第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200007

TiO_2 纳米片阵列的表面改性及其在杂化太阳能电池中的应用

赵 雪，裴 娟，黄雪婷，郝彦忠

(河北科技大学理学院，石家庄 050018)

摘 要：通过水热法在氟掺杂氧化锡导电玻璃(FTO glass)上成功制备出 TiO_2 纳米片(TNS)阵列。使用三苯胺配合物 D2 对 FTO/TNS 进行表面改性处理，并使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、紫外可见吸收光谱、瞬态光电流、荧光光谱、接触角、电流密度–电压(*J*–*V*)测试仪、电化学阻抗谱对电极的结构形貌、表面特性以及电池的光电特性进行了表征，发现表面改性可提高有机聚合物与无机材料之间的化学相容性。接触角测试表明：TiO_2 表面改性后由亲水性向疏水性转变。电化学阻抗分析表明：TiO_2 表面改性后界面的复合电阻和电子寿命分别由原来的 866.8 Ω·cm^2 和 48.1 μs 增大至 932.2 Ω·cm^2 和 127.1 μs。*J*–*V* 曲线表明：与未改性的电池相比，改性后电池的光电转换效率由未改性的 0.20%提高到 1.52%。

关键词：二氧化钛纳米片；表面改性；杂化太阳能电池；光电转换效率
中图分类号：O64　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1559–08
网络出版时间：2020–07–13

Surface Modification of TiO_2 Nanosheet Array and Its Application in Hybrid Solar Cells

ZHAO Xue, *PEI Juan*, *HUANG Xueting*, *HAO Yanzhong*
(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: TiO_2 nanosheets (TNS) were prepared on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass *via* hydrothermal reaction, and triphenylamine complex D2 was used to modify the TNS array. The microstructure and photoelectric conversion performance of hybrid solar cells were characterized by scanning electronic microscopy, X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, transient photocurrent spectroscopy, photoluminnescence spectroscopy, contact angle measurement, current density–voltage (*J*–*V*) test, and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that triphenylamine complex D2 improves the chemical compatibility between organic polymers and inorganic materials. According to the results by contact angle measurement, the surface of TiO_2 particles changes from hydrophilic to hydrophobic after modification. The results by electrochemical impedance spectroscopy indicate that the recombination resistance and electronic lifetime of the cell device after modified on the surface of TiO_2 particles increase from 866.8 Ω·cm^2 and 48.1 μs to 932.2 Ω·cm^2 and 127.1 μs, respectively. In the TNS-based hybrid solar cell, the photoelectric conversion efficiency of the modified cell improves from 0.20% to 1.52%, compared to that of the unmodified device.

Keywords: titanium dioxide nanosheets; surface modification; hybrid solar cell; photoelectric conversion efficiency

在有机无机杂化太阳能电池中，光敏层收集光生电子或者空穴，它一般是由无机半导体和有机聚合物组成[1]。常见的无机半导体有 ZnO、TiO_2 等，其中 TiO_2 的成分、相、尺寸、形状和结构均可调控，可以显著影响 TiO_2 材料的性能。因此，人们在 TiO_2 材料的可控合成方面做了很多研究工作。常见的有机聚合物，如：聚-3-己基噻吩(P3HT)、聚[2,6-(4,4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b′]双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)](PCPDTBT)等，可以吸收光子，传输空穴。有机聚合物吸收光子后将会生成激子，激子一般会在有机/无机异质结界面解离，形成电子和空穴传输后分别到两电极上，进而形成光电流。电池器件的性能在很大程度上取决于载流子的形成和迁移，这与有机/无机异质结界面的性质密切

收稿日期：2020–01–06。　修订日期：2020–03–24。
基金项目：国家自然科学基金(21603053，21173065)；河北省自然科学基金(B2014208062，B2014208066)。
第一作者：赵 雪(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：裴 娟(1981—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–01–06.　**Revised date:** 2020–03–24.
First author: ZHAO Xue (1995–), female, Master candidate.
E-mail: zxzb1934420560@163.com
Correspondent authors: PEI Juan (1981–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: peijuan2009@126.com

