

# TiO<sub>2</sub>/CuInS<sub>2</sub> 复合纳米棒阵列的制备及其光电性能

范俊奇, 周正基, 周文辉, 武四新

(河南大学 特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

**摘 要:** 采用两步溶剂热法在氧化氟锡(FTO)导电玻璃基底上制备了 CuInS<sub>2</sub> 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列复合薄膜光阳极. 利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征了复合阵列薄膜的晶体结构和表面形貌, 同时采用紫外-可见吸收分光光度计(UV-Vis)及光电流-电压(*I*-*V*)曲线研究了 CuInS<sub>2</sub> 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米阵列薄膜的光学及光电化学性质. 研究表明, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列薄膜被 CuInS<sub>2</sub> 敏化后在可见光区的吸收有明显的增强. 在模拟太阳光照射下 (100 mW/cm<sup>2</sup>), 利用这种复合薄膜作为光阳极组装的量子点敏化太阳能电池的开路电压为 0.29 V, 短路电流密度为 0.15 mA/cm<sup>2</sup>, 具有一定的光电转换能力.

**关 键 词:** TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列; CuInS<sub>2</sub>; 溶剂热; 光电转换; 量子点

中图分类号: TB383

文献标识码: A

## Fabrication of CuInS<sub>2</sub> Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays for Photovoltaic Devices

FAN Jun-Qi, ZHOU Zheng-Ji, ZHOU Wen-Hui, WU Si-Xin

(Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China)

**Abstract:** Vertically oriented single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanorod arrays sensitized with CuInS<sub>2</sub> quantum dots (QDs) were synthesized directly on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates by two-step solvothermal method. The as-prepared nanostructure assembly was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results indicated that CuInS<sub>2</sub> QDs were uniformly covered on the surface of the single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods. Ultraviolet visible (UV-Vis) absorption spectra showed that the absorbance of the TiO<sub>2</sub>/CuInS<sub>2</sub> nanocomposite film was extended to the visible region. Under illumination of simulated AM 1.5 G (100 mW/cm<sup>2</sup>) at one sun intensity, the QD sensitized solar cells (QD-SSCs) assembled with FTO/TiO<sub>2</sub>/CuInS<sub>2</sub> photoelectrodes exhibited an open-circuit voltage of 0.29 V and a short-circuit current density of 0.15 mA/cm<sup>2</sup>.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanorods array; CuInS<sub>2</sub>; solvothermal; photo-electric conversion; quantum dots (QDs)

TiO<sub>2</sub> 具有较高的光化学稳定性、长的光生载流子寿命和强的光催化活性, 成为光伏电池和光催化领域一种重要的半导体材料<sup>[1-4]</sup>. 但是, TiO<sub>2</sub> 是一种宽带隙半导体, 能带宽度高达 3.2 eV<sup>[5-6]</sup>, 只能吸收紫外光, 而紫外光的能量只占整个太阳光谱能量的

5%<sup>[7]</sup>, 这就大大限制了 TiO<sub>2</sub> 的应用范围. 人们研究了许多方法来拓展 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围, 染料敏化<sup>[8-10]</sup>和半导体量子点敏化<sup>[11-13]</sup>是两种常用手段. 染料敏化太阳能电池虽然取得了较高的光电转换效率<sup>[9-10]</sup>, 但由于有机染料价格昂贵, 寿命短和稳定

收稿日期: 2011-04-25; 收到修改稿日期: 2011-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(20871041, 20903033); 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-08-0659)

National Natural Science Foundation of China (20871041, 20903033) and the New Century Excellent Talents in University (NCET-08-0659)

作者简介: 范俊奇(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: fan315344647@163.com

通讯作者: 武四新, 教授. E-mail: wusixin@henu.edu.cn

性差等缺点限制了其大规模应用<sup>[14-15]</sup>。近年来,科学家们把更多的目光投向了无机窄带隙半导体量子点来取代有机染料,例如 CdS、CdSe、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 等<sup>[13-18]</sup>。在这些无机半导体材料中,CuInS<sub>2</sub> 由于具有较高的光吸收系数( $10^5/\text{cm}$ )<sup>[19]</sup>,禁带宽度(1.50 eV)接近太阳能电池材料的最佳禁带宽度(1.45 eV)<sup>[20]</sup>,环境友好无毒等特性,使其成为一种具有发展前途的太阳能电池材料<sup>[19-21]</sup>。

