

• 研究论文 •

共吸附剂修饰 TiO₂ 电极及其在染料敏化太阳电池中的应用

李洁 孔凡太 张昌能 刘伟庆 戴松元*

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

摘要 在染料敏化太阳电池中, 引入共吸附剂通常有抑制染料聚集和提高电池性能的作用. 通过光谱电化学、线性伏安扫描和电化学阻抗谱(EIS)研究了几种以单羧酸基为吸附基团的共吸附剂对纳米 TiO₂ 薄膜的修饰作用. 结果表明本实验中的共吸附剂均能使 TiO₂ 平带电势负移, 并抑制 TiO₂ 导带电子的复合, 其中胆酸类共吸附剂表现出较好的暗电流抑制性能. 适当浓度共吸附剂的引入能够提高 N719 染料敏化太阳电池的开路电压、填充因子和光电转换效率.

关键词 共吸附剂; 太阳电池; 表面修饰; 染料敏化; 光谱电化学

Coadsorbent Modified TiO₂ Electrode and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells

Li, Jie Kong, Fantai Zhang, Changneng Liu, Weiqing Dai, Songyuan*

(Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract In dye-sensitized solar cell, the introduction of coadsorbents are supposed to suppress the dye-aggregation and improve the performance of the cell. In the study, the surface modification of nanocrystalline TiO₂ electrode by coadsorbents with one carboxylate acid as adsorption group have been studied by the methods such as spectroelectrochemistry, linear sweep voltammetry and electrical impedance spectrum (EIS). The results demonstrate that the flat-band potential of TiO₂ film shifts negatively and the recombination of the TiO₂ conduction band electrons with the electron acceptors in the electrolyte has been retarded by using the coadsorbents, in which the cholic acid derivatives display the better performance for retarding. The open-circuit voltage, fill factor and photoelectric conversion efficiency could be improved by introducing chenodeoxycholic acid of proper concentration in N719 sensitized solar cells.

Keywords coadsorbent; solar cell; surface modification; dye-sensitized; spectroelectrochemistry

染料敏化太阳电池(dye-sensitized solar cells, 简称 DSC)作为潜在的传统硅太阳电池的低价替代产品, 目前光电转换效率已经超过 11%^[1-3], 其研究引起了学术界和企业界的广泛关注^[4-8]. 短路电流密度(J_{sc})和开路电压(V_{oc})是 DSC 光电转换效率的两个重要参数. J_{sc} 主要受光捕获量、光电子注入效率以及电子收集效率的影响. V_{oc} 取决于 TiO₂ 薄膜准费米能级和电解质中氧化还原电势的差值^[9]. 抑制暗电流或使 TiO₂ 薄膜的导带边负移都可以提高电池的 V_{oc} , 并改善电池性能^[10-13].

在 DSC 中引入共吸附剂是一种常用的改善电池性能的方法. 有研究工作认为胆酸类化合物具有抑制染料聚集、提高光电子注入效率和抑制暗电流的作用^[13-16], 3-苯基丙酸和癸磷酸引入 DSC 中能够提高电池性能和电池稳定性^[17-20]. 共吸附剂对电池性能的改善大多是基于有机染料及部分邻菲罗啉钌化合物、锌酞菁化合物等无机染料为敏化剂的 DSC, 而在以 N3 和 N719 为敏化剂的 DSC 电池中, 电池性能的改善效果并不明显^[21,22]. 现有的关于共吸附剂的研究都是基于不同体系

* E-mail: sydai@ipp.ac.cn

Received January 12, 2010; revised March 3, 2010; accepted March 25, 2010.

973 国家重点基础研究发展计划(No. 2006CB202600)、中科院知识创新工程方向性项目(No. KGCX2-YW-326)和安徽省自然科学基金(No. 090414174)资助项目.

