[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201306172

www.whxb.pku.edu.cn

染料敏化太阳能电池中TiO₂/染料/电解质界面的修饰

李景哲 孔凡太* 武国华 黄 阳 陈汪超 戴松元*

(中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031)

摘要: 染料敏化太阳能电池(DSC)作为新型太阳能电池自问世以来受到了广泛关注, 其系统内部的接触界面尤其是TiO₂/染料/电解质界面一直是该领域的研究热点. 光敏染料的吸附以及电子的注入、传输和复合都发生在该界面, 其界面性质对DSC性能具有很大影响. 对染料敏化太阳能电池中TiO₂/染料/电解质界面进行修饰可以有效抑制染料聚集和电子复合, 提高电子的注入效率与传输速率; 同时, 对TiO₂导带边的位置及染料吸附等也产生一定的影响, 最终提高电池的光电转换效率和稳定性. 本文主要从不同的修饰途径详细评述了TiO₂/染料/电解质界面修饰方法及机理研究进展, 包括TiO₂光阳极的修饰改性、染料溶液中共吸附剂的引入和多种染料共敏化处理以及电解质中不同功能添加剂的应用. 指出了这些修饰方法目前存在的主要问题, 并对未来的发展方向进行了展望.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 界面修饰; 电子复合; 光阳极; 共敏化; 电解质添加剂; 共吸附剂
中图分类号: O646

TiO₂/Dye/Electrolyte Interface Modification for Dye-Sensitized Solar Cells

LI Jing-Zhe KONG Fan-Tai* WU Guo-Hua HUANG Yang
CHEN Wang-Chao DAI Song-Yuan*(Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract: Dye-sensitized solar cell (DSC), a new type of solar cell, have attracted widespread attention since they were first reported. The internal contact interfaces of DSC, especially TiO₂/dye/electrolyte interfaces, have always been a focus of research in this field. The adsorption of photosensitizers, and the injection, transport, and recombination of photoelectrons, which occur at the interface, have a significant effect on the DSC performance. Modification of the TiO₂/dye/electrolyte interface of DSC can effectively reduce dye aggregation, suppress electronic recombination, enhance electronic injection efficiency, and improve the transport rate, so it improves the photovoltaic performance and stability of the DSC. Modification can also affect the position of TiO₂ conduction band, the adsorption behavior of the dye, and other parameters. In this article, researches on the methods and mechanism of TiO₂/dye/electrolyte interface modification are reviewed. These include modification of TiO₂ photoanodes by various methods, the introduction of co-adsorbents into the dye bath, the co-sensitization by different dyes, and the use of electrolyte additives with different functional mechanisms in the electrolyte. Finally, problems existed in application of these modification methods and future development directions are discussed.

Key Words: Dye-sensitized solar cell; Interface modification; Electronic recombination;
Photoanode; Co-sensitization; Electrolyte additive; Coadsorbent

Received: May 3, 2013; Revised: June 17, 2013; Published on Web: June 17, 2013.

*Corresponding authors. KONG Fan-Tai, Email: kongfantai@163.com. DAI Song-Yuan, Email: sydai@ipp.ac.cn; Tel: +86-551-65593222.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2011CBA00700), National Natural Science Foundation of China (21003130, 61204075), and External Cooperation Program of the Chinese Academy of Sciences (GJHZ1220).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2011CBA00700), 国家自然科学基金(21003130, 61204075)和中国科学院对外合作重点项目(GJHZ1220)资助

1 引言

染料敏化太阳能电池(DSC)自1991年¹问世以来,经过近二十年的发展已经取得了很大的进展,目前其光电转换效率已经突破12%.²典型的DSC由纳米宽禁带半导体薄膜、光敏染料、电解质和对电极组成. 尽管作为纳米半导体光阳极的半导体材料有很多种,但到目前为止,光电转换效率最高的仍是纳米TiO₂. 研究者们对染料敏化太阳能电池的结构和工作原理已进行了详细的研究和论述,³⁻⁸其系统内部存在着复杂的能量交换过程及多种电荷传输和电荷转移界面,包括TiO₂薄膜与导电玻璃的接触界面、TiO₂/染料/电解质界面和电解质/对电极界面. 其中光敏染料的吸附以及电子的注入、传输和复合都发生在TiO₂/染料/电解质的界面. 该界面反应的发生会对电池性能造成很大影响. 纳米TiO₂由于其大的比表面积,为TiO₂/染料/电解质界面提供了足够多的染料吸附位,保证了足够的电子注入量. 然而,大的比表面积会导致染料分子在TiO₂薄膜表面的聚集,但由于染料本身的结构特点,TiO₂薄膜表面仍会存在未被染料吸附的空位形成缺陷,使得TiO₂薄膜中的电子与电解质中电子受体的复合反应加剧,造成漏电现象,从而使电池性能的进一步提高受到限制. 界面电子复合和染料聚集是电池性能降低的重要因素,因此,通过各种途径修饰改善TiO₂/染料/电解质界面,进一步提高DSC光电转换效率成为该领域一个重要的研究热点.

为提高染料敏化太阳能电池的性能,国内外的许多研究者除了致力于寻找新材料外,还从不同的引入途径对TiO₂/染料/电解质的界面进行修饰,其中包括TiO₂薄膜电极的改性修饰,⁹⁻¹⁴共吸附剂的引入和多种染料共敏化处理¹⁵⁻²⁶以及电解质添加剂的应用²⁷⁻³⁵等. 尽管对TiO₂/染料/电解质界面修饰的研究工作很多,但对这些修饰手段进行系统全面的评述则甚少见诸文献报道.³⁶⁻³⁸ 本文结合了本研究组的相关研究工作,从界面修饰的不同引入途径对上述方法进行了总结,并对其未来发展方向进行了展望.

2 TiO₂光阳极改性修饰

纳米TiO₂多孔薄膜电极作为染料敏化太阳能电池的关键组成部分之一,其性能的好坏直接影响电池的效率和稳定性. TiO₂薄膜电极由于其高比表面积产生大量陷阱态,使得DSC暗电流较大. 因此,人们采用了多种方法修饰TiO₂薄膜电极以抑制内部

复合,主要包括TiO₂薄膜的表面化学改性,^{39,40}表面包覆⁴¹⁻⁴³和掺杂改性⁴⁴⁻⁴⁹等.

2.1 表面化学改性

TiCl₄水溶液、TiO₂溶胶处理、电沉积处理和小分子酸处理等是半导体表面化学改性的主要方法. 这些方法在浸泡染料之前进行,其中TiCl₄水溶液处理是目前最为常用的光阳极表面修饰方法,处理后通常可以提高电池的光电流,从而使电池的光电性能得到提高. Grätzel研究组认为,⁵⁰⁻⁵⁴ TiO₂光阳极表面经TiCl₄溶液处理后,会在纯度不高的TiO₂表面包裹一层高纯度的TiO₂,染料吸附量的增加提高了电子注入效率;同时,他们发现经过处理后的TiO₂薄膜,尽管其比表面积和平均孔径有所下降,但是纳米TiO₂颗粒间的接触有所改善,使电子在颗粒间的传输变的容易,从而减少了电子复合的可能,使光电流有所提高. Sommeling等³⁹对TiCl₄处理的作用提出了另一种解释,他们认为,当TiO₂薄膜用TiCl₄处理后,其导带位置发生正移,使原本不能注入TiO₂的电子注入,增加了光电子的注入效率. 笔者研究组发现,⁵⁵ TiCl₄处理虽然减少了膜的比表面积,但增强了电学接触,还使得敏化剂N719与TiO₂结合的键强度增大,最终得出当TiCl₄溶液浓度为0.1 mol·L⁻¹时,电池性能得到最佳改善,其光电转换效率(η)提高了25%. TiCl₄作为表面化学改性的一种常用手段,其修饰效果与纳晶半导体TiO₂的微观形貌等有关,对不同微结构的纳晶TiO₂,其处理的优化条件可能会有所不同.

一维的TiO₂纳米结构光阳极由于可以很好地为电子提供传输路径而得到广泛研究,^{56,57} 将这类材料进行TiCl₄处理也得到了很好的效果. Song等⁵⁸将TiO₂纳米纤维作为光阳极应用到基于聚合物凝胶电解质的DSC中,经过TiCl₄水溶液处理后,在TiO₂纤维的表面形成了一层新的TiO₂层,使染料的吸附量增加. Liu和Aydi⁵⁹用TiCl₄溶液处理4 μ m长的纳米棒光阳极,光电转换效率达到3%. Charoensirithavorn等⁶⁰发现用TiCl₄处理TiO₂纳米管薄膜,不仅提高了染料的吸附量,还增强了TiO₂薄膜内的电子传输速率,得到的开路电压(V_{oc})和短路电流(J_{sc})是未处理前的2倍. Wang和Lin⁶¹将TiCl₄处理后的TiO₂纳米管薄膜持续暴露在O₂等离子体中,由于O₂等离子体处理改善了TiO₂表面的亲水性,增加了染料的吸附量,从而使电池的光电转换性能显著增强,研究者利用14 μ m厚的TiO₂纳米管作为光阳极,经后

处理的电池光电转换效率达到 7.37%.

