

TiO₂ 纳米微球的制备及在染料敏化太阳能电池中的应用

朱清^{*1} 涂洛² 周幸福²

(¹东南大学成贤学院化工与制药工程系,南京 210088)

(²南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要:以四氯化钛、盐酸为原料,制备出花状TiO₂纳米微球,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等测试方法,对样品的结构和形貌进行了表征。为了提高TiO₂微球电池的光电性能,利用TiO₂微球作为反射层构造了双层结构的薄膜电极,结果表明,双层结构染料敏化太阳能电池在100 mW·cm⁻²(1.5 G)光照条件下,短路光电流J_{sc}=17.64 mA·cm⁻²,开路光电压V_{oc}=0.74 V,填充因子FF=0.63和光电转化效率η=8.33%。相比TiO₂微球制备的太阳能电池,双层结构染料敏化太阳能电池光电转化效率提高至5.3倍。最后对电极中染料的吸附量、电极的光散射性能和电池的电化学阻抗做了进一步研究和分析,研究表明,双层结构电池增强光的捕获能力,从而提高光伏性能。

关键词:TiO₂纳米微球;染料敏化太阳能电池;光电转化效率;反射层

中图分类号:0614.41⁺¹ **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4861(2016)08-1319-08

DOI:10.11862/CJIC.2016.195

TiO₂ Microspheres: Formation and Performance Improvement for Dye-Sensitized Solar Cells

ZHU Qing^{*1} TU Luo² ZHOU Xing-Fu²

(¹Department of Chemical Engineering of Chengxian College, Southeast University, Nanjing 210088, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: TiO₂ microspheres were synthesized by a facile hydrothermal method using TiCl₄ and concentrated hydrochloric acid (36.5%~38% by weight) as raw materials. The structures and morphologies of the obtained samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In order to improve the performance of DSSC, double-layered photoanode was fabricated by using TiO₂ microspheres as the reflecting layer. The result shows that the TiO₂ photoanode made of TiO₂ microspheres and TiO₂ nanoparticles exhibits an open-circuit photovoltage (V_{oc}) of 0.74, a short-circuit photovoltage (J_{sc}) of 17.64 mA·cm⁻², a fill factor (FF) of 0.63, which lead to an overall energy-conversion efficiency (η) of 8.33% under the illumination of one sun (AM 1.5, 100 mW·cm⁻²). Compared with those electrodes made of TiO₂ microspheres, enhanced light harvesting efficiency based DSSC was observed. Dye loading, light scattering property of the photoanodes and electrical impedance spectra of DSSCs were further analysed.

Keywords:TiO₂ microspheres; dye-sensitized solar cells; energy-conversion efficiency; reflecting layer

1991年,Grätzel教授领导的研究小组在染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells,DSSC)研究中取得重大突破^[1]。此后,DSSC作为第三代太阳能电池,由于具有原材料丰富、成本低廉、无毒无污染等优点,而备受人们关注^[2-4]。在DSSC中,光阳极与太阳光的捕获、电子的注入和收集有关,所以其对染料敏化太阳能电池的光电转换性能有很大的影响。目前,通过调控光阳极TiO₂颗粒的微观形貌、微观结构,提高其吸附染料能力、电子传输以及光散射能力等,从而提高DSSC光电转换效率是当前研究的热点之一。近年来,已经报道的光阳极的TiO₂纳米材料有TiO₂纳米颗粒^[5-6]、TiO₂纳米棒^[7-9]、TiO₂纳米管^[10-11]、TiO₂纳米线^[12-14]以及TiO₂纳米晶有序聚集体^[15-18]。其中,TiO₂纳米颗粒细小、比表面积大,因此有利于染料的吸附和入射光的捕获。但由于颗粒表面态密度高,电子扩散系数小,电子在纳米颗粒TiO₂多孔膜中传输需克服较大晶界势垒,制约了DSSC电池光电转换效率^[19]。研究表明,当TiO₂颗粒增加到亚微米尺寸时,会使光的散射能力加强,可有效促进染料分子对入射光的吸收^[20-21]。因此,利用亚微米或者微米级的TiO₂作为反射层,优化光捕获和电子收集能力,是提升DSSCs性能的一条有效途径。