DSC, 单独共吸附剂对纳米 TiO₂ 薄膜光阳极的修饰作用并没有得到细致的研究. 本研究小组在基于 DSC 电池结构上简化了电池的体系, 在不吸附染料的 TiO₂ 薄膜上单独吸附共吸附剂, 研究了几种常见共吸附剂(见图 1)修饰 TiO₂ 薄膜电极对 TiO₂ 薄膜平带电势及电子复合的影响. 研究表明, 这几种以单羧基为吸附基团的共吸附剂均能使 TiO₂ 薄膜平带电势负移, 并抑制 TiO₂ 薄膜中的电子复合, 其中胆酸类化合物在抑制电子复合方面表现出更为优越的性能. 将适量胆酸类化合物鹅脱氧胆酸(CDCA)引入到 N719 染料敏化太阳电池中, 能够提高电池的 V_{oc} 和填充因子(FF), 从而具有改善电池性能的作用.

1 实验方法

1.1 试剂

本实验中的共吸附剂脱氧胆酸(DCA)、鹅脱氧胆酸(CDCA)、3-苯基丙酸(PPA)和苯甲酸(BA)均购自百灵威化学试剂公司, 鹅脱氧胆酸四丁基铵盐(TBACDC)用 CDCA 与氢氧化四丁基铵反应制备^[22]. 共吸附剂均配制成 1.0 mmol·L⁻¹ 的乙腈溶液使用.

1.2 电池组装

TiO₂ 多孔薄膜电极的制备方法参照文献[23], 将制备好的 TiO₂ 多孔薄膜电极(TiO₂ 薄膜尺寸为 5 mm×5 mm, 膜厚为 15.0±0.5 μm)浸泡于含不同共吸附剂的乙腈溶液中 17 h, 乙腈漂洗, 干燥, 作为光阳极, 所用电解质为 0.7 mol·L⁻¹ 的 1,2-二甲基咪唑碘(DMPII)和 0.1 mol·L⁻¹ 的 I₂ 的甲氧基丙腈(MePN)溶液, 与铂对电极制备成电池(记为电池 A), 具体方法参考文献[24~26]. 将

浸泡于纯乙腈溶液的 TiO₂ 光阳极制备的电池作为参比电池记为 A(bare TiO₂), 吸附有 DCA, CDCA, TBACDC, PPA 和 BA 共吸附剂的电池分别记为 A(DCA), A(CDCA), A(TBACDC), A(PPA), A(BA).

1.3 测试方法

将空白的和吸附有不同共吸附剂的 TiO₂ 粉末从玻璃上刮下, KBr 压片, 作傅里叶变换红外光谱(FT-IR), 吸附有共吸附剂的 TiO₂ 粉末的 FT-IR 光谱减去空白 TiO₂ 粉末的光谱之后所得的差谱即为吸附在 TiO₂ 粉末上的共吸附剂的红外光谱, 分别记为 DCA-TiO₂, CDCA-TiO₂, TBACDC-TiO₂, PPA-TiO₂, BA-TiO₂.

平带电势采用光谱电化学法测量, 测试方法参照文献[23]. 工作电极为吸附有共吸附剂的纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极(TiO₂ 薄膜尺寸为 8 mm×15 mm, 膜厚为 5.6±0.2 μm), 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 支持电解质为 0.2 mol·L⁻¹ 高氯酸四丁基铵(TBAP)的乙腈溶液. 实验中用紫外可见分光光度计(TU-1901, 普析通用仪器有限责任公司, 北京)提供一个波长为 780 nm 的单色光. 由电化学工作站(CHI660A, 辰华仪器有限公司, 上海)施加扫描电压, 扫描范围为 -1~-3 V, 扫描速率为 5 mV·s⁻¹.

电池暗电流的测试是在暗态下对电池进行线性伏安扫描. 用 CHI660A 电化学工作站给电池施加扫描电压, 电压的扫描范围为 0~-0.8 V, 扫描速度为 5 mV·s⁻¹. 暗态 EIS 阻抗谱图通过电化学工作站(IM6eX, Zahner 公司, 德国)来测量, 调制电压为 5 mV, 频率范围 3 kHz~50 mHz, 外加偏压为 -0.70 V.

