科学通报 2009 年 第 54 卷 第 16 期: 2425 ~ 2430
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备及其应用

肖尧明, 吴季怀*, 李清华, 谢桂香, 岳根田, 叶海峰, 兰章, 黄妙良, 林建明

华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021
* 联系人, E-mail: jhwu@hqu.edu.cn

2009-03-27 收稿, 2009-05-24 接受
国家高技术研究发展计划(编号: 2009AA03Z2470974)和国家自然科学基金(批准号: 50842027)资助项目

摘要 采用水热法将商用二氧化钛(P25)、无水乙醇和蒸馏水置于高压釜中搅拌分散, 得到二氧化钛浆体. 采用刮涂法在 ITO/PEN 衬底上低温制备了柔性光阳极和染料敏化太阳能电池, 进行 SEM, UV-vis, FTIR 和电池光电性能等表征和测试, 分析不同条件对柔性太阳能电池性能的影响. 结果表明, 在 185℃高压釜中水热处理 12 h 制备的二氧化钛浆体, 稳定性高, 均匀性好. 所组装的柔性染料敏化太阳能电池在 100 mW/cm^2 模拟太阳光照下, 光电转换效率达到 3.4%.

关键词
染料敏化太阳能电池
柔性光阳极
低温制备
水热法
二氧化钛

自染料敏化太阳能电池(DSSC)问世以来, 经过多年的发展, 其光电转化效率已高达 11%[1,2], 但是其衬底多为玻璃, 质量重、易破碎等缺点限制了其商业上的开发应用. 柔性染料敏化太阳能电池具有重量轻、挠性好、抗冲击、成本低、可进行各种形状或表面设计等优点, 可采用成卷连续生产、快速涂布等技术, 便于大面积生产, 降低生产成本, 具有更强的竞争力, 成为近年 DSSC 研究的新热点[3,4]. 采用透明导电 ITO/PEN 或 ITO/PET 制作导电性塑料薄膜基板, 温度高于 150℃将使塑料基板变形、失透, 因而传统的二氧化钛在玻璃基板上烧结(高于 400℃)的方法在柔性太阳能电池中无法采用[5], 柔性太阳能电池制备的关键之一是二氧化钛的低温成膜. 目前, 柔性染料敏化太阳能电池的光电转换效率大多停留在 2%左右[6~10], 其中高岩等人[7]采用无水乙醇作分散剂, 玛瑙研钵中研磨分散商用二氧化钛(P25)粉体, 丝网印刷在 ITO/PET 导电基底上, 低温制备的柔性 DSSC 的光电转换效率达 1.33%; Zhang 等人[9]采用无水乙醇或水作分散剂, 室温搅拌经过热处理的 P25 粉体, 刮涂在 ITO/PET 导电基底上, 经低温热处理, 制备的柔性电池的效率达 0.91%; Nemoto 等人[10]将 SP-210(含 TiO_2 25%(质量分数)胶体)旋转涂膜于 ITO/PEN 导电基底上, 其柔性 DSSC 的效率达 2.63%.

本文采用水热处理方法得到高度均一稳定的二氧化钛浆体, 采用刮涂法低温条件下在 ITO/PEN 衬底上制备柔性光阳极, 以镀铂 ITO/PEN 为对电极, 以 N719 为染料, 以碘、碘化锂、四丁基碘化铵、4-特丁基吡啶和无水乙腈为电解质, 制备出高效柔性染料敏化太阳能电池.

1 材料与方法

1.1 实验原料与仪器

乙醇、碘、碘化锂、四正丁基碘化铵、4-特丁基吡啶、无水乙腈、氢氧化钠(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司); 商用二氧化钛(P25, 德国); 敏化染料 N719(cis-di(thiocyanato)-N, N'-bis (2,2'-bipyridyl-4-car-boxylic acid-4-tetrabutylammonium carboxylate) ruthe- nium (Ⅱ), SOLARONIX SA.); 导电柔性基片 ITO/PEN(12 Ω/cm^2, 日本); 柔性对电极 Pt-ITO/PEN(5 Ω/cm^2, 日本); 可控温磁力搅拌器(C-MAG HS4, 德国 IKA); 马弗炉(上海实验电炉厂); 100 W 氙灯(XQ-100 W, 上海电光器件有限公司); 扫描

