

高效 CdS 量子点敏化 B/S 共掺杂纳米 TiO₂ 太阳能电池的制备及光电性能研究

李 玲¹, 肖俊莹¹, 崔米豆¹, 太优一², 庞永文¹, 韩 松¹, 李晓苇¹

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002; 2. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘 要: 采用水热法制备硼硫(B/S)共掺杂纳米二氧化钛(B-S-TiO₂), 并配制成浆料, 利用丝网印刷技术在 FTO 导电玻璃上制备 B-S-TiO₂ 薄膜; 用化学浴沉积(CBD)法制备了 CdS 量子点敏化 B-S-TiO₂ 薄膜电极, 并用 X 射线衍射(XRD)、电子显微镜(TEM)、元素分析能谱(EDS)和紫外-可见光谱对其进行表征分析; 结果显示: B/S 共掺杂不会改变 TiO₂ 的晶型, 掺杂后的 TiO₂ 吸收边带发生明显红移, 吸收强度显著增强; 同样用化学浴沉积的方法制备 NiS 工作电极, 用改性的聚硫化物((CH₃)₄N)₂S/((CH₃)₄N)₂S_n)电解液, 组装 CdS 量子点敏化硼硫(B/S)共掺杂纳米二氧化钛(B-S-TiO₂)太阳能电池, 并测试电池光电性能。测试结果表明, 在 AM1.5G 的照射下, 电池的能量转化效率(η)由 3.21%增大到 3.69%, 提高了 14.9%, 电池获得高达 (V_{oc})1.218 V 的开路电压和 3.42 mA/cm² 的短路光电流(J_{sc}), 以及高达 88.7%的填充因子(ff)。

关 键 词: CdS 量子点敏化太阳能电池; B/S 共掺杂 TiO₂; 化学浴沉积(CBD); NiS 对电极; 多硫电解液

中图分类号: O613 文献标识码: A

Boron and Sulfur Co-doped TiO₂ Nanofilm as High Efficiency CdS Quantum-dot-sensitized Solar Cells

LI Ling¹, XIAO Jun-Ying¹, CUI Mi-Dou¹, TAI You-Yi², PANG Yong-Wen¹, HAN Song¹, LI Xiao-Wei¹

(1. Hebei Key Lab of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China; College of Materials and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: B and S co-doped TiO₂ was prepared by a typical hydrothermal synthesis. Then the obtained B-S-TiO₂ was dissolved in organic solvent to form paste and then coated on FTO conducting glass by screen printing to prepare nanofilm. The CdS/B-S-TiO₂ composite electrodes was obtained by chemical bath deposition (CBD) using B-S-TiO₂ nanofilm and CdS quantum dots (QDs). The obtained samples were characterized by EDS, XRD, TEM and UV-Vis. The results show that B and S do not change the structure of anatase TiO₂. Noticeable shifts of

收稿日期: 2015-10-23; 收到修改稿日期: 2015-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(21201053); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题(20121301120005); 河北省自然科学基金(F2014201078, 2015201050); 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(14964306D); 河北省教育厅基金(ZD2016055, QN2014057); 河北省大学创新创业训练计划项目(2015066, 2015161, 201510075047, 026); 河北大学学生综合素质培养项目(2015zh0442; 2015zh0443); 河北大学杰出青年基金(2015JQ02) National Natural Science Foundation of China (21201053); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20121301120005); Fund in Hebei Province Natural Science (F2014201078, 2015201050); Applied Basic Research Plan Key Basic Research Project in Hebei Province (14964306D); Youth Fund in Hebei Province Department of Education China (ZD2016055, QN2014057); College Students' Innovative Entrepreneurial Training Program in Hebei Province (2015066; 2015161; 201510075047, 026); Students' Comprehensive Quality Training Program in Hebei University (2015zh0442; 2015zh0443); Outstanding Youth Fund of Hebei University (2015JQ02)

作者简介: 李 玲(1980-), 女, 副教授. E-mail: lilinghbu@163.com

通讯作者: 李晓苇, 教授. E-mail: lilinghbu@163.com

absorbance edge towards longer wavelength were observed and the absorbance intensity of the B-S-TiO₂ nano-film increases significantly. Furthermore, NiS was prepared as counter electrode by CBD and a modified polysulfide redox couple, ((CH₃)₄N)₂S/((CH₃)₄N)₂S_n, was employed as electrolyte to assemble CdS quantum-dots (QDs)-sensitized solar cells. The measurements show that the cells have an enhanced energy conversion efficiency under AM 1.5 G illuminations which increased from 3.21% to 3.69%, about 14.9% increment, with a significantly high open voltage (V_{oc}) of 1.218 V, a high filled factor (ff) of 88.7%, and a short-circuit photocurrent (J_{sc}) of 3.42 mA/cm².

