  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  的制备.

图 2 为在 593 nm 波长照射下, $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  粉体的激发光谱.从图中可以看到样品的激发光谱由 380~470 nm 的连续波长构成,在 396 nm 附近有一激发带,说明样品在紫外光照射下有强吸收.其中 396 nm 激发峰对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  跃迁<sup>[12]</sup>.

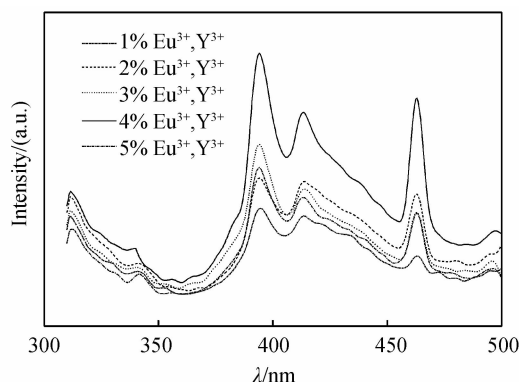


图 2  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  粉体的激发光谱  
Fig. 2 Excitation spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  powder

图 3 为在 396 nm 波长照射下, $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  粉体的发射光谱.从图中可以看到,在 593 nm 和 611 nm 附近有强吸收带.根据稀土  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f-4f$  跃迁特征,峰值为 593 nm 的特征谱为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  发射,属磁偶极跃迁;611 nm 发射是  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  的电偶极跃迁<sup>[13-14]</sup>.由图 3 知,当稀土总掺杂量为 4% 时样品的荧光性能最好,当掺量增加到 5% 时,发光强度显著减小,这主要是发生了  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭现象<sup>[15]</sup>.因此实验采用 4% 的稀土总掺量制备下转换薄膜.

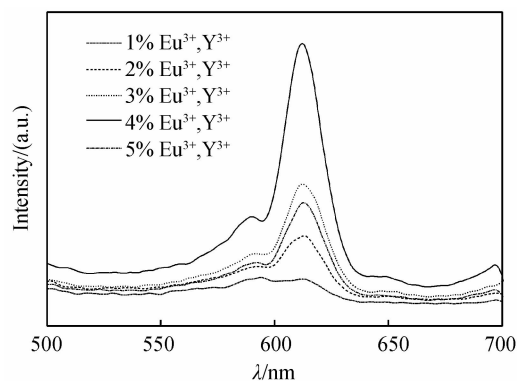


图 3  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  粉体的发射光谱  
Fig. 3 Emission spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  powder

## 2.3 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 下转换薄膜的荧光光谱

图 4 为下转换薄膜在 593 nm 波长照射下的激发光谱.从图 4 可知,下转换薄膜在 396 nm 处有强吸收峰,对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  跃迁,并在 350~450 nm 范围内有一强激发带.

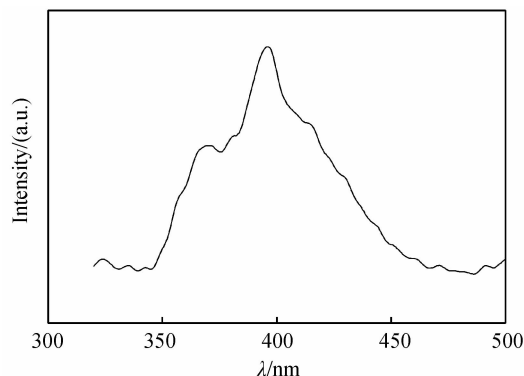


图 4  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  下转换薄膜的激发光谱  
Fig. 4 Excitation spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  down-conversion film

