TiCl₄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

陈东坡^{1,2} 张晓丹^{1,*} 魏长春¹ 刘彩池² 赵颖¹

(¹南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071; ²河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

摘要: 通过不同浓度的TiCl₄溶液水解, 在光阳极导电玻璃(FTO)基底上制备了阻挡层薄膜, 以此来抑制FTO表面的光生电子与I₃⁻之间的复合反应, 采用X射线光电子能谱(XPS)和X射线衍射分别测试了阻挡层薄膜的组成, 用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和紫外-可见(UV-Vis)分光光度计测试了阻挡层的形貌和对光的透过率, 在AM1.5和暗环境下分别测试了染料敏化太阳能电池(DSSC)的光电性能. 实验结果表明: 用此方法可以获得由TiO₂粒子组成的阻挡层薄膜; 阻挡层薄膜的形貌随着TiCl₄溶液浓度的增加而改变, 它的厚度随着TiCl₄溶液浓度的增加而增加; 引入阻挡层后, FTO对光的透过率都会下降; 这一薄膜的引入可以提高电池的光电性能, 用0.04 mol·L⁻¹的TiCl₄溶液制备的阻挡层对暗电流的抑制作用最为明显, 电池在AM1.5的条件下测试, 转换效率最高达7.84%.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 阻挡层; TiO₂薄膜; 暗电流; TiCl₄

中图分类号: O644

Effect of Blocking Layers Prepared by the Hydrolysis of TiCl₄ Solution on the Photovoltaic Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell

CHEN Dong-Po^{1,2} ZHANG Xiao-Dan^{1,*} WEI Chang-Chun¹ LIU Cai-Chi² ZHAO Ying¹

(¹*Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology of Ministry of Education, Tianjin 300071, P. R. China;* ²*Institute of Information and Function Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China*)

Abstract: Blocking layer thin films were prepared on a conductive fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate by the hydrolysis of TiCl₄ solution with different concentrations. This blocked the recombination between photoelectrons and I₃⁻. Blocking layer compositions were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface morphology and transmittance were determined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and UV-visible spectrophotometry. The photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells (DSSC) was measured under AM1.5 illumination and under dark conditions. We found that the blocking layers were composed of TiO₂ particles. Increasing the concentration of TiCl₄ in solution leads to an increase in the blocking layer thickness. Apart from the increase in thickness, the morphology develops as the concentration increases. The transmittance of FTO decreases after the blocking layers deposit on the surface and the blocking layers prepared using 0.04 mol·L⁻¹ TiCl₄ solution can suppress the dark current most efficiently and we thus obtained the highest power

Received: September 20, 2010; Revised: December 12, 2010; Published on Web: January 4, 2011.

*Corresponding author. Email: xdzhang@nankai.edu.cn; Tel: +86-13820413518.

The project was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863) (2007AA05Z436, 2009AA050602), National Key Basic Research Program of China (973) (2006CB202602, 2006CB202603), National Natural Science Foundation of China (60976051), and New Century Program Foundation for Talents from the Ministry of Education of China (NCET-08-0295).

国家高技术研究发展规划(863) (2007AA05Z436, 2009AA050602), 国家重点基础研究发展规划(973) (2006CB202602, 2006CB202603), 国家自然科学基金(60976051)及教育部新世纪人才计划(NCET-08-0295)资助项目

conversion efficiency of 7.84% under AM1.5 illumination conditions.

Key Words: Dye-sensitized solar cell; Blocking layer; TiO_2 thin film; Dark current; TiCl_4

1 引言

染料敏化太阳能电池(DSSC)由于理论转换效率高、制作工艺简单、成本低、对环境友好和寿命长等特点,¹成为了新一代太阳能电池研究中的热点。目前,采用液态电解质的染料敏化太阳能电池的光电转换效率虽然已经达到10%–11%,^{2–4}但该类电池中的暗电流却影响了电池短路电流的进一步提高,进而影响了电池的转换效率,这成为DSSC在应用推广中的主要瓶颈。⁵

