

表面修饰的 TiO_2 太阳能电池界面特性研究

李 艳^{1,2} 庄全超^{*3} 王洪涛¹ 吴文伟² 赵宇龙³ 强颖怀³

(¹ 中国矿业大学机电工程学院, 徐州 221116)

(² 中国矿业大学理学院, 徐州 221116)

(³ 中国矿业大学材料科学与工程学院锂离子电池实验室, 徐州 221116)

摘要: 用水热法制备了具有典型锐钛矿晶型的 TiO_2 纳米材料, 采用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 对 TiO_2 薄膜电极进行修饰改性。用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和光电子能谱 (XPS) 测试电极的物相及表面结构, 结果显示 TiO_2 薄膜表面包覆一层粒径较大的氧化铬颗粒, 整个电极仍保持均匀的多孔结构。电流-电压 (I - V) 曲线测试结果显示, 改性后最佳电极的短路电流和光电转换效率分别比改性前提高了 31.1% 和 40.4%。用电化学阻抗谱 (EIS) 测试电池的界面特性, 从测试结果可以看出, 相同偏压下, 改性后电池的 TiO_2 /染料/电解质界面电阻更大, 说明氧化铬包覆层在一定程度上抑制了界面的电子复合, 改善了电池的光电输出特性。

关键词: TiO_2 薄膜; 染料敏化太阳能电池; 电化学阻抗谱; 表面修饰

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)04-0763-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.052

Electrode Interface Characteristics of TiO_2 Solar Cells with Surface Modification

LI Yan^{1,2} ZHUANG Quan-Chao^{*3} WANG Hong-Tao¹

WU Wen-Wei² ZHAO Yu-Long³ QIANG Ying-Huai³

(¹School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

(²School of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

(³Li-ion Batteries Lab, School of Material Science and Engineering,
China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: TiO_2 nanomaterial with typical anatase was prepared by hydrothermal method. A surface modification method was carried out by over layer coating on the surface of TiO_2 thin film using $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. The surface phase and morphology of electrodes were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that a layer of chromium oxide with larger particles was coated on TiO_2 thin film and the electrode remains homogeneous porous structure. The current-voltage (I - V) curves revealed that short circuit current and photoelectric transfer efficiency of the optimal modified electrode enhanced by 31.1% and 40.4% respectively more than before. Interface characteristics of cells were discussed using EIS. Seen from the results, the resistance of TiO_2 /dye/electrolyte interface of modified electrode was much larger than before at the same bias. It is indicated that chromium oxide coating on TiO_2 thin film suppressed the charge recombination reactions and improved the performance of DSSCs.

Key words: TiO_2 thin film; dye-sensitized solar cells; electrochemical impedance spectroscopy; surface modification

收稿日期: 2013-07-08。收修改稿日期: 2013-09-25。

学科创新能力提升基金(No.2013XK04)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhuangquanchao@126.com; Tel: 13605215324

纳米结构的 TiO_2 基染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 由于其低廉的价格、制作的简单性、理论转化效率高和对环境友好等优点而成为了新一代太阳能电池的研究热点与重点^[1-3]。目前,其光电转化效率已超过 12%^[4]。

多孔的 TiO_2 电极具有大的比表面积,能吸附更多的染料以提高光的吸收率,但同时与电解液的大面积接触也造成了导带中的大量电子与电解液中 I_3^- 的直接复合,这种复合削弱了光生载流子向外电路的传输。为了减少这种复合,提高电池的光电转换效率,国内外很多研究小组在电极的制备和表面的修饰改性方面进行了深入的研究,比如通过造孔剂制备大孔 TiO_2 薄膜^[5],添加表面活性剂^[6],在 TiO_2 表层涂覆修饰层,如氧化钨^[7], BaTiO_3 ^[8], Al_2O_3 ^[9-10], ZnO ^[11], MgTiO_3 ^[12], SrCO_3 ^[13] 和 CaCO_3 ^[14] 等,也有的研究小组对 TiO_2 表面进行了强酸^[15] 或者 UV-O_3 处理^[16]。本文采用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液对 TiO_2 表面进行修饰,用 XRD, SEM 和 XPS 确定修饰电极表面物相和形貌,用电化学工作站测试 DSSCs 的光电流-电压 (I - V) 曲线和电化学阻抗谱 (EIS), 讨论表面修饰电极的界面电阻和电容等特性。