目前利用 CuInS<sub>2</sub> 敏化 TiO<sub>2</sub> 的研究主要集中在两个方面:一是利用原子层状沉积技术或高温喷雾裂解工艺将 p 型 CuInS<sub>2</sub> 沉积在 n 型 TiO<sub>2</sub> 的多孔薄膜中,构成所谓的三维体相异质结构固态太阳能电池。这种新型太阳能电池的转换效率已达到 5%<sup>[22-23]</sup>,但制备过程相对复杂,需要较昂贵的实验设备;二是利用化学合成的方法先制备出有机相包覆的胶体 CuInS<sub>2</sub> 量子点,然后通过配体交换将 CuInS<sub>2</sub> 量子点化学键和在表面处理的 TiO<sub>2</sub> 纳晶薄膜中<sup>[24-25]</sup>。利用这种方法可以获得高质量 CuInS<sub>2</sub> 量子点敏化的 TiO<sub>2</sub> 光阳极,但实验步骤比较繁琐,且 TiO<sub>2</sub> 表面吸附 CuInS<sub>2</sub> 量子点的数量有限。

和传统的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶多孔薄膜相比,一维有序单晶 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列作为光生载流子提供了直接的电子传输通道,可以有效地保证光生电荷的分离和收集<sup>[26-28]</sup>,改善光伏电池的性能。因此,制备一维有序单晶 TiO<sub>2</sub> 纳米阵列光阳极成为太阳能电池领域的研究热点。本工作用简单的两步溶剂热的方法制备了 CuInS<sub>2</sub> 量子点敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列复合薄膜光电极,并对其结构及光电性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯( $\geq 98\%$ ),三氯化铟(InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $\geq 98\%$ ),硫脲(H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>,  $\geq 99\%$ ),均为分析纯,购于 Sigma-Aldrich 公司。浓盐酸(HCl, 36%~38%),无水硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>,  $\geq 99\%$ )购于天津市科密欧化学试剂有限公司。无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 99.7%)为分析纯,购于中国医药公司。实验用水为自制三次蒸馏水,FTO 导电玻璃(F: SnO<sub>2</sub>, 表面方阻 14  $\Omega/\square$ , NSG 公司,日本)使用前在异丙醇、丙酮和蒸馏水(体积比为 1:1:1)的混合溶液中超声清洗 60 min。

X 射线衍射仪(XRD)采用荷兰 Philips 公司的  $\chi^{\text{PertPro}}$  MPD 型衍射仪(CuK $\alpha$ );扫描电子显微镜(SEM)采用日本电子株式会社(JEOL Ltd.)的 JSM5600LV 型扫描电镜;紫外-可见(UV-Vis)吸收

分光光度计采用英国 Unicam 公司的 Heliosa 型紫外-可见吸收分光光度计;I-V 测试采用美国 New Port 公司的 PVIV-412V 光电测试系统,模拟太阳光源采用美国 New Port 公司 91195A 型 A 级别 450 W 太阳光模拟器。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的合成

金红石相二氧化钛纳米棒阵列薄膜的合成采用文献[22]报道的方法。30 mL 去离子水和 30 mL 盐酸(36.5%~38%)混合在 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,室温下搅拌 5 min,随后加入 1 mL 钛酸四丁酯,搅拌 5 min 使其混合均匀。将清洗干净的 FTO 导电基板导电面朝下放入反应釜中并使 FTO 基底与内衬底部有 45°夹角,最后,把高压反应釜放入 150℃烘箱中反应 15 h。反应结束后,反应釜在自来水下冷却至室温,取出在导电面上生长有 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 FTO 基底并用去离子水冲洗干净。

#### 1.2.2 CuInS<sub>2</sub> 量子点敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列光阳极的制备

取 0.01 mol/L Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0.01 mol/L InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.04 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS 和 15 mL 乙醇于 25 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中搅拌 15 min,将生长有 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 FTO 放入上述混合溶液中,150℃下反应 6 h,反应结束后用去离子水,乙醇反复冲洗得到的 CuInS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列复合薄膜,在 Ar 保护下 350℃煅烧 30 min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 CuInS<sub>2</sub> 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列光阳极的结构和形貌表征