本工作中以TiCl₄为原料,在盐酸溶液体系中采用水热合成法制备出花状金红石TiO₂微球。为了提高TiO₂微球电池的光电性能,构造了双层结构的薄膜电极,底层是由TiO₂纳米小颗粒制备的薄膜,用于减少膜电极与导电玻璃的接触电阻和吸收足够的染料;顶层是由TiO₂微球制备的薄膜,作为反射层来增强光的吸收效率。结果表明双层结构染料敏化太阳能电池光电转化效率大大提高。最后对电极染料吸附量、光的漫反射率和电池的电化学阻抗做了进一步分析。

1 实验部分

1.1 试 剂

三氯化钛,四氯化钛,乙基纤维素,FTO导电玻

璃(2.2 mm,日本板硝子株式会社),热封膜(25 μm,美国Dupont),盐酸,去离子水(二次去离子水,南工大膜所)

1.2 实验过程

1.2.1 TiO₂纳米微球的制备

将20 mL的37.5%盐酸和20 mL水加入到烧杯中,搅拌10 min,随后在上述溶液中加入一定量的四氯化钛后搅拌。将混合溶液移入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,180 ℃下保温不同时间(3、6、9、12 h),将所得产物用乙醇及去离子水洗涤多次去除杂质,样品置于真空干燥箱中干燥24 h,制得TiO₂微球粉体。

1.2.2 TiO₂纳米小颗粒的制备

根据文献的制备方法^[22],采用水热法制备TiO₂纳米小颗粒。在室温下,将0.6~1.2 g尿素和0.2~0.6 g过硫酸铵、50~80 mL去离子水、适量四氯化钛溶液混合后,移入高压釜中,升温至120~180 ℃保持12 h,得纳米TiO₂小颗粒。

1.2.3 TiO₂电池的制备

根据文献方法^[23]制备TiO₂电极,将TiO₂电极膜在N719的醇溶液中,常温避光浸泡24 h后取出。以染料敏化的纳晶薄膜电极为工作电极,以镀铂电极为对阴极,将染料敏化电极与对阴极用夹子固定,在其间隙中滴入电解质,电解质的配方为:0.6 mol·L⁻¹1-丁基-3-甲基咪唑碘盐(BMII),0.03 mol·L⁻¹I₂,0.1 mol·L⁻¹硫氰酸胍(GSCN),0.5 mol·L⁻¹4-叔丁基吡啶(TBP),溶剂为乙腈/戊腈(体积比85:15),封装后即得到染料敏化太阳能电池。

1.2.4 双层结构DSSC的构造

先在导电玻璃上丝印4层TiO₂纳米小颗粒作为底层,然后在其上面丝印2层TiO₂微球作为反射层,其余步骤和上面丝印步骤相同,即得到双层结构的DSSC(图1)。

1.3 表征手段

1.3.1 分析与表征方法

采用德国Bruker公司的D8 Advance全自动X射线衍射仪对样品的结构进行分析(Cu K α , $\lambda=0.154\text{06 nm}$,管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫

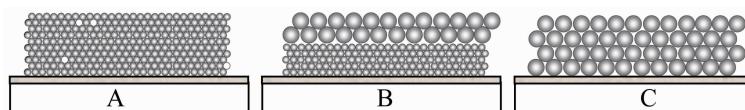


图1 (A) TiO₂纳米小颗粒膜电极;(B) TiO₂微球膜电极;(C) 双层结构膜电极

Fig.1 Schematic drawing of the films made by (A) TiO₂ nanoparticles, (B) TiO₂ microspheres and (C) TiO₂ nanoparticles and microspheres

扫描步长为0.05°,扫描速率为0.2°·min⁻¹;采用荷兰FEI公司的Quanta 200扫描电镜对样品的微观形貌进行观察(加速电压为20 kV),采用美国perkinElmer公司的lambda 950紫外可见光谱仪测试吸光度和漫反射光谱,采用JEOL JEM-2010UHR型透射电子显微镜测试样品的微观形貌(加速电压为200 kV)。

1.3.3 光电化学特性测试(*I-V*特性曲线)

实验采用与太阳光光谱相接近的氙灯作为光源,来模拟太阳光进行测试。模拟太阳光的氙灯功率为450 W,辐照强度为100 mW·cm⁻²,光谱类型为稳态AM1.5G,相当于一个标准太阳光。在室温条件下测定电池的伏安(*I-V*)特性曲线。