Key words: CdS quantum dots sensitized solar cells; B/S co-doped TiO₂; chemical bath deposition (CBD); NiS counter electrode; ((CH₃)₄N)₂S/((CH₃)₄N)₂S_n electrolyte

量子点敏化太阳能电池凭借其高的光电转化效率和低的生产成本,成为下一代太阳能电池更有力的竞争者,引起了广泛关注^[1-2]。其中有代表性的半导体阳极是染料或者量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶体。TiO₂ 是一种 n 型半导体材料,它的化学性能好、热稳定性强、光电性能优异,但由于其带隙较宽($E_g=3.2$ eV),只能吸收紫外区域 380 nm 左右波长的光,对太阳光的吸收率低,因而限制了其实际应用。为了更好地利用太阳光,人们通过用金属或非金属离子掺杂来改善 TiO₂ 半导体材料光电性能^[3-7]。

离子掺杂后可以改变半导体材料的费米能级、带隙宽度和导电性等。实验表明,在 TiO₂ 半导体材料中掺杂 N、C、S 等非金属元素后可以引起光学吸收边界的红移^[8-14],显著提高其对可见光的吸收范围。不同非金属离子共掺杂可进一步提升 TiO₂ 对可见光的吸收范围^[15],如 N/S 共掺杂在很大程度上提升了 TiO₂ 的可见光响应范围^[16-18]; N/S 共掺杂的 TiO₂ 表现出很高的光催化活性^[19]。

除了采用半导体纳米粒子和可调谐带隙宽度的量子点(如 CdS^[20-24]、CdSe^[25-27]、PbS^[28]、InAs^[29]、InP^[30]等)外,还可采用吸收可见光范围的敏化剂来提升 TiO₂ 光谱响应^[31-32]。目前量子点敏化太阳能电池的光电转换效率还很低,通常在 1%~5%的范围,远小于染料敏化太阳能电池^[33]。以钙钛矿为基础的太阳能电池光电转化效率已达 19.3%^[34-38]。Pan 等^[39]报道的 Cd 和 Pb 量子点敏化太阳能电池的转化效率为 7.04%;Zhao 等^[40]制备的 CdSeTe 量子点敏化太阳能电池的最高转化效率为 8.55%,这是量子点敏化太阳能电池达到的最高效率。而基于 I/I₃⁻ 的电解液和 Pt 对电极的 CdS 量子点太阳能电池最高效率为 1.84%^[20]。

量子点敏化和掺杂的纳米结构相结合的方法已被应用到太阳能电池中,是一个有效地提高光阳极

光谱响应的方法^[41]。我们前期在 CdS 量子点敏化 TiO₂ 太阳能电池的基础上,用修饰的多硫化物 ((CH₃)₄N)₂S/((CH₃)₄N)₂S_n 作电解液,获得了 3.2% 的光电转化效率和 89% 的 ff ^[42]。目前 B/S 共掺杂的 TiO₂ 作为量子点敏化太阳能电池光阳极以及 B/S 共掺杂对 TiO₂ 光电活性的影响还未见详细报道。本文将报道 CdS 量子点与 B/S 共掺杂的 TiO₂ 纳米材料制备太阳能电池相关研究成果。

1 实验方法

1.1 B/S 共掺杂的 TiO₂ 的制备

将 22 mL 的 TiCl₄(天津,AR)缓慢地滴加在 200 mL 去离子水中,获得均匀的透明溶液;再向此溶液中加入 H₃BO₃ 的水溶液和硫脲(上海,AR);用 NH₃·H₂O(沈阳,AR)调节该混合溶液的 pH 至 9.0,然后将溶液转移到内衬聚四氟乙烯的高压釜中,在 240℃ 下水热 12 h。通过过滤回收水热处理后的结晶粉末,并用去离子水洗涤,在 80℃ 下干燥过夜。在不添加 H₃BO₃ 和硫脲的条件下,通过相同的过程合成纯二氧化钛。

1.2 纳米 TiO₂ 薄膜电极的制备

将上述方法制备的 B/S 共掺杂的 TiO₂(B-S-TiO₂),与聚合物粘合剂乙基纤维素混合,溶解于松油醇中,得到糊状物。采用丝网印刷法将糊状物均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃(TEC15, 15 Ω/□, 皮尔金顿,美国)上,制得 B/S 共掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜电极。将制得的纳米 TiO₂ 薄膜电极,在 125℃ 下干燥 5 min,重复上述步骤 5 次,得到厚约 14 μm 的纳米 TiO₂ 薄膜。再将印好的 TiO₂ 薄膜电极放入马沸炉中升温烧结(在室温下逐渐升温至 500℃ 保温 30 min)后自然冷却,再将烧结后的膜放在 70℃ 的 40 mmol/L 的 TiCl₄ 水溶液中浸渍 30 min,取出后用乙醇和水洗涤,在 480℃ 下退火 30 min,最后得到的 B-S-TiO₂ 薄膜的