TiO₂ 光阳极表面的溶胶处理和电沉积处理也表现出显著的优势. Yu 等⁶²用钛有机溶胶处理纳米 TiO₂ 光阳极, 获得了 7.3% 的光电转换效率, 比未处理的 TiO₂ 光阳极电池提高 28%; 他们认为, 钛有机溶胶处理有效地改善了 TiO₂ 薄膜的网络微结构, 使电子传输速率得到提高, 同时增大了纳米 TiO₂ 颗粒之间和 TCO 基底/TiO₂ 薄膜的结合, 增大了短路电流. 笔者研究组⁶³采用表面电沉积处理纳米 TiO₂ 薄膜后, 电池的开路电压、短路电流密度和光电转换效率都有所提高.

小分子酸处理作为 TiO₂ 薄膜表面改性的另一有效方法也得到广泛的应用和研究. 一般认为酸处理可以改变 TiO₂ 薄膜的表面态并形成缺陷中心, 造成 TiO₂ 薄膜表面质子化, 从而影响 TiO₂ 导带边的移动以及染料分子吸附到 TiO₂ 颗粒表面的键合形式和吸附动力学. Hao 等⁹分别采用盐酸、硫酸、硝酸和磷酸对 TiO₂ 光阳极进行处理, 认为盐酸作为非氧化性的强酸并不会像硝酸破坏 TiO₂ 薄膜表面, 硫酸和磷酸会与 TiO₂ 形成强的键合, 降低了染料吸附量, 因此盐酸对电池的处理效果最佳. 他们研究发现, 经 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸处理后, 电池的 J_{sc} 和填充因子 (FF) 得到增加, 但 J_{sc} 和染料的吸附量减小. Wang 和 Lin⁶⁴用盐酸处理 TiO₂ 薄膜, 发现盐酸处理后 TiO₂ 薄膜表面发生质子化, 增大了薄膜对染料的吸附, 从而提高了 J_{sc} , 分析认为 J_{sc} 提高不仅是因为染料吸附量的增大, 还由于盐酸处理后 TiO₂ 薄膜平带电势发生正移, 有利于注入光生电子, 减少氧化态染料与电子间的复合. Lee 等¹³为提高染料的吸附量, 在染料敏化前, 先利用紫外光照射 TiO₂ 光阳极, 通过光催化作用达到清除 TiO₂ 表面有机杂质的作用, 再将其浸泡在盐酸溶液中进行表面质子化处理, 染料的吸附量得到明显增加, 两次处理后的光电转换效率达到了 7.39%. Jung 等¹²将光阳极浸渍在硝酸和盐酸溶液中进行表面处理, 结果发现硝酸的处理效果优于盐酸, 使电池的光电转换效率由 5.4% 增加到 6.2%, 硝酸处理延缓了 TiO₂ 薄膜/电解质的电子复合, 同时增加了染料吸附量, 使光电流增加. 由此可见, 酸处理效果的差异也体现了阴离子在吸附过程的影响, 这可能与 TiO₂ 纳米晶半导体的网络微结构有关, 并有待进一步深入研究.

表面化学改性作为一种界面修饰的简便方法, 在 DSC 中获得了广泛应用. 其中 TiCl₄ 溶液处理几乎

成为改善 TiO₂ 薄膜电学接触的标准方法. 由于 DSC 敏化染料及电解质体系的不同, 对纳晶半导体微观形貌及表面化学性质要求不同, 从而 TiO₂ 表面化学改性的优化条件可能会有差异.

2.2 表面包覆

表面包覆是 DSC 光阳极表面修饰的一种重要方法, 该修饰方法使 TiO₂ 表面包覆一层宽禁带半导体或绝缘体材料, 形成所谓的“核-壳”结构光阳极. 这种结构的光阳极可以有效抑制光生电子在 TiO₂/染料/电解质界面处复合, 减小暗电流, 从而达到改善电池性能的目的. 表面包覆的方法主要包括表面沉积法、⁶⁵ 溶胶-凝胶法、⁶⁶ 浸渍法、⁶⁷ 磁控溅射法⁶⁸ 和原子层沉积法⁶⁹ 等, 根据制备方法的不同, 表面包覆后的光阳极可以得到两种不同的结构(如图 1 所示): (a) 先对纳米 TiO₂ 颗粒进行包覆处理, 再将得到的“核-壳”结构纳米粒子制成薄膜光阳极; (b) 直接对烧结好的纳米 TiO₂ 薄膜进行处理, 得到“核-壳”结构的光阳极. 其中后一种结构在电子传输上表现出明显的优势.

Zaban 等⁷⁰于 2001 年首次在 TiO₂ 表面包覆了一层 2–3 nm 厚的 Nb₂O₅, 这种宽禁带半导体在 TiO₂/电解质界面形成了一个复合势垒, 注入到光阳极的电子需要克服这个势垒才可以与电解质中的电子受体发生复合. 包覆层有效抑制了光生电子的复合, 并使该电池的光电转换效率与未处理 TiO₂ 相比提高了 35%. 自此, 对光阳极进行表面包覆受到了研究者的广泛关注, 而要形成这种势垒, 需要寻找比“核”结构的导带边更负的“壳”材料. Diamant 等^{71,72}研究了一系列宽禁带半导体和绝缘体氧化物, 如 Nb₂O₅、ZnO、SrTiO₃、ZrO₂、Al₂O₃ 和 SnO₂ 作为包覆材料处理 TiO₂ 光阳极并研究其对电池性能的影响. Nb₂O₅ 由于在 TiO₂ 表面形成了一层势垒, 抑制了电子复合, 使

图 1 不同包覆处理的两种“核-壳”结构光阳极示意图³⁸

Fig.1 Schematic representation of core-shell structure electrode coated by two different treatments³⁸

- (a) The shell layer is formed prior to the film deposition;
(b) The shell layer is formed after the film deposition.

电池的开路电压(V_{oc})和短路电流(J_{sc})都得到了提高(图2). 但其它的包覆材料则表现出了不同的作用机理. 包覆处理后 TiO_2 的导带边产生移动, ZnO 、 $SrTiO_3$ 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 包覆处理电池的开路电压增大, 而 SnO_2 却使其减小. 他们认为表面的偶极作用是产生这种现象的根本原因. 由于 ZnO 、 $SrTiO_3$ 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 的等电点高于 TiO_2 , 表面偶极层的形成使 TiO_2 导带边负移, 开路电压提高, 但短路电流相应减少. 最终得到 ZnO 、 $SrTiO_3$ 和 Al_2O_3 包覆处理的电池光电转换效率提高了约 15%, 用 ZrO_2 包覆处理的电池光电转换效率减少了近 11%. 对于 SnO_2 包覆材料, 由于其等电点比 TiO_2 低, 使电池的开路电压和短路电流都减小, 导致电池的光电转换效率减少了约 45%. Palomares 等⁶⁶对比了三种绝缘体包覆材料 SiO_2 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 , 它们都可以在 TiO_2 /染料/电解质界面形成一层势垒抑制电子复合的发生, 同时发现, 由于等电点的不同, Al_2O_3 (等电点约为 9.2) 表现出最优性能. 使电池的开路电压提高了 50 mV, 光电转换效率提高了 35%. Wu 等⁷³采用射频磁控溅射法制备了 Al_2O_3 包覆的核壳结构薄膜, 认为该薄膜增大了染料吸附量, 减少了 TiO_2 表面的俘获位点, 同时抑制了界面电子复合. Jung 等⁷⁴采用溶胶-凝胶法在

TiO_2 表面包裹了一层绝缘体材料 MgO , 增大了光阳极的比表面积, 从而增强了染料的吸附, 使电池的光电转换效率增大了 45%. 笔者研究组⁷⁵选择绝缘体材料 Y_2O_3 作为包覆材料组成“核-壳”结构应用在 DSC 中, 发现包覆处理后的薄膜平带电势负移且电子复合得到有效抑制, 电子寿命增大, 电池的开路电压明显提高.

此外, $CaCO_3$ ⁷⁶ 和 $BaCO_3$ ⁷⁷ 等三元化合物绝缘体材料也被应用在 DSC 中. Park 等⁷⁸采用浸渍法用镁盐(MS; $MgCO_3$ 和 $Mg(CH_3COO)_2$)修饰 TiO_2 光阳极, 形成 MS- TiO_2 核壳结构应用到 DSC 中, 他们认为, TiO_2 表面染料吸附量的增大使 J_{sc} 增大了 10%, 而 MS 作为光阳极表面的偶极子使 TiO_2 的导带边向负方向移动, 导致 V_{oc} 增大了 6.5%, 最终使电池光电转换效率获得 17% 的提高. Wu 等⁷⁷将绝缘体材料 $BaCO_3$ 修饰 TiO_2 光阳极应用到准固态 DSC 中, 在 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照下, 其光电转换效率由 5.53% 提高到 6.96%.