#### 2.1.1 XRD 表征

图 1 为 CuInS<sub>2</sub> 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列前后的 XRD 图谱。从中可以看出,实验所制备的 TiO<sub>2</sub> 为四方金红石相结构(JCPDS 88-1175)。与传统的 TiO<sub>2</sub> 粉末衍射图相比较, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的(002)面衍射峰明显增强,而一些衍射峰包括如(110), (111), (211)却没有出现,表明所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列沿平行于基底法线的[001]方向取向生长。沉积 CuInS<sub>2</sub> 以后的 XRD 图谱中多出来 3 个峰(图 1c),分别对应于黄铜矿相 CuInS<sub>2</sub>(JCPDS 27-0159)的(112)、(204)和(312)面。从 XRD 分析可以证明实验得到了 CuInS<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 复合的光阳极结构。

#### 2.1.2 SEM 表征

经过两步溶剂热反应后,获得表面被 CuInS<sub>2</sub> 颗

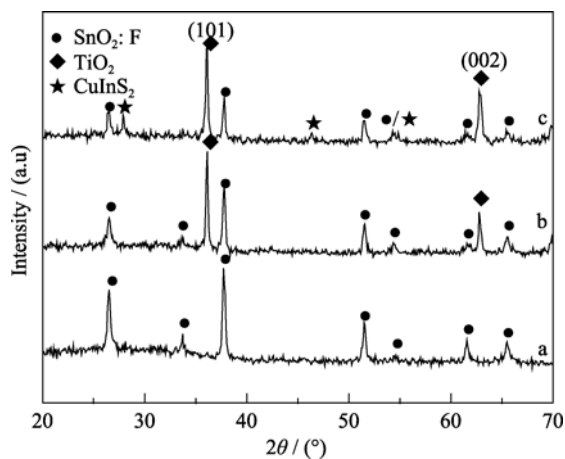


图 1  $\text{CuInS}_2$  敏化  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  nanorod arrays

(a) FTO; (b) FTO/ $\text{TiO}_2$ ; (c) FTO/ $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$

粒修饰的  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列( $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$  纳米棒阵列).  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  两种光阳极结构的表面形貌如图 2 所示. 从图 2(a)可以看到, 通过第一步水热反应制得  $\text{TiO}_2$  为均匀生长在 FTO 基底上的一维有序纳米棒阵列. 由图 2(b)的放大倍率和图 2(c)的横截面照片可知,  $\text{TiO}_2$  纳米棒的平均直径约为 120 nm, 长度约为 3  $\mu\text{m}$ , 并且垂直于衬底进行生长, 与从 XRD 图谱反映的取向生长相一致. 还可以看到  $\text{TiO}_2$  纳米棒的侧面比较光滑, 顶端是四方结构, 具有典型的四方晶体生长特征. 图 2(d)和(e)为所得  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列经过第二次溶剂热反应沉积  $\text{CuInS}_2$  后的俯视图, 图 2(f)为其截面照片, 从中可以看出沉积  $\text{CuInS}_2$  后复合纳米棒的直径比  $\text{TiO}_2$  纳米棒的平均

直径明显增大, 约为 160 nm, 纳米棒阵列长度并没有发生明显变化, 而且  $\text{TiO}_2$  纳米棒的表面变得比较粗糙, 但整体形貌仍然保持了一维阵列结构. 结合 XRD 图谱说明经过两步溶剂热反应可以较好地

## 2.2 $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ 复合光阳极的光吸收和光电化学性能

### 2.2.1 光吸收性能

由于  $\text{CuInS}_2$  是窄带隙半导体,  $\text{TiO}_2$  的带隙要比  $\text{CuInS}_2$  的宽, 通过  $\text{TiO}_2$  与  $\text{CuInS}_2$  复合可以改变  $\text{TiO}_2$  的光吸收特性. 图 3 给出了  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列沉积  $\text{CuInS}_2$  纳米颗粒前后的吸收谱线, 由图中可以看出, 单纯  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列在可见光区几乎没有吸收, 这主要由其宽带隙本性所决定. 当它与  $\text{CuInS}_2$  复合后, 其可见光区的光吸收性能得到明显提高, 吸收边红移至 800 nm 处, 说明经过  $\text{CuInS}_2$  敏化后的复合光阳极可以吸收大部分的可见光, 这大大拓宽了  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列的光吸收范围.