图 5 为下转换薄膜在 396 nm 紫外光照射下的发射光谱.峰值为 590 nm 的特征谱对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  能级跃迁,与粉体的发射光谱相比发生了略微的偏移,且 611 nm 附近并未出现明显的发射峰. JIANG 等<sup>[16]</sup> 认为,  $\text{Eu}^{3+}$  的含量决定了跃迁方式,当  $\text{Eu}^{3+}$  取代阳离子格点位置时,若  $\text{Eu}^{3+}$  的含量较低,则  $\text{Eu}^{3+}$  处于有严格反演中心格位,将以  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的磁偶极跃迁为主,相应的 590 nm 附近发射峰较高;当  $\text{Eu}^{3+}$  的含量较高时,  $\text{Eu}^{3+}$  处于无反演中心格位,就以  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  的电偶极跃迁为主,甚至可以超过磁偶极跃迁,相应的 611 nm 附近发射峰峰型尖锐,峰值较高.下转换薄膜以磁偶极跃迁为主,造成了 611 nm 附近发射峰较低,以至于被 590 nm 附近发射峰遮挡而不明显.整体上,稀土下转换薄膜处于紫外光照射下在 535~620 nm 范围内有连续的可见光发射,这增强了 DSSC 在可见光范围内的光照强度.

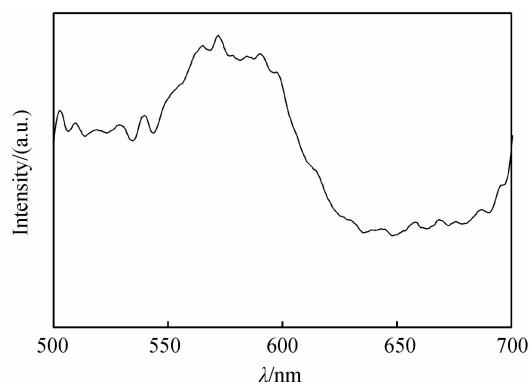


图 5  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  下转换薄膜的发射光谱  
Fig. 5 Emission spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  down-conversion film

## 2.4 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 下转换薄膜的透过率

下转换薄膜是覆盖在 FTO 导电玻璃基底表面来发挥作用的,对薄膜透光率要求较高,尤其是不能阻挡可见光的通过.因此实验在 FTO 导电玻璃基底表面涂覆一至三层  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  下转换薄膜和  $\text{TiO}_2$  薄膜玻璃基底对比进行透过率分析,如图 6.其中,一层下转换薄膜的可见光透过率略高于  $\text{TiO}_2$  薄膜,二层下转换薄膜的可见光透过率与  $\text{TiO}_2$  薄膜基本持平,三层下转换薄膜的可见光透过率则下降程度略大,而二层下转换薄膜有较强的连续可见光发射,因此实验预估涂覆有二层下转换薄膜的 DSSC 将具有最大的光电转换效率.

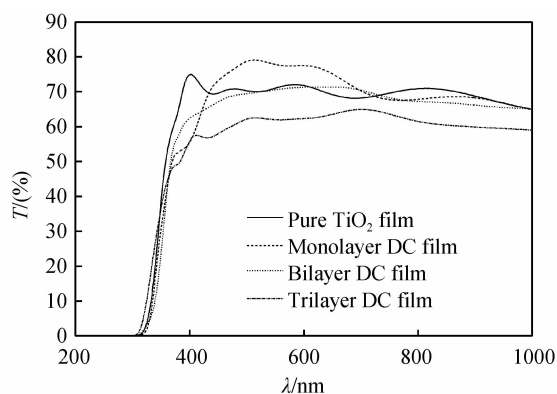


图 6 不同层数的  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  下转换薄膜对透过率的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  down-conversion film with different layers

## 2.5 DSSC 的外量子效率曲线

为了衡量下转换薄膜在紫外光范围内对 DSSC 光电性能的影响,实验组装了涂覆有  $\text{TiO}_2$  薄膜和二层  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  下转换薄膜的电池进行外量子效率测试.如图 7,在 350~400 nm 范围内,涂覆有下转换薄膜的电池的外量子效率高于涂覆有  $\text{TiO}_2$  薄膜的外量子效率.这与图 4 中下转换薄膜在紫外光范围内有强吸收相吻合.下转换薄膜吸收单色光转换效率很低的紫外光,将其转换为单色光转换效率很高的可见光,促进了光电流的增大,提高了 DSSC 的效能.