引用格式: 肖尧明, 吴季怀, 李清华, 等. 柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备及其应用. 科学通报, 2009, 54: 2425~2430
Xiao Y M, Wu J H, Li Q H, et al. Preparation of photoanode and its application to flexible dye-sensitized solar cells. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0528-1

电子显微镜(SEM)S-3500N(日本日立公司); 紫外-可见分光光度计(岛津 UV-2401PC 型, 日本岛津公司); 红外光谱分析仪 Nicolet Impact 410 spectrometer; NDJ-8S 数字式黏度计(上海尼润智能科技有限公司); 紫外高压汞灯(V8-30W, 通用国际照明集团并本有限公司); 电化学分析仪/工作站 CHI660C(上海辰华仪器有限公司).

1.2 柔性导电基底的清洗

ITO/PEN 柔性导电基底的清洗应避免与强酸或者强碱接触[11,12], 本实验将新购的柔性基底剪裁后浸泡在 50%的乙醇溶液中, 24 h 后取出, 在 95%的乙醇液中反复荡洗数次, 最后保存在无水乙醇中备用, 使用前吹干即可.

1.3 TiO_2 纳晶薄膜电极的制备

(ⅰ) TiO_2 浆体的制备. 取一定量的商用二氧化钛(P25)置于马弗炉中 450℃烧结 30 min, 得到预处理的 P25[9]. 将处理过的 P25 和去离子水按摩尔比 1∶6 置于试剂瓶中, 室温(25℃)密闭搅拌 12 h, 得到浆体 A; 将处理过的 P25 和无水乙醇按摩尔比 1∶6 置于试剂瓶中, 室温(25℃)密闭搅拌 12 h, 得到浆体 B; 将处理过的 P25、无水乙醇和去离子水按摩尔比 1∶5∶1 置于试剂瓶中, 室温(25℃)密闭搅拌 12 h, 得到浆体 C; 将处理过的 P25、无水乙醇和去离子水按摩尔比 1∶5∶1 置于高压釜(填充度小于 80%)中, 将高压釜放在可控温磁力搅拌器上进行水热处理, 控制一定的温度和时间, 水热处理后自然冷却到室温, 开釜, 得到浆体 D.

(ⅱ) 柔性染料敏化 TiO_2 纳晶薄膜电极的制备. 将洗净的 ITO/PEN 柔性导电基底四边用透明胶带覆盖, 通过控制胶带的厚度来控制膜的厚度[13,14], 中间留出约 0.8 cm×0.4 cm 空隙, 将 TiO_2 浆体用玻片均匀的平铺在空隙中. 空气中自然晾干后, 在紫外灯下照射 15 min[10,12], 可控温磁力搅拌器上 100℃下热处理 30 min. 将获得的 TiO_2 纳晶多孔薄膜浸泡于 N719 染料溶液中 24 h, 使染料充分地吸附在 TiO_2 上, 取出后用乙醇浸泡 3~5 min, 洗去吸附在表面的染料, 在暗处自然晾干, 即得到 ITO/PEN 柔性染料敏化 TiO_2 纳晶多孔薄膜电极.

1.4 柔性 DSSC 的组装

以 ITO/PEN 柔性染料敏化 TiO_2 纳晶多孔薄膜为光阳极, 以镀铂 ITO/PEN 为对电极, 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, 其电解质配方: 四丁基碘化铵 0.6 M(mol/L), 碘 0.1 M, 碘化锂 0.1 M, 4-特丁基吡啶 0.5 M, 溶剂为无水乙腈, 封装后得到染料敏化太阳能电池.

1.5 电池的光电性能测定

采用 100 W 氙灯作为太阳光模拟器, 其入射光强 P_{in} 为 100 mW/cm^2. 在室温下用电化学分析仪/工作站进行测量, 测出伏安曲线(*V-I*), 记录其短路电流密度 I_{SC} 和开路电压 V_{OC}, 并应用公式计算其填充因子 ff 和光电转换效率 η, 其中 $ff=P_{max}/(I_{SC}\times V_{OC})$, P_{max} 为电池最大输出功率, $\eta=(I_{SC}\times V_{OC}\times ff)/P_{in}\times 100\%$.