厚度约 8 μm。

1.3 CdS/B-S-TiO₂ 复合电极的制备

采用化学浴沉积的方法制备 CdS/B-S-TiO₂ 复合电极。将 B-S-TiO₂ 薄膜电极置于 0.1 mol/L 的巯基乙酸(TGA)中浸泡 1 min 进行表面改性, 取出后用无水乙醇洗涤干净, 晾干; 再将巯基乙酸(TGA)改性的 B-S-TiO₂ 薄膜电极浸入到含有 Cd(NO₃)₂(0.5 mol/L) 的无水乙醇溶液 1 min, 取出后用无水乙醇洗涤干净, 晾干; 再将其浸入 0.5 mol/L Na₂S 的甲醇溶液中 1 min, 取出后用甲醇洗涤干净, 晾干。该过程重复 *N* 个周期(*N*=1~5)。由此制备的电极表示为 B-S-TiO₂/TGA/CdS-*N* 电极^[28]。

1.4 NiS 工作电极的制备

采用相同化学浴沉积的方法制备 NiS 工作电极。将 12 mm×18 mm 的 FTO 导电玻璃洗涤干净后用胶带将其四周覆盖, 留出 8 mm×8 mm 的导电面裸露在外。将 FTO 玻璃浸入 0.5 mol/L 的硝酸镍乙醇溶液中清洗 30s, 取出后用无水乙醇洗涤干净, 晾干; 再将其浸入到 0.5 mol/L 的硫化钠甲醇溶液中 30s, 取出后用甲醇溶液洗涤干净, 晾干。此过程重复五个循环以获得 NiS 工作电极^[43]。

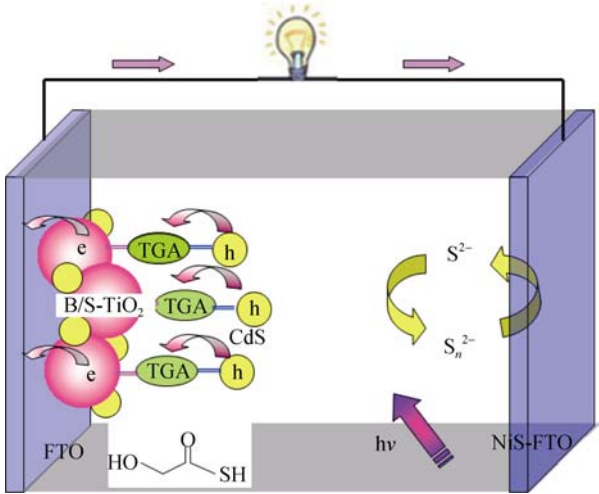
1.5 硫电解液的制备

在 100℃下加热四甲基氢氧化铵(((CH₃)₄N)OH) 和硫化铵((NH₄)₂S) 的混合物得到四甲基硫化铵(((CH₃)₄N)₂S) 的固体。将 0.01 mol/L 的四甲基硫化铵(((CH₃)₄N)₂S、0.002 mol/L 的硫(S)粉、0.02 mol/L 的高氯酸锂(LiClO₄)和 0.02 mol/L 的 4-叔丁基吡啶(TBP)溶于 3-甲氧基丙腈(MPN)溶剂中配成聚硫化物电解液^[42]。

1.6 电池的组装

采用化学浴沉积的方法制备 CdS/B-S-TiO₂ 复合电极和 NiS 工作电极, 使用多硫化物(((CH₃)₄N)₂S/((CH₃)₄N)₂S_{*n*}) 作为氧化还原点对, 溶于有机溶液三甲基丙腈(MPN)配制多硫电解液, 采用三明治结构组装高效 CdS 量子点敏化 B/S 共掺杂纳米 TiO₂ 太阳能电池。电池的结构原理图如方案 1 中所示。

采用不同 CdS 量子点沉积层数的复合电极组装 CdS 量子点敏化太阳能电池, 电池面积为 0.159 cm², 电池的 *J-V* 曲线参数如表 1 所示。通过分析表 1 可以看出, 基于纯 TiO₂ 薄膜下, 随着 CdS 沉积层数的增多, 电池总效率(*E*_{ff})先增大后下降, 当层数为 3 时, 总效率达到最大值(3.21%); 当层数逐渐增加时, 总效率下降。这是由于当 CdS 沉积层数较少时, CdS 含量的增加可以增加光电流; 当 CdS 沉积层数超过



方案 1 CdS QD 敏化 B/S 共掺杂 TiO₂ 太阳能电池的结构原理图

Scheme 1 Schematic presentation of the CdS QD sensitized B/S co-doped TiO₂ solar cell structure

3 层以上, 薄膜会产生裂痕, 破坏 TiO₂ 介孔结构, 影响电池的光电转换效率, 因此 CdS 沉积层数影响电池的光电性能, 当 CdS 沉积层数为 3 时, 电池的效率最大。分析表 2 也可以得出相同的结论。而采用 B/S-TiO₂ 薄膜, 可将基于 TiO₂ 薄膜电池的效率由 3.21% 提高到 3.69%。因此, 以 B/S-TiO₂/TGA/CdS-3 薄膜为基础, 对样品和太阳能电池进行测试与表征。