表面包覆作为光阳极界面修饰的一种方法, 在过去的十多年中得到了很多关注. 其中包覆材料及包覆工艺直接决定包覆结果, 目前研究者们已经尝试了多种包覆材料, 但由于壳层的厚度、晶型及对核层的覆盖不能得到理想的控制, 因此包覆处理对 DSC 的性能影响仍存在很多不确定性.

2.3 掺杂改性

相对于上述针对纳米 TiO_2 半导体薄膜本体的表面修饰, TiO_2 半导体薄膜的掺杂改性, 可以调控其内部的能带结构, 影响其电极性能, 进而会对 DSC 中染料的吸附及 TiO_2 /染料/电解质界面性质造成影响. TiO_2 光阳极掺杂主要包括非金属掺杂⁴⁴⁻⁴⁷和金属特别是稀土离子掺杂^{45,79-83}等.

非金属掺杂主要采用 N、B、S 等主族元素对 TiO_2 光阳极进行掺杂. Ma 等⁴⁴采用氮掺杂的纳米 TiO_2 粉末制备 DSC TiO_2 光阳极. 研究发现 N 掺杂拓展了 DSC 中 TiO_2 光阳极的光响应范围, 基于 N 掺杂 TiO_2 光阳极的 DSC 经过 2000 h 的紫外老化处理, 表现出优异的稳定性. 笔者研究组⁴⁵⁻⁴⁷利用溶胶-凝胶法制备了 N 掺杂 TiO_2 半导体薄膜, 发现掺杂的 N 能够部分代替 TiO_2 晶格中的氧缺陷, 使得 TiO_2 薄膜的平带电势负移, 电池的开路电压升高; N 掺杂增大了 DSC 中的电子寿命, 降低了 TiO_2 /染料/电解质界面的电子复合, 提高了 DSC 的光热稳定性. 笔者研究组制备了高结晶度硼掺杂 TiO_2 半导体薄膜应用到

图2 (a) Nb_2O_5 表面包覆 TiO_2 的核壳结构示意图;⁷¹ (b) DSC 中基于不同等电点的包覆材料的开路电压(V_{oc})差异⁷²

Fig.2 (a) Schematic view of the Nb_2O_5/TiO_2 core-shell electrode;⁷¹ (b) the dependence of open circuit voltage (V_{oc}) on the isoelectric point of the shell material in a DSC⁷²

DSC中, 相对于未掺杂的器件, 其短路电流得到较大的提高, 入射单色光电转换效率(IPCE)值在370–650 nm之间有明显的提高. 利用共掺杂原子或离子的协同效应, 综合N掺杂和B掺杂的优缺点, 我们又进一步研究了N、B共掺杂纳米TiO₂颗粒, 通过N、B共掺杂能有效调控TiO₂的能带结构. 同时, 适量的N、B共掺杂能够有效提高DSC的光伏性能和电池的长期稳定性, 有效抑制TiO₂/染料/电解质界面的电子复合反应, 延长电子寿命.

金属掺杂也是提高TiO₂光阳极性能的一种有效途径. Zhang等⁴⁵用溶胶-凝胶法合成了钨(W)掺杂TiO₂光阳极, 调控W的掺杂量从0.1%增加到5%, TiO₂导带边正移, 提高了DSC的短路电流, 同时, W掺杂的TiO₂有效抑制了电子复合, 提高了电子寿命. Alarcón等⁷⁹用电化学的方法将Al³⁺掺杂进TiO₂薄膜电极后, 其电子寿命和电子传输时间都有所增大. Lin与其合作者^{82,84–86}采用水热法在TiO₂光阳极掺杂了金属元素铝(Al)、钽(Ta)、铈(Sb), 同样提高了 J_{sc} , 并对电子复合起到抑制作用. 这部分研究工作主要是通过提高电子注入效率来提高光电流, 但TiO₂导带边的正移却使DSC的开路电压有所降低. 后来, 他们同样采用水热法在TiO₂薄膜中掺入了不同浓度的锡(Sn), 发现电子在掺杂膜内的传输速率增大不仅使 J_{sc} 明显提高, Sn的掺入还会导致TiO₂平带电势的负移, 提高了 V_{oc} , 最终使电池的光电转换效率提高了12.1%. 笔者研究组⁸¹将金属离子Mg²⁺掺进TiO₂晶格中, 研究了Mg²⁺掺杂对TiO₂半导体带边移动及器件电子复合的影响, 发现Mg²⁺掺杂的TiO₂薄膜电极与未掺杂的相比, 导带边负移了70 mV, 在相同的光电子密度下提高了电子扩散系数. 但是, 掺杂处理增加了TiO₂光阳极的表面缺陷态, 降低了电子寿命, 加快了复合速率, 两种作用的最终结果使DSC的开路电压提高了15 mV. 稀土元素易产生多电子组态, 并且热稳定性好, 广泛应用于半导体的掺杂改性上. 杨术明等⁸⁷研究了Yb³⁺等13种稀土离子掺杂对TiO₂薄膜电极的影响, 其中Yb³⁺离子掺杂的TiO₂薄膜电极在73.1 mV·cm⁻²的白光照射下, DSC的光电转换效率增大了15%. 研究发现, 稀土离子掺杂以后在TiO₂电极表面形成了一个能量势垒, 有效地抑制了电极表面的复合, 降低了暗电流使得DSC的效率提高. 笔者研究组⁸⁸将Yb³⁺掺杂进TiO₂电极, 结果发现Yb₂O₃的掺入导致TiO₂发生晶格畸变, 减少了染料吸附量, 从而使短路电流密度相应减小. 但

掺杂后DSC开路电压 V_{oc} 和填充因子FF都相应增大. 开路电压升高, 说明绝缘体阻挡层的存在使电子在膜内的填充水平提高, 费米能级负向移动, 与电解质氧化还原电位之间的距离拉大. Yb元素部分以Yb₂O₃的形式存在形成表面势垒, 起到抑制暗电流的作用.

掺杂处理作为TiO₂光阳极改性处理的有效手段得到了广泛的研究, 通过有选择性的掺杂能有效地抑制DSC界面电子的复合, 同时不同元素的掺杂会影响TiO₂能带结构, 部分元素的掺杂还能提高DSC的稳定性, 但是目前掺杂工艺的优化、掺杂量的精确控制以及掺杂处理对DSC界面动力学的影响等工作还需要进一步深入研究.

TiO₂光阳极是DSC的重要组件, 在染料敏化前对其进行修饰改性在过去的二十年中已经取得快速发展. 目前, 研究者们仍然在寻求更简单更有效的修饰方法, 并通过多种手段共同处理⁸⁹TiO₂薄膜来优化DSC的性能. 但是, 对于这些修饰方法的作用机理仍然存在争议, 该方向的研究在科学与技术上仍然具有很大的挑战性.

3 染料溶液中共吸附剂的引入及多染料共敏化处理

为了提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率, 研究者从染料溶液入手, 一方面引入共吸附剂有机小分子对界面进行修饰, 另一方面采用多种染料共敏化处理TiO₂薄膜, 从不同的角度提高电池的光电转换性能.

3.1 共吸附剂对界面修饰的作用

与染料分子类似, 作为共吸附剂的有机小分子拥有吸附基团, 和染料共同作用在二氧化钛表面上. 共吸附剂分子可以填补未被染料吸附的空位而吸附在TiO₂上, 其作用主要表现为抑制染料在TiO₂薄膜表面的聚集, 提高电子注入效率; 与染料共同形成一层紧密的单分子层, 抑制电解质中电子受体与TiO₂导带中的电子或激发态染料的电子复合反应, 从而提高电池的光电转换效率.⁹⁰

1993年, Kay和Grätzel¹⁵首次将共吸附剂分子引入DSC中, 研究了一系列共吸附剂对电池各性能参数的影响, 发现胆酸类有机小分子表现出优越的共吸附性能. 随后, 胆酸衍生物做为共吸附剂在DSC中得到广泛的应用和研究. 目前常用的胆酸衍生物主要为脱氧胆酸(DCA, 结构见图3)和鹅脱氧胆

酸(CDCA, 结构见图3), 对其修饰机理也做了深入的探讨. Li等⁹¹将CDCA作为共吸附剂引入以吩噻嗪类染料为敏化剂的DSC中. 发现CDCA可以有效抑制染料的聚集, 提高了电子注入效率和 J_{sc} . 同时, 由于CDCA抑制了电子复合, 提高了电子寿命, 使 V_{oc} 也有了一定程度的提高. 与不加CDCA的染料溶液相比, 基于此有机染料的电池效率获得了明显提升. Sharma等⁹²在以二萘嵌苯类染料为敏化剂的DSC中引入DCA, 其结果表明DCA与CDCA的作用类似, DCA的加入同时使电池的短路电流和开路电压得到提高, 与未使用DCA的电池相比, 其光电转换效率由3.07%提高到4.48%.