在DSSC中,暗电流来源于 TiO_2 导带中的电子与电解质、氧化钛染料之间的复合反应。但电子与氧化态染料分子之间的复合反应速率要比 I^- 离子与氧化钛染料分子之间的反应速率小得多。所以电子与氧化钛染料分子之间的复合反应可以忽略掉,这样暗电流可以认为主要来自于光生电子与电解质中 I_3^- 之间的复合反应。^{6–8}有研究小组认为这一暗反应主要发生在 TiO_2 多孔膜中,因为他们发现来自于多孔在 TiO_2 薄膜中的暗电流比来自于导电玻璃薄膜上的暗电流大。^{9–12}后来Frank等人¹³通过IMIS分析发现 I_3^- 与光生电子之间的复合反应发生在FTO附近,并非 TiO_2 薄膜中,Cameron和Peter^{14–16}则认为导电薄膜上的光生电子和 I_3^- 间的复合反应是一个必须考虑的过程,此过程中形成的暗电流不能被忽略。

因此,要提高电池的光电转化效率,必须抑制由导电玻璃上的光生电子与电解液中 I_3^- 之间所形成的暗电流,通常采用的方法是在导电薄膜和多孔 TiO_2 薄膜之间引入一层薄的、致密的 TiO_2 薄膜作为阻挡层。¹⁷这一阻挡层在固态DSSC中已被证明是特别有效的,¹⁸而在液态DSSC中是否有效目前还存在争论,不过近来的一些研究发现在液态DSSC中引入阻挡层后也能提高电池的光电性能。^{19–22}

制作阻挡层的方法通常有喷雾热分解法,²³浸渍-提拉法,²⁴旋涂法,⁷溅射法,²⁵丝网印刷法¹⁷等。本文中,我们采用 TiCl_4 水解法制备了阻挡层,阻挡层的形貌、厚度及对导电玻璃透过性能的影响通过 TiCl_4 溶液的浓度来控制,然后讨论了它们对电池光电性能的影响,并给出最优前驱液浓度及沉积条件。

2 实验部分

2.1 阻挡层薄膜的制备

先分别配制0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 (99.0%,天津市光复精细化工研究所)溶液,再将洗净的导电玻璃(日本NSG公司,15 $\Omega \cdot \square^{-1}$,透过率 $\geq 84\%$)放入六个培养皿中,确保导电面朝上,然后往其中加入上述配好的 TiCl_4 溶液,在70 $^\circ\text{C}$ 的条件下恒温加热30 min,再将它们取出,分别用无水乙醇($\geq 99.8\%$,天津市科密欧化学试剂有限公司)和去离子水冲洗干净,再用氮气吹干,从而制备出具有不同厚度的阻挡层薄膜。

2.2 染料敏化太阳能电池的制备

称取0.5 g P_{25} 粉(Degussa)放入玛瑙研钵中,再称取0.109 g $\text{EC}_{\text{N}10}$ 、0.141 g $\text{EC}_{\text{N}50}$ (EC为乙基纤维素,N10、N50代表粘度系数,天津爱勒易医药材料有限公司),用无水乙醇将其溶解后倒入研钵,使其与 P_{25} 混合均匀,然后往其中加入松油醇(分析纯,天津化学试剂六厂提供),搅拌30 min左右,得到所需粘度的浆料A,再分别称量0.454 g 200 nm的 TiO_2 、0.046 g 10 nm的 TiO_2 、0.114 g $\text{EC}_{\text{N}50}$,用和配置浆料A相同的方法得到浆料B。将没有阻挡层和带有不同厚度阻挡层的导电玻璃放在工作台上,用刮涂法把浆料A均匀地涂敷在导电玻璃上,得到一定厚度的均匀薄膜。待自然晾干后再在上面用相同的方法刮涂浆料B,厚度控制在4 μm 左右,室温晾干后将其放入马弗炉中,经500 $^\circ\text{C}$ 保温30 min,等薄膜降温至80 $^\circ\text{C}$ 后将其放入染料N719中浸泡24 h,取出便得到电池的光阳极。用表面镀Pt的导电玻璃作为对电极,与浸完染料的光阳极进行封装,再加入电解质便构成了一个染料敏化太阳能电池。