表 1 不同 CdS 量子点沉积层数下基于纯 TiO₂ 电池的 *J-V* 曲线参数

Sample	<i>V</i> _{oc} /V	<i>J</i> _{sc} /(mA·cm ⁻²)	<i>ff</i>	<i>E</i> _{ff}
TiO ₂ /TGA/CdS-1	1.102	1.46	75.1%	1.21%
TiO ₂ /TGA/CdS-2	1.204	2.25	77.7%	2.10%
TiO ₂ /TGA/CdS-3	1.217	2.96	89.1%	3.21%
TiO ₂ /TGA/CdS-4	1.207	1.33	68.2%	1.09%
TiO ₂ /TGA/CdS-5	1.122	2.09	42.3%	0.99%

表 2 不同 CdS 量子点沉积层数下基于 B/S-TiO₂ 电池的 *J-V* 曲线参数

Sample	<i>V</i> _{oc} /V	<i>J</i> _{sc} /(mA·cm ⁻²)	<i>ff</i>	<i>E</i> _{ff}
B/S/TiO ₂ /TGA/CdS/1	1.211	1.17	67.8%	0.96%
B/S/TiO ₂ /TGA/CdS/2	1.225	2.55	83.8%	2.62 %
TiO ₂ /TGA/CdS-3	1.217	2.96	89.1%	3.21%
B/S/TiO ₂ /TGA/CdS/3	1.218	3.42	88.7%	3.69 %
B/S/TiO ₂ /TGA/CdS/4	1.112	1.25	80.9%	1.12%
B/S/TiO ₂ /TGA/CdS/5	1.211	1.48	48.2%	0.86%

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 0.5%B/S 掺杂的 TiO_2 的 XRD 图谱, 从图中可见, 在 B/S 掺杂的 TiO_2 样品中, 只有 TiO_2 的衍射峰, 未检测到 B 和 S 的衍射峰, 说明样品的结晶度非常好。对比标准的 XRD 图谱可知, 这种二元氧化物的结构仍然是锐钛矿型($2\theta=25.284^\circ$), 说明掺杂少量的 B 和 S 并不会改变 TiO_2 的锐钛矿型结构。

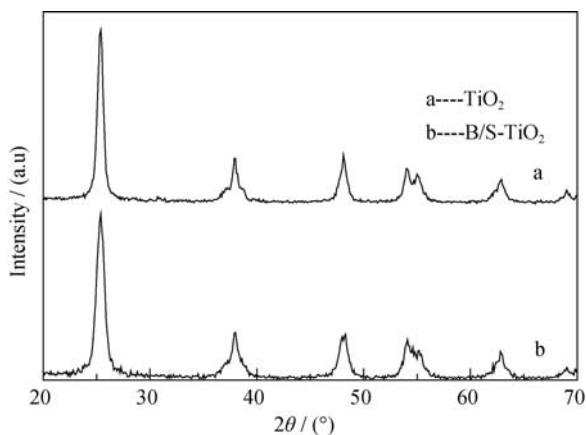


图 1 (a)纯 TiO_2 和(b)0.5%B/S 掺杂 TiO_2 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of pure TiO_2 (a) and 0.5%B/S-doped TiO_2 (b)

2.2 XPS 分析

图 2 为 B/S/ TiO_2 样品的 XPS 图谱。 $\text{Ti}2\text{p}$ 表现出单偶极子特性, $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰位中心在 456.0 eV, $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 峰位中心在 461.6 eV。 $\text{O}1\text{s}$ 峰位中心在 530.0 eV, $\text{O}1\text{s}$ 峰位显示非金属离子掺杂可形成残留电荷, 将在样品表面形成 O—H 键, 减小晶体尺寸。一般认为 $\text{B}1\text{s}$ XPS 可以识别掺杂 TiO_2 表面 B 的种类^[44-45]。 $\text{B}1\text{s}$ 峰位中心在 188.4 eV, 介于 193.8 和 188.2 eV 之间^[46], 说明样品中很有可能存在 O—Ti—B—O 键。 $\text{S}2\text{p}$ 峰位中心在 165.3 eV, 处于 S—O 键(166~170 eV)^[47]和 Ti—S 键(160.7~163.7 eV)^[48-49], 说明样品中很有可能生成了 S—Ti—O 键, 说明掺杂的 B 和 S 均进入了 TiO_2 晶格中, 在晶格中形成了缺陷, 抑制了 TiO_2 中电子空穴对复合。