相关[2]。然而，当 TiO_2 与有机聚合物接触时，因为二者表面特性的差别容易发生宏观相分离，进而影响载流子的形成和分离。

在 TiO_2 的多种形貌中，高反应性(001)平面的锐钛矿 TiO_2 纳米片由于其表现出较高的光催化性能而备受关注[8]。暴露(001)面垂直排列的 TiO_2 纳米片阵列同时具备高活性面和电荷传输快的优点[9]。本工作中，首先通过水热法在掺杂氟的 SnO_2 透明导电玻璃(FTO)上制备了 TiO_2 纳米片，再将已报道的三苯胺桥接联吡啶钌配合物 D2 用于改性处理 TiO_2 纳米片阵列的表面[10]。以此为基底，探讨杂化太阳能电池在表面改性前后的性能变化。

1 实验

1.1 试剂和药品

钛酸丁酯(TBT) (天津市永大化学试剂有限公司)，氟钛酸铵[$(NH_4)_2TiF_6$] (天津市光复精细化工研究所)，四氯化钛($TiCl_4$) (上海祁安化工有限公司)，丙酮和无水乙醇(天津市光复精细化工研究所)，P3HT 和氯苯(Alfa Aesar 试剂公司)，Spiro-OMeTAD [72 mg Spiro-OMeTAD 粉末溶于 1 mL 氯苯中，包含 28.8 μL 的 4-叔丁基吡啶和 17.5 μL 双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂溶液(520 mg/mL 的乙腈溶液)，西安宝莱特光电科技有限公司]。所用试剂均为分析纯，未经进一步纯化。所用水溶液均用二次水配制。

1.2 FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒的制备

将面积为 1.5 cm×4.0 cm 的 FTO 导电玻璃分别在洗衣粉水、去离子水、丙酮和无水乙醇中超声清洗 30 min，干燥后备用。

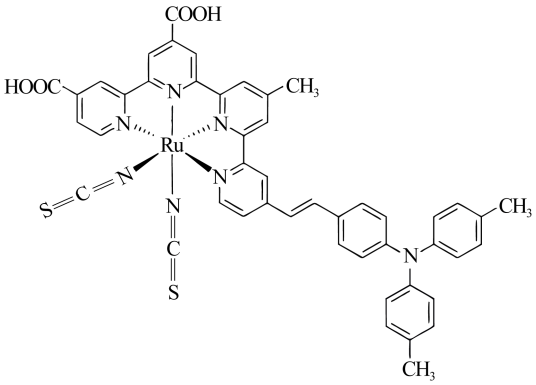
FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒电极的制备包括 2 个部分：

1) FTO/TiO_2 纳米片的制备。分别量取 40 mL 的二次水和质量分数为 37%的浓盐酸，混合后将 1.4 mL 的钛酸四丁酯逐滴加入上述混合溶液中剧烈搅拌。然后，称取 0.633 5 g 的氟钛酸铵加入到以上混合溶液中，剧烈搅拌后得到 TiO_2 纳米片的前驱体溶液。把干燥后的 FTO 玻璃片导电面向下放入聚四氟乙烯的反应釜中，再将制备完成的前驱体溶液倒入反应釜中，在 170 ℃的烘箱中水热反应 12 h。反应完成后，取出样品，用去离子水和无水乙醇溶液交替冲洗去除表面残留的杂质，然后放入马弗炉中，500 ℃煅烧 2 h，即得到 FTO/TiO_2 纳米片阵列。

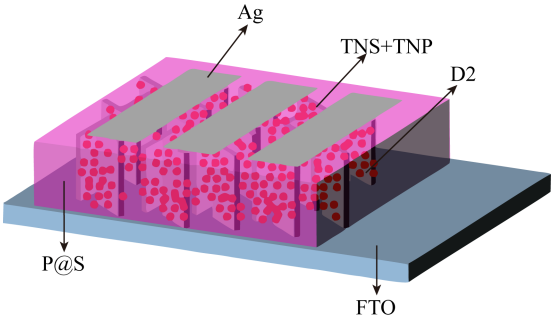
2) 将 TiO_2 纳米颗粒包覆于 FTO/TiO_2 纳米片阵列电极上。将已煅烧的 TiO_2 纳米片浸泡在 0.2 mol/L 的 $TiCl_4$ 溶液中，70 ℃保持 30 min，即在 TiO_2 纳米片表面沉积 TiO_2 纳米颗粒(TNP)，然后在马弗炉中 500 ℃煅烧 30 min，即得到 FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒电极(FTO/TNS/TNP)。