1.3.4 电化学阻抗图谱(EIS)

测定在光照下的电化学阻抗时,用450 W的氙灯模拟太阳光,光辐照强度为100 mW·cm⁻²(AM 1.5G),利用上海辰华仪器公司的CHI660C电化学工作站记录电池的电化学阻抗谱图,设定电化学阻抗谱的频率范围为1~1×10⁵ Hz,施加的偏压为电池的开路光电压。

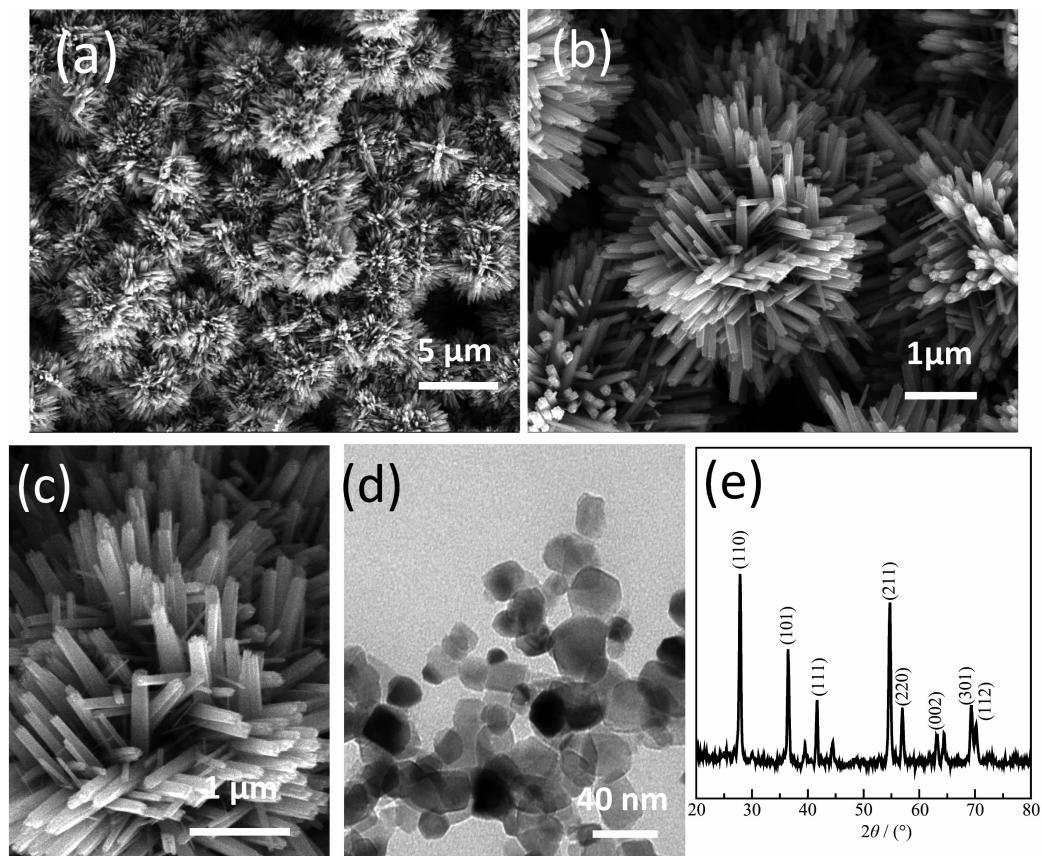


图2 (a) (b) (c) TiO₂微球的SEM图; (d) TiO₂颗粒的TEM图; (e) TiO₂微球的XRD图

Fig.2 (a) (b) (c) SEM micrographs of TiO₂ microshperes (d) TEM micrograph of TiO₂ nanoparticles
(e) XRD pattern of the TiO₂ microshperes

1.3.5 染料吸附量的测定

将吸附染料后的TiO₂光阳极放入10 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH醇水($V_{H_2O}:V_{CH_3OH}=1:1$)液中,避光浸泡24 h,使染料全部脱附进入NaOH溶液中。以NaOH醇水溶液为空白,使用紫外可见分光光度仪记录脱附液的吸收光谱,并根据公式(1)计算出染料吸附量。

$$C = \frac{AV}{\varepsilon S_0} \quad (1)$$

其中, S_0 为TiO₂电极的几何面积,单位为cm²; C 为染料的吸附量,单位为mol·cm⁻², ε 为吸附的染料的摩尔消光系数,对于N719染料来说,其在512 nm波长处的消光系数 $\varepsilon_{N719}=1.182\times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻²; A 为脱附液的吸光度; V 为脱附液的体积。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂微球和TiO₂的形貌与结构