2.3 TEM 分析

图 3 为 CdS/B-S- TiO_2 复合样品的 TEM 照片, 从图中可以看到 B/S 掺杂的 TiO_2 纳米颗粒粉体粒度均匀, 没有明显的团聚。且粉体的直径约 10~18 nm, 说明实验采用水热法成功的制备出纳米级的 B/S 掺杂 TiO_2 。从图 3 还可看出, B/S 掺杂 TiO_2 表面的 CdS 量子点与纳米球形颗粒很好地相互连接在一起, 大小在 5 nm 左右, 这表明 CdS 量子点的结晶性很高, 已成功生长在锐钛型 B/S- TiO_2 薄膜表面。

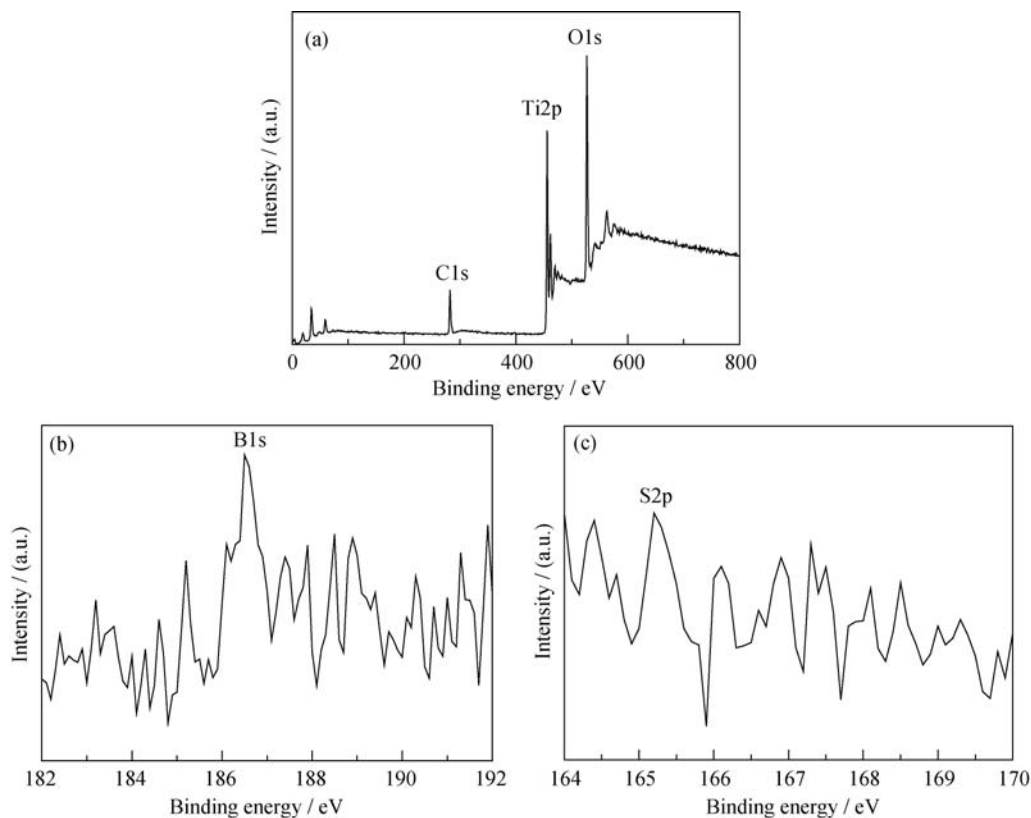
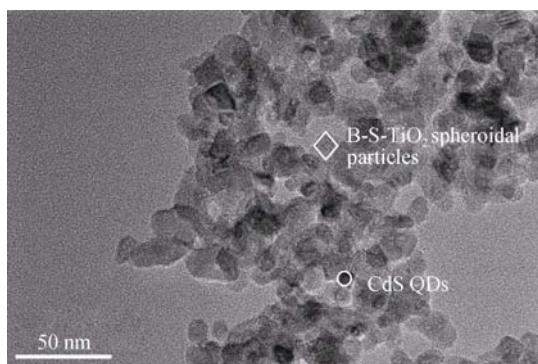


图 2 B/S/ TiO_2 样品的 XPS 图谱
Fig. 2 XPS spectra of B/S/ TiO_2

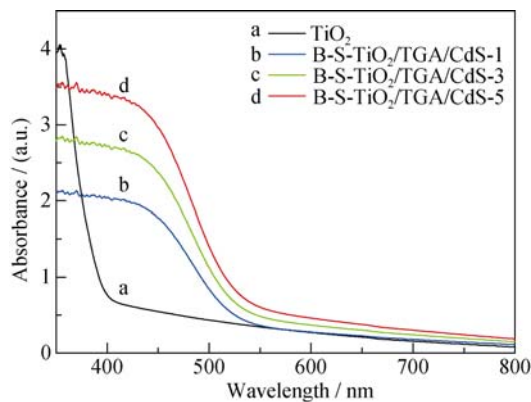
图3 B/S 共掺杂 TiO₂ 薄膜吸附 CdS QD 的 TEM 照片Fig. 3 TEM image of CdS QD sensitized B/S co-doped TiO₂ film