1 实验部分

1.1 多孔 TiO_2 薄膜电极的制备

水热法制备 TiO_2 浆料:将 10 mL 的钛酸四丁酯缓慢滴入 60 mL 的去离子水中并搅拌使之充分水解;加入适量的醋酸将 pH 值调至 2,然后将混合液加热至 80 °C 再搅拌 5 h,将体积调整至 50 mL 左右,冷却后将浆料移至带聚四氟乙烯衬底的高压反应釜中,加热至 220 °C 水热 5 h;冷却后倒出上层清液,在剩下的浆料中加入 0.2 g 的表面活性剂聚乙二醇 4000 (PEG) 和 0.2 mL 的乙酰丙酮,充分搅拌后待用。

多孔薄膜电极的制备:将上述浆料用手术刀刮涂在四周粘有胶带的 FTO 导电玻璃 ($15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) 上,电极面积为 0.28 cm^2 ,自然晾干后将薄膜电极放入马弗炉中在 450 °C 烧结 30 min,降至室温后即制得 TiO_2 电极。

电极的表层修饰:将制备的 TiO_2 电极浸入浓度为 15% 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中浸泡,取出后用去离子水冲洗并吹干,放入马弗炉中在 450 °C 烧结 20 min,即制得表面修饰氧化铬层的 TiO_2 电极,记为 CrT。为了做比较,将未作表面修饰处理的电极记为 TN,

待炉温降至 80 °C 后立即取出电极并浸入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 N719 无水乙醇溶液中过夜。将染色好的电极取出后用无水乙醇冲洗并吹干待用。

Pt 电极的制备:用滴液试管取一滴 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 滴到 FTO 玻璃上,用匀胶机将液体均匀的旋涂在导电玻璃上,然后放入马弗炉中在 450 °C 烧结 30 min。

1.2 电池组装

将制备好的光电极与镀铂的对电极用夹子夹紧,中间用一层 50 μm 的热封膜 (surlyn1702) 隔开以控制电解液厚度,在两电极之间注入电解质溶液 (溶质: $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMPII + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ GuSCN + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiI + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2 ; 溶剂: 乙腈), 即构成类似三明治结构的染料敏化太阳能电池。

1.3 表征与测试

采用 D8 ADVANCE 型 (德国, BRUKER 公司) X 射线衍射仪 (XRD) 对表面修饰前后的 TiO_2 电极的物相结构进行表征,测试电压为: 40 kV, 电流为 30 mA, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射。采用型号为 SIRION200 (FEI 公司) 的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察 TiO_2 薄膜的表面和断面形貌及微结构。用光射线电子能谱 (XPS) (ESCALAB 250 Xi, 美国) 分析 TiO_2 薄膜表面包覆层的主要成分。通过 CHI660d 电化学工作站测试 DSSC 的电流-电压曲线 (I - V)、电化学阻抗谱 (EIS) 和 Mott-Schottky 曲线 (M - S), I - V 测试采用的光源为 500 W 的氙灯 (CHF-XM500), 入射光强为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 电极的表征