Wang等¹⁶尝试用十六烷基丙二酸分子(HDMA, 结构见图3)作为共吸附剂进行了研究. 该酸通过分子一端的两个羧基与 TiO_2 表面的3d轨道结合. 当HDMA和两亲性染料Z907进行共吸附时, 能够提高DSC的光电转换性能, 取得了7.8%的光电转换效率. 而后, 他们¹⁸在基于二元离子液体电解质的Z907敏化太阳能电池中引入了共吸附剂3-苯基丙酸(PPA, 结构见图3), 获得7%的光电转换效率, 电池的 J_{sc} 显著增加. Zhang等⁹³比较了一类新型的共吸附分子4-胍基丁酸盐(GBA, 结构见图3), 同时将其与胍基乙酸盐(GAA, 结构见图3)、6-胍基己酸盐(GHA, 结构见图3)等几种胍基衍生物进行了比较研究. 研究发现胍基盐分子与Z907共吸附时, 在共

吸附剂比例合适的情况下, 能够提高DSC的开路电压而不减少电池的短路电流, 使器件光电转换效率提高了15%. GBA分子在提高半导体导带边缘的同时, 还能够抑制 TiO_2 导带中电子与电解液中 I_3^- 的复合. 该分子首次被发现具备以上这两种效果. 2009年, Li等⁹⁴将新戊酸(PVA, 结构见图3)作为共吸附剂应用到以Z907Na为敏化剂的DSC中, 发现PVA同样起到了改善电池性能的作用, 先对阳光极进行共吸附剂处理然后再吸附染料的方式表现出了更好的性能, 使电池效率提高了8%. 2012年, Kwon等⁹⁵合成一种新型的树枝状共吸附剂分子3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸(DOBA, 结构见图3)并将其应用在以Z907为敏化剂的固态染料敏化太阳能电池中. DOBA含有三个长链的烷氧基, 可以与染料形成致密的混合单分子层, 这三个疏水链有效阻止了 TiO_2 导带电子与固态电解质中空穴的复合, DOBA的引入避免了电子复合引起的51%的电流损失. 此外, DOBA使 TiO_2 导带边的负移, 从而提高器件开路电压.

在酸性基团中磷酸与金属氧化物表面的结合强度最强, 其次是羧酸及其衍生物.⁹⁶在DSC的应用中, 与 TiO_2 有更强的结合能力就意味着有更好的稳定性和耐久性. 因此, 近年来也出现了许多磷酸基类共吸附剂分子的合成和研究. Wang等¹⁷采用癸基膦酸(DPA, 结构见图4)作为共吸附, 研究了其对基于

图3 脱氧胆酸(DCA), 鹅脱氧胆酸(CDCA)和几种链状羧酸及其衍生物共吸附剂分子的结构示意图

Fig.3 Scheme of molecular structures of deoxycholic acid (DCA), chenodeoxycholic acid (CDCA) and several long-chain carboxylic acid derivative coadsorbents

图4 磷酸类共吸附剂分子的结构示意图

Fig.4 Scheme of molecular structures of phosphonic acid coadsorbents

Z907 染料 DSC 光电性能和耐久性的影响. DPA 的掺入明显提高了电池的 J_{sc} , 但对 V_{oc} 和 FF 的影响较小. Allegrucci 等²³在基于卟啉的染料敏化太阳电池中引入了共吸附剂双(4-甲氧基苯基)次膦酸(BMPPA, 结构见图4), 将敏化后的光阴极用 BMPPA 进行不同时间的处理, 并采用不同组分的电解质进行对比, 发现无论电解质中的添加剂存在与否, BMPPA 对电池的 J_{sc} 都有不同程度的提高. Wang 等⁹⁷合成了一种含有两条疏水烷基链次膦酸二新己基次膦酸(DINHOP, 结构见图4), 将其与 Z907Na 进行共吸附, 当染料与共吸附剂的摩尔比为 1:1 时, 光电转换效率由 7.2% 提高到 7.9%. DINHOP 有效抑制了电子复合使 TiO₂ 导带负移, 同时促进了该电池的长期稳定性. 林红与其合作者⁹⁸⁻¹⁰⁰对磷酸类共吸附剂也做了较系统的研究, 该研究组在以 N719 为敏化剂的 DSC 中引入共吸附剂二苯基次膦酸(DPPA, 结构见图4), 尽管 DPPA 使染料的吸附量减少, 但 J_{sc} 仍有所增加. 另外, 不同比例共吸附剂量的引入使 TiO₂ 导带的移动方向不同. 当 N719:DPPA 的摩尔比为 2:1 和 1:1 时, TiO₂ 导带向正向移动, 而当摩尔比增加到 4:1 时, 其导带边向负方向移动.

最近, 文献中也有其它种类新型结构的共吸附的相关报导. Song 等¹⁰¹合成了一种 Y-型结构的基于卟啉的共吸附剂分子 HC-A (结构见图5), 该分子不仅可以抑制香豆素染料 NKX2677 的 π - π 聚集, 抑制电子复合, 提高开路电压, 而且由于其可以吸收一部分紫外-可见光, 增大了短路电流密度 J_{sc} , 最终使基于 NKX2677/HC-A 的 DSC 光电转换效率由 6.68% 提高到 8.89%. Han 等¹⁰²合成了一种新型的供体-受体(Donor-Acceptor, D-A)型有机小分子共吸附剂 Y-1

和 Y-2 (结构见图5), 在以黑染料为敏化剂的 DSC 中, 其作用不仅表现在抑制染料的聚集和电子复合, 同时可以补偿电解质中 I₃ 对 430 nm 处可见光的吸收, 使电池的 J_{sc} 和 V_{oc} 同时得到提高.

不同的染料由于其本身的结构差异, 有些分子的聚集程度比较大, 共吸附剂对聚集的抑制作用比较明显, 有助于提高电子的注入效率使短路电流增大.¹⁰³ 有些染料则在 TiO₂ 表面上不易发生聚集, 引入共吸附剂后, 可能会导致染料在 TiO₂ 表面的覆盖量大量减少, 对电池性能的提高造成不利影响.¹⁰⁴ 对于大多数有机染料, 常使用胆酸类衍生物作为共吸附剂分子^{105,106} 以达到抑制染料聚集提高电子注入效率的目的. 而对于两亲性钌染料(例如 Z907)则常选择同样具有两亲性的链状羧酸或磷酸及其衍生物作为共吸附剂, 这样可以在 TiO₂ 表面形成致密的混合单

图5 共吸附剂分子 HC-A、Y1 和 Y2 的结构示意图

Fig.5 Scheme of molecular structures of coadsorbents HC-A, Y1, and Y2

分子层,有效抑制电子的复合同时提高电池稳定性.因此,不同染料敏化的电池体系,在选择共吸附剂时要根据染料分子的结构特点来对电池的界面进行修饰.目前共吸附剂的种类在不断增多,新型的D-A型共吸附剂不仅具有界面修饰的作用,还可以吸收一部分可见光,对电池短路电流的提高具有一定的促进作用,成为共吸附剂发展的新方向.

3.2 多种染料共敏化处理

单一染料对TiO₂薄膜的敏化由于其吸收光谱的限制,不能充分利用太阳的发射光谱.为此研究者们采用共敏化方法,将光谱响应具有互补性质的两种或多种染料配合使用,拓宽了吸收光谱以增大光的收集效率.^{26,107-111} Kuang等¹⁰⁷选择两种具有不同吸收波长的染料,JK-2 ($\lambda_{\max}=452\text{ nm}$)和SQ-1 ($\lambda_{\max}=636\text{ nm}$),对TiO₂光阳极进行共敏化处理,将TiO₂薄膜在SQ-1染料溶液中浸泡4 h后再在JK-2溶液中浸泡2 h,在基于二元离子液体电解质的电池中得到了最佳光电转换效率,并显著高于两种染料分别敏化的电池效率.张宝文与其合作者¹¹²⁻¹¹⁵合成了系列基于烷基苯胺的有机染料,并对共敏化处理TiO₂薄膜电极做了系统研究,他们采用三种吸收光谱互补的染料(苯胺类、半菁类和方酸类)进行共敏化,使电池的光电转换效率达到了6.5%.为了提高光电压,研究者在选择光谱互补的染料时,更希望可以对界面处的电子复合进行抑制,提高电子寿命,进一步优化电池性能.Nguyen等¹¹⁶选择光谱可以互补且分子大小不同的钌染料C106和有机染料D131共敏化处理TiO₂薄膜,不仅得到了高的光收集效率,同时还对TiO₂表面起到钝化作用.共敏化后的电池光电转换效率达到了11.1%,显著高于两种染料单独敏化的电池效率(D131, $\eta=5.6\%$; C106, $\eta=9.5\%$).研究者认为,两种染料吸收光谱的互补提高了短路电流,其分

子大小的不同使得TiO₂薄膜表面得到更好的覆盖,抑制了电子复合并提高了电子寿命,从而提高了开路电压(如图6所示).

多种染料协同敏化作为提高DSC性能的一条途径一直以来都受到研究者的关注,而在选取协同敏化的染料分子时,不仅考虑到吸收光谱的互补性质,对于TiO₂/染料/电解质界面的修饰上,更希望可以抑制电子复合,使短路电流和开路电压都得到提高,进而提高整个电池的效率,这将成为DSC共敏化研究的一个新发展方向.