2.3 主要仪器及性能测试

阻挡层薄膜的表面形貌采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM26700)分析测试,阻挡层薄膜的透过率采用紫外-可见分光光度计(日本岛津公司,UV23600)分析计算。阻挡层薄膜的结构和物质组成采用DMAX22500型X射线衍射仪和Kratos Axis Ultra DLD型多功能电子能谱仪(英国)测定,电池在光照和暗态下的光电性能参数采用标准光源(标准氙灯模拟器,购于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,AM1.5)测试。

3 结果及讨论

3.1 阻挡层薄膜的XRD分析

图1为不带和带有阻挡层薄膜的FTO的XRD图。从图1可以看出,没有制备阻挡层时,FTO薄膜表面出现6个衍射峰,对应的角度分别为: 26.5° 、 34.0° 、 38.1° 、 51.8° 、 62.0° 、 65.0° ,这符合 SnO_2 的晶面: (110)、(101)、(200)、(211)、(310)、(301)。用不同浓度的 TiCl_4 处理以后,衍射峰并没有出现明显的偏移,只是强度稍微发生了一点变化,但不是很明显,原因是因为阻挡层薄膜很薄,同时采用了大角度进行测试,这样阻挡层薄膜的信息便不能反映出来,要确定阻挡层薄膜是由什么物质构成,还需要借助其它表征手段。²⁶

3.2 阻挡层薄膜的XPS分析

为了解阻挡层的材料组分,我们选取了上述系列薄膜中两个代表性浓度的样品进行了XPS的测试分析(见图2)。从图2(A, C)可以看出, $\text{O } 1s$ 对应一个特征峰,这是因为 $\text{O } 1s$ 态的轨道角动量量子数为0,不会出现能级分裂,这一特征峰所对应的结合能在图2A和图2C中分别为530.28和530.51 eV(标准 TiO_2 谱图中, $\text{O } 1s$ 态的主峰对应的结合能为530.00

图1 不带和带有阻挡层薄膜的FTO的XRD图

Fig.1 XRD patterns of FTO without and with different blocking layers

eV), 所以薄膜中的氧以 TiO_2 的形式存在。对比图2B和图2D可以发现 $\text{Ti } 2p$ 态分裂为两个能级,主峰对应的结合能分布在458.60 eV附近(标准 TiO_2 谱图中, $\text{Ti } 2p$ 态的主峰对应的结合能为458.70 eV),由此可以得知阻挡层薄膜中的Ti也是以 TiO_2 的形式存在。因此阻挡层薄膜中的物质是 TiO_2 ,与 TiCl_4 溶液的浓度无关。

3.3 阻挡层的形貌

图2 用0.04和0.20 mol·L⁻¹的 TiCl_4 制备的阻挡层薄膜中 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Ti } 2p$ 的XPS窄区扫描图

Fig.2 XPS narrow spectra of $\text{O } 1s$ and $\text{Ti } 2p$ peaks of blocking layers prepared by 0.04 and 0.20 mol·L⁻¹ TiCl_4 solution calibrated value: (A) 2.080 eV, (B) 2.080 eV, (C) 2.029 eV, (D) 2.029 eV

图3 未用TiCl₄处理的FTO (a)和用不同浓度的TiCl₄在70 °C的条件下处理30 min制备的阻挡层(b–g)的SEM图

Fig.3 SEM images for the bare FTO (a) and blocking layers (b–g) prepared by TiCl₄ solutions with different concentrations at 70 °C for 30 min

$c(\text{TiCl}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (b) 0.02, (c) 0.04, (d) 0.06, (e) 0.08, (f) 0.10, (g) 0.20

