

染敏太阳能电池中过渡金属硫化物 对电极研究进展

李玲¹, 张雪¹, 王坤¹, 梁克凡¹, 闫勇¹,
温宝鑫¹, 胡晓雪², 刘爽²

(1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

(2. 河北大学质量技术监督学院, 河北 保定 071002)

摘要:近年来,第三代太阳能电池——染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSC)因制造成本低、环境污染少、生产工序简单等优点而备受关注。对电极作为DSSC的重要组成部分是影响其光电转换性能及稳定性的重要因素。综述了对电极材料在DSSC中的作用以及研究现状,重点介绍了过渡金属硫化物(transition-metal sulfides, TMSs)在DSSC中的研究进展,阐述了TMSs与其他对电极材料相比具有的优异性能及其制备方法和性能参数,最后提出了今后DSSC研究的主要方向是继续开发各种原料易得、成本低廉和稳定高效的新型对电极材料。TMSs染料敏化太阳能电池作为化合物薄膜太阳能电池中非常重要的组成部分,具有很大的应用前景。

关键词:染料敏化太阳能电池;对电极;过渡金属硫化物;光电转换性能;化合物薄膜太阳能电池

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)01-0077-06

Research Progress of Transition Metal Sulfide as Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cells

LI Ling¹, ZHANG Xue¹, WANG Kun¹, LIANG Kefan¹, YAN Yong¹,
WEN Baoxin¹, HU Xiaoxue², LIU Shuang²

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(2. College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSC), which are the third generation solar cells, have attracted much attention because of their low manufacturing cost, simple production process and environmental friendliness in recent years. The counter electrode is one of the important factors that affect the photoelectric conversion performance and stability in DSSC. The role and progress of counter electrode materials in DSSC are reviewed in this paper. The research progress of transition metal sulfides (TMSs) in DSSC is mainly introduced. The excellent performance, preparation method and performance parameters of TMSs compared with other counter electrode materials are demonstrated in this paper, the advantages and disadvantages are pointed out, and the improvement measures are proposed. Finally, it is proposed that the new type of electrode material with easy availability, low cost and high stability is still an important direction for future DSSC research. TMSs dye-sensitized solar cell as a compound thin film solar cells is a very important component which has great application prospects.

Key words: dye-sensitized solar cell; counter electrode; transition metal sulfide; photoelectric conversion performance; compound thin film solar cell

收稿日期: 2017-08-04 修回日期: 2017-09-29

基金项目: 河北大学研究生创新资助项目(hbu2018ss63); 河北大学2018年创新创业训练计划项目(2018242, 2018083); 河北大学2018年实验室开放项目(sy201849, sy201850)

第一作者: 李玲, 女, 1980年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 刘爽, 女, 1981年生, 副教授, Email:
lilinghbu@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.01.09

1 前言

众所周知,能源为人类社会的发展提供了巨大动力。传统化石能源,像煤炭、石油、天然气等不可再生,因此寻求低污染、储量大、可再生的新型能源成为当今社会亟待解决的能源问题。开发利用无污染、取之不尽、用之不竭的太阳能成为国内外研究热点。近年来

染料敏化太阳能电池作为第三代太阳能电池因成本低廉、封装简单、环境友好等诸多优异特性得到该领域科学家的极大认可^[1-3]。1991 年 Grätzel 团队首次提出 DSSC 染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cells, DSSC) 概念并且掀起世界各地科研工作者的研究热潮^[1]。目前 DSSC 在实验室环境下最高光电转化效率 (power conversion efficiency, PCE) 可达 13%^[4]。据报道, 环境光照明下 DSSC 的光电转换效率已达到 28.9%^[5], 因此被认为是最有希望取代硅晶太阳能电池和薄膜太阳能电池的新型电池。