综上所述,从染料溶液着手,不管是选择共吸附剂还是多种染料协同敏化,很多对TiO₂/染料/电解质界面修饰的微观作用机理还不够完善,该方向的研究对于进一步优化电池性能具有一定的积极意义.

4 电解质添加剂对界面修饰的作用

电解质是染料敏化太阳能电池的重要组成部分之一,主要分为液体电解质(包含基于有机溶剂的和基于离子液体的两类)、准固态电解质和固态电解质三种类型.液体电解质和准固态电解质中都含有氧化还原电对、溶剂、有机和无机添加剂.其中添加剂可以吸附在TiO₂表面,抑制TiO₂光阳极上电子与I₃⁻之间电子复合反应的发生,提高电池的开路电压及电池效率,对TiO₂/染料/电解质界面具有一定的修饰作用.

电解质添加剂主要是一些含氮杂环化合物,其中4-叔丁基吡啶(TBP)是电解质中应用最普遍的添加剂.1993年,Grätzel等⁵⁴首次将TBP作为添加剂应用在DSC的界面修饰中,使电池的开路电压得到了明显的提高.随后,人们对其主要的作用机理做了深入的研究.TBP分子可以通过Ti-N化学吸附在纳米TiO₂的表面从而使其钝化,影响其电化学性能.

图6 C106和D131的结构及其在TiO₂表面的吸附位点¹¹⁶

Fig.6 Schematic illustrating molecular structures and adsorption sites of C106 and D131 dyes on TiO₂¹¹⁶

Huang 等¹¹⁷研究发现, TBP 及其衍生物的加入使电子复合速率减少了 1-2 个数量级. Boschloo 等¹¹⁸认为, 电解质中 TBP 的引入使 TiO₂ 导带负移, 开路电压 V_{oc} 提高, 同时界面复合的抑制作用使导带中的电子寿命提高. TBP 除了能与 TiO₂ 相互作用, 还能够通过和染料分子之间的相互作用影响 DSC 的光电转换效率, 这种影响也与染料本身的性质有关. 对于常用的联吡啶染料分子会跟随有一 SCN 作为配体, TBP 可以阻止染料分子中的一 SCN 基团损失,^{119,120} 然而, 对于某些对碱较为敏感的有机染料, 通常使用较低浓度甚至不使用 TBP 作为电解质添加剂.¹²¹⁻¹²³ 其它的烷基吡啶及其衍生物、烷基氨基吡啶及其衍生物作为电解质中的添加剂,^{28,29} 表现出了和 TBP 类似的效果. Yin 等^{124,125} 合成了 2-甲基-4-丙氧基吡啶、2-甲基-4-乙氧基吡啶作为电解质添加剂, 它们都使 V_{oc} 明显增大, 但 J_{sc} 略有减少. 其它种常见的含氮杂环类添加剂还包括 *N*-甲基苯并咪唑(NMBI)、¹²⁶⁻¹²⁸ *N*-丁基苯并咪唑(NBB)、¹²² 苯并咪唑(BI)^{130,131} 等. Kusama 等^{132,133} 筛选了 20 多种苯并咪唑类衍生物作为液体电解质中的添加剂, 结果表明, 它们与 TBP 有相同的作用机理. 不同电子供体的含氮杂环包括氨基三唑、氨基噻唑、嘧啶、卞唑和喹啉等, 不同电子供体对 TiO₂ 光阳极与电解质中 I⁻/I₃⁻ 的相互作用的影响取决于添加分子的结构特点, 分子轨道计算的结果表明, J_{sc} 的下降与分子的偶极矩密切相关, 而 V_{oc} 的增大与其尺寸和电离能相关.

与含氮杂环类电解质添加剂相比, 另一种电解质添加剂含有特殊的阳离子. 带正电的阳离子会导致 TiO₂ 导带正移, 使从染料激发态到 TiO₂ 导带的电子注入效率增加, 有利于 J_{sc} 的提高, 但会使 V_{oc} 降低.^{30,134} DSC 电解质溶液中常用的阳离子添加剂是锂盐. Kopidakis 等¹³⁵ 研究认为, Li⁺ 可以嵌入 TiO₂ 晶格, 对电子的复合以及电子传输性能有很大的影响. 当电解质中 Li⁺ 的浓度增大时, 相应的电子扩散和复合速率就会减少. 另一常用的阳离子添加剂硫氰酸胍(GuSCN)不仅会使 TiO₂ 的导带正向移动,²⁰ 同时还可以与染料共同吸附在 TiO₂ 表面形成致密的阻挡层, 抑制了电子复合.¹²⁰ 笔者研究组³³ 发现, 胍盐正离子化学吸附到 TiO₂ 表面, 使 TiO₂ 的平带电势向正方向移动, 增大了电子注入效率, 从而使短路电流明显增大.

上述两种添加剂对电池 V_{oc} 和 J_{sc} 的作用相反, 因此目前的电解质配方会将两种添加剂结合起来, 通过调整所用电池体系的电解质配比, 以达到对电池

性能的最佳优化.^{136,137}

近年来越来越多的新结构新功能的添加剂材料被报道出来. Liu 等¹³⁸ 制备了一种基于 3-甲氧基丙腈的有机电解质, 通过乙酰丙酮、吡啶和碘的季铵化反应形成两种吡啶碘盐, 与传统的含有 LiI 和 1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)的电解质相比表现出更优异的性能. Shi 等¹³⁹ 将冠醚和穴醚引入电解质体系中, 发现电池的短路电流密度有了一定程度提高. Raja 等¹⁴⁰ 合成了一种分子结构呈树枝状的三唑类衍生物作为添加剂, 这种分子以间苯二甲酸二甲酯为端位, 由于其结构中富含氮原子和氧原子, 因此吸附在 TiO₂ 表面提高了开路电压 V_{oc} , 同时与电解质中的 I₂ 形成电荷转移复合物抑制了 I₂ 的挥发, 增强电池的稳定性. 笔者研究组¹⁴¹ 将磷酸三丁酯(TBpp)作为电解质添加剂, 由于磷酸酯在 TiO₂ 薄膜表面的特殊吸附方式, 其修饰 TiO₂/染料/电解质界面显著提高了电池性能. TBpp 在 TiO₂ 表面分裂为几个部分, 吸附在 TiO₂ 表面形成绝缘层, 有效抑制了电子复合和染料聚集(如图 7 所示), 其分子本身含有的富电子的烷氧基作为电子给体使 TiO₂ 导带负移, 增大了开路电压 V_{oc} , 最终使电池的 η 提高了 40%.

离子液体作为一种低温熔融盐几乎没有蒸气压, 并且具有较好的稳定性, 作为 DSC 电解质溶剂能有效防止电解质的挥发和泄露, 但对于常用的挥发性添加剂仍然会对电池的长期稳定性造成影响. Kim 等³⁴ 引入了硫脲作为离子液体电解质添加剂使电池的短路电流 J_{sc} 得到提高, 而 V_{oc} 略有减少. 硫脲的加入使电解质酸性增加, H⁺ 浓度增加使 TiO₂ 的导带正移, 导致开路电压降低. 但硫脲与电解质中的 I₂

图7 磷酸三丁酯(TBpp)分子和N719染料在TiO₂薄膜表面相互作用的吸附过程¹⁴¹

Fig7 Process of interaction between the molecular cleavage of tributyl phosphate (TBpp) and the adsorption of N719 on TiO₂ film surface¹⁴¹

反应导致 I_3^- 浓度减小,抑制其与光生电子的复合,使开路电压不会大幅降低. Kisslerwan 和 Ghaddar¹⁴²报道了 CuI 作为添加剂对基于离子液体电解质的 DSC 性能影响. 其电催化作用加快了染料的再生从而使电池的 J_{sc} 得到提高. CuI 对 TiO_2 /染料/电解质界面的电子复合不产生影响,因此电池的 V_{oc} 基本不变. Zhao 等¹³⁰引入了一种基于苯并咪唑的离子液体添加剂,该离子液体作为添加剂应用到 DSC 中,不仅有提高了电池的整体性能,有效抑制了电子复合,还保持有更好的稳定性.