1.6 表征与分析

采用 S-3500N(日本日立公司)型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的表面形貌; 用 KBr 压片法测量样品的红外光谱, 测试条件: 波长范围 400~4000 cm^{-1}, 扫描次数 30 次/s; 用数字式黏度计测量水热处理得到的浆体的黏度, 测试温度: 25℃; 将吸附染料的柔性 TiO_2 薄膜电极用 5 mL 的 0.05 M 的 NaOH 溶液进行脱附, 用紫外-可见分光光度计(UV-2401PC 型)测试脱附液中染料的吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 浆体水热处理条件对柔性薄膜表面形貌的影响

图 1(a)~(c)分别是浆体 A, B 和 C 采用刮涂法制备的柔性 TiO_2 薄膜的 SEM 图, 从前 3 图中可以看出, TiO_2 薄膜开裂都很严重, 其中浆体 A 的 TiO_2 薄膜裂缝大, 脱落严重, 浆体 B 和 C 的 TiO_2 薄膜裂缝较小; 图 1(d)~(f)分别是在 215℃高压釜中水热处理 6, 12 和 18 h 后得到浆体 D-215-6h, D-215-12h 和 D-215-18h 制备的柔性 TiO_2 薄膜的 SEM 图, 从这 3 图中可以看出, 随着水热处理时间的增加, 膜中团聚的 TiO_2 大颗粒逐渐减少, 表明水热处理时间越长, TiO_2 团聚越少, 分散越均匀. 与室温处理的(图 1(a)~(c))相比, 所制备的 TiO_2 薄膜裂缝非常少, 开裂现象得到较大的改善; 图 1(g)和(h)是在 155℃和 185℃温度下水热处理 12 h 后得到浆体 D-155-12h 和 D-185-12h 制备的柔性 TiO_2 薄膜的 SEM 图, 从图中可知, 155℃的 TiO_2 薄膜有明显裂缝, 而 185℃的基本上没有裂缝, 结合图 1(a)~(c)和(e)分析可知, 在水热处理时间相同(12 h)的情况下, 随着温度的升高, 膜的裂缝越来越少, 开裂现象逐渐得到改善, 但温度过高, 膜中反而又出现一些小裂缝. 浆体 A, B 和 C 密闭静置一天后

就会有沉淀，而经过水热处理的浆体 D-155-12h, D-185-12h 和 D-215-12h 在密闭条件下均能稳定保存六个月以上无沉淀. 其原因是 TiO_2 在高压釜经过经过充分的水热处理，团聚现象减少，形成稳定的 TiO_2 胶体.

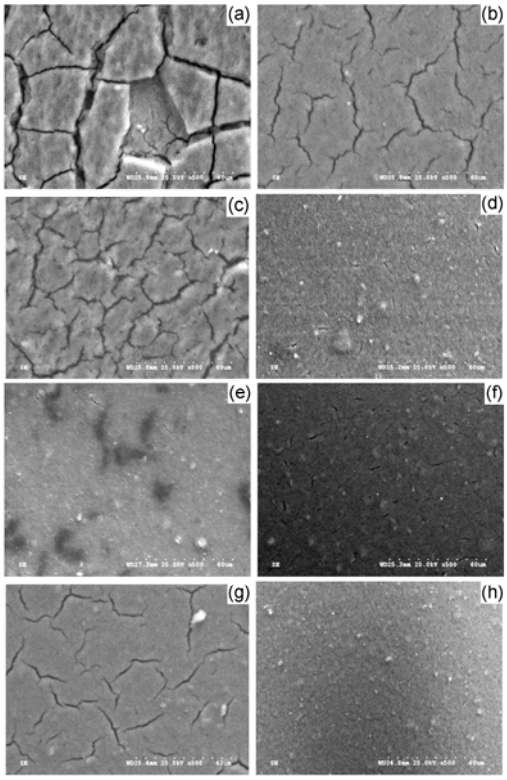

图 1　不同条件下制备的 TiO_2 浆体涂膜后 100℃烧结 30 min 的 SEM 图

(a) A-25-12h; (b) B-25-12h; (c) C-25-12h; (d) D-215-6h; (e) D-215-12h; (f) D-215-18h; (g) D-155-12h; (h) D-185-12h