图 1 为 TiO_2 电极的 XRD 图。 SnO_2 对应的衍射峰是导电玻璃基底的衍射峰。从图中可以看出,水

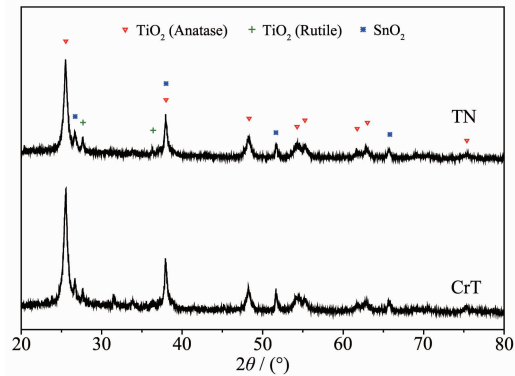
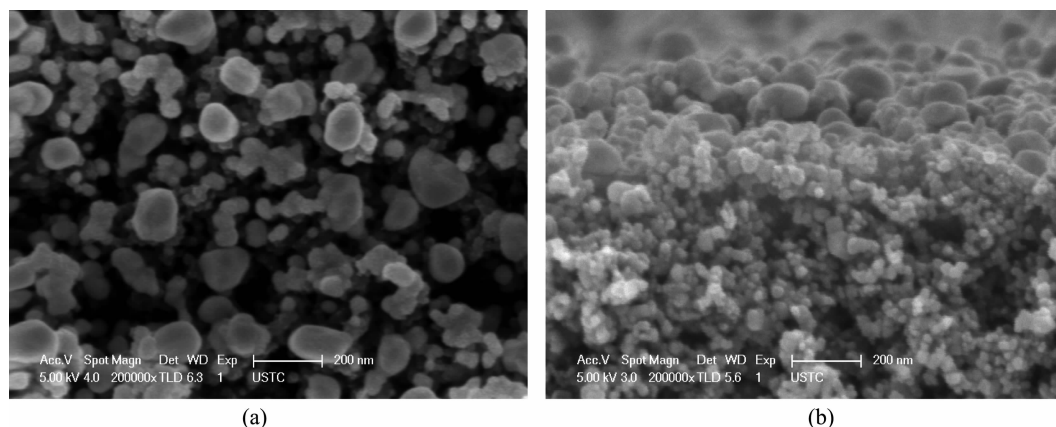


图 1 TiO_2 电极的 XRD 图

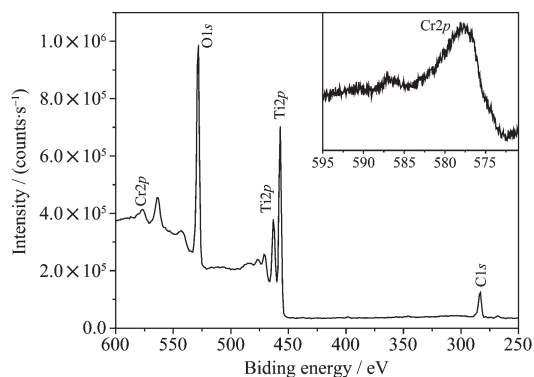
Fig.1 XRD patterns of the TiO_2 electrode

图2 表面修饰 TiO_2 电极的表面(a)和断面(b)的 SEM 照片Fig.2 SEM images of TiO_2 electrode with surface modification: Surface (a) and Cross-section (b)

热法制备的 TiO_2 以锐钛矿为主相,伴有极少量的金红石相,晶体生长较好。经过表面修饰后, CrT 的衍射峰位置和相对强度均未发生明显变化,并未发现所掺杂物质的独立相,说明掺杂和表面包覆不会改变 TiO_2 的晶型,所制备的电极晶型仍以锐钛矿为主。

图2是表面修饰 TiO_2 电极的表面和断面的 SEM 照片。可以看出电极薄膜分为两层,表面包覆很薄的一层粒径较大的物质,表面粗糙且多孔,经 XPS 测试证实,这层粒径较大的物质为氧化铬,粒径大约为 80~120 nm;下层颗粒粒径较小,为 TiO_2 颗粒, TiO_2 薄膜内部呈均匀的纳米多孔状结构,粒径约为 30 nm 左右。从图 2(b)中可以清晰地看出,氧化铬层是单独存在于 TiO_2 薄膜表面的,并未渗透到 TiO_2 薄膜内部,这能使电极的总表面积增大,帮助吸附更多的染料,而不会影响到电极内部的网状结构。

图3为表面修饰 TiO_2 电极的 XPS 图。图中相

图3 表面修饰 TiO_2 电极的 XPS 谱图Fig.3 XPS spectra for TiO_2 electrode with surface modification

对强度最高的 2 个峰分别 O1s 和 Ti2p ,这 2 个峰对应的是电极材料中的 TiO_2 成分, Cr2p 谱线的位置出现在 577.3 eV,对应为 Cr 的氧化物(Cr_2O_3),该处峰值强度相对较低,整个电极中 Cr2p 的原子含量仅为 1.7%,这说明电极材料中 Cr_2O_3 的含量相对较少。