准固态电解质近年来也备受研究者的关注. Huang 等³⁵在基于纳米复合硅材料的凝胶电解质中加入冠醚作为添加剂. 冠醚具有较大的穴半径,可以捕获电解质中的 Li^+ 从而使 LiI 电离而分开,提高了 I^- 的表观扩散系数,使激发态的染料可以快速还原再生,因此电池的 J_{sc} 和 FF 明显得到提高. 同时暗电流的减少表明冠醚可以抑制电子复合. Zhu 等¹⁴³将 $Mg(OOCCH_3)_2$ 引入了基于聚合物凝胶电解质的 DSC 中, $Mg(OOCCH_3)_2$ 可以在 TiO_2 表面形成一层阻挡层抑制了 TiO_2 导带中电子与电解质中 I_3^- 的复合,因此 V_{oc} 得到提高. 同时, $Mg(OOCCH_3)_2$ 与 N3 染料的分子间作用力提高了染料的激发态能级,增大了电子的注入效率及 J_{sc} . 笔者研究组¹⁴⁴在电解质中引入了一种具有光散射作用的联苯氰类液晶,这种液晶既可以作为凝胶剂又可以作为光散射材料,基于此准固态电解质的 DSC 在提高稳定性的同时也提高了染料的光吸收. Zhao 等¹⁴⁵合成了基于氰基联苯的苯并咪唑类液晶,并作为 TiO_2 光阳极的界面修饰功能材料应用在 DSC 中,将修饰后的 DSC 与常规含有电解质添加剂 NBB 的电池进行比较,结果发现由于该修饰材料对电子复合的抑制,电解质的导电性得到优化,以及在 TiO_2 /染料/电解质界面光吸收的增强,使电池的整体性能得到提高.

添加剂对于 TiO_2 /染料/电解质界面的修饰作用主要通过调节 TiO_2 的导带并抑制界面处的电子复合来实现,对于越来越多种类的添加剂,其作用的机理仍需要进一步完善. 目前添加剂的理论研究大多数是基于钌染料为敏化剂的太阳能电池,其对基于有机染料的电池性能作用还有待进一步研究.

5 结论与展望

对 TiO_2 /染料/电解质界面的修饰是解决界面处电子复合并抑制暗电流的有效方法,本文总结了从

不同引入途径对 TiO_2 /染料/电解质界面修饰方法的研究进展及机理探讨. 目前很多修饰材料和修饰方法已经日趋成熟,但仍有很多基础科学问题需进一步研究,很多界面修饰的微观机理尚存在争议.

在对纳晶半导体表面修饰及改性方面,首先,从理论上对 TiO_2 薄膜电极微观结构、缺陷态和杂质能级等的系统研究较少,需要建立更加完善的结构模型,深入研究对薄膜处理后其内部电子的注入、传输和复合机制,为电池性能的优化提供理论指导;其次,设计各种新型结构的纳晶半导体电极及电极材料微观结构,对电极进行金属或非金属掺杂,调控纳晶半导体的能带结构及微观形貌,构筑适用于各种电解质体系的纳晶半导体电极将成为未来太阳能电池效率进一步提高的一个切入点.

通过染料溶液对 TiO_2 /染料/电解质界面的修饰是改进光阳极界面特性和电池性能的重要途径. 适当的共吸附剂引入可以避免染料特别是部分有机染料在纳晶半导体表面的聚集,并可以调控半导体表面的带边位置,从染料溶液引入共吸附剂,需要根据染料的结构特点及整个 DSC 电池体系进行选择,作为近年来的一个研究热点的新型 D-A 型共吸附剂的设计与合成还需要探索. 多种染料共敏化即所谓的“鸡尾酒染色”作为弥补单一染料吸光能力不足的一个有效手段,是提高染料敏化太阳能电池性能的一个有效途径. 该手段也是目前染料敏化太阳能电池 12.3% 效率记录中采用的方法. 通过红光至近红外光区染料和锌卟啉染料或钌配合物染料的适当结合,有可能创造染料敏化太阳能电池效率的新的世界记录.

电解质中添加剂的加入也是目前普遍采用的界面修饰方法. 叔丁基吡啶等含氮杂环化合物是目前使用较为广泛的电解质添加剂. 该添加剂易于挥发,给电池密封造成困难,另外其碱性可能导致有机染料在纳晶半导体表面的脱附. 寻找稳定且不易挥发的材料,在保证电池稳定性的同时,对添加剂修饰机理等研究工作还有待进一步深入研究. 最近,在电解质中添加小分子液晶或利用小分子液晶直接修饰纳晶半导体薄膜,利用其在电解质中程有序,能散射光的特性,形成具有陷光结构的电解质体系,将成为电解质研究的一个热点.

DSC 中电子的产生、注入和传输及复合都发生 TiO_2 /染料/电解质界面处,因此,提高 DSC 性能不仅需要寻求新材料新方法对其界面修饰,深入的理论

研究还需要进一步完善.

References

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737. doi: 10.1038/353737a0
- (2) Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629. doi: 10.1126/science.1209688
- (3) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338. doi: 10.1038/35104607
- (4) Yu, Z. X.; Li, D. M.; Qin, D.; Sun, H. C.; Zhang, Y. D.; Luo, Y. H.; Meng, Q. B. *Mater. China* **2009**, *28*, 8. [于哲勋, 李冬梅, 秦 达, 孙惠成, 张一多, 罗艳红, 孟庆波. 中国材料进展, **2009**, *28*, 8.]
- (5) Gong, F.; Zhou, G.; Wang, Z. S. *Chin. Sci. Bull.* **2013**, *58*, 294. [宫 峰, 周 刚, 王忠胜. 科学通报, **2013**, *58*, 294.] doi: 10.1360/972012-1327
- (6) Lin, Y.; Wang, S. H.; Fu, N. Q.; Zhang, J. B.; Zhou, X. W.; Xiao, X. R. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 548. [林 原, 王尚华, 付年庆, 张敬波, 周晓文, 肖绪瑞. 化学进展, **2011**, *23*, 548.]
- (7) Wu, G. H.; Kong, F. T.; Weng, J.; Dai, S. Y.; Xi, X. W.; Zhang, C. N. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1929. [武国华, 孔凡太, 翁 坚, 戴松元, 奚小网, 张昌能. 化学进展, **2011**, *23*, 1929.]
- (8) Lan, Z.; Wu, J. H.; Lin, J. M.; Huang, M. L. *J. Synth. Cryst.* **2012**, *41*, 227. [兰 章, 吴季怀, 林建明, 黄妙良. 人工晶体学报, **2012**, *41*, 227.]
- (9) Hao, S. C.; Wu, J. H.; Fan, L. Q.; Huang, Y. F.; Lin, H. M.; Wei, Y. L. *Sol. Energy* **2004**, *76*, 745. doi: 10.1016/j.solener.2003.12.010
- (10) Wang, Z. S.; Yamaguchi, T.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Langmuir* **2005**, *21*, 4272. doi: 10.1021/la050134w
- (11) Murayama, M.; Mori, T. *Thin Solid Films* **2006**, *509*, 123. doi: 10.1016/j.tsf.2005.09.145
- (12) Jung, H. S.; Lee, J. K.; Lee, S.; Hong, K. S.; Shin, H. J. *Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8476. doi: 10.1021/jp711689u
- (13) Lee, M. K.; Yen, H.; Hsiao, C. C. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, K136.
- (14) Ko, K. H.; Lee, Y. C.; Jung, Y. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283*, 482. doi: 10.1016/j.jcis.2004.09.009
- (15) Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272. doi: 10.1021/j100125a029
- (16) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336. doi: 10.1021/jp0365965
- (17) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2101.
- (18) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694. doi: 10.1021/cm049916l
- (19) Zhang, Z. P.; Zakeeruddin, S. M.; O'Regan, B. C.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21818. doi: 10.1021/jp054305h
- (20) Kopidakis, N.; Neale, N. R.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12485. doi: 10.1021/jp0607364
- (21) Xu, W.; Pei, J.; Shi, J. F.; Peng, S. J.; Chen, J. J. *Power Sources* **2008**, *183*, 792. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.025
- (22) Yum, J. H.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Walter, P.; Geiger, T.; Nuesch, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424005. doi: 10.1088/0957-4484/19/42/424005
- (23) Allegrucci, A.; Lewcenko, N. A.; Mozer, A. J.; Dennany, L.; Wagner, P.; Officer, D. L.; Sunahara, K.; Mori, S.; Spiccia, L. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1069. doi: 10.1039/b909709k
- (24) Marinado, T.; Hahlin, M.; Jiang, X.; Quintana, M.; Johansson, E. M. J.; Gabrielsson, E.; Plogmaker, S.; Hagberg, D. P.; Boschloo, G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Siegbahn, H.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Rensmo, H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11903. doi: 10.1021/jp102381x
- (25) Mikroyannidis, J. A.; Suresh, P.; Roy, M. S.; Sharma, G. D. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5616. doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.011
- (26) Cid, J. J.; Yum, J. H.; Jang, S. R.; Nazeeruddin, M. K.; Martínez-Ferrero, E.; Palomares, E.; Ko, J.; Grätzel, M.; Torres, T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 8358.
- (27) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2972.
- (28) Kusama, H.; Konishi, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 167. doi: 10.1016/j.solmat.2003.08.001
- (29) Kusama, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 87. doi: 10.1016/j.solmat.2003.09.001
- (30) Watson, D. F.; Meyer, G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1391. doi: 10.1016/j.ccr.2004.02.015
- (31) Nakade, S.; Kanzaki, T.; Kambe, S.; Wada, Y. J.; Yanagida, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 11414. doi: 10.1021/la051483t
- (32) Zhang, C.; Dai, J.; Huo, Z.; Pan, X.; Hu, L.; Kong, F.; Huang, Y.; Sui, Y.; Fang, X.; Wang, K.; Dai, S. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5503. doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.016
- (33) Zhang, C.; Huang, Y.; Huo, Z.; Chen, S.; Dai, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21779. doi: 10.1021/jp909732f
- (34) Kim, M. J.; Lee, C. R.; Jeong, W. S.; Im, J. H.; Ryu, T. I.; Park, N. G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19849. doi: 10.1021/jp107437h
- (35) Huang, K. C.; Vittal, R.; Ho, K. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 675. doi: 10.1016/j.solmat.2009.11.002
- (36) Ma, B.; Gao, R.; Wang, L.; Zhu, Y.; Shi, Y.; Geng, Y.; Dong, H.; Qiu, Y. *Sci. China-Chem.* **2010**, *53*, 1669. doi: 10.1007/s11426-010-4042-8
- (37) Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R.; Ramakrishna, S. *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *63*, 81. doi: 10.1016/j.mser.2008.09.001
- (38) Zhang, Q.; Cao, G. *Nano Today* **2011**, *6*, 91. doi: 10.1016/j.nantod.2010.12.007