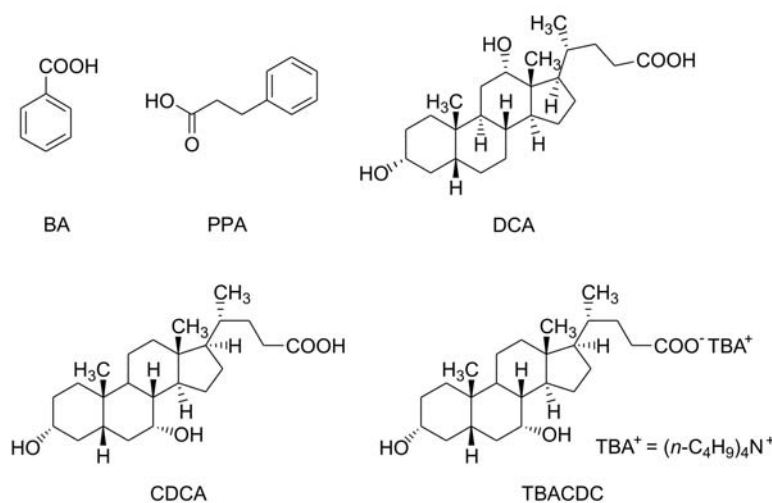


图 1 共吸附剂的分子结构式

Figure 1 Molecular structures of several coadsorbents

DSC 的 $I-V$ 曲线测试是采用 3A 级标准光源 (94043A, Newport 公司, 美国), 光强为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, AM1.5, 使用数字源表(2420, Keithley 公司, 美国)进行测量, 测试过程和数据输出通过 Testpoint 软件自动完成. 电池测试光强由标准单晶硅电池标定.

2 结果及讨论

2.1 共吸附剂对 TiO₂ 薄膜的修饰作用

2.1.1 共吸附剂在 TiO₂ 薄膜上的吸附

CDCA, TBACDC 和 CDCA-TiO₂ 的 FT-IR 谱图及其它吸附于 TiO₂ 粉末上的共吸附剂的 FT-IR 谱图如图 2 所示. 由图 2(a) CDCA 谱线中的 1710 cm^{-1} 振动峰为 CDCA 羧基的伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=O}}(\text{COOH})$. CDCA-TiO₂ 的 FT-IR 谱线中在 1534 cm^{-1} 和 1405 cm^{-1} 出现的振动峰分别为 CDCA 羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动峰, 这说明 TiO₂ 薄膜光阳极在浸泡于 CDCA 乙腈溶液之后, CDCA 以羧基与 Ti 离子形成化学键(类似盐的形式)

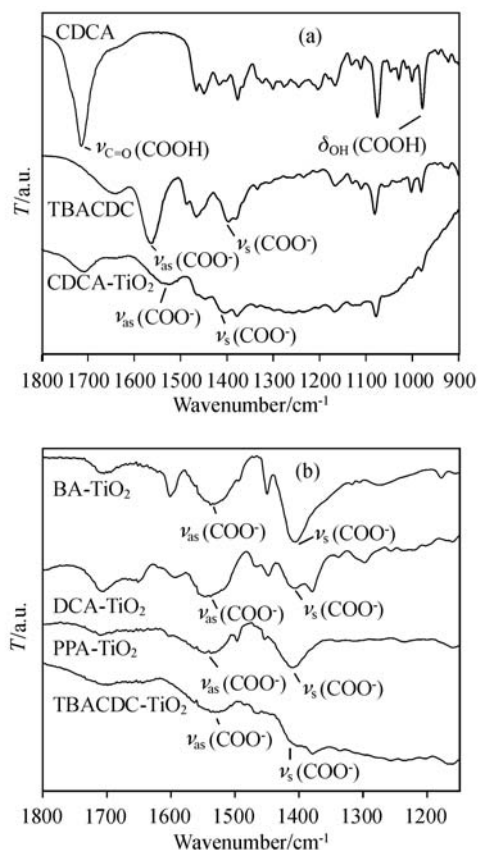


图 2 不同共吸附剂的 FT-IR 图谱: (a) CDCA, TBACDC 和 CDCA-TiO₂; (b) BA-TiO₂, DCA-TiO₂, PPA-TiO₂ 和 TBACDC-TiO₂