### 2.2.2 光电化学性能

用上述两步溶剂热反应制得的  $\text{CuInS}_2$  敏化  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列薄膜作为光阳极, 表面磁控溅射镀 Pt 的导电玻璃作为对电极, 在两个电极间充入含有  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  电对的液体电解质构成一个量子点敏化的太阳能电池. 在模拟太阳光照射(AM 1.5 G filtered, 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )和暗态下的光电流密度-电压曲线( $I-V$  曲线)如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 在模拟太阳光照射下, 所制备的  $\text{CuInS}_2$  敏化  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列太阳能电池的开

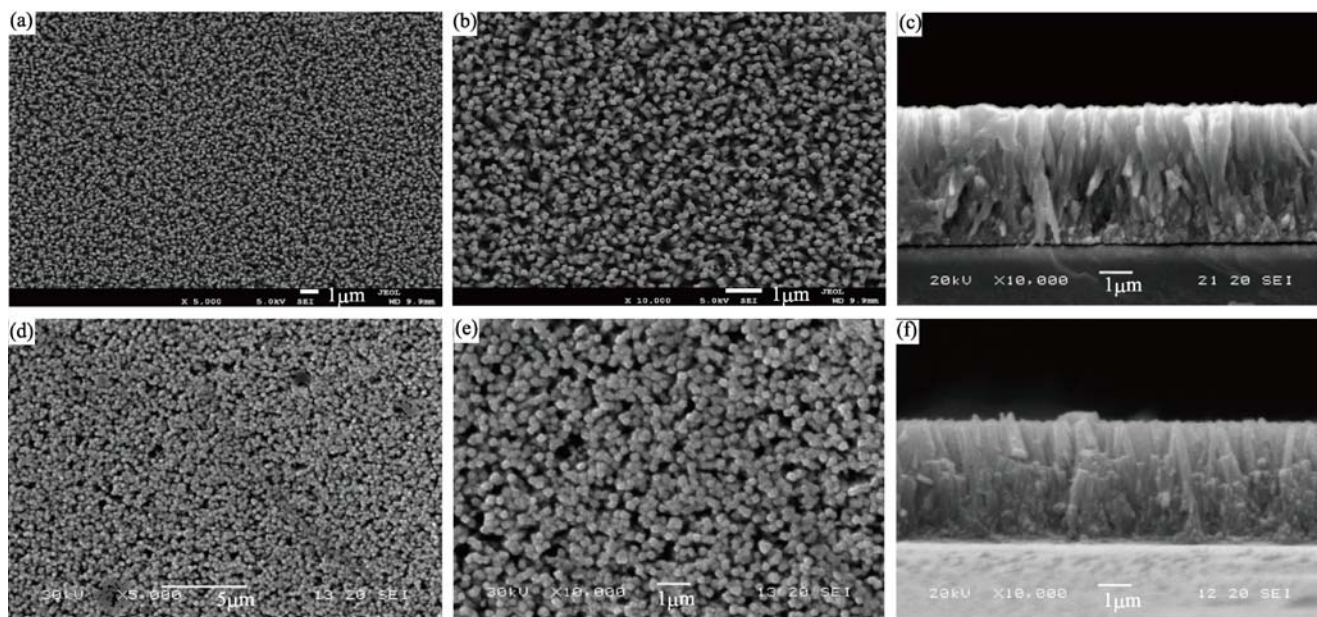


图 2  $\text{CuInS}_2$  敏化  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列前后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  nanorod arrays

(a), (b)  $\text{TiO}_2$  nanorod arrays (top view at different magnifications), (c) cross-sectional SEM image of  $\text{TiO}_2$  nanorod arrays grown on FTO, (d), (e) top view and (f) cross-sectional SEM image of  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  nanorod arrays