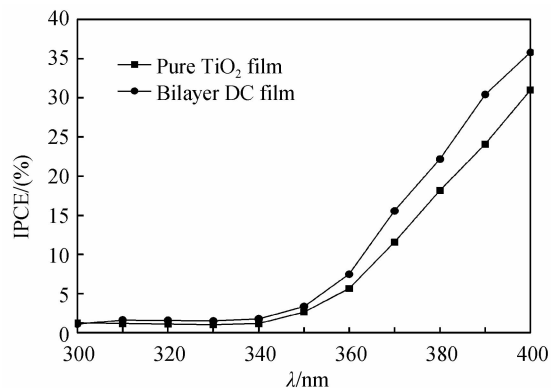


图 7 紫外光范围内不同样品的外量子效率

Fig. 7 External quantum efficiency of different sample in UV

## 2.6 DSSC 的暗电流曲线

图 8 为 DSSC 的暗电流曲线,仍采用外量子效率测试中的样品.暗电流主要来源于 FTO 表面上电子与电解液中  $\text{I}_3^-$  的复合和  $\text{TiO}_2$  多孔膜中的电子与电解液中  $\text{I}_3^-$  的复合.适当增加阻挡层的厚度可以有效减小 FTO 表面上的电子和电解液中  $\text{I}_3^-$  的复合,从而抑制 DSSC 中的暗电流<sup>[17-18]</sup>.

由图 8 可知,在测量电势范围内,涂覆有二层下转换薄膜的电池的暗电流低于涂覆有  $\text{TiO}_2$  薄膜的暗电流.这是由于二层下转换薄膜具有较大的厚度,在一定程度上抑制了电解液中通过渗透与扩散作用传导到导电基材上与电子进行复合的  $\text{I}_3^-$ ,使电子的传输速度高于电子的复合速度,电子能够有效地通过外部荷载,提高了电子捕获效率.这将使得涂有下转换薄膜的 DSSC 的光生电流更大.

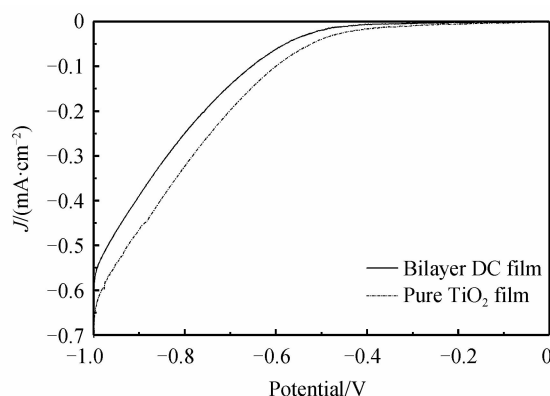


图 8 不同样品的暗电流曲线

Fig. 8 Dark current of different sample

## 2.7 DSSC 的 J-V 曲线

图 9 为涂覆有不同层数下转换薄膜的 DSSC 的 J-V 曲线,相关数据如表 1,包括电池的开路电压( $V_{oc}$ )、短路电流( $J_{sc}$ )、填充因子(FF)、转换效率(Eff).从表 1 可以看出,下转换薄膜对 DSSC 的开路电压影响较小,而短路电流随着下转换发光薄膜层数的增加先增加后减小,当涂覆二层下转换薄膜时电池的短路电流达到了

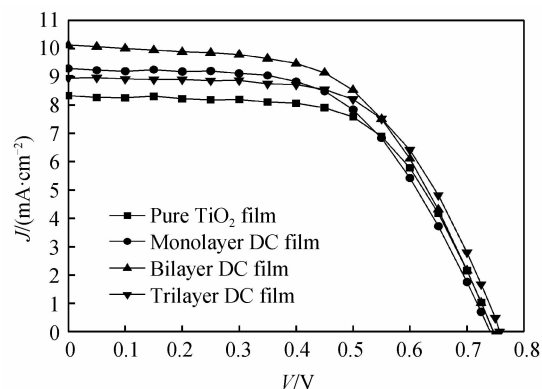


图 9 涂覆有不同层数的下转换薄膜的 DSSC 的 J-V 曲线

Fig. 9 J-V curves of DSSCs with different layers of down-conversion film

最大的 10.12 mA · cm<sup>-2</sup>, 此时的光电转换效率也从 3.75% 提高到 4.28%, 提高了 14.1%。

$J_{sc}$  随光照强度增加而线性增大,  $V_{oc}$  随光照强度增加而指数增大, 但是  $V_{oc}$  并不能无限增大, 当其增大到 PN 结势垒消失时即得到最大开路电压  $V_m$ , 此时  $V_m$  等于 PN 结势垒的高度<sup>[19]</sup>。因此, 增加光照强度以提高光电流比提高光电压成为提高电池光电转换效率更有效的方法。