图2(a)为TiO₂微球全貌图,从图中可以看出所得TiO₂微球结构尺寸均一,形貌一致,TiO₂微球的

直径为5~6 μm。图2(b)和(c)进一步显示了TiO₂分形结构的自组装结构。图2(b)是单独的TiO₂微球,可以看出TiO₂微球由大规模的TiO₂纳米棒自组装而成。图2(d)是TiO₂颗粒的TEM图,显示尺寸为30~40 nm。图2(e)XRD图表明样品呈现出相当好的晶化度和晶体结构,所有的峰对应于四方形的金红石TiO₂相($a=0.4517\text{ nm}$, $c=0.294\text{ nm}$,JCPDS file No.21-1276)。XRD表明其具有四方晶体结构,这和TiO₂纳米棒为方形截面相符合。

2.2 制备时间对TiO₂微球形貌的影响

在图3中,制备的TiO₂微球的反应时间为3、6、9、12 h。可以看出随着时间的增加,TiO₂球形越

来越完整,球的直径也逐步增大。在3 h的时候,TiO₂微球的直径大小2~3 μm,TiO₂纳米棒的顶部是尖状;6 h时球的直径稍微增大,TiO₂纳米棒顶部仍然是尖状的但是棒变得密集;时间到9 h时,球的直径增大到3~4 μm,TiO₂纳米棒顶部为方形截面;12 h时,TiO₂自组装微球的直径为5~6 μm,这也可以通过图4证实,随着时间延长金红石TiO₂峰变得窄而长,说明金红石TiO₂纳米棒的结晶和晶粒生长得到不断地改善,12 h时TiO₂的晶型最好。以下实验中讨论的染料敏化太阳能电池的电极所采用TiO₂微球均为12 h制备的TiO₂微球。

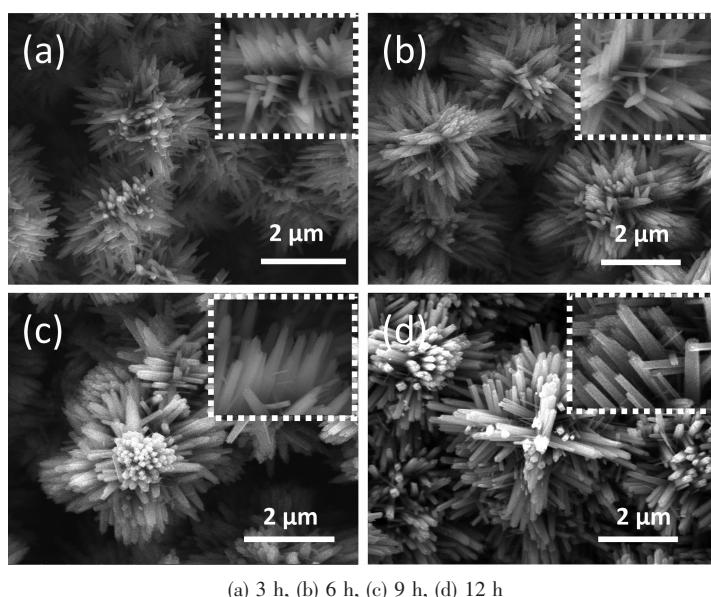


图3 不同时间制备的TiO₂微球的SEM图

Fig.3 SEM micrographs of as-obtained microshperes of rutile TiO₂ with different time

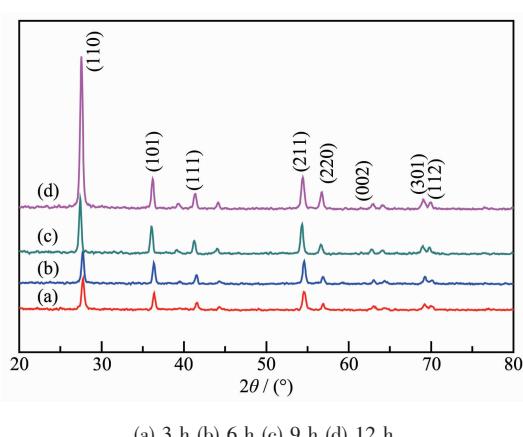


图4 不同时间制备的金红石TiO₂微球的XRD图

Fig.4 XRD patterns of as-obtained microshperes of rutile TiO₂ with different hours