2.4 UV-Vis 分析

图4为B/S共掺杂TiO₂薄膜的紫外-可见吸收光谱,纯TiO₂薄膜的吸收范围在400 nm以下,而掺杂并经TGA修饰的TiO₂薄膜吸收强度增大,吸收范围明显向长波长的方向移动,达到可见光区域。根据 $E_g=1240/\lambda$ 可知,掺杂修饰后可使半导体TiO₂的禁带宽度 E_g 变窄,有利于TiO₂薄膜捕获太阳光以提高其光电转化效率。随着CdS沉积层数的增多,吸收强度和吸收范围均有所增加,说明沉积CdS量子点有利于TiO₂薄膜捕获更多的光以获得更高的光电转化效率。

2.5 J-V 特性分析

经测试发现,基于B/S-TiO₂/TGA/CdS-3的太阳能电池具有最佳光电性能,如图5所示。在标准的太阳光(AM1.5G, 100 mW/cm²)照射下,B/S掺杂后,电池的光电转化效率(η)由原来的3.21%达到3.69%,短路光电流(J_{sc})由2.96 mA/cm²提高到3.42 mA/cm²,还获得

图4 (a)纯TiO₂薄膜,(b)B/S共掺杂TiO₂/TGA/CdS-1薄膜,(c)B/S共掺杂TiO₂/TGA/CdS-3薄膜和(d)B/S共掺杂TiO₂/TGA/CdS-5的紫外-可见吸收光谱Fig. 4 UV-vis absorption spectra of (a) pure TiO₂ film, (b) B/S doped TiO₂/TGA/CdS-1 film, (c) B/S doped TiO₂/TGA/CdS-3 film, and (d) B/S doped TiO₂/TGA/CdS-5 film

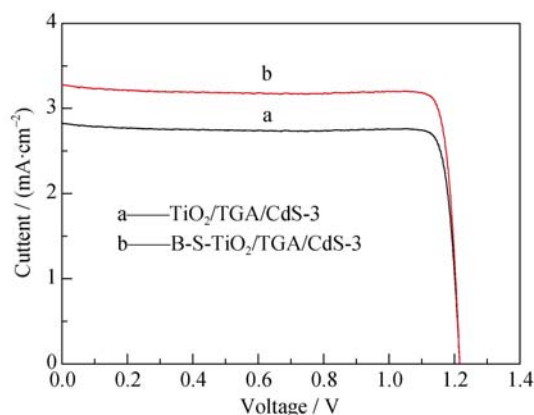
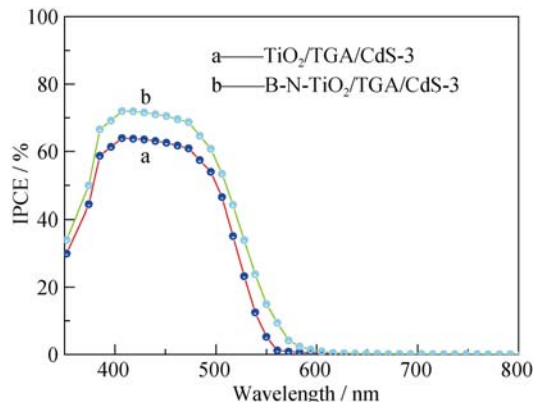
了高达1.218 V开路电压(V_{oc})和88.7%的填充因子(ff)。

2.6 IPCE 分析

图6为不同光阳极电池的IPCE光谱,短路电流密度是由IPCE值和太阳能光子密度的乘积对波长进行积分校准后得到的^[50]。由图6可知,在波长为400 nm处,以TiO₂/TGA/CdS-3为光阳极组装的电池,其IPCE在63%;而以B-S-TiO₂/TGA/CdS-3为光阳极组装的电池,其IPCE在75%以上,这与上述电流密度(J_{sc})的变化一致。

2.7 电化学阻抗谱(EIS)分析

以B-S-TiO₂/TGA/CdS-3电极为光阳极,分别以Pt和NiS为工作电极组装电池,在室温暗态下,施加-0.7 V偏压,光谱扫描的频率范围为10⁻¹~10⁵ Hz,交流电流(AC)的振幅设定为10 mV,测得的电化学阻抗谱(EIS)如图7所示。大于10⁵Hz为高频区, f_1 对应的主要是导电玻璃FTO层的串联电阻;10~10⁵ Hz为中频区, f_2 对应电子在工作电极Pt或NiS层的复合电阻;0.1~10 Hz为低频区, f_3 对应电解质能斯