图3为未用TiCl₄处理的FTO和用不同浓度的TiCl₄在70 °C的条件下处理30 min制备的阻挡层的SEM图. 由图3(a)可以看出, 未用TiCl₄处理的FTO表面显示氧化锡晶体的形貌特征, 它是由200–250 nm左右的粒子构成. 图3(b)是用0.02 mol·L⁻¹的TiCl₄处理以后得到的表面形貌图, 从中可以看出一些小的氧化锡晶体颗粒被TiCl₄水解生成的TiO₂粒子所包围, 一些大颗粒的棱角也由于TiO₂粒子的沉积而变得稍微圆滑起来, 但不是很明显, FTO原来的表面形貌特征还能清晰地显示出来, 原因是TiCl₄的浓度很低, 单位时间内水解生成的TiO₂粒子量很少, 且主要沉积在氧化锡颗粒的交接处所致. 随着TiCl₄浓度的提高, 水解所生成的TiO₂粒子数量有所增加, 这样就会有相对较多的TiO₂粒子沉积在二氧化锡粒子表面, 并将它们包裹起来, 从而使得一些相对较大的二氧化锡粒子的棱角变得更加圆滑, 这通过对比图3(b)和图3(c)可以很好地说明. 随着TiCl₄浓度的进一步增大, 这一现象更加明显, 而且FTO表面的形貌特征也已经基本消失, 此现象在图3(d, e)中能够得到更好的体现, 此时水解生成的TiO₂粒子已经将各种大小的二氧化锡颗粒彻底包覆, 这些颗粒的形貌特征也基本上彻底消失, 表面呈现出一些大小相对均匀的小球. 当TiCl₄的浓度变为0.10 mol·L⁻¹时, 这些小球的形貌开始变得模糊起来, 小球和小球之间的凹槽被沉积的TiO₂粒子逐渐填平, 阻挡层薄膜的表面也变得平滑起来, 继续加大TiCl₄的浓度, 这一现象更加明显, 见图3(g), 阻挡层薄膜表面的球形结构彻底消失, 变得相当平整, 因为当

TiCl₄的浓度增大到0.20 mol·L⁻¹时, 水解生成的TiO₂粒子数量就很大, 其中的一部分以二氧化锡粒子为晶核生长, 并将它们包裹起来, 形成一些球状的团聚物, 另一部分则沉积在这些小球之间的凹槽处, 使得FTO的表面变得平滑起来. 由此可知, 用不同浓度的TiCl₄处理导电玻璃确实能够在导电膜的表面形成一层薄膜. 而且随着TiCl₄溶液浓度的增加, 这一薄膜的厚度也在增加.

3.4 阻挡层薄膜的透过分析

电池工作时, 光线从光阳极射入, 所以我们必须考虑当引入阻挡层以后FTO对光的透过情况. 图4为带有不同厚度阻挡层的导电玻璃的透过谱. 从图4可以看出, FTO在没经过TiCl₄处理时, 光的透过性能最好, 经过不同浓度的TiCl₄处理以后, 光的透过性能都略有下降, 因为把导电玻璃放在TiCl₄溶液中

图4 带有不同厚度阻挡层的导电玻璃的透过光谱

Fig.4 Transmittance spectra of conductive glasses with different blocking layer thicknesses

时, TiCl_4 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下水解生成了 TiO_2 , 这些 TiO_2 沉积在导电膜表面形成了一层致密的薄膜, 从而使得导电玻璃的透过性能有所下降. 因此, 从透过率的曲线上也间接证明了 TiO_2 阻挡层的存在. 从图4中还可以看出, 在用 TiCl_4 处理过的导电玻璃中, 用 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 处理过的导电玻璃的透过性能最差, 这是因为当 TiCl_4 的浓度增大到 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后, 单位时间内水解生成的 TiO_2 粒子数目就会变得很大, 此时沉积到导电膜表面的 TiO_2 粒子数目就会增多, 水解相同的时间所形成的 TiO_2 薄膜比较厚, 这一现象从图3(g)中的扫描电镜图片中能得到很好的反应, 所以透过性能最差. 从图4还可以看出, 当用 $0.02\text{--}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 溶液处理导电玻璃时, 导电玻璃对光透过性能的影响与处理之前相比差别不是很大, 因此可以用 $0.02\text{--}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一浓度范围的 TiCl_4 溶液去处理导电玻璃来获得所需要的阻挡层, 但是具体浓度为多少时对电池性能最为有利, 仅从透过方面还不能得到确定的结果, 还得借助于其它测试来确定.