2.3 三种不同电极封装成的DSSC性能测试

为考虑膜厚对效率的影响,制备膜厚度相同的3种电池,图5(a)、(b)和(c)分别是TiO₂纳米颗粒、TiO₂微球、煅烧后双层结构膜侧面SEM图,图5(d)是煅烧后双层结构膜平面图,可见TiO₂微球结构。图5(a)、(b)和(c)中可见3种TiO₂膜厚度相同。采用同样的铂对电极、电解液和染料制备3种染料敏化太阳能电池。DSSC-1为TiO₂纳米小颗粒薄膜电极电池,DSSC-2为双层结构的薄膜电极电池,DSSC-3所用光阳极为TiO₂微球薄膜电极电池,并对3种电池太阳电池性能做对比。图6为3种不同薄膜电极所组装成的太阳能电池的I-V特性曲线,并将它们的性能参数列于表1。在100 mW·cm⁻²(1.5G)光照条件下,DSSC-2双层结构的薄膜电极电池的短路光

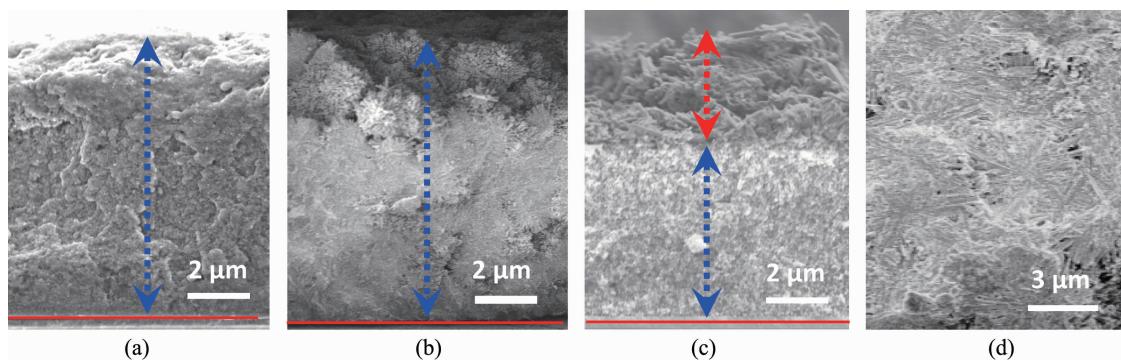


图5 TiO₂电极侧面SEM图: (a) TiO₂纳米颗粒; (b) TiO₂微球; (c)煅烧后双层结构; (d)煅烧后双层结构平面图

Fig.5 Cross-sectional SEM images of electrodes: (a) TiO₂ microspheres; (b) P25; (c) Double-layerd photoanode after calcined; (d) Top-view SEM images of double-layerd photoanode after calcined

表1 三种不同电池的光电性能参数比较

Table 1 Performance characteristics of DSSCs based on the different TiO₂ electrodes

DSSC	J_{sc} / (mA·cm ⁻²)	V_{oc} / V	FF / %	η / %
DSSC-1	14.40	0.75	61.20	6.64
DSSC-2	17.64	0.74	63.81	8.33
DSSC-3	4.06	0.72	54.05	1.58

电流 $J_{sc}=17.64 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、开路光电压 $V_{oc}=0.74 \text{ V}$ 、填充因子 FF=63.81%、光电转化效率 $\eta=8.33\%$ ，与 DSSC-1 与 DSSC-2 相比，开路电压影响较小，但是短路电流和光电转换效率都有一定提高。和 DSSC-3 即 TiO₂ 微球薄膜电极相比，短路光电流从 4.06 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 17.64 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，光电转化效率提高了 2 倍。结果表明，用 TiO₂ 微球制备反射层，应用于染料敏化太阳能电池的双层纳晶薄膜电极中，可以大大提高太阳能电池的光电转换效率。为研究 TiO₂ 双层结构电池具有高的短路光电流和光电转换效率的原因，对电极中染料吸附量、电极对光的捕获性能和电池的内阻进行进一步的测试分析。