2 对电极材料在 DSSC 中作用

传统 DSSC 由光阳极、染料敏化剂、含有氧化还原电对 (I_3^-/I^-) 的电解质和对电极 (counter electrode, CE) 4 部分组成^[6], 其结构和催化原理如图 1 所示。光照下染料敏化剂中处于基态的染料分子 (S) 吸收光子跃迁到激发态 (S^*), 由于激发态分子不稳定, 释放出的电子通过导带注入到半导体衬底中, 电子由外电路传递给导电基底和催化材料构成回路。近几年, 科研工作者通过对 DSSC 组成部分的改进来得到性能更加优异的染敏电池^[7]。其中对电极作为 DSSC 的重要组成部分能够快速收集外电路电子并且低耗传递给电解质, 催化电解质中 I_3^- 还原为 I^- 确保染料再生。性能优良的对电极催化材料对电池效率提高有显著作用, 因此开发对电极材料是提高 DSSC 能量转换效率的重要途径。

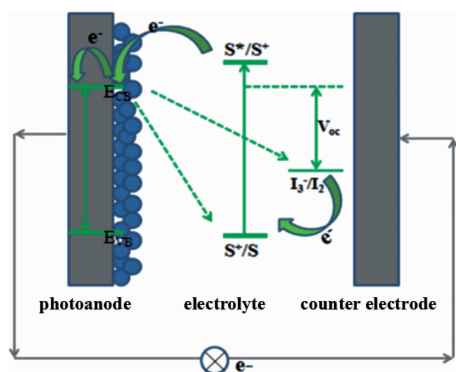


图 1 DSSC 基本结构和催化原理图^[6]

Fig. 1 Basic structure and catalytic schematic of DSSC^[6]

3 对电极材料分类及研究现状

作为 DSSC 对电极应具有较好的导电性、催化活性以及稳定性。目前, 商业应用较广的对电极材料主要为成本较高且资源储量有限的贵金属铂 (Pt)^[8]。虽然对电极 Pt 组装的 DSSC 效率高, 但其缺点是材料与导电玻璃基底黏附性差导致 Pt 的负载量低, 并且在 I_3^-/I^- 电解

液体体系中 Pt 材料容易和电解液发生反应产生 PtI_4 , 导致 Pt 材料在 I_3^-/I^- 电解液体系中易被腐蚀, 影响电池寿命^[9, 10]。与此同时, 各种价格低廉、性能稳定的化合物对电极逐渐替代 Pt 电极。传统的对电极材料按组成成分可分为氮化物、氧化物、碳化物材料、有机聚合物、复合材料、硫化物材料等。Wu 等^[11]用磁控溅射法制备了柔性 Mo_2N 和 W_2N 对电极, 表现出与 Pt 电极相似的催化活性。但 Mo_2N 和 W_2N 对电极扩散阻抗较大, 所组装的 DSSC 光电转换效率低于 Pt 电极的电池效率, 因此制备同时具有较高催化活性和较低扩散阻抗的对电极对于改善 DSSC 光电性能非常重要^[12]。Ma 课题组^[13]制备的氧化物电极实验结果显示, 低氧比的金属氧化物对电极催化 I_3^- 发生还原反应的能力要强, 制备的 TaO 对电极显示出良好的催化能力和光电转换效率 (6.48%), 达到了相同条件下 Pt 电极 (7.16%) 的 90.5%。过渡金属碳材料作为对电极有相对稳定的惰性化学性质和多样的内部结构。Yun 等^[14]以 Ta_4C_3 为对电极材料制备的染敏电池光电转换效率达到 7.39%, 几乎可以与 Pt (7.57%) 相媲美。利用软模板法制备的新型介孔石墨烯-碳负载 HfO_2 (HfO_2 -MGC) 对电极分别在 I_3^-/I^- 和多硫电解液体系中光电转换效率为 7.75% 和 3.69%, 均高于相同条件下的 Pt 电极^[15]。但碳材料对电极较为明显的不足之处是碳膜在导电衬底上附着力较差, 容易引发短路。综上所述, 对电极材料的催化性、导电性、腐蚀性和稳定性等性质决定着对电极性质的优劣。光电转换效率和稳定性是限制 DSSC 商业化生产的 2 个重要因素, 在电池长期运行过程中对电极退化问题严重影响电池寿命^[16]。硫化物对电极作为传统对电极材料具有制备方法多样、价格低廉等优点。在催化、半导体、能量存储等领域, 过渡金属硫化物因其独特的物理和化学性质已经得到广泛的研究和应用^[17]。