1.3 FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒电极的表面改性处理

将三苯胺桥接联吡啶钌配合物 D2 (图 1a)配制成浓度为 0.1 mmol/L 的乙腈溶液，之后于黑暗状态下将 FTO/TNS/TNP 电极浸泡其中 12 h。用无水乙醇将浸泡完成的电极多次反复冲洗，去除电极表面物理吸附的有机染料分子。然后在 70 ℃的烘箱中干燥 20 min，即得到 FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒/D2 电极(FTO/TNS/TNP/D2)。



(a) D2 molecular structure



(b) Hybrid solar cell (HSC) structure

P@S is P3HT@Spiro-OMeTAD; TNS is TiO_2 nanosheets; TNP is TiO_2 nanoparticles; FTO is fluorine-doped tin oxide glass.

图 1 三苯胺桥接联吡啶钌配合物 D2 化学结构以及杂化太阳能电池结构

Fig. 1 Chemical structure of triphenylamine bridged bipyridine ruthenium complex D2 and HSC structure

1.4 制作杂化太阳能电池

为了研究表面改性剂三苯胺桥接联吡啶钌配合物 D2 的性能，采用旋涂法在未改性和改性的 FTO/TNS/TNP 电极以及空白的 FTO 玻璃片表面分

2 次旋涂 10 μL 的 P3HT 氯苯溶液(15 mg/mL)获得 FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒/D2/P3HT 电极(FTO/TNS/TNP/D2/P)。

在高纯度氮气手套箱中，取适量 Spiro-OMeTAD 溶液，在 70 ℃将 P3HT 溶于上述溶液中，质量浓度为 15 mg/mL，得到 P3HT@Spiro-OMeTAD 的混合体系(P@S)。分别取 10 μL 上述混合体系旋涂在 FTO/TNS/TNP/D2 电极的表面，旋涂 2 次，90 ℃加热 20 min，利于提高 P3HT 的结晶度，从而获得 FTO/TiO_2 纳米片/TiO_2 纳米颗粒/D2/P3HT@Spiro-OMeTAD 复合薄膜(FTO/TNS/TNP/D2/P@S)。然后在复合薄膜的顶部沉积厚度约 100 nm 的 Ag，完成电池的组装，获得 FTO/TNS/TNP/D2/P@S/Ag 的电池结构，如图 1b 所示。