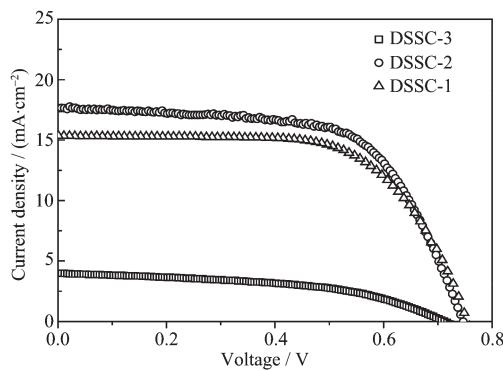


图6 三种不同太阳能电池的光电流-光电压曲线

Fig.6 $I\text{-}V$ characteristics of DSSCs based on the different TiO₂ electrodes

2.4 染料吸附量的测定

将吸附 N719 染料后的 3 种不同电极膜 (有效膜面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) 分别用 NaOH 醇水溶液浸泡 12 h，将其吸附的染料解析出来，并采用紫外可见分光分度仪分别记录 3 种脱附液 UV-Vis 吸收光谱，绘制成图 7。A 表示解析溶液的吸光度， S_0 表示膜面积，C 为染料吸附量。根据公式 1 计算电极的染料量，将计算结果列于表 2。在膜厚度相同的情况下

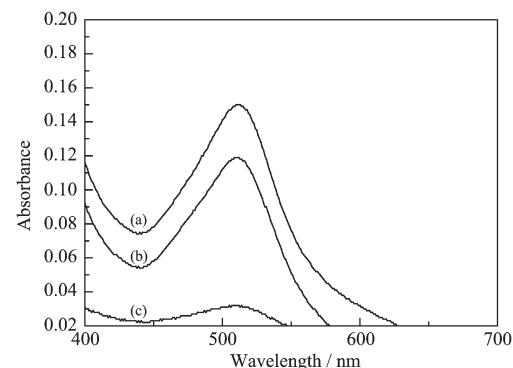


图7 三种不同电极染料脱附液的UV-Vis图谱:
(a) TiO₂纳米小颗粒电极; (b)双层结构电极;
(c) TiO₂微球电极

Fig.7 UV-Vis absorption of desorbed dye on the different electrodes: (a) TiO₂ nanoparticles; (b) TiO₂ nanoparticles and microspheres; (c) TiO₂ microspheres

表2 三种不同电极染料吸附量

Table 2 Amount of absorbed dye on the corresponding TiO_2 thin film

Electrodes	A	S_0 / cm^2	$C / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$
TiO_2 nanoparticles (a)	0.150	1	1.27×10^{-7}
TiO_2 nanoparticles and microspheres (b)	0.119	1	1.01×10^{-7}
TiO_2 microspheres (c)	0.032	1	2.7×10^{-8}

下,3种电极的染料吸附量从大到小依次为: TiO_2 纳米小颗粒电极>双层结构电极> TiO_2 微球电极。染料吸附量大小和电池薄膜材料的比表面积有关,通常情况下颗粒度越小,其比表面积相对来说就越大,从而吸附的染料越多。因此, TiO_2 纳米小颗粒电极比 TiO_2 微球电极的染料吸附量要多,而双层结构电极是由 TiO_2 纳米小颗粒和 TiO_2 微球电极组成的,其染料吸附量居于这两种电极中间。而双层结构电池的光电转化效率高,那么其转换的效率的提升不是依靠染料吸附量的大小,应该主要取决于对光的捕获性能增强,和文献^[24-27]中的结论相符合,纳米晶多孔膜中散射结构的设计对DSSC的性能有很大影响。

2.5 TiO_2 电极的紫外可见漫反射光谱

光的反射作用可以通过紫外可见漫反射光谱来表示,图8为3种不同电极在染料敏化前的紫外可见漫反射图谱。由图8可知,3种薄膜电极的漫反射能力由大到小依次是双层结构电极、 TiO_2 微球电极、 TiO_2 纳米小颗粒电极。发生这一现象的原因主要是因为纳米小颗粒的粒径小于可见光的波长,