4 过渡金属硫化物性质及分类

4.1 过渡金属硫化物性质

过渡金属硫化物 (transition-metal sulfides, TMSs) 以能量密度大、光学性能强等独特的物理化学性质受到广泛关注, 已经成功应用到太阳能电池、锂离子电池、燃料电池、发光二极管等各个领域。带隙能随材料厚度变化而改变的过渡金属二元硫化物具有令人满意的禁带宽度以及较高的电子迁移率, 其带隙一般在 1~2 eV 范围内可调^[18]。二维 TMSs 有 3 种不同类型 (1T, 2H, 3R) 体相晶体形式^[19], 如图 2 所示, 其内部金属原子堆积方式以及配位方式不同。在 1T 条件下, 该材料在平面内有很明显的各向异性^[20]。因其独特的层状结构和电

学特性, TMSs 对电极被逐渐研究并应用^[21]。为了提高 TMSs 材料催化性能, 研究者在合成相应复合对电极材料时将具有不同优势的金属离子进行掺杂并取得显著成效, 其制备方法多种多样, 常见的有脉冲沉积法^[22]、电化学蒸汽法^[23]、CVD 法^[24]、水热合成法、化学喷雾热解法^[25]等。制备的二维 TMSs 层数由多层变成少层甚至单层时, 随着层数的减少, 其能带结构也由间接带隙转变成直接带隙^[26], 并且发生了谷间自旋耦合。这些奇特的光学和电学特性也同样推动了光电子器件在信息传递、计算机和健康监测等领域的迅速发展。二维 TMSs 能够和其他各种二维材料结合制备异质结, 而且不会出现晶格失配等问题, 其形成的异质结光电子器件有望在更广泛的光谱范围内表现出良好的光电性能。

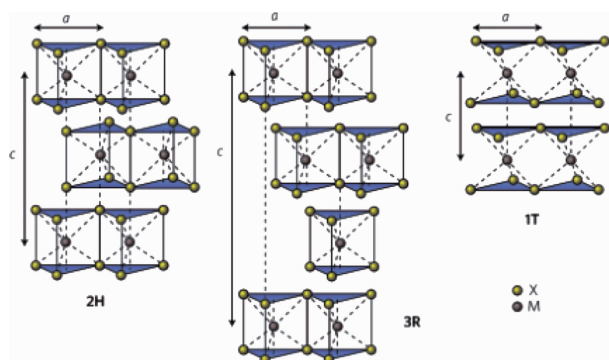


图2 TMSs 结构示意图^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of TMSs structure^[19]

4.2 过渡金属二元硫化物对电极

过渡金属二元硫化物, 例如 ZnS、CdS、CoS、SnS、CuS 等都具有良好的电催化性能。其中有些过渡金属硫化物既能用于染料敏化电池又能作为锂离子电池负极来应用, 诸如 CuS、FeS₂、SnS 等。2009 年, Grätzel 团队首先采用静电沉积技术将纳米粒子沉积到氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃/聚苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (ITO/PEN) 上, 制备了柔性 CoS 对电极, 其光电转换效率达到 6.5%^[27]。表面粗糙的 CoS 对电极具有较高的比表面积和电子传输能力, 保证了所组装电池的光电流密度和填充因子, 并且通过电化学分析测试表明 CoS 电极对 I₃⁻ 还原反应表现出很高的催化活性。Kung 等^[28]通过 Co₃O₄ 纳米棒离子交换两步法在掺杂氟的 SnO₂ 透明导电玻璃 (FTO) 表面制备出纳米棒阵列状 CoS 材料, 以 CoS 纳米阵列电极所组装染料敏化太阳能电池效率达到 7.67%。另一种非常适合应用于制备低成本、无毒光电设备的对电极材料 SnS, 其直接带隙为 1.3 eV, 处于 Si (1.2 eV) 和 GaAs (1.43 eV) 带隙之间, 具有较高的光