2.2 光电性能的表征

图4和表1给出了经 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 浸泡修饰前后 DSSCs 的 $I-V$ 特性曲线及电池的光电性能参数。从光电流曲线(a)和光电性能参数可以看出,修饰后电极的光电性能均优于未修饰电极,随着浸泡时间的延长,短路电流和光电转换效率先增大后减小,其中浸泡 30 min 获得的电极光电性能最佳,与未修饰电极相比, I_{sc} 和 η 分别提高了 31.1%和 40.4%;从图 4(b)中的暗电流曲线可以看出,所有表面修饰电极的暗电流均小于未修饰电极,且暗电流随着浸泡时间的延长而减小。这些现象可以从两方面进行解释:(1) 经过 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 浸泡烧结后会在 TiO_2 薄膜表面形成一层 Cr_2O_3 包覆层,该包覆层为绝缘氧化物,且团聚粒径较大,这使电极的总表面积有所增大,并导致染料吸附量的增多,同时电极的比表面积和孔径减小了,减少了 TiO_2 和电解质的直接接触,抑制了电荷的复合,从而提高了电池的光电转换效率。(2) 随着浸泡时间的延长,暗电流越来越小,光电流反而下降,这是由于表面包覆层含量高会堵塞 TiO_2 薄膜中的孔洞,增大电极电阻,减小暗电流,但同时 TiO_2 和电解质接触面的减小会导致光照状态下的染料不能及时有效地再生,影响了电子的传输,所以浸泡时间过长虽然减小了暗电流,但却导致了光生电子在 TiO_2 导带中注入效率的下降,使光

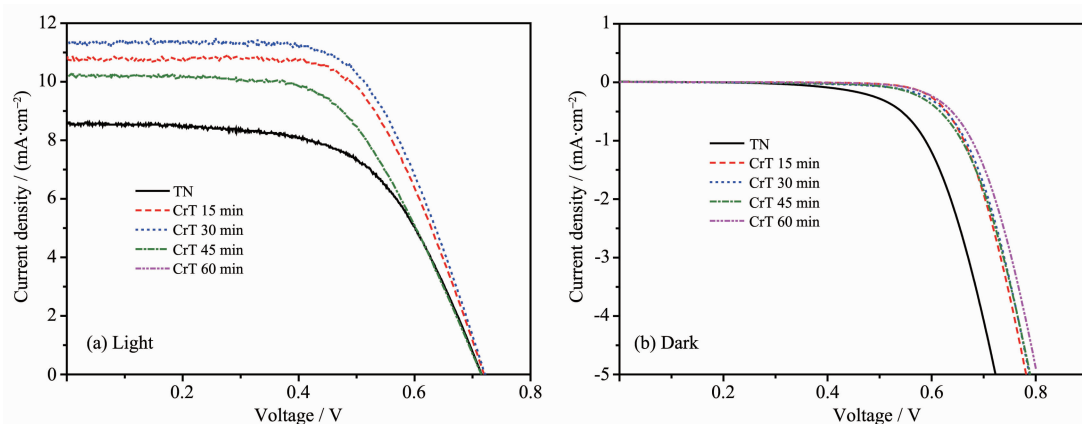
图 4 DSSCs 的 I - V 曲线 (a)光电流, (b)暗电流Fig.4 I - V curves of DSSCs (a) photocurrent, (b) dark current

表 1 DSSCs 的光电化学参数

Table 1 Photoelectrochemical parameters of the DSSCs

Sample	$I_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$
TN	8.61	0.716	0.599	3.69
CrT 15 min	10.79	0.720	0.635	4.92
CrT 30 min	11.29	0.721	0.636	5.18
CrT 45 min	10.22	0.715	0.587	4.29
CrT 60 min	9.91	0.730	0.550	3.98

电流和光电转换效率下降。

2.3 EIS 测试

在不同的外加偏压条件下 ($-0.55 \sim -1$ V), 测试 CrT(30 min) 在暗态条件下的 EIS, 结果如图 5 所示。采取图 6 中的等效电路来拟合, 图中黑色曲线为拟合曲线。该等效电路中, R_{pt} 和 C_{pt} 表示电荷在铂对电极中的传递电阻和电容, 对应于 EIS 的高频段圆弧; Z_w 表示电子在 TiO_2 薄膜内的传输过程, 对应于高频和低频段的中间部分; R_k 和 C_μ 表示电子在 TiO_2 /染料/电解质界面的传输电阻和电容, 对应于 EIS 的中频段圆弧; R_d 和 C_d 表示 I^- 离子在电解质中的扩散电阻和扩散电容, 对应于 EIS 的低频段圆弧。图 5(a) 中阻抗谱中仅有一段圆弧, 此时 TiO_2 可以看作是绝缘体, 电子的复合电阻主要由 FTO/电解质界面的复合电阻 R_{FTO} 和 TiO_2 /染料/电解质界面的传输电阻 R_k 组成, 两者无法分开, 故可将两者看成一个整体进行拟合, 高频段和低频段的圆弧没有出现, Z_w 、 R_{pt} 和 R_d 可忽略。外置偏压升高到 -0.6 V 时, 在 TN 的 EIS 中可以看到一段斜率接近 $\pi/4$ 的直线, 这部分 Warburg 阻抗对应于电子在 TiO_2 薄膜内的传输, CrT 则在偏压为 -0.7 V (图 5(d)) 时出现了明显的 Warburg 阻抗; 随着外置偏压 (绝对值) 的升高,