Figure 2 FT-IR spectra of different coadsorbents: (a) CDCA, TBACDC and CDCA-TiO₂; (b) BA-TiO₂, DCA-TiO₂, PPA-TiO₂ and TBACDC-TiO₂

吸附在纳晶 TiO₂ 薄膜上^[27]. 图 2(b)中其它吸附于 TiO₂ 粉末的共吸附剂的 FT-IR 谱图也分别在 1540 cm^{-1} 和 1405 cm^{-1} 都出现了吸收峰, 这表明本实验中的共吸附剂均能以化学吸附的方式吸附于 TiO₂ 表面.

共吸附剂的羧基与 TiO₂ 薄膜上 Ti 离子的结合方式可以通过羧基的不对称振动吸收峰值波数与对称吸收峰值波数的差值 $\Delta\nu_{\text{as-s}} = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 以及关系式: $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{单齿}) > \Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{解离}) > \Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{双齿})$ ^[28]来加以讨论. 由图 2(a)中 CDCA 的盐 TBACDC(解离态)FT-IR 谱图可知其 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 振动峰波数为 1563 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动峰波数为 1397 cm^{-1} , 所以 $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{解离})$ 为 166 cm^{-1} , 而 CDCA-TiO₂ 的羧基振动吸收峰值的差值 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 为 128 cm^{-1} , 小于 $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{解离})$, 表明共吸附剂的羧酸基团是以双齿或桥连的方式与 TiO₂ 薄膜中的 Ti 离子结合, 这与染料敏化剂跟 TiO₂ 表面 Ti 离子的结合方式^[29]相似.

2.1.2 TiO₂ 薄膜的平带电势

吸附有不同共吸附剂的纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极分别记为 CDCA/TiO₂, TBACDC/TiO₂, DCA/TiO₂, PPA/TiO₂ 和 BA/TiO₂, 空白的 TiO₂ 薄膜电极记为 bare TiO₂. 图 3 为纳米 TiO₂ 薄膜对 780 nm 单色光的吸光度随外加偏压中的变化曲线. 黑色实线为空白 TiO₂ 薄膜电极的吸收曲线, 非实线皆为共吸附剂修饰 TiO₂ 薄膜电极的吸收曲线. 由图可知共吸附剂的修饰均使曲线右移. 通过做切线法可以得到 TiO₂ 薄膜的平带电势 V_{fb} 值. 结果表明在实验条件下, 这几种共吸附剂均能使 TiO₂ 薄膜电极平带电势负移 $30 \sim 40 \text{ mV}$.

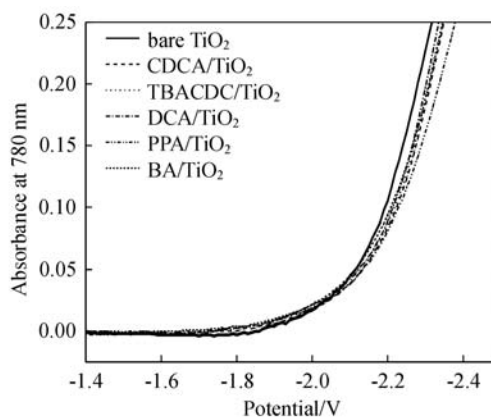


图 3 共吸附剂修饰 TiO₂ 薄膜在不同偏压下的吸光度变化曲线(780 nm)

Figure 3 Absorbance measured at 780 nm as a function of applied potential for coadsorbent modified TiO₂ films

2.1.3 共吸附剂对 TiO₂ 薄膜中电子复合的影响

将电池 A 放置于暗箱中, 施加反向偏压, 得到不同共吸附剂修饰 TiO₂ 电极的电池暗态下的 $I-V$ 曲线如图 4

所示. 由图可知胆酸类化合物 CDCA, TBACDC 和 DCA 修饰 TiO_2 电极的电池暗态 $I-V$ 曲线相对于电池 A(bare TiO_2) 右移最多. 在同一偏压下, 胆酸类共吸附剂修饰的电池暗电流最小, 其次是 PPA, 以 BA 修饰电极的电池只有在偏压小于 0.55 V 时具有抑制暗电流的作用.