吸收系数以及优良的空穴迁移率和光化学性能, 几乎可以认为是为 DSSC 光吸收层量身定制的半导体材料^[29]。

另一部分过渡金属硫化物化学表达式可表述为 MX₂, M 为过渡金属元素 (M = W, Mo, Co, Nb, Re, V, Fe), X = S, X-M-X 可以形象地表示类石墨烯二维材料层状结构, 两端的 S 原子和中间的金属原子以共价键形式紧密结合, 层与层之间靠较弱的范德华力相连, 其层状结构特性决定了可通过机械以及液相剥离的方式获取高纯度单层或者薄层 TMSs 材料^[20]。作为过渡金属二维层状材料的典型代表, MoS₂ 具有优异的光电性能、可调的带隙, 制备方法除了改变层数以外还可以通过掺杂、应变效应、改变温度等方法获得。研究发现, 通过轴向拉伸柔性衬底上的 MoS₂ 材料, 电子结构就能实现连续调节, 每增加 1% 的应力, 直接禁带宽度红移 70 meV, 是间接带隙变化的 1.6 倍^[30]。此外通过低温还原法在氟掺杂氧化锡玻璃衬底上制备纳米花状 MoS₂ 对电极, 测试结果显示光电转换效率为 6.35%, 仅次于 Pt (6.92%)^[31]。为了研究化学气相沉积法制备不同形貌 MoS₂ 材料结构与光致发光性质之间的关系, Wang 等通过蒸发高纯度 MoO₃ 和 S 前驱体得到 MoS₂ 纳米薄片, 如图 3 所示, 管式炉中的样品距离 S 源越远, 制备的纳米片越薄。这种制备方法过程连续、节省能源、产品纯度高, 适合工业化生产^[32, 33]。

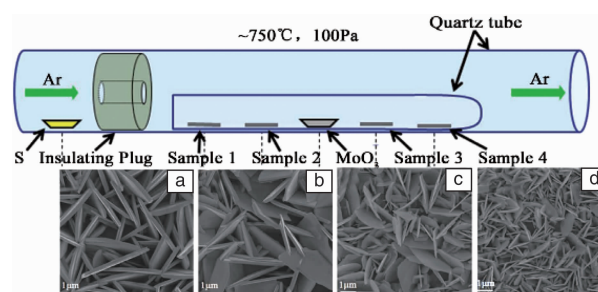


图3 不同放置位置样品上 MoS₂ 纳米片形貌^[32]

Fig. 3 SEM images of the MoS₂ nanosheet of 4 samples placed at different position^[32]

Jin 等通过自组装技术, 在无退火情况下采用两步水热法制备的 CoS₂ 纳米薄膜 (图 4) 在 I⁻/I₃⁻ 氧化还原反应中显示出高催化活性, 基于 CoS₂ 纳米晶的 DSSC 的光电转换效率为 6.78%^[34], 在相同条件下可以与 Pt 媲美。随着研究的不断深入, 其他类石墨烯二维层状材料像过渡金属硒化物、六方氮化硼等 MX₂ 型材料研究也取得很大进展。

4.3 过渡金属三元硫化物对电极

相比于二元硫化物, 三元硫化物同样具有优良电子传输性质和电化学性质, 但是关于三元硫化物在对电

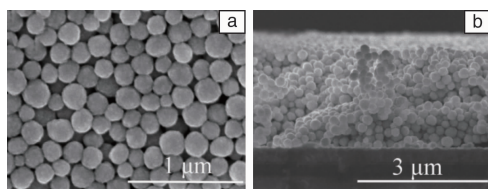


图 4 CoS₂ 纳米薄膜的表面 (a) 和截面 (b) SEM 照片^[34]