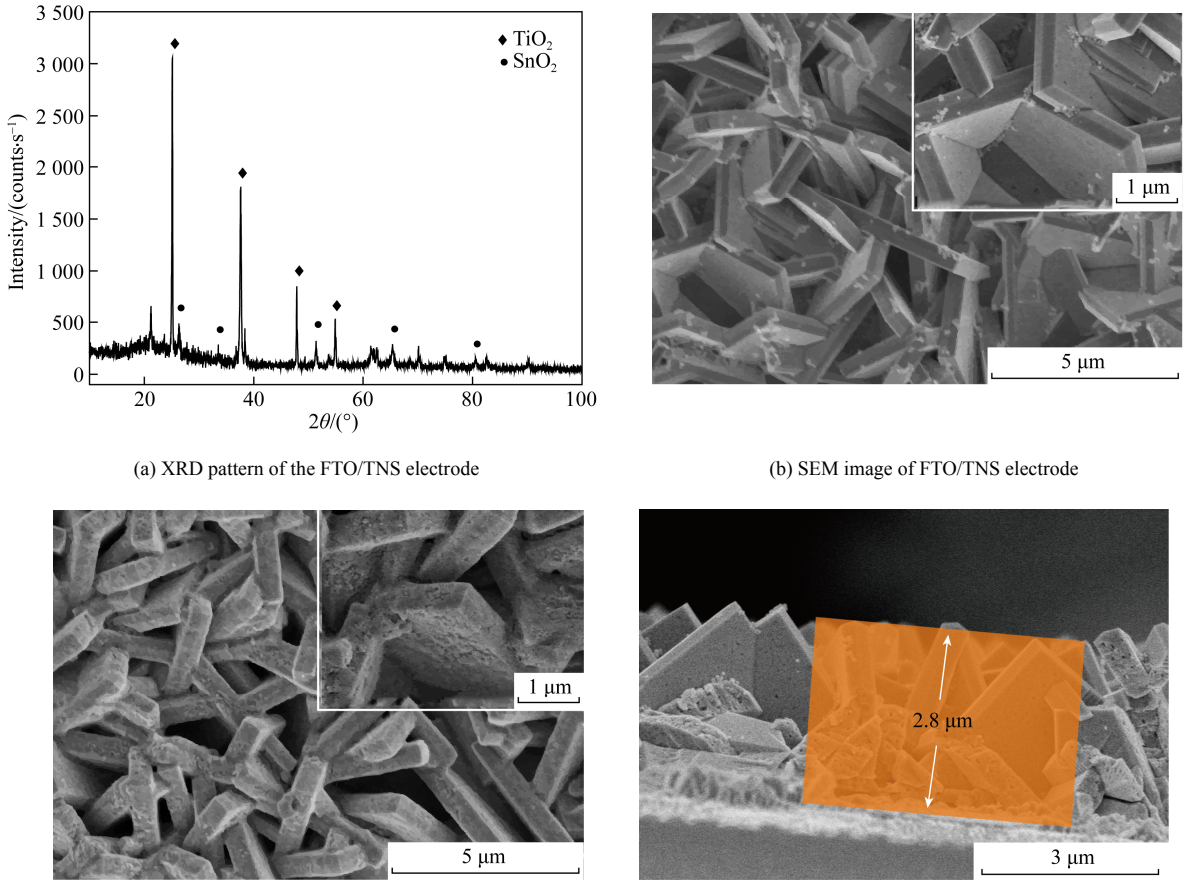
1.5　表征

使用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(TEM)和日本 Hitachi 公司的 S-4800-I 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察和表征样品的微观形貌。使用德国 Bruker 公司的 D8-advance 型 X 射线衍射仪(XRD)检测 TiO_2 纳米片的晶格结构。使用日本 Hitachi 公司的 U-3900 型紫外–可见近红外分光光谱仪测试样品的光吸收范围。使用德国 Dataphysics 公司的 OCA15EC 型接触角测量仪测量样品表面的接触角。使用日本岛津公司 F-7000 型荧光光谱仪测试样品的光致发光光谱(PL)。在 AM1.5G、100 mW/cm^2 的光强下，使用美国颐光科技有限公司的 SOL300-23a 型太阳能模拟器记录所测太阳能电池电流密度–电压(J–V)特性曲线。使用上海辰华仪器有限公司的 CHI660D 型工作站，频率范围为 100 mHz~100 kHz，黑暗状态下测试太阳能电池的电化学阻抗谱 (EIS)，之后使用 Z-view 软件进行拟合。使用 CHI660D 型工作站测量开路电压衰减，太阳能电池在稳定光源下被照射到稳定电压时，快速关闭光源测定开路电压衰减情况。

2　结果与讨论

2.1　结构与形貌分析

图 2a 为 FTO/TNS 的 XRD 谱。由图 2a 可见，除了对应于 FTO(主要成分为 SnO_2)衬底的衍射峰外，在 2θ 值为 25.34°、37.83°、48.10°和 55.11°处出