中频段圆弧的半径减小, 高频部分圆弧逐渐显现出来, 相比之下电子传输电阻很小, Warburg 阻抗可以忽略, 此时 EIS 主要由两段圆弧组成 (图 5(e)(f)); 随着外置偏压继续增大, 低频段圆弧也越来越明显, 此时, I^- 离子在电解质中的扩散过程不能忽略。相比较而言, CrT 的中频段圆弧半径比 TN 的要大, 低偏压时尤其明显, 说明 CrT 的 R_k 比 TN 的大, 这可以减少薄膜内电子与电解质中 I^- 离子的复合, 使电子能更有效地注入到 TiO_2 导带。随着外置偏压的升高, R_k 的差距缩小, 这是因为在暗态下, TiO_2 的费米能级低于导带能级, 没有光生电流注入外电路, 回路中的电流主要来自于电子与 I_3^- 的复合反应, CrT 的表面绝缘层增大了界面电阻, 外置偏压升高时, TiO_2 中的电子浓度增大, 回路电流增大, 界面电阻随之减小 ($R = dV/di$)^[17], 当电子浓度增大到一定程度时, CrT 的界面电阻与 TN 的界面电阻相比, 差距不再明显。

2.3.1 界面复合电阻 R_k

在较低偏压时, 膜电极电子的复合电阻主要由 R_{FTO} 和 R_k 组成, 两者无法通过模型分开, 在高偏压下, 电子的复合电阻主要取决于 R_k , R_{FTO} 可以忽略。 R_k 和外加电压 V 之间的关系可以表示为^[18]:

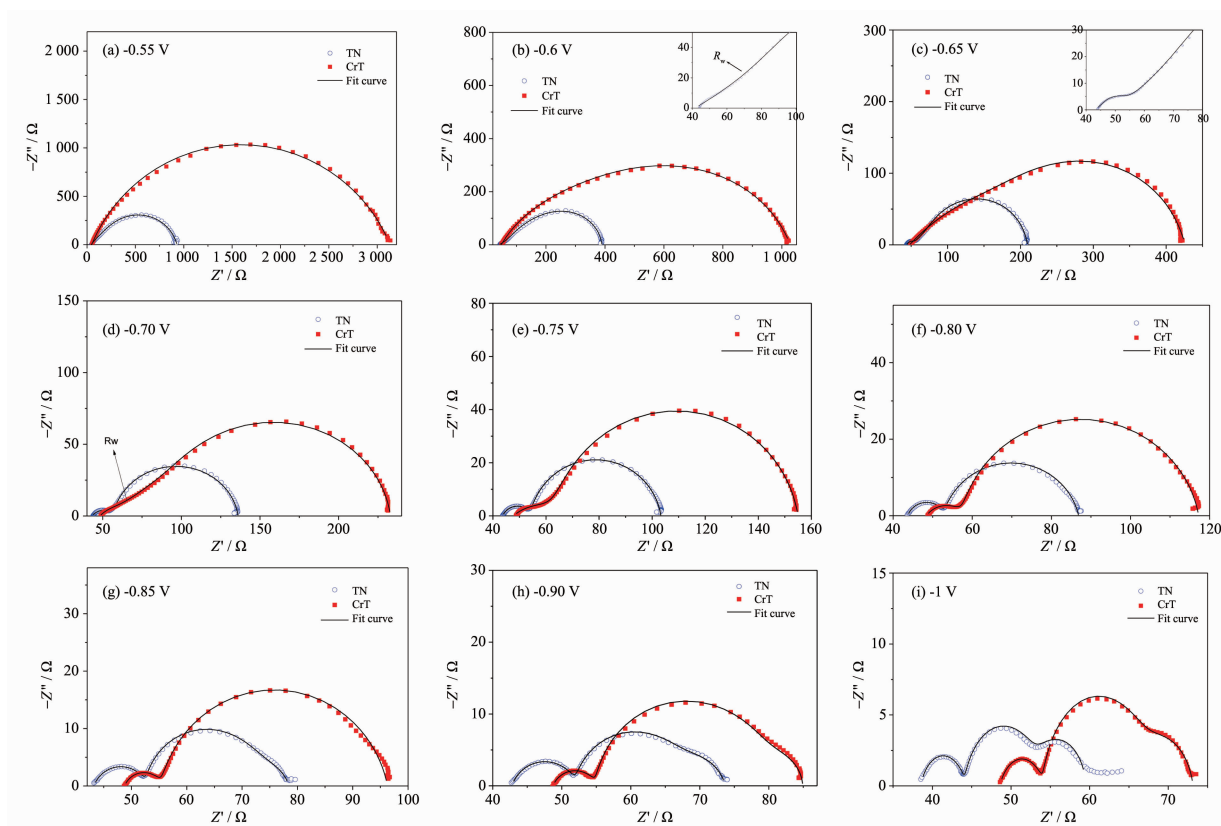


图5 DSSCs 的 EIS 谱图

Fig.5 EIS spectra of DSSCs

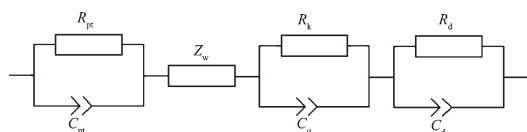


图6 DSSCs 的等效电路

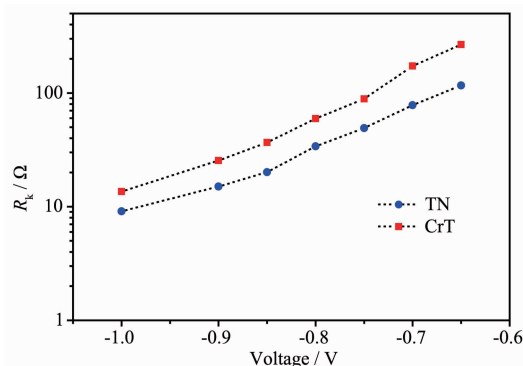
Fig.6 Equivalent circuit of DSSCs

$$R_k = R_0 e^{\alpha e V / (kT)} \quad (1)$$

α 是电荷传输因子, R_0 为外加偏压为 0 时的电子复合电阻。利用 Zview 软件和等效电路 (图 6) 对 EIS 进行拟合, 根据拟合数据结果可以得到 TiO₂/染料/电解质界面传输电阻 R_k 随外置偏压的变化关系 (图 7)。在暗态下, R_k 对外置偏压的变化敏感, CrT 的电荷传输电阻比 TN 的大, 且变化幅度更加明显。两者的 R_k 都随外置偏压升高 (绝对值) 呈指数规律下降, 在高频区域, 当对电极的阻抗明显出现时, 外置偏压应扣除在对电极上的影响。

2.3.2 界面化学电容 C_μ

TiO₂ 为 n 型半导体, 当它与电解质溶液接触时, 就会在接触界面上形成双电层, 双电层主要有 3 种: 空间电荷层、紧密双层 (Helmholtz 层) 和分散层 (Gouy 层), 每个双电层都有各自的电容, 半导体/溶

图7 TiO₂/染料/电解质界面的传输电阻Fig.7 Charge-transfer resistance at the TiO₂/dye/electrolyte interface

液界面的等效电容值可以看做是这三者的电容值串联而成, 由于电势的变化主要体现在空间电荷层中, 整个界面的微分电容可近似地看作是固体表面空间电荷层的电容^[18]:

$$\frac{1}{C_\mu} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \approx \frac{1}{C_{SC}} \quad (2)$$

这里 C_{SC} 空间电荷层电容, C_H 是 Helmholtz 层电容, C_G 是 Gouy 层电容。当外置偏压不是很负时, 半导体表面能带向上弯曲, n 型半导体出现耗尽层状态, 界

面化学电容可以表示为^[18]:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{eN_d \epsilon_0 \epsilon_r A^2} (V - V_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (3)$$