Fig. 4 Surface (a) and cross section (b) SEM images of CoS₂ films^[34]

极方面应用的研究相对较少。过渡金属三元硫化物复合半导体化合物, 如具有较窄禁带宽度的 ZnIn₂S₄、Cu₃-InS₄^[35]、NiCo₂S₄、CuInS₂^[36] 等, 能够吸收可见光^[37]。其中 CuInS₂ (CIS) 作为典型代表, 是重要的 I-III-VI 族直接带隙光伏材料, 其禁带宽度约为 1.50 eV, 非常接近最佳能带值 1.45 eV, 而且禁带宽度对温度变化不敏感, 非常适合用做 DSSC 太阳能电池光吸收层。因为 Cu 和 In 原子共享一个晶格所以纤维锌矿 CIS 在化学计量比调控方面更加灵活, 而且其光吸收系数较大, 直接带隙半导体 CIS 能够减少少数载流子的扩散从而制得高质量的 p-n 型同质结薄膜, 可以制备相对较薄的太阳能电池吸收层, 既能降低材料的消耗, 又可节约成本, 对高效太阳能电池研究具有重要意义^[38]。

三元过渡金属 AB₂X₄ 家族的复合半导体化合物结构有着独特的电学性质和光学性质, 广泛应用于热电、光催化、太阳能电池等方面^[39], 如 CoIn₂S₄、NiIn₂S₄、ZnIn₂S₄ 等。目前制备 ZnIn₂S₄ 薄膜的方法有磁控溅射法^[40]、化学水浴法、电化学沉积法^[41] 等。Chen 等^[42] 利用不同温度下两步水热法在 ITO 导电玻璃上制备了 Co-Ni 双金属硫化物对电极。由于 Ni 和 Co 离子提高了 NiCo₂S₄ 材料的氧化还原和电子传输能力, 直立片状 NiCo₂S₄ 制备成的对电极表现出较高的电催化活性。Fe, Co, Ni 元素均属于第一过渡系元素, 它们在电子构型和原子半径上具有相似性。在含有铁族元素的化合物中也观察到了高电导性和催化性^[43]。研究者运用金属离子掺杂和过渡金属负载等方式对双金属硫化物对电极做了改性和修饰^[44], 该实验方法能够有效提高 TMSs 的催化活性。

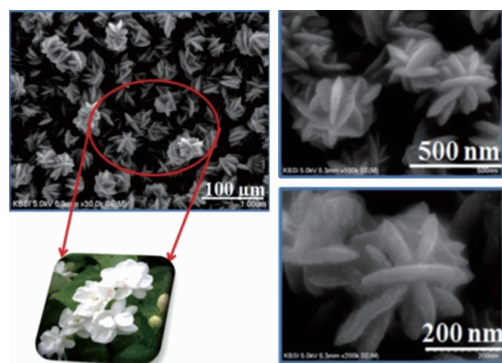
4.4 多元金属硫化物对电极

随着多元合金金属材料的兴起, I-II-IV-VI 族四元金属成为研究热点。四元金属硫化物如 ZnSnCdS、MoNiCdS、NiSnCdS、Cu₂ZnSnS 等制备的对电极, 逐渐进入人们的视野^[45]。直接带隙 Cu₂ZnSnS (CZTS) 半导体化合物不仅组成元素储量丰富, 对环境无害, 而且在可见光范围内具有 10⁴ cm⁻¹ 的高吸光系数, 是一种非常理想的吸收层材料。Miao 等^[46] 用磁控溅射法制备的 CZTS