(a) XRD pattern of the FTO/TNS electrode

(b) SEM image of FTO/TNS electrode

(c) SEM image of FTO/TNS/TNP electrode

(d) SEM image of cross–section of FTO/TNS electrode

图 2　TiO_2 纳米片的 XRD 谱和不同电极的 SEM 照片

Fig. 2　XRD pattern of TiO_2 nanosheets and SEM images of different electrodes

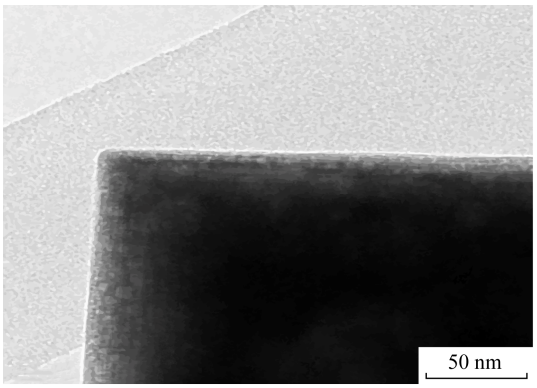
现的特征峰对应于锐钛矿相 TiO_2 的(101)、(004)、(200)和(211)晶面的特征峰[11]。

图 2b 为 TiO_2 纳米片的基本形貌。由图 2b 可见，制备的 TiO_2 纳米片的大小均一，形状规则，呈片状分布且排列紧密。图 2b 插图为放大后 TiO_2 纳米片的 SEM 照片。由图 2b 可见，TiO_2 纳米片表面光滑。浸泡 $TiCl_4$ 水溶液后的 TiO_2 纳米片的表面形貌如图 2c 所示，图 2c 插图为放大照片，可以看出在 TiO_2 纳米片表面包覆了一层 TiO_2 颗粒，表面也变得粗糙。TiO_2 纳米片层之间存在明显空隙，有利于后续有机聚合物 P3HT 的渗入。图 2d 为 FTO/TiO_2 纳米片电极的横截面，TiO_2 纳米片的垂直高度约为 2.8 μm，照片中的残渣是截断玻璃片时造成的。

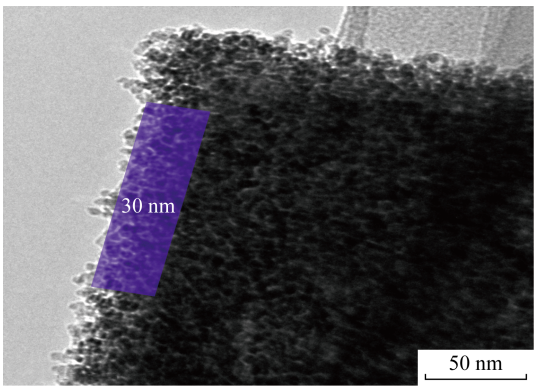
图 3a 为 TiO_2 纳米片的 TEM 照片。由图 3a 可见，制备得到的 TiO_2 纳米片棱角分明，形状规则。图 3b 为包覆 TiO_2 纳米颗粒后的 TiO_2 纳米片的 TEM 照片。由图 3a 可见，包覆的 TiO_2 纳米颗粒层的厚度约为 30 nm。由图 3c 可见，单个 TiO_2 纳米颗粒的直径约为 5 nm，粒径较为均一，TiO_2 纳米片和 TiO_2 纳米颗粒的晶格条纹清晰，宽度是 0.351 nm，与 XRD 结果吻合，结晶性良好。