这里 ϵ_0 和 ϵ_r 分别是真空介电常数($8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$)和相对介电常数, 本文中 ϵ_r 取值为 80; V 为电极电位, V_{fb} 为平带电位; k 为 Boltzmann 常数 ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); e 为电子电荷 ($e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$); A 为电极面积, 式(3)常被称为“Mott-Schottky(M-S)关系”。当外置偏压很负时, 半导体表面能带向下弯曲, n 型半导体出现富集层状态, 界面化学电容与总电子密度 n 的关系可以表示为^[19]:

$$C_{\mu} = \frac{e^2}{kT} n \quad (4)$$

其中 n 与外置偏压呈指数关系^[20]。图 8 是在 $-1 \sim 0.5 \text{ V}$ 测试的电极的 M-S 曲线, 测试频率为 1 kHz , 可以看出 C^{-2} 和 V 分两段呈线性关系, 这是因为所制备的薄膜电极并未覆盖所有的导电玻璃基底, 裸露的 FTO 与电解液接触也形成了一个空间电荷层, 外置偏压不是很负时, 这个空间电荷层的电容比较显著, 所以第一段直线区域主要对应于 FTO 和电解质形成的空间电荷层, 外置偏压很负时的第二段直线区域对应于 TiO_2 薄膜与电解液形成的空间电荷层。这两段斜率都为正, 体现了 SnO_2 (FTO 表面的导电层)和 TiO_2 为 n 型半导体的特性。根据式(3)和第二段直线的斜率可以计算出 TN 和 CrT 的平带电位分别为 -0.79 V 和 -0.75 V , CrT 平带电位的正移增大了染料的 LUMO 能级和 TiO_2 导带能级的带隙, 从而增大了电子从激发态染料向 TiO_2 导带的注入效率。根据曲线斜率计算出 TN 和 CrT 的载流子浓度 N_d 分别为 $1.24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.49 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 这正是由于 CrT 平带电位的正移使光生电子的注入效率

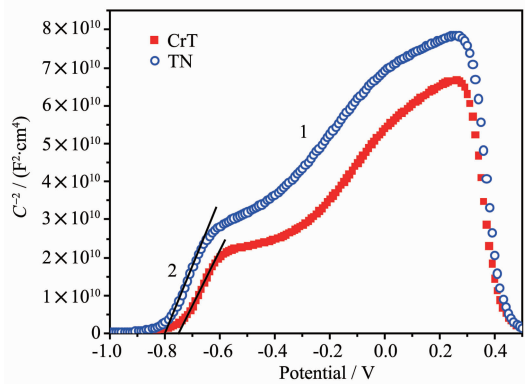


图 8 DSSCs 的 Mott-Schottky 曲线
Fig.8 Mott-Schottky curves for DSSCs

增大,从而增加了薄膜内载流子浓度,增大了电池的短路电流。

图 9 给出了暗态下 C_{μ} 与外置偏压的关系,从图中可以看出 TN 和 CrT 的界面化学电容分两段与外置偏压呈指数规律,取对数后,两种电池都出现了斜率不同两条直线,斜率转折点在 -0.8 V 处,这种变化主要源于拟合模型的转变,偏压为 $-0.65 \sim -0.8 \text{ V}$ 时,两种电池的低频区圆弧没有出现或者很小,在拟合 EIS 时 R_d 和 C_d 都忽略了,而偏压为 $-0.85 \sim -1 \text{ V}$ 时,低频区圆弧明显, R_d 和 C_d 不能忽略,所以拟合元件的取舍对拟合数据有一定的影响。

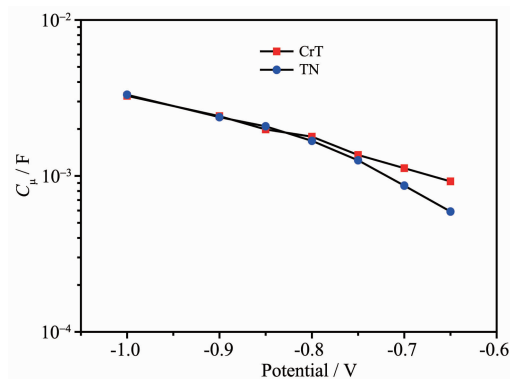


图 9 DSSCs 的 C_{μ} -电压关系图
Fig.9 C_{μ} -potential relationship of DSSCs

2.3.3 电子寿命

电子寿命 τ 与化学电容 C 之间的关系为^[21]:

$$\tau = C_{\mu} R_k \quad (5)$$

根据式(5)计算出不同外置偏压下 DSSCs 的电子寿命,如图 10 所示,电子寿命随外置偏压的升高而减小,说明外置偏压促进了电子与电解质中离子的复合,偏压越大,复合速率越快,电子在 TiO_2 薄膜内扩散的寿命越短,相同偏压下,表面修饰电极的电子寿命大于未修饰电极,这是因为修饰电极表面