对电极, 测试结果表明光电转换效率达到 7.94%, 是 Pt (8.55%) 的理想替代品。Wang 等^[47] 利用热注入法制备纳米级 CZTS 材料对电极, 用其组装的 CdSe 和 CdSeTe 量子点敏化太阳能电池效率分别达到 5.75% 和 7.64%, 刷新了以 CZTS 为对电极的量子点敏化太阳能电池效率。具有多孔性质的 Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x} (CZTSSe) 对电极也进入人们的视野。Chen 等^[48] 利用快速加热法制备了 CZTSSe 材料, 解决了晶粒边界表面积大、电子传输效率低的问题, 并对制备的 CZTSSe 材料进行热重、晶像、电导率、循环伏安、塔菲尔以及光电流密度-光电压曲线等一系列电化学测试, 结果表明升温速率增加有助于 CZTSSe 薄膜有序结晶以增加光电流密度 (J_{sc}) 和电池效率。测试发现 CZTSSe 材料的 DSSC 能量转换效率为 7.43%, 超出相同条件下的 Pt 电极 (6.58%)。

4.5 过渡金属复合硫化物对电极

复合对电极材料与一般材料相比最大的优点是具有大的比表面积, 能为 I₃⁻ 提供更多的活性位点从而提高对电解液的催化活性, 通过还原电解液中 I₃⁻ 以达到电解液的还原再生^[49]。溶液法制备的少层或单层 MX₂ 存在诸多缺点, 如产量低、过程复杂、片层 MX₂ 容易团聚等问题, 限制了其应用。当 MX₂ 与导电性良好的石墨烯、碳纳米管等碳材料进行掺杂或复合时, 能为其提供众多活性位点而极大改善材料的导电性和电化学性能^[50], 通过掺杂金属原子能够使原有材料具有完全不同的形貌和尺寸, 产生协同效应, 从而使其拥有更优异的性能^[51]。形成硫化物复合对电极材料的组合方式有多种, 硫化物-硫化物型如 CuS/NiS 复合材料。Kim 等^[52] 采用简单化学沉积法制备了如图 5 所示的茉莉花状 CuS/NiS 对电极, 分别将 CuS/NiS、CuS、NiS 用于量子点敏化太阳能电池对电极, 测试发现 CuS/NiS 电池有较大的 J_{sc} (12.47 mA · cm⁻²), 短路电压 (0.599 V) 和光电转换效率 (4.19%), 比 CuS (2.73%)、NiS (1.82%) 和 Pt (1.16%) 电池的光电转换效率要高很多。硫化物/石墨烯 (C₃N₄) 复合材料例如 CoS/石墨烯、FeS₂/石墨烯等, 与 g-C₃N₄ 能级位置相互匹配的多元金属硫化物价带和导带, 能满足形成异质结催化剂来提高光生电子-空穴对的分离速率^[53]。用 AM 为 1.5 (标准的太阳光谱条件) 的太阳光模拟器 (100 mW · cm⁻²) 测试得到 CoS/石墨烯复合对电极 DSSC 实现了 7.08% 的能量转换效率^[54]。此外, Kilic 等^[55] 利用水热法制备的 FeS₂/石墨烯复合电极能量转换效率为 7.43%, 超过了相同条件下的 Pt (6.04%)。然而, 分别制备 FeS₂ 和石墨烯再使其复合的方式很难实现纳米尺度上的均匀复合, 于是静电纺丝技术应运而生, 该方式简单、便捷并且可单次大

图 5 茉莉花状 CuS/NiS 对电极^[52]Fig. 5 CuS/NiS counter electrode of jasmine flower^[52]

量制备纳米材料,能够原位得到具有良好导电性的碳纤维和碳纳米管。Mali 等^[56]通过静电纺丝制备的低成本、高结晶度 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /纳米纤维复合材料对电极使 DSSC 达到了更高的能量转换效率,这些材料一般具有较窄的禁带宽度,能够吸收可见光。Li 等^[57]采用一步水热法以钼酸为钼源,以硫氰酸铵为硫源制备了 MoS_2 /碳纤维复合对电极(直径 0.4 mm,长 8 cm),电化学表征显示基于 MoS_2 /碳纤维对电极 DSSC 的光电转换效率为 3.26%,大于基于 Pt/碳纤维电极的光电转换效率 2.93%,为低成本 DSSC 产业化技术研究奠定了基础。复合过渡金属硫化物成为过渡金属硫化物的一种发展应用趋势,除了应用于 DSSC 之外,过渡金属复合硫化物因优异的电化学性能在锂离子电池、钠离子电池以及超级电容器等方面也得到广泛应用。