3.5 阻挡层薄膜对电池光电性能的影响

图5是没有阻挡层和具有不同厚度阻挡层的各种电池的电流密度-电压(J - V)曲线, 表1是各种电池所对应的参数. 没有引入阻挡层时, 电池的短路流密度 $J_{sc}=10.41\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 开路电压 $V_{oc}=0.78\text{ V}$, 填充因子 $\text{FF}=0.56$, 所对应的转换效率为 4.51% . 在FTO和二氧化钛多孔膜之间引入阻挡层以后, 电池的短路电流和转换效率大幅提高, 填充因子和开路电压也略有提高, 这一现象在 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TiCl_4 溶液中时体现得最为明显, 此时 $J_{sc}=16.60\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=$

图5 没有阻挡层和具有不同厚度阻挡层的各种电池的电流密度-电压(J - V)曲线

Fig.5 Current density-voltage (J - V) curves of DSSC without and with different thicknesses of blocking layers

表1 没有阻挡层和具有不同厚度阻挡层的各种电池的光伏性能

Table 1 Photovoltaic performance of DSSC without and with different thicknesses of blocking layers

Cell number	$J_{sc} / (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF	Efficiency / %
a	10.41	0.78	0.56	4.51
b	13.20	0.79	0.59	6.21
c	16.60	0.79	0.57	7.45
d	13.51	0.78	0.58	6.12
e	12.63	0.79	0.56	5.59
f	12.08	0.76	0.59	5.50
g	11.78	0.78	0.58	5.39

$c(\text{TiCl}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0.00, (b) 0.02, (c) 0.04, (d) 0.06, (e) 0.08, (f) 0.10, (g) 0.20; FF: fill factor

0.79 V , $\text{FF}=0.57$, 效率达到 7.45% . 这是因为当 TiCl_4 的浓度比较低时, 在导电玻璃表面沉积的 TiO_2 粒子不能形成连续的薄膜, 而是呈现一些网状结构, 这些网状结构可以适当地抑制导电玻璃表面的电子与电解液中 I_3^- 的复合, 从而使得短路电流和电池的效率随着 TiCl_4 浓度的增加而增大, 当 TiCl_4 溶液的浓度增大到 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在导电膜表面所沉积的阻挡层薄膜基本上连续且呈现出绒面结构的形貌, 此时的透过性能在可见光范围内也比其它几种有阻挡层的导电玻璃要好. 这从SEM和透过图中都能很好得体现, 所以 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时电池的短路电流和效率最高, 当 TiCl_4 的浓度超过 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后, 电池的短路电流和效率都有所下降, 尤其是在 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电池的各种参数与没加阻挡层时相差不多. 这主要是因为随着 TiCl_4 浓度的增加, 在导电膜表面所形成的阻挡层薄膜的厚度就会增加, 这一方面使得光阳极对光的透过性能减弱, 影响了染料对光的吸收, 使得电池对光的捕获效率下降; 另一方面, 随着阻挡层厚度的增加, 电子的传输路程就会变长, 这样就增加 TiO_2 膜中电子的复合几率, 使流经外电路的电子数减少. 这两方面的原因使得电池的短路电流和效率随着阻挡层厚度的增加而下降.

3.6 暗电流分析

在染料电池中, 暗电流来自于两部分, 一部分是由FTO上的电子和电解液中的 I_3^- 复合产生, 另一部分是由 TiO_2 多孔膜中电子与电解液中的 I_3^- 复合产生, 本实验中, 除了阻挡层厚度不一样外, 电池的其它制作工艺都相同, 因此图6中暗电流主要是由 I_3^- 和FTO上的电子之间的复合反应引起. 从图6可以看出, 没加入阻挡层时, 暗电流始端对应较低的开路电压, 加入阻挡层后, 暗电流始端对应的开路电压

图6 没有阻挡层和具有不同阻挡层的各种电池的暗态 J - V 曲线

Fig.6 Dark current density-voltage curves of DSSC without and with different blocking layers

增加了400多微伏,说明加入阻挡层以后电池的暗电流得到了很好的抑制.对比加入阻挡层的这些电池还可以发现用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 溶液制备的阻挡层对暗电流的抑制效果最为明显,当浓度超过 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,阻挡层对暗电流的抑制作用随浓度的增加反而逐渐减弱,这是因为当 TiCl_4 溶液浓度增加时,形成的阻挡层薄膜厚度就会增加,这样一方面增加了光生电子的传播路径,不利于电子的传输;另一方面阻挡层薄膜变厚时,阻挡层薄膜中的电子与 I_3 发生复合的区域也会增加,这两方面原因都会减弱阻挡层对暗电流的抑制作用.