图 2(a)是在高压釜中经过不同温度 12 h 的水热处理后得到 TiO_2 浆体的黏度. 从图中可知，在室温 25℃搅拌 12 h 后，得到 TiO_2 浆体(等同于浆体 C-25-12h)的黏度为 108.5 mPa·s，随着温度的升高，黏度刚开始增大的幅度较大，而后增大的幅度减小，当温度升至 275℃后，其黏度为 11541 mPa·s，而后基本不变. 图 2(b)是在 215℃高压釜中不同水热处理时间后 TiO_2 浆体的黏度，从图中可知，随着时间延长，黏度变大，18 h 后黏度基本不变. 在低于 400℃水热处理温度下，TiO_2 结构不会发生变化(不会发生相变)，黏度变化的主要原因是 TiO_2 颗粒的团聚被破坏，颗粒度变小，表面积增大，TiO_2 与水的界面相互作用增强，使得体系的黏度提高. 黏度太小(如浆体 A, B, C)，表明 TiO_2 的团聚颗粒较大，易于脱落和开裂；黏度太大(如浆体 D-215-12h), TiO_2 的颗粒小，与水的相互作用强，在薄膜处理时水不能及时挥发，后期逸出导致少量裂缝. 适当的黏度能保证涂膜热处理后无明显裂缝(如浆体 D-185-12h).

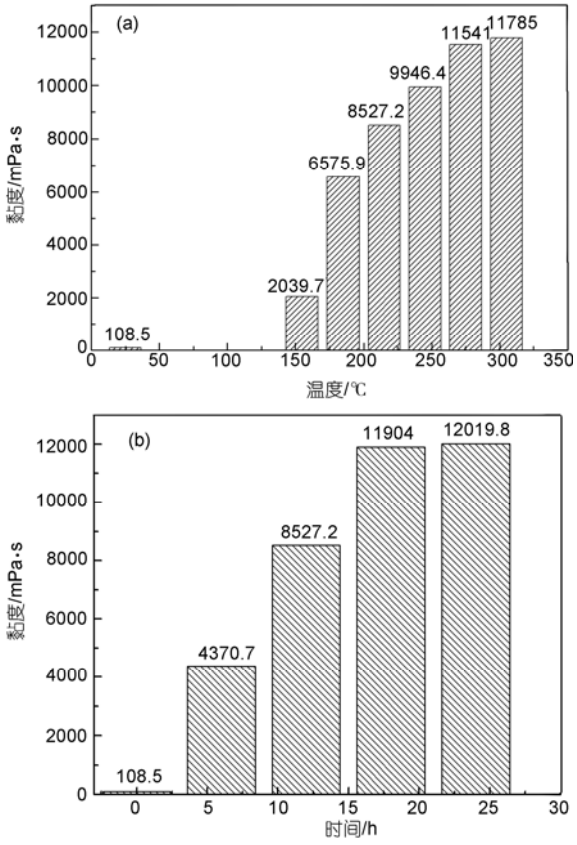

图 2　不同温度搅拌 12 h 的 TiO_2 浆体的黏度(a); 215℃搅拌不同时间的 TiO_2 浆体的黏度(b)

2.2　TiO_2 浆体水热处理条件与染料吸附量的关系

水热处理条件对柔性 TiO_2 薄膜电极的染料吸附量有影响，图 3 是不同水热处理条件下柔性 TiO_2 薄膜所脱附的染料在碱液中的吸光度，曲线(a)~(e)分别代表 D-185-12h, D-215-12h, D-215-18h, D-155-12h 和 D-215-6h 浆体. 染料 N719 在可见光区的吸收峰位于 382 nm 和 522 nm[2]，从图中可知，各曲线的吸收峰位置基本上吻合，但与染料的吸收峰位置有所不同，分别为 308 nm 和 508 nm，中心位于 308 nm 的吸收峰可能是由于薄膜电极上少量的 TiO_2 颗粒脱落产生的，而中心位于 508 nm 的吸收峰是由于染料在碱性溶液中的位移造成的. 在相同波长下，图 3(a)~(e)的吸光度的值依次降低，根据朗伯-比尔定律可知吸光度随

浓度增加而增大，所以碱液中染料的浓度图 3(a)~(e)依次降低. 染料敏化太阳能电池所产生的光电流与 TiO_2 薄膜电极所吸附的染料分子数直接相关，一般来讲，吸附的染料分子数越多，光生电流越大，因此可以从图 3 得知，水热条件在温度为 185℃搅拌 12 h，所制备的柔性 TiO_2 薄膜电极吸附的染料最多.