2.2 光谱特性分析

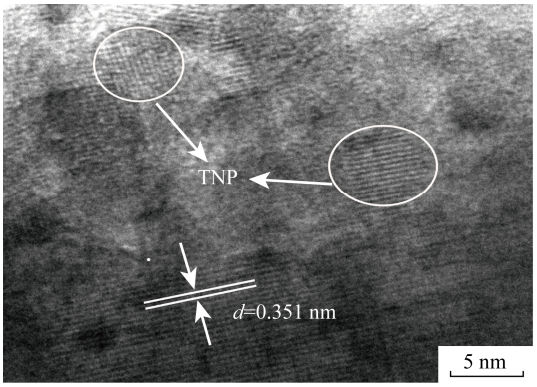
图 4a 为 FTO/TNS/TNP、FTO/TNS/TNP/P、FTO/TNS/TNP/D2 和 FTO/TNS/TNP/D2/P 电极的紫外可见吸收光谱。从图 4a 可见，FTO/TNS/TNP 电极在 330~400 nm 范围内有明显吸收，这是由锐钛矿型 TiO_2 自身性质决定的。材料表面改性后，FTO/TNS/TNP/D2 电极在 400~600 nm 范围内有明显的光吸收，吸收范围明显拓宽，这有利于增加光子捕获范围，提高电池器件性能。此外，材料表面改性可以提高有机聚合物 P3HT 的结晶性。从图 4a 中 FTO/TNS/TNP/P 和 FTO/TNS/TNP/D2/P 电极的吸收曲线可以看出，P3HT 具有 2 个明显的特征吸收峰，在约 512 nm 处的特征峰与链内 π–π*跃迁有关，603 nm 附近的肩峰与链间相互作用有关，因此该肩峰的高度可以显示有机聚合物共轭链的有序性[12]。在 TiO_2 纳米片阵列上，使用 D2 进行表面改性后，发现在 512 nm 处可以观察到明显的吸收峰红移。红移意味着 P3HT 骨架的共轭长度更长，排列更有序，这可能是表面改性剂的共轭结构与 P3HT 链中的噻吩环相互作用的结果[13]。同时，TiO_2 纳米片阵列经过表面改性后，旋涂的 P3HT 薄膜在 603 nm 附近的肩峰强度更高，这说明 P3HT 的结晶性更好，有利于电荷传输。由于有机聚合物 P3HT 的引入，将光吸收范围进一步拓宽至 680 nm，吸收强度明显增大。



(a) TNS



(b) TNS/TNP



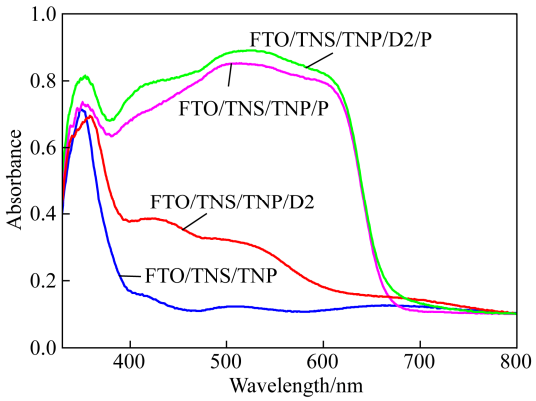
(c) TNS/TNP in high resolution

图 3 TiO_2 纳米片和 TiO_2 纳米颗粒的 TEM 照片

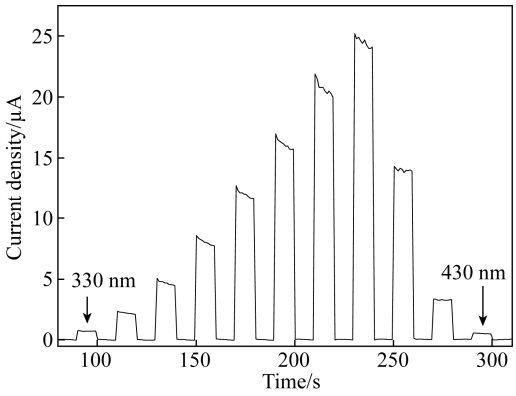
Fig. 3 TEM images of TiO_2 nanosheets and TiO_2 nanoparticles

当设置的外加偏压为 0.2 V 时，FTO/TNS/TNP 和 FTO/TNS/TNP/D2 电极的瞬态光电流测试结果如图 4b 和图 4c 所示。从图 4b 和图 4c 可见，FTO/TNS/TNP 电极在该电压下产生明显的阳极光电流，证明制备成功的锐钛矿 TiO_2 是 n 型无机半导体，利于电子的传输[14]。同时，该电极在波长 330~430 nm 范围内有明显的光电流响应，在 380 nm