3.7 染料电池转换效率的重复性分析

在实验当中,通过一两次实验就想要得出一结论,这是不合理的,因为其中可能存在一些偶然性和不确定因素,所以对某次实验初步得出的结论进行多次验证便很必要.通过上述实验,我们总结出制备阻挡层最优的 TiCl_4 浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,沉积时间为30 min,温度为 70°C .在这一条件下,我们做了十块电池并对其进行测试,结果如图7所示,从中可以看出所有电池的效率都超过了6.20%,这十块电池的平均效率为6.92%.最高效率为7.84%.这一统计

图7 染料敏化太阳能电池转换效率的重复性分析
Fig.7 Histogram depicting reproducibility of DSSC conversion efficiency

结果强有力地说明了采用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 制备阻挡层可以获得重复性能好且效率较高的染料敏化太阳能电池.

4 结论

用 TiCl_4 水解法制备了阻挡层,通过实验研究我们发现, TiCl_4 溶液在 70°C 条件水解30 min,可以得到 TiO_2 粒子,并且水解产物不随前驱液浓度的改变而改变;用不同浓度的 TiCl_4 溶液在导电玻璃上面制备阻挡层后,透过率都会下降,不过当 TiCl_4 溶液浓度小于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,差别不是很大,其中 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对应的透过性能最好;阻挡层的形貌和厚度会随着 TiCl_4 溶液浓度的改变而改变,将不同浓度的 TiCl_4 溶液制备的阻挡层用于染料电池后,发现电池的短路电流和转换效率都会提高,暗电流也比没有引入阻挡层时小得多,由 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 溶液所制备的阻挡层对暗电流的抑制作用最为明显,对应的电池效率也最高,达到7.84%.

References

- (1) Huang, S. Y.; Schlichtholr, G.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576.
- (2) Koo, H. J.; Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, W. I.; Kim, K.; Park, N. *G. Adv. Mater.* **2008**, *20*, 195.
- (3) Wang, Q.; Ito, S.; Grätzel, M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J.; Bessho, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25210.
- (4) Chiba, Y.; Islam, A.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 223505.
- (5) Zhang, Q.; He, Y. Q. *Materials Review* **2008**, *28*, 95.
- (6) Frank, A. J.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1165.

- (7) Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R. L.; Pechy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2005**, No. 25, 4351.
- (8) Yoo, B.; Kim, K. J.; Bang, S. Y.; Ko, M. J.; Kim, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 638, 161.
- (9) Kay, A.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2930.
- (10) van de Lagemaat, J.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2044.
- (11) Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F.; Ferriols, N. S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2287.
- (12) Pichot, F.; Ferrere, S.; Fields, C. L.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1422.
- (13) Zhu, K.; Schiff, E. A.; Park, N. G.; Lagemaat, J.; Frank, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 685.
- (14) Cameron, P. J.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 930.
- (15) Cameron, P. J.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7392.
- (16) Cameron, P. J.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14394.
- (17) Liu, X. Z.; Huang, Z.; Li, K. X.; Li, H.; Li, D. M.; Chen, L. Q. *Chin. Phys. Lett.* **2006**, 9, 2606.
- (18) Karthikeyan, C. S.; Peter, K.; Wietasch, H.; Thelakkat, M. *Sol. Energy Mater.* **2007**, 91, 432.
- (19) Burke, A.; Ito, S.; Snaith, H.; Bach, U.; Kwiakowski, J.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2008**, 8, 977.
- (20) Xia, J. B.; Masaki, N.; Jiang, K. J.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8092.
- (21) Xia, J. B.; Masaki, N.; Jiang, K. J.; Yanagida, S. *Chem. Commun.* **2007**, No. 2, 138.
- (22) Xia, J. B.; Masaki, N.; Jiang, K. J.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25222.
- (23) Kavan, L.; Grätzel, M. *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 643.
- (24) Negishi, N.; Takeuchi, K. *Sol-Gel Sci. Technol.* **2001**, 22, 23.
- (25) Hattori, R.; Goto, H. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 8045.
- (26) Dong, X.; Tao, J.; Li, Y. Y.; Wang, T.; Zhu, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 1874. [董 祥, 陶 杰, 李莹滢, 汪 涛, 朱 宏. 物理化学学报, **2009**, 25, 1874.]