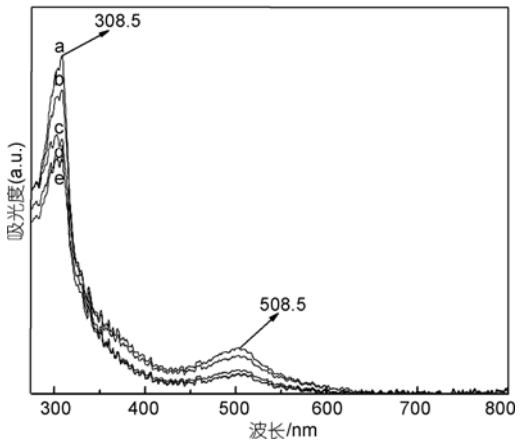

图 3　不同水热条件下柔性 TiO_2 薄膜所脱附的染料吸光度
曲线 a~e 分别代表 D-185-12h, D-215-12h, D-215-18h, D-155-12h 和 D-215-6h 浆体

2.3　TiO_2 浆体水热处理条件对柔性 DSSC 电池性能的影响

水热时间和温度影响了二氧化钛浆体的性能，从而影响了柔性 DSSC 光电性能. 从表 1 可以看出，在 215℃下，随着水热时间的增加，电池的开路电压和填充因子基本不变，分别为 0.77 V 和 0.68 左右，而电池的短路电流密度和光电转化效率均是先升高后降低；从表 2 可以看出，在相同的水热时间(12 h)，不同的温度下，电池的开路电压和填充因子也基本不变，而电池的短路电流密度和光电转化效率均是先升高后降低. 由图 2 可知，水热处理温度越高，时间越长，TiO_2 颗粒越细，分散越均匀，体系的黏度越大. 但是 TiO_2 膜的表观形貌并不与此成正比，只有适当的黏度才能保证 TiO_2 膜热不开裂. 其次 DSSC 的光电性能与 TiO_2 的粒度有关，但不是颗粒越大或越小光电性能越好，只有大小颗粒以适当的比例混合时，才能有效地吸收入射光，降低电子的扩散阻抗，提高光电转化效率[15]. 因而出现了随着二氧化钛浆体热处理时间增加，温度提高，DSSC 光电性能先扬后抑制的现象. 进一步的研究对提高柔性 DSSC 的光电转化效率是非常有益的. 在我们的实验条件下，在 185℃水热处理 12 h 可获得较好的 TiO_2 浆体. 这与染料被 TiO_2 吸附的结果一致(图 3).

表 1　不同水热时间对 DSSC 光电性能的影响 a)

时间/h	短路电流密度/mA·cm^{-2}	开路电压/V	填充因子	光电转化效率(%)
0	4.0	0.76	0.69	2.1
6	4.5	0.77	0.67	2.3
12	5.5	0.78	0.65	2.8
18	4.8	0.73	0.70	2.5
24	3.7	0.75	0.68	1.9

a) 各浆体均先在室温下搅拌 1 h，再在 215℃下水热处理不同时间

表 2　不同水热温度对 DSSC 光电性能的影响 a)

温度/℃	短路电流密度/mA·cm^{-2}	开路电压/V	填充因子	光电转化效率(%)
25	4.0	0.76	0.69	2.1
155	4.9	0.72	0.70	2.5
185	6.2	0.79	0.70	3.4
215	5.5	0.78	0.65	2.8
245	4.2	0.79	0.68	2.3
275	4.1	0.77	0.71	2.2

a) 各浆体均先在室温下搅拌 1 h，再在不同温度下水热处理 12 h

2.4　柔性膜热处理温度和时间对 DSSC 电池性能的影响

柔性膜的热处理温度和时间对其 DSSC 的光电性能有较大的影响. 从表 3 可以看出，在热处理时间为 30 min，电池的开路电压随着温度升高有微弱的降低，填充因子基本不变为 0.67 左右，而电池的短路电流密度和光电转化效率均是先升高后降低；在热处理温度为 100℃时，电池的开路电压随着时间延长呈降低趋势，填充因子也基本不变，而电池的短路电流密度和光电转化效率均是先升高后降低. 其原因可能是温度越高、时间越长，膜内水分和有机物(乙醇)去除得越完全，而且 TiO_2 颗粒之间以及和柔性基底之间接触更好，从而有利于提高光电流[10]；但是由于温度的升高和时间的延长都会破坏柔性基底，导致柔性基底的电阻增大[11]，从而降低了光电流，也影响到了光电压.