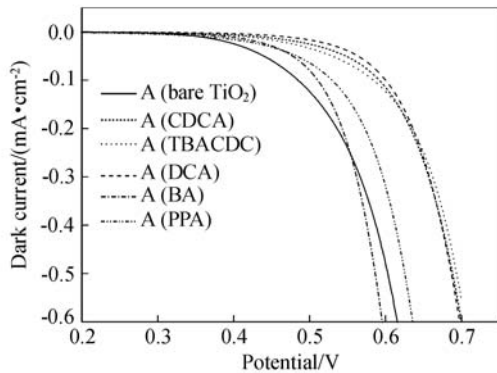


图 4 共吸附剂对电池 A 的暗电流影响

Figure 4 The effects of different coadsorbents on dark currents of cell A

EIS 阻抗测试得到类似的结果, 对电化学阻抗谱(图 5)进行拟合可得到 TiO_2 /电解液的界面阻抗. 由拟合结果可知, 胆酸类共吸附剂 DCA 和 CDCA 修饰的 TiO_2 电极其 TiO_2 /电解液的界面电阻 R_{ct} 明显增大, 其次是 TBACDC 修饰 TiO_2 薄膜电极的界面阻抗. PPA 或 BA 修饰 TiO_2 电极的 R_{ct} 只稍大于空白 TiO_2 电极的电池 A(bare TiO_2). 测试结果表明胆酸类化合物对 TiO_2 薄膜表面的钝化作用最强, 而 TBACDC 修饰的 TiO_2 电极 R_{ct} 较小可能是由于 TBACDC 较容易从 TiO_2 表面解离的缘故.

由暗电流和 EIS 测试可知, 胆酸类化合物 CDCA 和 DCA 能够对 TiO_2 薄膜表面进行钝化, 有效抑制 TiO_2 薄膜中电子的复合. 其较好的暗电流抑制作用可能与胆酸类化合物本身具有较大的分子体积、平面两亲性结构以及其分子中含有羟基从而具有较强的吸附能力有关^[30].

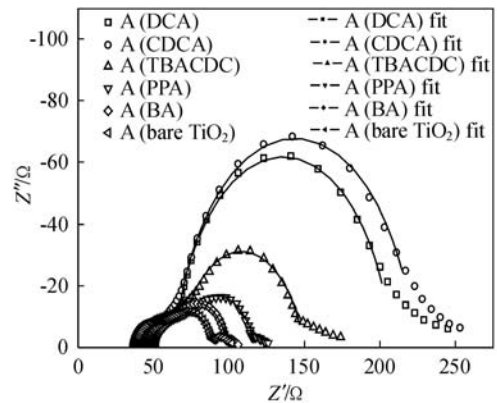


图 5 共吸附剂修饰 TiO_2 电极电池 A 的电化学阻抗谱图
Figure 5 Electrochemical impedance spectra of the cells A which TiO_2 electrodes modified with different coadsorbents

2.2 共吸附剂引入量对 DSC $I-V$ 性能的影响

将共吸附剂 CDCA 及其盐 TBACDC 以不同浓度引入到 N719 染料敏化太阳电池中, 通过 N719 染料吸附量的测定^[22]及 $I-V$ 测试来检测共吸附剂引入浓度对 DSC 性能的影响, 测试结果列于表 1 中. 共吸附剂 CDCA 和 TBACDC 分别采用 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 两种引入浓度; N719 染料浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 溶剂为叔丁醇/乙腈(V/V, 1:1)的混合溶液; 所用电解质为 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DMPII, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ I_2 , $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiI, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯并咪唑(BI)的 MePN 溶液.