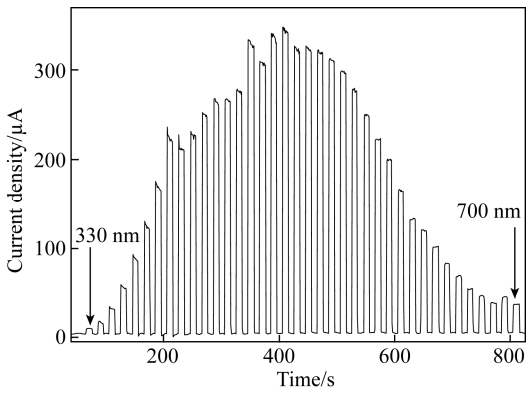
时达到最大值，与紫外吸收光谱结果一致。TiO_2 表面改性后，FTO/TNS/TNP/D2 电极在该偏压下产生相同的阳极光电流，这表明三苯胺桥接联吡啶钌配合物 D2 也具有 n 型半导体的性质。另外该电极的光电流响应范围拓宽至 700 nm。



(a) UV-Vis spectra of different electrodes



(b) Transient photocurrent spectra of FTO/TNS/TNP electrode



(c) Transient photocurrent spectra of FTO/TNS/TNP/D2 electrode

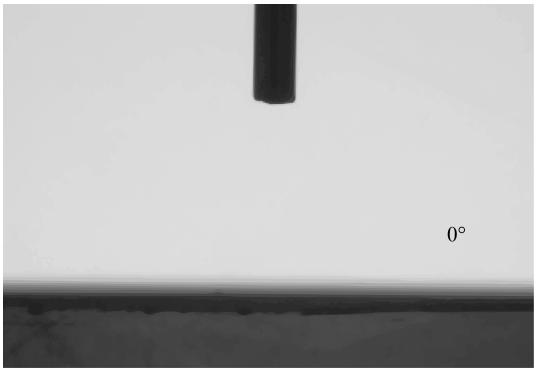
D2 is triphenylamine complex; P is P3HT, namely poly-3-hexylthiophene.

图 4　不同电极的紫外可见吸收光谱和瞬态光电流谱

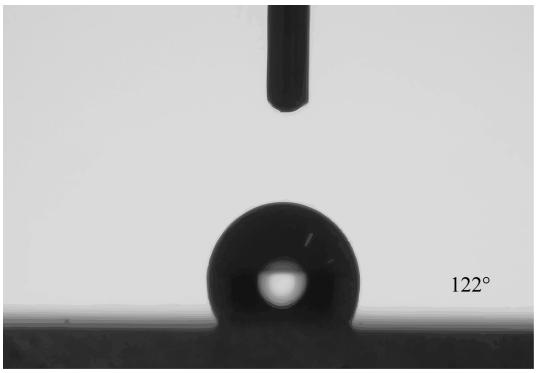
Fig. 4　Ultraviolate-visable (UV-Vis) spectra and transient photocurrent spectra of different electrodes

2.3　表面特性分析

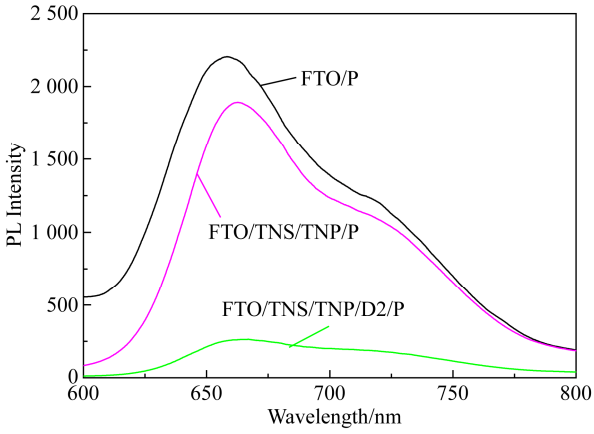
基于水润湿原理的接触角测试是一种验证表面改性和表面性质变化的技术[15–17]。图 5a 和 5b 分别为 FTO/TNS/TNP 和 FTO/TNS/TNP/D2 电极表面的水滴照片和接触角。从图 5a 可见，FTO/TNS/TNP 电极表面的接触角基本为 0°，说明未改性的 TiO_2 纳米片阵列表面具有强亲水性，这种强亲水性的表