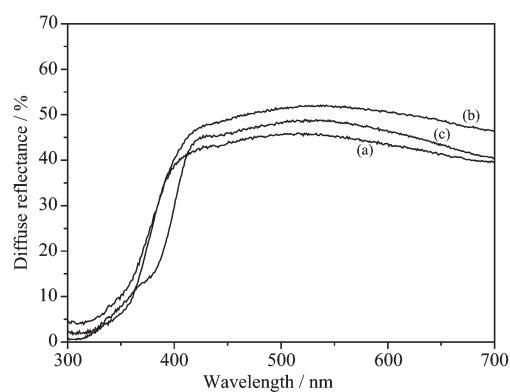


图8 敏化前三种不同电极的紫外可见漫反射光谱
(a) TiO_2 纳米小颗粒电极 (b) 双层结构电极
(c) TiO_2 微球电极

Fig.8 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different photoanodes without adsorbed N719 dye
(a) TiO_2 nanoparticles (b) TiO_2 nanoparticles and microspheres (c) TiO_2 microspheres

使得该尺寸颗粒制成的薄膜不利于光的反射。据相关文献报道^[28],不同粒径的纳晶对光有不同的反射率,随着粒径的不断增大,纳晶 TiO_2 的反射率也在增大,对光的反射作用越强, TiO_2 微球电极构成的电池漫反射率大于 TiO_2 颗粒电极构成的电池。构成双层结构以后,光的漫反射能力最强,这也是导致光电转化效率提高的一个主要原因。如图9所示,在双层结构的电池中,底层是由 TiO_2 纳米小颗粒制备的薄膜,用于吸收大量的染料;上层是由 TiO_2 微球制备的反射层薄膜。当阳光照射到双层结构的DSSC时,激发附着在 TiO_2 纳米小颗粒薄膜上的染料分子产生电子,部分光线透射过来进入上层 TiO_2 微球,微球可以把透射过来的光反射回去,并且可以进行多次的反射,增长了光子在电极薄膜中的传播路程,有利于提高光的利用率^[29-30];反射的光线再次激发染料分子,使其不断产生光生电子,光生电子数量增加,有利于短路电流密度及电子寿命的增加。

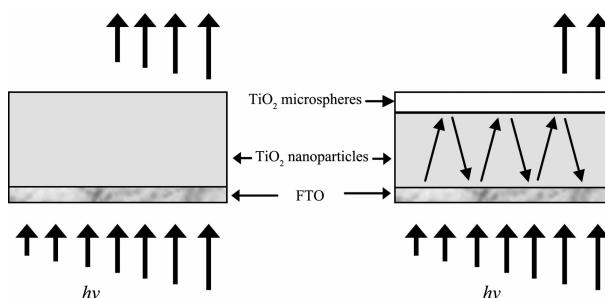


图9 双层结构膜电极光捕获示意图
Fig.9 Schematics of light capture into the photoanode films due to reflection

2.6 不同DSSC的电化学阻抗谱分析

为研究光生电子在电池内部界面传输阻力,用电化学工作站测试3种太阳能电池的电化学阻抗,图10为制备的3种不同电池的电化学阻抗谱,DSSC-1为 TiO_2 纳米小颗粒电池,DSSC-2为双层结构的电池,DSSC-3为 TiO_2 微球电池。图中第二个大的半圆反应是电子在 TiO_2 /染料/电解质界面上的传输阻抗,其在太阳能电池中,是影响电子传输特性