图5 TiO₂与B-S-TiO₂电池的J-V特性Fig. 5 J-V characteristics of the B-S-TiO₂/TGA/CdS-3 cell and TiO₂/TGA/CdS-3 cell图6 TiO₂与B-S-TiO₂电池的光电转换效率(IPCE)光谱Fig. 6 Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) of the cell based on TiO₂/TGA/CdS-3 electrode and B-S-TiO₂/TGA/CdS-3 electrode

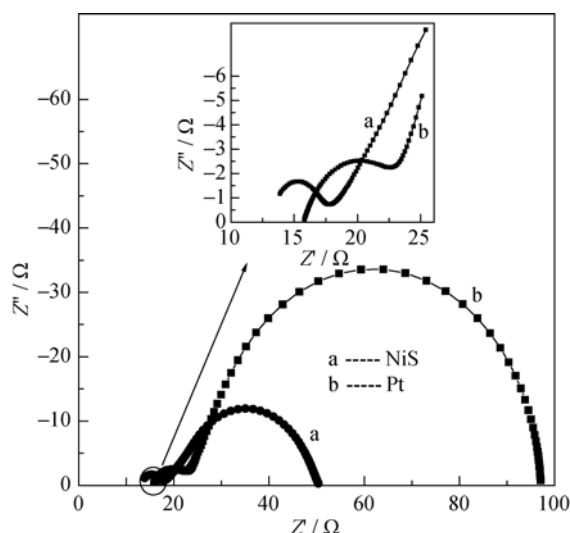


图 7 NiS 和 Pt 对电极的电化学阻抗谱(EIS)

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra for NiS and Pt counter electrodes with the same B-S-TiO₂/TGA/CdS-3 film

特扩散引起的阻抗。对测试结果进行拟合后得到 NiS 电极的阻抗为 3.015 Ω, 比 Pt 电极的阻抗 7.237 Ω 低很多, 这有利于电子的转移, 提高了光电转化效率。

3 结论

以 CdS 量子点敏化 B/S 共掺杂纳米 TiO₂ 薄膜为光阳极, 以 NiS 为对电极, 以纯有机改性多硫化物为电解液组装电池并进行表征分析。结果显示, B/S 共掺杂可以使 TiO₂ 的电子吸收边带红移, 增加其对可见光的响应范围。电池光电转化效率增大到 3.69%, 短路光电流(J_{sc})提高到 3.42 mA/cm², 获得了高达 1.218 V 开路电压(V_{oc})和 88.7% 的填充因子(ff)。由此可知, CdS 量子点敏化 B/S 共掺杂纳米 TiO₂ 薄膜是一种有效提高量子点敏化太阳能电池光电转化效率的方法。

参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRAETZEL M, O'REGAN B, *et al.* A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [2] LEE Y L, LO Y S. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(4): 604–609.
- [3] JIN Z, ZHANG X, LI Y, *et al.* 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 2007, **8**(8): 1267–1273.
- [4] XIAOBO C, CLEMENS B. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(15): 5018.

- [5] ZHAO Y, QIU X, BURDA C. The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(8): 2629–2636.
- [6] CHEN X, SHEN S, GUO L, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 2010, **110**(11): 6503–6570.
- [7] SANG L X, ZHANG Z Y, BAI G M, *et al.* A photoelectrochemical investigation of the hydrogen-evolving doped TiO₂ nanotube arrays electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(1): 854–859.
- [8] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(5528): 269–271.
- [9] YANG K, DAI Y, HUANG B. Understanding photocatalytic activity of S- and P-doped TiO₂ under visible light from first-principles. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(51): 18985–18994.
- [10] CHI B, ZHAO L, JIN T. One-Step Template-free route for synthesis of mesoporous N-doped titania spheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(17): 6189–6193.
- [11] SHAO G. Red shift in manganese- and iron-doped TiO₂: A DFT+U analysis. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(16): 6800–6808.
- [12] JIA L, WU C, LI Y, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase TiO₂ through N and S codoping. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(21): 211903–1–3.
- [13] KARUNAKARAN C, GOMATHISANKAR P, VIJAYABALAN A, *et al.* Visible light photocatalytic disinfection of bacteria by Cd-TiO₂. *Catalysis Communications*, 2011, **12**(9): 826–829.
- [14] JIA L, WU C, HAN S, *et al.* Theoretical study on the electronic and optical properties of (N, Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, **509**(20): 6067–6071.
- [15] RENGIFO-HERRERA J A, PIERZCHAŁA K, SIENKIEWICZ A, *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of nanoparticulate N, S-codoped TiO₂ having different surface-to-volume ratios. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(6): 2717–2723.
- [16] NAIK B, PARIDA K M, GOPINATH C S. Facile synthesis of N- and S-incorporated nanocrystalline TiO₂ and direct solar-light-driven photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(45): 19473–19482.
- [17] XU J H, LI J, DAI W L, *et al.* Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, **79**(1): 72–80.
- [18] RENGIFO-HERRERA J A, PULGARIN C. Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO₂ powders towards phenol oxidation and *E. coli* inactivation under simulated solar light irradiation. *Solar Energy*, 2010, **84**(1): 37–43.
- [19] LIU G, ZHAO Y, SUN C, *et al.* Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(24): 4516–4520.
- [20] EYCHMÜLLER A, HÄSSELBARTH A, KATSIKAS L, *et al.*

- Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids. *Journal of Luminescence*, 1991, **48-49(91)**: 745-749.
- [21] HOTCHANDANI S, KAMAT P V. Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96(16)**: 6834-6839.
- [22] TOYODA T, SAIKUSA K, SHEN Q. Photoacoustic and photocurrent studies of highly porous TiO₂ electrodes sensitized by quantum-sized CdS. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38(5S)**: 3185-3186.
- [23] LIN S C, LEE Y L, CHANG C H, *et al.* Quantum-dot-sensitized solar cells: assembly of CdS-quantum-dots coupling techniques of self-assembled monolayer and chemical bath deposition. *Applied Physics Letters*, 2007, **90(14)**: 143517-1-3.
- [24] CHANG C H, LEE Y L. Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum-dot-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(5)**: 053503-1-3.
- [25] LIU D, KAMAT P V. Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97(41)**: 10769-10773.
- [26] NASR C, KAMAT P V, HOTCHANDANI S. Photoelectrochemical behavior of coupled SnO₂ & CdSe nanocrystalline semiconductor films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, **420(1)**: 201-207.
- [27] RINCÓN M E, JIMÉNEZ A, ORIHUELA A, *et al.* Thermal treatment effects in the photovoltaic conversion of spray-painted TiO₂ coatings sensitized by chemically deposited CdSe thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, **70(2)**: 163-173.
- [28] PLASS R, PELET S, KRUEGER J, *et al.* Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106(31)**: 7578-7580.
- [29] YU P, KAI Z, NORMAN A G, *et al.* Nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized with InAs quantum dots. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(50)**: 25451-25454.
- [30] ZABAN A, MIĆIĆ O I, GREGG B A, *et al.* Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots. *Langmuir*, 1998, **14(12)**: 3153-3156.
- [31] SUN B, HAO Y Z, LI W, *et al.* Research progress in nanocrystalline solar cell. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2002, **23(2)**: 22-30.
- [32] WU W J, HAO Y Z. The study on sensitization and mechanism of the nanocrystalline photoelectron chemical cells. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2004, **25(2)**: 4-9.
- [33] LEE M M, JOL T, TSUTOMU M, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338(6107)**: 643-647.
- [34] MINGZHEN L, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, **501(7467)**: 395-398.
- [35] JULIAN B, NORMAN P, SOO-JIN M, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499(7458)**: 316-319.
- [36] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345(6196)**: 542-546.
- [37] PARK N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4(15)**: 2423-2429.
- [38] EDRI E, KIRMAYER S, CAHEN D, *et al.* High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4(6)**: 897-902.
- [39] PAN Z, MoRA-SERÓ I, SHEN Q, *et al.* High-efficiency "green" quantum dot solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(25)**: 9203-9210.
- [40] ZHAO K, PAN Z, MORA-SERO I, *et al.* Boosting power conversion efficiencies of quantum dot sensitized solar cells beyond 8% by recombination control. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**: 5602-5609.
- [41] LÓPEZ-LUKE T, WOLCOTT A, XU L P, *et al.* Nitrogen-doped and CdSe quantum-dot-sensitized nanocrystalline TiO₂ films for solar energy conversion applications. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(4)**: 1282-1292.
- [42] LING L, XICHUAN Y, JIAJIA G, *et al.* Highly efficient CdS quantum dot-sensitized solar cells based on a modified polysulfide electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(22)**: 8458-8460.
- [43] MINGKUI W, ANGHEL A M, BENO, T M, *et al.* CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(44)**: 15976-15977.
- [44] LU N, QUAN X, LI J Y, *et al.* Fabrication of boron-doped TiO₂ nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(32)**: 11836-11842.
- [45] LIU G, ZHAO Y M, SUN C H, *et al.* Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47(24)**: 4516-4520.
- [46] CHEN D M, YANG D, WANG Q, *et al.* Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45(12)**: 4110-4116.
- [47] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, ITOH H, *et al.* Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Phys. Lett.*, 2002, **81(3)**: 454-456.
- [48] GONBEAU D, GUIMON C, PFISTER-GUILLOUZO G, *et al.* XPS study of thin films of titanium oxysulfides. *Surface Science*, 1991, **254(91)**: 81-89.
- [49] LI X W, CHEN R X, CUI T, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of PbS quantum dots sensitized B/S/TiO₂ composite nanotube. *Journal of materials science & Engineering*, 2015, **33(5)**: 630-634.
- [50] TIAN H, YANG X, CHEN R, *et al.* Effect of different dye baths and dye-structures on the performance of dye-sensitized solar cells based on triphenylamine dyes. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(29)**: 11023-11033.