表 1 中电池  $V_{oc}$  基本维持在 0.75 V 并没有出现大幅度的增加, 这可能是由于在本实验的工艺条件下,  $V_{oc}$  增大到 PN 结势垒消失时的最大开路电压所致。由于电流是光生电子在电极内部传输的宏观表现, 所以  $J_{sc}$  的增大实际上是电池内部光生电子和空穴数量的增加并传输所致。这主要是由于一方面, 涂覆有下转换发光薄膜的玻璃基底在可见光区内保持较高的透光率, 而具有下转换功能的薄膜将大量的紫外光转化为电池可以充分利用的可见光, 增强了太阳光入射光强度, 为其提供了更多的激发能量<sup>[20]</sup>, 使电池内部光生电子和空穴数量大幅增加; 另一方面, 下转换薄膜在一定程度上抑制了暗电流的形成, 这使得电池内部光生电子得以顺利传输并通过外部荷载。两方面的结合增大了电池的光电流, 提升了 DSSC 的光电转化能力。当涂覆三层下转换薄膜时  $J_{sc}$  的下降是由于透过率的下降导致, 这也致使电池的光电性能有所降低。

表 1 不同层数的下转换薄膜对 DSSC 光电性能的影响

Table 1 Influence with different layers of down-conversion film on photovoltaic properties of DSSC

Sample	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	Eff/%
Pure TiO <sub>2</sub>	0.75	8.33	0.60	3.75
Monolayer DC	0.74	9.29	0.58	3.96
Bilayer DC	0.75	10.12	0.57	4.28
Trilayer DC	0.76	8.95	0.61	4.17

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 下转换薄膜, 将其应用到 DSSC 上, 把其很少利用的紫外光转化为可以吸收利用的可见光, 起到了下转化的作用。涂覆二层下转换薄膜的 DSSC 暗电流得到抑制, 短路电流由 8.33 mA · cm<sup>-2</sup> 提高到 10.12 mA · cm<sup>-2</sup>, 光电转化效率由 3.75% 提高到 4.28%, 提高了 14.1%。结果表明了在 DSSC 上涂覆若干层稀土下转换薄膜是提高 DSSC 光电转化率的有效途径。

#### 参考文献

[1] O'REGAN B, Grätzel M. A low-cost high-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films [J]. *Nature*, 1991, **353**: 737-740.  
 [2] GUO Li-min, WANG Xiao-hui, ZHANG Hui, et al. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> combined nanotubearrays[J]. *Ceramics International*, 2013, **39**: S633-