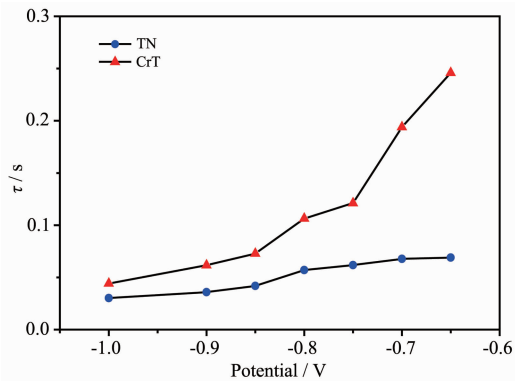


图 10 DSSCs 的电子寿命
Fig.10 Electron lifetime of DSSCs

的绝缘层部分抑制了电子与电解质中 I^- 离子的复合,故而延长了电子的寿命,可见,表层修饰电极更能促进光生载流子向 FTO 基底扩散,从而提高电池的光电转换效率。

3 结 论

利用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 对 TiO_2 电极表面进行修饰,用 XPS 确定烧结后电极表面物质为氧化铬,测试了修饰电极的光电性能,结果显示,修饰后电极的光电性能明显优于未修饰电极,其中浸泡 30 min 获得的电极光电性能最佳,短路电流和光电转化效率分别为 $11.29 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 5.18%。通过对比修饰电极和未修饰电极的 EIS 可知,电池的 R_k 和 C_μ 都随外置偏压呈指数规律变化,修饰电极的界面电阻 R_k 和电子寿命都大于未修饰电极;这说明 TiO_2 薄膜表面的氧化铬层既增加了染料的吸附量,增大了薄膜内电子浓度,又在一定程度上抑制了电荷的复合,整体提高了电池的光电输出效率。

致谢: 感谢中国矿业大学现代分析测试中心的于冰副教授和卢兆林博士在本文的实验测试中给予的帮助。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grtzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737-740
- [2] Grtzel M. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2003**,**4**:145-153
- [3] Grtzel M. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(20):6841-6851
- [4] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*, **2011**,**334**:629-634
- [5] LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei(杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(11):1965-1969
- [6] XU Bo(徐波), Wu Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(11): 1900-1906
- [7] LI Li(李丽), ZHANG Gui-You(张贵友), CHEN Ren-Jie(陈人杰), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2009**,**30**(11):2247-2251
- [8] Zhang L, Shi Y H, Peng S J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2008**,**197**:260-265
- [9] Wu S J, Han H W, Tai Q D, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **182**:119-123
- [10] Zhang X, Sutanto I, Taguchi T, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. C*, **2003**,**80**:315-326
- [11] Kim K E, Jang S R, Park J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. C*, **2007**,**91**:366-370
- [12] Yang S, Kou H, Song S, et al. *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng.*, **2009**,**340**:182-186
- [13] Kim J T, Kim S H. *Sol. Energy. Mater. Sol. C*, **2011**,**95**:336-339
- [14] Wang Z S, Yanagida M, Sayama K, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(12):2912-2916
- [15] Park K H, Jin E M, Gu H B, et al. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**: 2208-2211
- [16] Lee B K, Kim J J. *Curr. Appl. Phys.*, **2009**,**9**:404-408
- [17] XU Xue-Qing(徐雪青), XU Gang(徐刚). *Sci. Sin. Chim.*(中国科学:化学), **2011**,**41**(1):37-43
- [18] Morrison S R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode*. New York: Plenum Press, **1980**:401
- [19] Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, **2005**,**87**:117-131
- [20] Bisquert J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:325-333
- [21] Bisquert J, Vkhrenko V S. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(7): 2313-2322