- (39) Sommeling, P. M.; O'Regan, B. C.; Haswell, R. R.; Smit, H. J. P.; Bakker, N. J.; Smits, J. J. T.; Kroon, J. M.; van Roosmalen, J. A. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19191. doi: 10.1021/jp061346k
- (40) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001. doi: 10.1021/jp073056p
- (41) Zhuang, D. T.; Lin, H.; Li, X.; Li, J. B. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2010**, *38*, 1848. [庄东填, 林红, 李鑫, 李建保. 硅酸盐学报, **2010**, *38*, 1848.]
- (42) Kay, A.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930. doi: 10.1021/cm0115968
- (43) Feng, Y.; Ji, X.; Duan, J.; Zhu, J.; Jiang, J.; Ding, H.; Meng, G.; Ding, R.; Liu, J.; Hu, A.; Huang, X. *J. Solid State Chem.* **2012**, *190*, 303. doi: 10.1016/j.jssc.2012.02.026
- (44) Ma, T. L.; Akiyama, M.; Abe, E.; Imai, I. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2543. doi: 10.1021/nl051885l
- (45) Tian, H.; Hu, L.; Zhang, C.; Liu, W.; Huang, Y.; Mo, L.; Guo, L.; Sheng, J.; Dai, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1627. doi: 10.1021/jp9103646
- (46) Tian, H.; Hu, L.; Li, W.; Sheng, J.; Xu, S.; Dai, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7074. doi: 10.1039/c1jm10853k
- (47) Tian, H.; Hu, L.; Zhang, C.; Chen, S.; Sheng, J.; Mo, L.; Liu, W.; Dai, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 863. doi: 10.1039/c0jm02941f
- (48) Zhang, X.; Liu, F.; Huang, Q. L.; Zhou, G.; Wang, Z. S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12665. doi: 10.1021/jp201853c
- (49) Gong, J.; Pu, W.; Yang, C.; Zhang, J. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 94. doi: 10.1016/j.cej.2012.07.137
- (50) Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- (51) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981. doi: 10.1021/jp022656f
- (52) Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Péchy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4351.
- (53) Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613. doi: 10.1016/j.tsf.2007.05.090
- (54) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382. doi: 10.1021/ja00067a063
- (55) Zeng, L. Y.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Pan, X.; Shi, C. W.; Guo, L. *Chin. Phys. Lett.* **2004**, *21*, 1835. doi: 10.1088/0256-307X/21/9/045
- (56) Hao, Y. Z.; Wang, L. G. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 2039. [郝彦忠, 王利刚. 无机化学学报, **2007**, *23*, 2039.]
- (57) Hao, Y. Z.; Wang, L. G. *Acta Chim. Sin.* **2008**, *66*, 757. [郝彦忠, 王利刚. 化学学报, **2008**, *66*, 757.]
- (58) Song, M. Y.; Kim, D. K.; Jo, S. M.; Kim, D. Y. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 635. doi: 10.1016/j.synthmet.2005.08.018
- (59) Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985. doi: 10.1021/ja8078972
- (60) Charoensirithavorn, P.; Ogomi, Y.; Sagawa, T.; Hayase, S.; Yoshikawaa, S. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B354.
- (61) Wang, J.; Lin, Z. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 579. doi: 10.1021/cm903164k
- (62) Yu, H.; Zhang, S.; Zhao, H.; Xue, B.; Liu, P.; Will, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16277. doi: 10.1021/jp9041974
- (63) Xu, W. W.; Dai, S. Y.; Fang, X. Q.; Hu, L. H.; Kong, F. T.; Pan, X.; Wang, K. J. *Acta Phys. Sin.* **2005**, *54*, 5943. [徐炜炜, 戴松元, 方霞琴, 胡林华, 孔凡太, 潘旭, 王孔嘉. 物理学报, **2005**, *54*, 5943.]
- (64) Wang, Z. S.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9210. doi: 10.1021/jp010667n
- (65) Alarcón, H.; Boschloo, G.; Mendoza, P.; Solis, J. L.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18483. doi: 10.1021/jp0513521
- (66) Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475. doi: 10.1021/ja027945w
- (67) Kim, J. T.; Kim, S. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 336. doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.045
- (68) Wu, S. J.; Gao, X. S.; Qin, M. H.; Liu, J. M.; Hu, S. J. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 042106. doi: 10.1063/1.3617460
- (69) Antila, L. J.; Heikkilä, M. J.; Mäkinen, V.; Humalampi, N.; Laitinen, M.; Linko, V.; Jalkanen, P.; Toppari, J.; Aumanen, V.; Kemell, M.; Myllyperkiö, P.; Honkala, K.; Häkkinen, H.; Leskelä, M.; Korppi-Tommola, J. E. I. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16720. doi: 10.1021/jp204886n
- (70) Chen, S. G.; Chappel, S.; Diamant, Y.; Zaban, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4629. doi: 10.1021/cm010343b
- (71) Diamant, Y.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1977. doi: 10.1021/jp027827v
- (72) Diamant, Y.; Chappel, S.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1271. doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.003
- (73) Wu, S.; Han, H.; Tai, Q.; Zhang, J.; Xu, S.; Zhou, C.; Yang, Y.; Hu, H.; Chen, B.; Zhao, X. Z. *J. Power Sources* **2008**, *182*, 119. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.054
- (74) Jung, H. S.; Lee, J. K.; Nastasi, M.; Lee, S. W.; Kim, J. Y.; Park, J. S.; Hong, K. S.; Shin, H. *Langmuir* **2005**, *21*, 10332. doi: 10.1021/la051807d
- (75) Li, W. X.; Hu, L. H.; Dai, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2367. [李文欣, 胡林华, 戴松元. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2367.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111011
- (76) Wang, Z. S.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Sugihara, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2912. doi: 10.1021/cm0603102
- (77) Wu, X. M.; Wang, L. D.; Luo, F.; Ma, B.; Zhan, C.; Qiu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8075. doi: 10.1021/jp0706533
- (78) Park, S. K.; Kim, C.; Kim, J. H.; Bae, J. Y.; Han, Y. S. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, S131.
- (79) Alarcón, H.; Hedlund, M.; Johansson, E. M. J.; Rensmo, H.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13267. doi: 10.1021/jp072641n