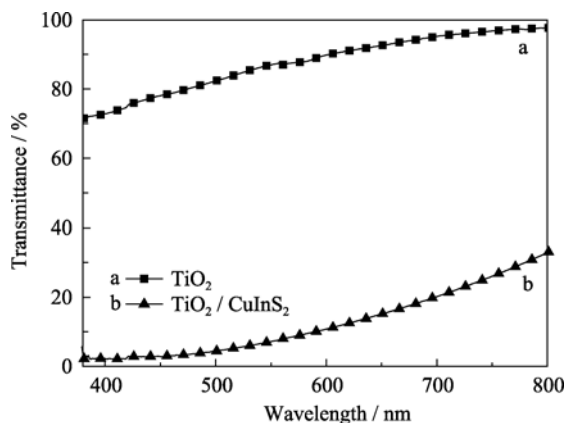


图 3  $\text{CuInS}_2$  敏化  $\text{TiO}_2$  复合纳米棒阵列的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 3 UV-Vis absorbance spectra of  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  composite nanorod array film (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  composite nanorod array film

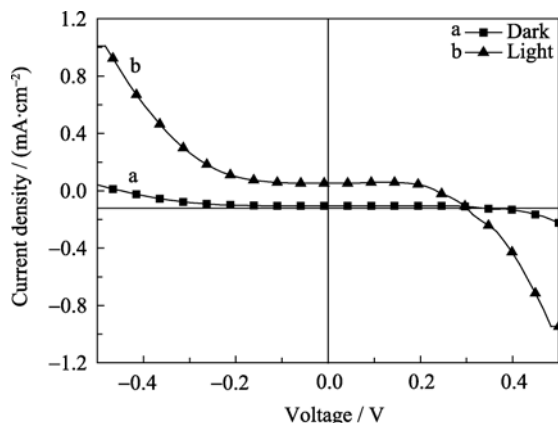


图 4  $\text{CuInS}_2$  敏化  $\text{TiO}_2$  的纳米棒阵列太阳能电池的光电流-电压曲线

Fig. 4 Photocurrent-voltage characteristics of  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  solar cells

(a) Illumination condition; (b) Dark condition

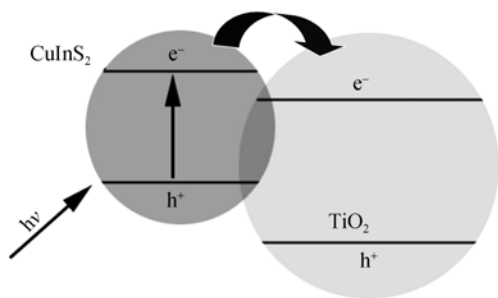


图 5 光生载流子在  $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$  界面的转移示意图

Fig. 5 Schematic diagram showing the charge-transfer processes for the  $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$  heterostructure

路电压是 0.29 V, 短路电流密度为  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ , 和暗态条件下相比有了明显提高. 这可以位置都比  $\text{TiO}_2$  的高, 当  $\text{CuInS}_2$  吸收光子被激发后, 受两个导带能级差的驱动, 导带中的光生载流子可以顺利注入到  $\text{TiO}_2$  中. 另一方面, 一维单晶  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列

作为载流子传输的介质, 可以为电子提供通往电极的直接通道, 优化了光生电子的分离和传输过程.

用这种方法制得的太阳能电池光电转换效率较低, 原因可能是由于  $\text{CuInS}_2$  与  $\text{TiO}_2$  结合不够紧密, 电池内阻过大, 导致  $\text{CuInS}_2$  受光激发产生的电子传输阻力过大, 不能有效快速地迁移到  $\text{TiO}_2$  的导带, 致使电子空穴复合几率增大, 光电流减小. 下一步可以通过改善吸收层  $\text{CuInS}_2$  颗粒和  $\text{TiO}_2$  之间的化学键合, 在中间加入缓冲层以及优化电池组装工艺等办法来降低电子空穴的复合几率, 提高电池的光电转换效率.

### 3 结论

利用两步溶剂热法在 FTO 基底上制备了一维  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  复合纳米棒阵列薄膜, 并研究了这种复合光阳极结构的光吸收和光电化学性能. 结果表明, 经  $\text{CuInS}_2$  敏化后的一维有序  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列薄膜的光响应拓展到了可见光区, 在模拟太阳光照射下, 用这种复合光阳极制得的太阳能电池的开路电压是 0.29 V, 短路电流密度为  $0.15 \text{ mA/cm}^2$ , 有一定的光电转换能力. 这种利用液相法制备太阳能电池的方法简单安全, 重复性好, 通过控制实验条件和组装工艺, 可以进一步改善电池的光电化学性能.