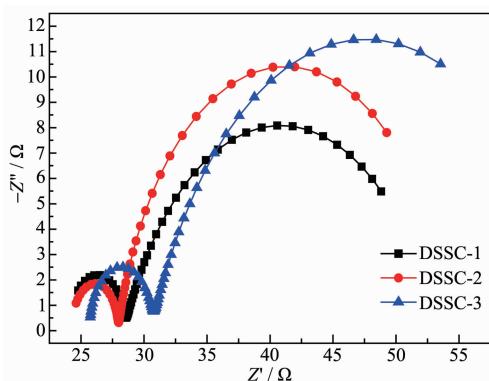


图 10 三种不同太阳能电池的电化学阻抗图谱

Fig.10 Electrical impedance spectra of DSSCs based on different TiO₂ electrodes

最重要也是决定性的因素。由于 TiO₂ 微球电极吸附的染料分子较少，在其制备的单层膜电池中产生的光生电子浓度很低，使得电子在薄膜中的扩散变得困难，因此 TiO₂/染料/电解液界面电子转移电阻很大。由于 TiO₂ 微球堆积成的孔隙有利于电解液的扩散，但是大颗粒微球之间的接触面积小，不利于电子的转移，而小颗粒 TiO₂ 的粒径小，堆积紧密，能够使电子有效传输^[29]，使得 DSSC-3 的转移电阻 $R_{\text{TiO}_2/\text{染料}/\text{电解液}}$ 要大于 DSSC-1。而 DSSC-2 中的光阳极是由 TiO₂ 微球和 TiO₂ 纳米小颗粒叠加而成，使得其 $R_{\text{TiO}_2/\text{染料}/\text{电解液}}$ 居于 DSSC-1 和 DSSC-3 之间。双层结构电池的内部电子传输性能虽然比 TiO₂ 小颗粒电池有所下降，但是较 TiO₂ 微球电池也有所提高。通过对这 3 种电池的染料吸附量、光的漫反射率和内部阻抗的分析，可以认为采用双层结构以后，太阳能电池光电转化效率大大提高。

3 结 论

通过水热法制备出花状 TiO₂ 纳米微球，在 TiO₂ 纳米小颗粒薄膜上层覆盖 TiO₂ 纳米微球，可形成光活性层/散射层的双层结构薄膜电极，并制备染料敏化太阳能电池，在 100 mW·cm⁻²(1.5 G)光照条件下，短路光电流 J_{sc} 为 17.64 mA·cm⁻²，开路光电压 V_{oc} 为 0.74 V，填充因子 FF 为 0.63 和光电转化效率 η 为 8.33%。相比 TiO₂ 微球制备的太阳能电池，双层结构染料敏化太阳能电池光电转化效率提高至 5.3 倍。这种双层结构薄膜可以增加对光的散射，使入射光折转而被染料反复吸收以达到增大吸收光的目的，同时并未增加光生电子传输路径，最终达到提高太阳能电池光电转化效率的目的。

参考文献：

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, *353*(24):737-739
- [2] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆厉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem(无机化学学报)*, **2007**, *23*(1):1-14
- [3] Frank A J, Kopidakis N, Lagemaat J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*(13):1165-1179
- [4] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(10):6595-6663
- [5] Hsiao P T, Tung Y L, Teng H S. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(14):6762-6769
- [6] Park K, Zhang Q F, Myers D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*(3):1044-1052
- [7] Rui Y C, Li Y G, Wang H Z, et al. *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*(10):2313-2320
- [8] Meng L J, Ren T, Li C. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, *256*(11):3676-3682
- [9] Lee B H, Song M Y, Kim D Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(51):21453-21457
- [10] Kim D, Ghicov A, Schmuki P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(49):16454-16455
- [11] Chen C C, Jheng W D, Lin C K. *Ceram. Int.*, **2014**, *40*(2):3221-3226
- [12] Adachi M, Murata Y, Takao J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(45):14943-14949
- [13] Lee J C, Kim T G, Sung Y M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*(10):4519-4523
- [14] Feng X J, Zhu K, Mallouk T E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*(11):2727-2730
- [15] Hong Z, Wei M, Lan T, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*(1):5408-5413
- [16] Cai J, Ye J, Chen S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*(6):7575-7581
- [17] Ye J, Liu W, Cai J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *133*(4):933-940
- [18] Cai J G, Qi L M. *Sci. China Chem.*, **2012**, *55*(11):2318-2326
- [19] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, Frank A J. *Nano Lett.*, **2007**, *7*(1):69-74
- [20] Usami A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *64*(1):73-83
- [21] Hu L, Dai S, Weng J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*(2):358-362
- [22] TU Luo(涂洛). *Thesis for the Nanjing University of Technology* (南京工业大学硕士论文). **2012**.
- [23] Zhu Q, Qian J S, Pan H, et al. *Nanotechnology*, **2014**, *22*(39):395703-392711
- [24] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*(13/14):1381-1389

- [25]Zhang X, Chen L, Pan H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**,**111**: 107-111
- [26]Cao Y, Bai Y, Yu Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(15): 6290-6297
- [27]Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*, **2011**,**334**(11): 629-634
- [28]LIN Yuan(林原), XIAO Xu-Rui(肖绪瑞), ZHANG Dong-She (张东社), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2002**,**47**(15): 1145-1147
- [29]Usami A. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**,**277**(1/2/3):105-108
- [30]Yang L, Lin Y, Jia J, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**182**(1): 370-376