- (80) Yang, S. M.; Kou, H. Z.; Wang, L.; Wang, H. J.; Fu, W. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1219. [杨术明, 寇慧芝, 汪玲, 王红军, 付文红. 物理化学学报, **2009**, *25*, 1219.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090526
- (81) Zhang, C. N.; Chen, S. H.; Mo, L. E.; Huang, Y.; Tian, H. J.; Hu, L. H.; Huo, Z. P.; Dai, S. Y.; Kong, F. T.; Pan, X. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16418. doi: 10.1021/jp2024318
- (82) Duan, Y.; Fu, N.; Liu, Q.; Fang, Y.; Zhou, X.; Zhang, J.; Lin, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8888. doi: 10.1021/jp212517k
- (83) Chen, H.; Yao, J. H.; Cao, Y. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2632. [程辉, 姚江宏, 曹亚安. 物理化学学报, **2012**, *28*, 2632.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201207301
- (84) Liu, J.; Yang, H.; Tan, W.; Zhou, X.; Lin, Y. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 396. doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.063
- (85) Liu, Q. P.; Huang, H. J.; Zhou, Y.; Duan, Y. D.; Sun, Q. W.; Lin, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 591. [刘秋平, 黄慧娟, 周洋, 段彦董, 孙庆文, 林原. 物理化学学报, **2012**, *28*, 591.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112161
- (86) Wang, M.; Bai, S.; Chen, A.; Duan, Y.; Liu, Q.; Li, D.; Lin, Y. *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 54. doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.050
- (87) Yang, S. M.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *Sci. China Ser. B* **2003**, *33*, 59. [杨术明, 李富友, 黄春辉. 中国科学B辑, **2003**, *33*, 59.]
- (88) Xu, W. W.; Dai, S. Y.; Hu, L. H.; Liang, L. Y.; Wang, K. J. *Chin. Phys. Lett.* **2006**, *23*, 2288. doi: 10.1088/0256-307X/23/8/089
- (89) Kim, S. K.; Son, M. K.; Kim, J. K.; Kim, B. M.; Hong, N. Y.; Prabakar, K.; Kim, H. J. *J. Jpn. Inst. Met.* **2012**, *51*, 09MA05-1.
- (90) Li, J.; Kong, F. T.; Wu, G. H.; Zhang, C. N.; Dai, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 881. [李洁, 孔凡太, 武国华, 张昌能, 戴松元. 物理化学学报, **2011**, *27*, 881.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110413
- (91) Li, J.; Wu, W.; Yang, J.; Tang, J.; Long, Y.; Hua, J. *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 699.
- (92) Sharma, G. D.; Kurchania, R.; Ball, R. J.; Roy, M. S.; Mikroyannidis, J. A. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 983081
- (93) Zhang, Z.; Evans, N.; M.Zakeeruddin, S.; Hunphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 398
- (94) Li, X.; Lin, H.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Li, J. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 322. doi: 10.1246/cl.2009.322
- (95) Kwon, Y. S.; Song, I. Y.; Lim, J.; Park, S. H.; Siva, A.; Park, Y. C.; Jang, H. M.; Park, T. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3467. doi: 10.1039/c2ra01251k
- (96) Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283. doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.016
- (97) Wang, M.; Li, X.; Lin, H.; Pechy, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Dalton Trans.* **2009**, *45*, 10015.
- (98) Li, X.; Lin, H.; Li, J. B. *Rare Metal Mat. Eng.* **2009**, *38* (Suppl. 2), 1047. [李鑫, 林红, 李建保. 稀有金属材料与工程, **2009**, *38* (Suppl. 2), 1047.]
- (99) Shen, H.; Lin, H.; Liu, Y.; Li, X.; Zhang, J.; Wang, N.; Li, J. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2092. doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.087
- (100) Lin, H.; Liu, Y.; Liu, C.; Li, X.; Shen, H.; Zhang, J.; Ma, T.; Li, J. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *653*, 81.
- (101) Song, B. J.; Song, H. M.; Choi, I. T.; Kim, S. K.; Seo, K. D.; Kang, M. S.; Lee, M. J.; Cho, D. W.; Ju, M. J.; Kim, H. K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11115. doi: 10.1002/chem.201100813
- (102) Han, L.; Islam, A.; Chen, H.; Malapaka, C.; Chiranjeevi, B.; Zhang, S.; Yang, X.; Yanagida, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6057. doi: 10.1039/c2ee03418b
- (103) Hara, K.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205. doi: 10.1021/la0357615
- (104) Neale, N. R.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183. doi: 10.1021/jp0538666
- (105) Wang, Z. S.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224. doi: 10.1021/jp067872t
- (106) Ren, X.; Feng, Q.; Zhou, G.; Huang, C. H.; Wang, Z. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7190. doi: 10.1021/jp911630z
- (107) Kuang, D.; Walter, P.; Nüesch, F.; Kim, S.; Ko, J.; Comte, P.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 10906. doi: 10.1021/la702411n
- (108) Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 6646. doi: 10.1002/anie.201002118
- (109) Fan, S. Q.; Kim, C.; Fang, B.; Liao, K. X.; Yang, G. J.; Li, C. J.; Kim, J. J.; Ko, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7747. doi: 10.1021/jp200700e
- (110) Lee, K. M.; Hsu, Y. C.; Ikegami, M.; Miyasaka, T.; Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Ho, K. M. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2416. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.041
- (111) Akhtaruzzaman, M.; Islam, A.; Karim, M. R.; Hasan, A. K. M.; Han, L. J. *Chem.* **2012**, *2013*, 910527.
- (112) Chen, Y. S.; Zeng, Z. H.; Li, C.; Wang, W. B.; Wang, X. S.; Zhang, B. W. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773. doi: 10.1039/b502725j
- (113) Li, C.; Zhou, J. H.; Chen, J. R.; Chen, Y. S.; Zhang, X. H.; Ding, H. Y.; Wang, W. B.; Wang, X. S.; Zhang, B. W. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 537.
- (114) Zuo, P.; Li, C.; Wu, Y. S.; Ai, X. C.; Wang, X. S.; Zhang, B. W.; Zhang, J. P. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *183*, 138. doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.03.007
- (115) Song, X. R.; Wang, W. B.; Zhang, X. H.; Li, C.; Wang, X. S.; Zhang, B. W. *Acta Chim. Sin.* **2008**, *66*, 1687. [宋晓睿, 王维波, 张雪华, 李超, 王雪松, 张宝文. 化学学报, **2008**, *66*, 1687.]
- (116) Nguyen, L. H.; Mulmudi, H. K.; Sabba, D.; Kulkarni, S. A.; Batabyal, S. K.; Nonomura, K.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16182. doi: 10.1039/c2cp42959d

- (117) Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576. doi: 10.1021/jp962377q
- (118) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144. doi: 10.1021/jp0619641
- (119) Shi, C. W.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Pan, X.; Kong, F. T.; Hu, L. H. *Vib. Spectrosc.* **2005**, *39*, 99. doi: 10.1016/j.vibspec.2005.01.002
- (120) Greijer, H.; Lindgren, J.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6314. doi: 10.1021/jp011062u
- (121) Wang, Z. S.; Hara, K.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H.; Sugihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3907. doi: 10.1021/jp044851v
- (122) Wang, Z. S.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224. doi: 10.1021/jp067872t
- (123) Pei, J.; Peng, S.; Jifu, S.; Liang, Y.; Tao, Z.; Liang, J.; Chen, J. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 620. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.028
- (124) Yin, X.; Zhao, H.; Chen, L.; Tan, W.; Zhang, J.; Weng, Y.; Shuai, Z.; Xiao, X.; Zhou, X.; Li, X.; Lin, Y. *Surf. Interface Anal.* **2007**, *39*, 809.
- (125) Yin, X.; Tan, W.; Zhang, J.; Weng, Y.; Xiao, X.; Zhou, X.; Li, X.; Lin, Y. *Colloid Surface A* **2008**, *326*, 42. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.05.013
- (126) Boschloo, G.; Lindström, J.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 11. doi: 10.1016/S1010-6030(02)00072-2
- (127) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 381. doi: 10.1016/S0009-2614(03)00029-0
- (128) Yang, H.; Liu, J.; Lin, Y.; Zhang, J.; Zhou, X. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6271. doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.054
- (129) Kuang, D. B.; Klein, C.; Ito, S.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Evans, N.; Duriaux, F.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1133.
- (130) Zhao, J.; Yan, F.; Qiu, L.; Zhang, Y.; Chen, X.; Sun, B. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11516. doi: 10.1039/c1cc15069c
- (131) Shi, C. W.; Ge, Q.; Li, B.; Tao, L.; Liu, Q. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 2327. [史成武, 葛 茜, 李 兵, 桃李, 刘清安. 物理化学学报, **2008**, *24*, 2327.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20081230
- (132) Kusama, H.; Kurashige, M.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *169*, 169. doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.06.012
- (133) Kusama, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 333. doi: 10.1016/j.solmat.2004.05.003
- (134) Kelly, C. A.; Farzad, F.; Thompson, D. W.; Stipkala, J. M.; Meyer, G. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 7047. doi: 10.1021/la990617y
- (135) Kopidakis, N.; Benkstein, K. D.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11307.
- (136) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4808. doi: 10.1021/ja8091278
- (137) Stergiopoulos, T.; Rozi, E.; Karagianni, C. S.; Falaras, P. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 307. doi: 10.1186/1556-276X-6-307
- (138) Liu, X.; Qin, D.; Fan, Y.; Li, K.; Li, D.; Meng, Q. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1735. doi: 10.1016/j.elecom.2007.03.029
- (139) Shi, C. W.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Pan, X.; Guo, L.; Hu, L. H.; Kong, F. T. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 251.
- (140) Raja, S.; Satheeshkumar, C.; Rajakumar, P.; Ganesan, S.; Maruthamuthu, P. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7700. doi: 10.1039/c1jm10334b
- (141) Cai, M.; Pan, X.; Liu, W.; Sheng, J.; Fang, X.; Zhang, C.; Huo, Z.; Tian, H.; Xiao, S.; Dai, S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4885. doi: 10.1039/c3ta00835e
- (142) Kisserwan, H.; Ghaddar, T. H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3877. doi: 10.1039/c0dt01554g
- (143) Zhu, Y.; Shi, Y.; Wang, L.; Gao, R.; Ma, B.; Geng, Y.; Qiu, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15001. doi: 10.1039/c004372a
- (144) Wang, M.; Pan, X.; Fang, X.; Guo, L.; Liu, W.; Zhang, C.; Huang, Y.; Hu, L.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5526. doi: 10.1002/adma.v22.48
- (145) Zhao, J.; Sun, B.; Qiu, L.; Caocen, H.; Li, Q.; Chen, X.; Yan, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18380. doi: 10.1039/c2jm32607h