### 参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(7): 37–40.
- [2] Wilson J M, Idriss H. Structure sensitivity and photocatalytic reactions of semiconductors. Effect of the last layer atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(38): 11284–11285.
- [3] Park J H, Kim S, Bard A J. Novel carbon-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. *Nano Lett.*, 2006, **6**(1): 24–28.
- [4] Mor G K, Shankar K, Paulose M, *et al.* Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Lett.*, 2005, **5**(1): 191–195.
- [5] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735–758.
- [6] Chen X B, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(7): 2891–2959.
- [7] Li T L, Lee Y L, Teng H.  $\text{CuInS}_2$  quantum dots coated with CdS as high-performance sensitizers for  $\text{TiO}_2$  electrodes in photoelectro-

- chemical cells. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(13): 5089–5098.
- [8] O'Regan B, Grätzel M. Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature*, 1991, **353**(24): 737–740.
- [9] Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, **414**(15): 338–344.
- [10] Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2004, **164**(1): 3–14.
- [11] TANG Yi-Wen, CHEN Zhi-Gang, ZHANG Li-Sha, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction film electrode. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(2): 453–458.
- [12] Hao Y Z, Pei J, Wei Y, *et al.* Efficient semiconductor-sensitized solar cells based on poly(3-hexylthiophene)@CdSe@ZnO core-shell nanorod arrays. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(18): 8622–8625.
- [13] Wang H, Bai Y S, Zhang H, *et al.* CdS quantum dots-sensitized  $\text{TiO}_2$  nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(39): 16451–16455.
- [14] Larramona G, Choné C, Jacob G, *et al.* Nanostructured photo-voltaic cell of the type titanium dioxide, cadmium sulfide thin coating, and copper thiocyanate showing high quantum efficiency. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(6): 1688–1696.
- [15] Ning Z, Tian H N, Yuan C, *et al.* Solar cells sensitized with type-II ZnSe–CdS core/shell colloidal quantum dots. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(5): 1536–1538.
- [16] Sayama K, Sugihara H, Arakawa H. Photoelectrochemical properties of a porous  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  electrode sensitized by a ruthenium dye. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(12): 3825–3832.
- [17] Kamat P V. Quantum dot solar cells. semiconductor nanocrystals as light harvesters. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112** (48): 18737–18753.
- [18] Farrow B, Kamat P V. CdSe quantum dot sensitized solar cells. shuttling electrons through stacked carbon nanocups. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131** (31): 11124–11131.
- [19] Robel I, Subramanian V, Kuno M, *et al.* Quantum dot solar cells. harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic  $\text{TiO}_2$  films. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(7): 2385–2393.
- [20] Tiwari A N, Pandya D K, Chopra K L. Fabrication and analysis of all-sprayed  $\text{CuInS}_2/\text{ZnO}$  solar cells. *Solar Cells*, 1987, **22**(4): 263–273.
- [21] Park G C, Chung H D, Kim C D, *et al.* Photovoltaic characteristics of  $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$  solar cell by electron beam evaporation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1997, **49**(5): 365–373.
- [22] Nanu M, Schoonman J, Goossens A. Inorganic nanocomposites of n- and p-type semiconductors: a new type of three-dimensional solar cell. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(5): 453–456.
- [23] Goossens A, Hofhuis J. Spray-deposited  $\text{CuInS}_2$  solar cells. *Nanotechnology*, 2008, **19**(42): 424018–424025.
- [24] Li T L, Teng H S. Solution synthesis of high-quality  $\text{CuInS}_2$  quantum dots as sensitizers for  $\text{TiO}_2$  photoelectrodes. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(18): 3656–3664.
- [25] Li T L, Lee Y L, Teng H S.  $\text{CuInS}_2$  quantum dots coated with CdS as high-performance sensitizers for  $\text{TiO}_2$  electrodes in photoelectrochemical cells. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(13): 5089–5098.
- [26] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile  $\text{TiO}_2$  nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131** (11): 3985–3990.
- [27] Feng X J, Shankar K, Oomman K. Vertically aligned single crystal  $\text{TiO}_2$  nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis details and applications. *Nano Lett.*, 2008, **8**(11): 3781–3786.
- [28] GE Zeng-Xian, WEI Ai-Xiang, LIU Jun, *et al.* Synthesis and photovoltaic devices performance of single crystalline  $\text{TiO}_2$  nanowire bundle arrays. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(10): 1105–1109.