电池 B 的 TiO_2 薄膜电极浸泡于 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ N719 叔丁醇/乙腈(V/V, 1:1)的混合溶液; 电池 C 的 TiO_2 薄膜电极浸泡于含 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CDCA 的 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ N719 叔丁醇/乙腈(V/V, 1:1)的混合溶液; 电池 D 的 TiO_2 薄膜电极浸泡于含 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBACDC 的 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ N719 叔丁醇/乙腈(V/V, 1:1)的混合溶液. 电池光阳极的 TiO_2 薄膜面积为 $5 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$, 膜厚为 $(20.0\pm 0.8) \mu\text{m}$.

由表 1 可知, 当共吸附剂 CDCA 引入浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, N719 染料吸附量下降 10%, 而电池的 V_{oc}

表 1 共吸附剂的引入对 DSC 性能的影响

Table 1 Effects of coadsorbents on the performance of DSC

电池编号	共吸附剂引入浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$	TiO_2 /电解液 R_{ct}/Ω	染料相对吸附量
B	0	0.720	15.81	0.617	7.02	98.69	1
C1	1.0 CDCA	0.742	15.37	0.637	7.26	122.60	0.9
C10	10 CDCA	0.735	15.47	0.623	7.08	97.63	0.77
D1	1.0 TBACDC	0.708	12.77	0.635	5.74	85.69	0.68
D10	10 TBACDC	0.661	3.80	0.689	1.73	81.45	0.09

增大 22 mV, J_{sc} 下降而 FF 增加, 电池效率(η)从 7.02% 增大到 7.26%, 电池性能得到改善. 当引入浓度增大到 10 mmol·L⁻¹ 时, 染料吸附量下降了 23%, 电池性能参数 V_{oc} 和 FF 稍有增加而 J_{sc} 降低, 电池效率基本不变. TBACDC 的引入则较大程度上影响了 N719 染料在 TiO₂ 表面的吸附, 当引入 1.0 mmol·L⁻¹ TBACDC 时, 染料吸附量就下降 32%, 电池性能降低. 当引入浓度为 10 mmol·L⁻¹ 时, 染料吸附量下降了 91%, 大大降低了电池的光电子的注入量, 电池的光电转换性能只有 1.73%.

将 1.0 mmol·L⁻¹ 的 CDCA 的引入使电池 C1 的 TiO₂/ 电解液的界面电阻(R_{ct})增大, 这说明 CDCA 与 N719 染料可能形成了较为紧密的 CDCA/N719 单分子混合层, 有效地抑制了电池的暗电流, 从而有利于电池 V_{oc} 的提高, 改善电池的光电转换性能.

由电池 C10 和电池 B 的性能参数变化可知, 当染料吸附量下降约 23%, 电池 J_{sc} 只下降了 2%. 这可能与染料在 TiO₂ 表面存在有强键合形式和弱键合形式有关^[31]. 强键合形式染料担任着主要的吸收光子并将光电子注入 TiO₂ 薄膜中的角色, 而弱键合形式染料的光生电子注入能力要比强键合形式的弱得多, CDCA 的引入替代了部分弱键合形式的染料, 同时又填补于多余的空白 TiO₂ 薄膜表面, 使形成更加紧密的 CDCA/N719 单分子层, 有效抑制了光电子的复合, 从而部分抵消染料吸附量下降所造成的光电子损失^[22]. 由此, 在染料吸附量下降约 20% 的情况下, 电池 J_{sc} 只下降 2%, 并且其光电转换效率仍基本保持不变.