表 3　不同热处理温度和时间对 DSSC 光电性能的影响

时间/min	温度/℃	短路电流密度/mA·cm^{-2}	开路电压/V	填充因子	光电转化效率(%)
30	80	5.1	0.79	0.66	2.7
30	100	6.2	0.79	0.70	3.4
30	120	4.8	0.73	0.67	2.3
60	100	5.9	0.75	0.65	2.9
120	100	4.3	0.71	0.67	2.0

图 4 是 D-185-12h 浆体自然晾干后在紫外灯下照射 15 min 后, 再在 100℃下分别热处理 30 min, 60 min 和 120 min 后所得样品的红外光谱图. 样品的吸收峰位基本上相似, 查无机材料标准红外图谱手册可知, 500~800 cm^{-1} 是 Ti—O 键伸缩振动的宽吸收带. 3420 cm^{-1} 附近的吸收峰是水分子 O—H 键的伸缩振动吸收峰; 1630 cm^{-1} 附近的吸收峰是水分子的 H—O—H 键的弯曲振动吸收峰[16], 这两个峰说明在本实验条件下样品中含有未完全除去的水分.

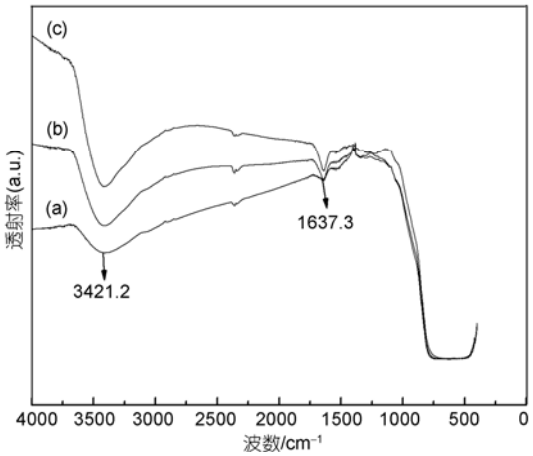

图 4　D-185-12h 浆体在 100℃不同热处理时间的红外光谱图

(a) 30 min; (b) 60 min; (c) 120 min

为保证薄膜较高的电导率，薄膜的热处理温度应低于 150℃，时间在 2 h 之内，而且纳晶 TiO_2 的比表面积大，对水分子的吸附能力强，导致膜内的水分不足以完全除去，吸附在纳晶 TiO_2 表面的水分子阻碍了电子的传输，所以光电总效率都不高. 如何在较低的温度和较短的时间内除去吸附在纳晶 TiO_2 表面的水分子是提高柔性太阳能电池的关键，也是今后重点的努力方向之一.

2.5　柔性 DSSC 电池的光电性能

在对二氧化态浆体水热处理和柔性膜热处理条件系统优化的基础上，选择具有代表性的 C-25-12h 和 D-185-12h 浆体，制备相应的柔性电池. 在强度为 100 mW/cm^2 的模拟太阳光照条件下，测定其电流电压(*I*–*V*)曲线，其结果如图 5 所示. 图中(a')和(b')是对应的暗电流曲线，从(a')和(b')的暗电流曲线可以看出，浆体 D-185-12h 制备的柔性电池暗电流开启电压比较高，暗电流小，即在电池内部消耗掉的电流少，使开路电压比较大[17]. 由此我们获得了短路电流密度为 6.2 mA/cm^2，开路电压为 0.79 V，填充因子为 0.77，光电转化效率为 3.4%的柔性染料敏化二氧化钛纳米晶太阳能电池.