5 结 语

TMSs 对电极巨大的应用潜力得益于其独特的结构和优良的电学特性。然而在材料制备方面,大部分 TMSs 材料是通过水热法获取,制备过程简单,但材料的催化机理尚不清楚。通过进一步研究其材料分子内部构造,从而对 TMSs 组成元素的化学计量比调控更准确,实现可控操作。随着理论研究和实验的不断深入,TMSs 更多新颖的性质将逐渐被发掘。目前 TMSs 与碳材料尤其是与碳纤维复合的报道不多,可以将 TMSs 材料的高催化性与碳纳米纤维的高导电性结合研究新的复合电极材料,我们期待 TMSs 复合碳纤维对电极在 DSSC 中有更好的表现,希望探索出性能更加优良的新材料取代昂贵的 Pt 电极。同时具备高催化性和高稳定性的 TMSs 才是对电极材料的最合适选择,相信 TMSs 必将展现出更为广阔的应用前景。

参考文献 References

[1] O'regan B, Grätzel M. *Nature*[J], 1991, 353(6346): 737-740.

- [2] Yun S, Hagfeldt A, Ma T. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(36): 6210-6237.
- [3] Zhang T, Liu Y, Yun S. *Israel Journal of Chemistry* [J], 2015, 55(9): 943-954.
- [4] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nature Chemistry*[J], 2014, 6(3): 242-247.
- [5] Freitag M, Teuscher J, Saygili Y, et al. *Nature Photonics*[J], 2017, 11(6): 372-378.
- [6] Gratzel M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 338.
- [7] Ye M, Wen X. *Materials Today*[J], 2015, 18(3): 155-162.
- [8] Briscoe J, Dunn S. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(20): 3802-3813.
- [9] Olsen E, Hagen G, Lindquist S E. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2000, 63(3): 267-273.
- [10] Yun S, Freitas J N, Nogueira A F, et al. *Progress in Polymer Science* [J], 2016, 59: 1-40.
- [11] Wu M X, Zhang Q Y, Xiao J Q, et al. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(29): 10761-10766.
- [12] Wang Guiqiang(王桂强), Wang Delong(王德龙), Kuang Shuai(况 帅), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2013, 28(9): 907-915.
- [13] Yun S L, Wang L, Guo W, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2012, 24: 69-73.
- [14] Yun S, Wu M, Wang Y, et al. *ChemSusChem*[J], 2013, 6(3): 411-416.
- [15] Yun S, Pu H, Chen J, et al. *ChemSusChem*[J], 2014, 7(2): 442-450.
- [16] Yun S, Lund P D, Hinsch A. *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(12): 3495-3514.
- [17] Cong Lin(丛 琳). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Jilin: Changchun University of Science and Technology of Changchun, 2016: 3.
- [18] Wilson J A, Yoffe A D. *Advances in Physics*[J], 1969, 18(73): 193-335.
- [19] Zou Xuming(邹旭明), Liao lei(廖 蕾). *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*(中国科学: 物理学, 力学 & 天文学)[J], 2016, 10: 011.
- [20] Liu E F, Fu Y J, Wang Y J, et al. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 13142.
- [21] Suryawanshi M P, Agawane G L, Bhosale S M, et al. *Materials Technology*[J], 2013, 28(1-2): 98-109.
- [22] Vanalakar S A, Agawane G L, Shin S W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 109-121.
- [23] Yang L, Fu Q, Wang W H, et al. *Nanoscale*[J], 2015, 7(23): 10490-10497.
- [24] O'Brien M, McEvoy N, Hanlon D, et al. *Scientific Reports*[J], 2016, 6(18): 47-53.
- [25] Katerski A, Mere A, Kazlauskienė V, et al. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(20): 7110-7115.
- [26] Zhao H, Guo Q S, Xia F, et al. *Nanophotonics* [J], 2015, 4(1):