3 总结

本研究小组通过对 DSC 电池进行简化, 研究了几种常见共吸附剂对 TiO₂ 光阳极的修饰作用. FT-IR 光谱测试表明几种共吸附剂均能通过羧基以桥连或双齿的形式吸附于 TiO₂ 表面. 共吸附剂修饰 TiO₂ 光阳极均能使纳晶 TiO₂ 薄膜的平带电势负移, 其中胆酸类共吸附剂在电池暗电流抑制方面表现出较好的性能. 以适量 CDCA 引入到 N719 染料敏化太阳能电池中, 能够改善电池性能, 并提高电池的光电转换效率. 在电池效率保持不变的前提下, CDCA 的引入可使 N719 染料吸附量下降 20%. 本实验初步研究和探讨了共吸附剂对 TiO₂ 光阳极的作用机制, 我们将进一步研究共吸附剂的物理化学性质对 DSC 性能的影响. 共吸附剂修饰 TiO₂ 界面的研究有利于我们进一步分析和了解 DSC 中染料与 TiO₂ 薄膜及电解液间界面的电化学反应机制.

References

- Nazeeruddin, M. K.; Angelis, F. D.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
- Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiyama, R.; Koide, N.; Han, L. Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
- Cao, Y. M.; Bai, Y.; Yu, Q. J.; Cheng, Y. M.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F. F.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290.
- Song, X. R.; Wang, W. B.; Zhang, X. H.; Li, C.; Wang, X. S.; Zhang, B. W. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1687 (in Chinese).
(宋晓睿, 王维波, 张雪华, 李超, 王雪松, 张宝文, 化学学报, **2008**, *66*, 1687.)
- Hao, Y. Z.; Wu, W. J.; Dai, S. Y. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 667 (in Chinese).
(郝彦忠, 武文俊, 戴松元, 化学学报, **2006**, *64*, 667.)
- Pei, J.; Peng, S. J.; Shi, J. F.; Liang, Y. L.; Tao, Z. L.; Liang, J.; Chen, J. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 620.
- Liang, M.; Xu, W.; Cai, F. S.; Chen, P. Q.; Peng, B.; Chen, J.; Li, Z. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4465.
- Li, G.; Jiang, K. J.; Li, Y. F.; Li, S. L.; Yang, L. M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11591.
- Frank, A. J.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1165.
- Wang, Z. S.; Huang, C. H.; Huang, Y. Y.; Hou, Y. J.; Xie, P. H.; Zhang, B. W.; Cheng, H. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 678.
- Schlichthörl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141.
- Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336.
- Hara, K.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.
- Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694.
- Hagberg, D. P.; Yum, J.-H.; Lee, H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259.
- Hara, K.; Sugihara, H.; Tachibana, Y.; Islam, A.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Fujihashi, G.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 5992.
- Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146.
- Kuang, D.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732.
- Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1585.
- Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Grätzel, A. K. M.; Humphry-Baker, R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2101.
- Rühle, S.; Greenshtein, M.; Chen, S.-G.; Zaban, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18907.

- 22 Neale, N. R.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183.
- 23 Dai, J.; Hu, L. H.; Liu, W. Q.; Dai, S. Y. *Acta Phys. Sinica* **2008**, *57*, 5310 (in Chinese).
(戴俊, 胡林华, 刘伟庆, 戴松元, 物理学报, **2008**, *57*, 5310.)
- 24 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- 25 Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 3.
- 26 Hu, L.; Dai, S.; Weng, J.; Xiao, S.; Sui, Y.; Huang, Y.; Chen, S.; Kong, F.; Pan, X.; Liang, L.; Wang, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 358.
- 27 Li, X.; Yang, Y. L.; Wang, F. H. *Spectrosc. Spect. Anal.* **1998**, *18*, 234 (in Chinese).
(李夏, 杨永丽, 王繁泓, 光谱学与光谱分析, **1998**, *18*, 234.)
- 28 Bauer, C.; Boschloo, G.; Mukhtar, E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12693.
- 29 Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.
- 30 Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- 31 Kilså, K.; Mayo, E. I.; Brunshwig, B. S.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Winkler, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15640.

(A1001123 Cheng, B.)