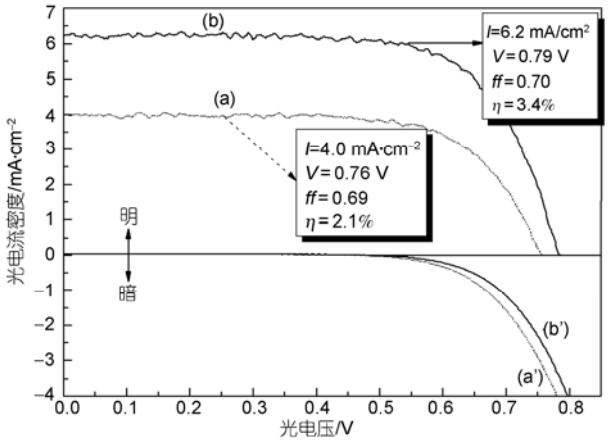

图 5　柔性染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池的光电流–光电压曲线

(a)用 C-25-12h 浆体作电极; (b)用 D-185-12h 浆体作电极

3　结论

本文采用水热法制备 TiO_2 浆体，在 185℃高压釜中水热处理二氧化钛(P25)12 h，获得了高度均一稳定的 TiO_2 浆体，浆体黏度为 7000 mPa·s 左右，适合于涂膜. 用此 TiO_2 浆体采用刮涂法低温制备了无缝且连接较好的柔性光阳极基板和柔性染料敏化太阳能电池. 经过优化，在强度为 100 mW/cm^2 模拟太阳光照条件下，柔性太阳能电池的光电转换效率达到 3.4%. TiO_2 浆体和薄膜制备过程没有经过任何化学处理，制备过程简单易行，所制的 TiO_2 柔性膜牢固、无裂缝，重复性好，是一种制备柔性太阳能电池薄膜行之有效的好方法.

参考文献

1　O'Regan B, Gratzel M. Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 1991, 353: 737—740[DOI]

2　Gratzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. Inorg Chem, 2005, 44: 6841—6851[DOI]

3　Lindstrom H, Holmberg A, Magnusson E, et al. A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature. J Photochem Photobiol A: Chem, 2001, 145: 107—112[DOI]

4 Longo C, Freitas J, DePaoli M A. Performance and stability of TiO_2/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. J Photochem Photobiol A: Chem, 2003, 159: 33—39[DOI]

5 Lindstrom H, Holmberg A, Lindquist S E, et al. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates. Nano Lett, 2001, 1: 97—100[DOI]

6 李成玉, 林原, 李学萍, 等. 热液法低温制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极. 科学通报, 2005, 50: 527—530

7 高岩, 胡志强, 李国, 等. 低温制备柔性染料敏化太阳电池 TiO_2 薄膜电极. 电子元件与材料, 2007, 26: 4—6

8 张凤, 陶杰, 陶海军, 等. 柔性 TiO_2 纳米管薄膜电极的制备及其光电性能. 影响科学与光化学, 2008, 26: 224—232

9 Zhang D S, Downing J A, Knorr F J, et al. Room-temperature preparation of nanocrystalline TiO_2 films and the influence of surface properties on dye-sensitized solar energy conversion. J Phys Chem B, 2006, 110: 21890—21898[DOI]

10 Nemoto J, Sakata M, Hoshi T, et al. All-plastic dye-sensitized solar cell using a polysaccharide film containing excess redox electrolyte solution. J Electroana Chem, 2007, 599: 23—30[DOI]

11 Zhang D S, Yoshida T, Furuta K, et al. Hydrothermal preparation of porous nanocrystalline TiO_2 electrodes for flexible solar cells. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 164: 159—166[DOI]

12 Gutierrez T D, Zumeta I, Vigil E, et al. New low-temperature preparation method of the TiO_2 porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation. J Photochem Photobiol A: Chem, 2005, 175: 165—171[DOI]

13 Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye- sensitized solar cells. Adv Mater, 2007, 19: 4006—4011[DOI]

14 Wu J H, Hao S C, Lan Z, et al. An all-solid-state dye-sensitized solar cell-based poly(N-alkyl-4-vinyl- pyridine iodide) electrolyte with efficiency of 5. 64%. J Am Chem Soc, 2008, 130: 11568—11569[DOI]

15 Hore S, Nitz P, Vetter C, et al. Scattering spherical voids in nanocrystailine TiO_2 enchancement of efficiency in dye-sensitized solar cells. Chem Commun, 2005, 15: 2011—2013

16 彤建娜, 赵修建, 刘保顺, 等. 锐钛矿型 TiO_2 水溶胶的低温制备及其表征. 无机化学学报, 2006, 22: 546—550

17 Nazeruddin M K, Kay A, Radicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis-X2 bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (Ⅱ)charge-transfer sensitizers(X=Cl^-, Br^-, I^-, CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. J Am Ceram Soc, 1993, 115: 6382—6390