S636.  
 [3] GAO Su-wen, LAN Zhang, WU Wan-xia, et al. Fabrication and photovoltaic performance of high efficiency front-illuminated dye-sensitized solar cell based on ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, **30** (3): 446-452.  
 [4] HU Zhi-qiang, QIN Ying, JIANG Yan-yan, et al. Preparation of spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders and their applications to DSSC [J]. *Optics Precision Engineering*, 2013, **21**(8): 2016-2022. 胡志强, 秦颖, 姜彦妍, 等. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体制备及在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *光学精密工程*, 2013, **21**(8): 2016-2022.  
 [5] HU Zhi-qiang, LIU Xian-qing, HUANG De-feng, et al. The preparation and properties of DSSC CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photoanodes[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012, (2): 63-66. 胡志强, 刘显卿, 黄德锋, 等. 染料敏化太阳电池 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 光阴极制备及性能[J]. *材料工程*, 2012, (2): 63-66.  
 [6] LI Shu-quan, LIN Jian-ming, WU Ji-huai, et al. Applications of upconversion luminescence of Ho<sup>3+</sup> in dye sensitized solar cell[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, **1**(40): 82-85. 李树全, 林建明, 吴季怀, 等. Ho<sup>3+</sup> 上转换发光在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *功能材料*, 2009, **1**(40): 82-85.  
 [7] CHEN Shang-you, LIN Jian-ming, WU Ji-huai. Facile synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Dy<sup>3+</sup> nanorods and its application in dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **293**: 202-206.  
 [8] CHEN Shang-you, LIN Jian-ming, WU Ji-huai. Improving photoelectrical performance of dye sensitized solar cells by doping Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> nanorods [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, **25**(5): 2060-2065.  
 [9] YELI L, JINHO C, MISLOOK K. Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO<sub>2</sub> using a conventional sol-gel and solvothermal methods[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, **16**: 609-614.  
 [10] ZHAO Si-qin, GUO Min, ZHANG Mei, et al. Study on preparation of Eu<sup>3+</sup> doped titania nano crystals and photoluminescence property [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008, (8): 211-214. 赵斯琴, 郭敏, 张梅, 等. Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及光性能的研究[J]. *材料工程*, 2008, (8): 211-214.  
 [11] ZHAO Si-qin, GUO Min, ZHANG Mei, et al. Synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanopowders codoped with Eu<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> ions[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, **32**(3): 355-359. 赵斯琴, 郭敏, 张梅, 等. Y<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 离子共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备及其光催化性能[J]. *北京科技大学学报*, 2010, **32**(3): 355-359.  
 [12] WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, YANG Zhi-ping, et al. Spectral characteristics of KBaPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> red emitting phosphor[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(3): 336-339. 王志军, 李盼来, 杨志平, 等. KBaPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色发光材料的光谱特性[J]. *光子学报*, 2011, **40**(3): 336-339.  
 [13] LIU Guo-jing, HU Xiao-yun, PAN Jing, et al. Preparation and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nano-power [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(9): 1547-1552. 刘国敬, 胡晓云, 潘静, 等. 纳米二氧化钛的制备及 Eu<sup>3+</sup> 掺杂发光研究[J]. *光子学报*, 2010, **39**(9): 1547-1552.  
 [14] LIAO Jin-sheng, YOU Hang-ying, WEN He-rui, et al. Synthesis and luminescence properties of La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>

- RED PHOSPHORS as LED application[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(5): 658-662.
- 廖金生, 游航英, 温和瑞, 等. LED用  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉合成及光谱性能[J]. 光子学报, 2011, **40**(5): 658-662.
- [15] LIU Shao-gang, YAN Shu-jun, WANG Mi-tang, *et al.* Spectral properties and energy transfer of zinc borosilicate glass doped with  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, **31**(3): 559-562.
- 柳召刚, 闫淑君, 王觅堂, 等.  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  共掺硼硅酸锌玻璃的发光性能及能量传递[J]. 硅酸盐通报, 2012, **31**(3): 559-562.
- [16] JIANG Chen-fei, HUANG Wen-juan, DING Ming-ye, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $\beta\text{-NaYF}_4$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, **33**(7): 683-687.
- 蒋晨飞, 黄文娟, 丁明烨, 等. 双掺  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的下转换  $\beta\text{-NaYF}_4$  的合成与发光性能[J]. 发光学报, 2012, **33**(7): 683-687.
- [17] CHENG Dong-po, ZHANG Xiao-dan, WEI Chang-chun, *et al.* Effect of blocking layers prepared by the hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$  solution on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27**(2): 425-431.
- 成东坡, 张晓丹, 魏长春, 等.  $\text{TiCl}_4$  水解法制备的阻挡层对染料敏化太阳能电池光电性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(2): 425-431.
- [18] XU Bo, WU Ji-huai, ZHANG Xiu-kun, *et al.* The influence of blocking layer on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, **10**: 1703-1705.
- 徐波, 吴季怀, 张秀坤, 等. 阻挡层薄膜对染料敏化太阳能电池光电性能的影响[J]. 功能材料, 2008, **10**: 1703-1705.
- [19] 马廷丽, 云斯宁. 染料敏化太阳能电池-从理论基础到技术应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 14-15.
- [20] LIU Xiao-lin, YANG Xue-mei, CHEN Jian-feng, *et al.* Enhancing the performance of silicon solar cells by incorporation of down-converting  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2013, **40**(1): 1-4.
- 刘晓林, 杨雪梅, 陈建峰, 等. 下转换发光粉体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  在硅太阳能电池中的应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2013, **40**(1): 1-4.