- 128–142.
- [27] Chen C Y, Wang M K, Li J Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2009, 3(10): 3103–3109.
- [28] Kung C W, Chen H W, Lin C Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2012, 6(8): 7016–7025.
- [29] Huang Yaohan(黄瑶翰). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Sichuan: Southwest Jiaotong University, 2016: 5.
- [30] He K, Poole C, Mak K F, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(6): 2931–2936.
- [31] Lin C H, Tsai C H, Tseng F G, *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2015, 10(1): 446.
- [32] Wang X, Zhang Y P, Chen Z Q. *Chalcogenide Letters*[J], 2016, 13(8): 351–357.
- [33] Wang J, Chen Q Y, Zhang Y P. *Advances in Material Chemistry*[J], 2017, 5(1): 1–10.
- [34] Jin J R, Zhang X H, He T. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(43): 24877–24883.
- [35] Chen S L, Tao J, Shu H B, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 341: 60–67.
- [36] Chen B K, Chang S, Li D Y, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(17): 5949–5956.
- [37] Sheng X, Wang L, Luo Y P, *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2011, 6(1): 562.
- [38] Zhou Fangfang(周芳芳), Chen Qinmiao(陈勤妙), Chen Jin(陈进), *et al.* *Optical Instruments*(光学仪器)[J], 2014(4): 342–345.
- [39] Yuan Wenhui(袁文辉), Xia Zilong(夏自龙), Li Li(李莉). *Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(12): 12117–12121.
- [40] Jia H M, He W W, Lei Y, *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(23): 8909–8914.
- [41] Assaker I B, Gannouni M, Lamouchi A, *et al.* *Superlattices and Microstructures*[J], 2014, 75: 159–170.
- [42] Chen Linlin(陈琳琳), Wang Jiali(汪佳丽), Zheng Linjie(郑琳杰). *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2016, 35(4): 44–49.
- [43] Fan X J, Peng Z W, Ye R Q, *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(7): 7407–7418.
- [44] Geyer N, Fuhrmann B, Huang Z, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(24): 13446–13451.
- [45] Zhang Qian(张倩), Hu Shaozheng(胡绍争), Li Fayun(李法云) *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2016, 37(3): 521–528.
- [46] Fan M S, Chen J H, Li C T, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(2): 562–569.
- [47] Wang Cong(王聪), Zhao Qingfei(赵卿飞), Zhang Hua(张华). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2016, 32(6): 968–974.
- [48] Chen H L, Kou D X, Chang Z X, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(23): 20664–20669.
- [49] Yun S, Hagfeldt A, Ma T. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(36): 6210–6237.
- [50] Zhou Shasha(周沙沙), Chen Junnian(陈俊年), Gan Lin(甘霖), *et al.* *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2016, 61(8): 912–912.
- [51] Sun Jiawei(孙佳伟). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shandong: Shandong University, 2012: 5.
- [52] Kim H J, Suh S M, Rao S S, *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 777: 123–132.
- [53] Wang Yanjuan(王彦娟), Sun Jiayao(孙佳瑶), Feng Ruijiang(封瑞江), *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(3): 728–736.
- [54] Wang G Q, Zhang J, Kuang S, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 269: 473–478.
- [55] Kilic B, Turkdogan S, Ozer O C, *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 185: 584–587.
- [56] Mali S S, Patil P S, Hong C K. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(3): 1688–1696.
- [57] Li Weibin(李伟彬), Sun Mingxuan(孙明轩), He Jia(何佳), *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2015, 33(3): 410–414.

(编辑 吴锐)