(a) Contact angle of FTO/TNS/TNP electrode



(b) Contact angle of FTO/TNS/TNP/D2 electrode



(c) PL spectra of different electrodes

图 5　不同电极的水滴照片、接触角和 PL 谱

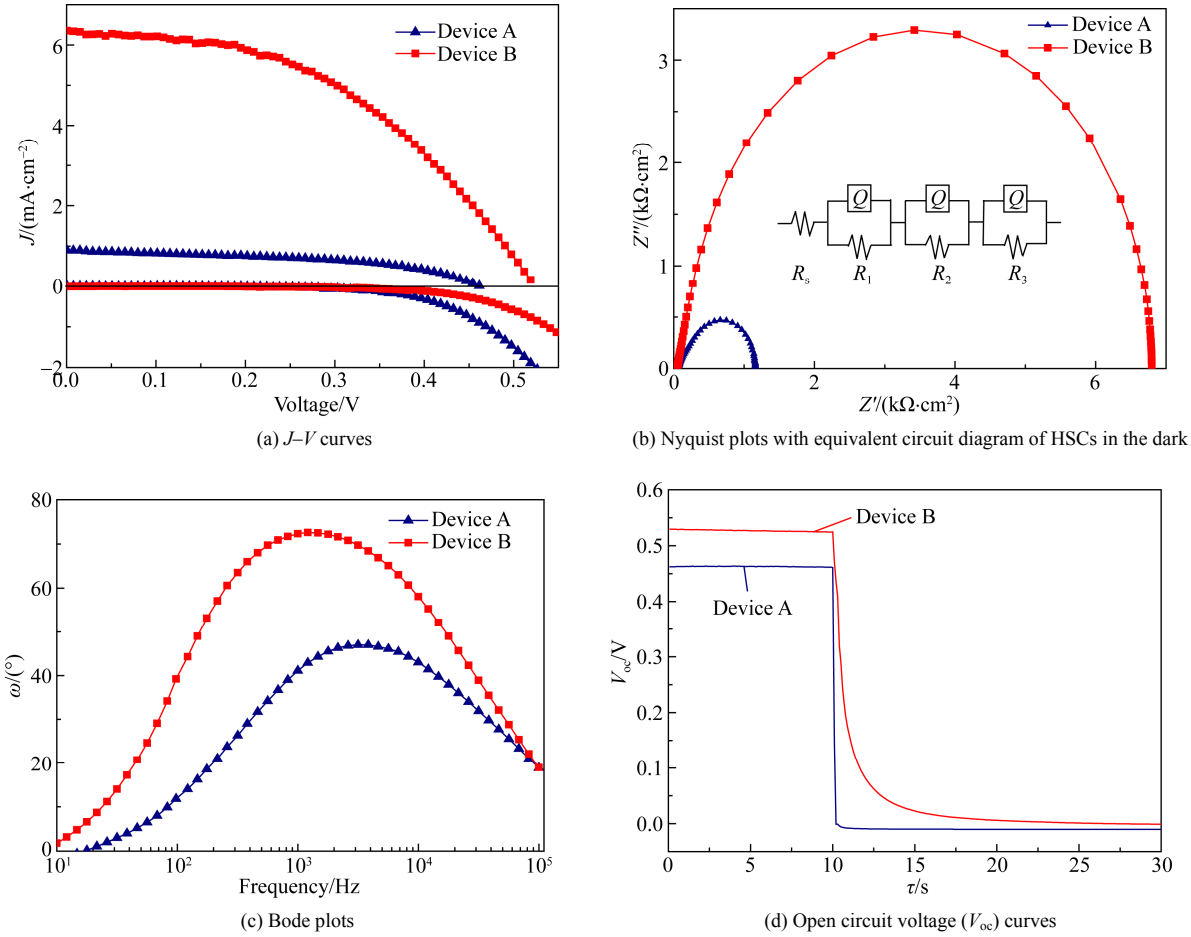
Fig. 5　Water droplet images, contact angle values and photoluminescence (PL) spectra of different electrodes

面与有机聚合物接触时容易造成异质结界面处的宏观相分离，不利于激子在该界面处分离，进而影响电池的性能。从图 5b 可见，FTO/TNS/TNP/D2 电极表面的接触角为 122°，说明经过改性的 TiO_2 纳米片阵列表面由亲水性向疏水性转变。因此，表面改性后的 TiO_2 纳米片阵列和有机聚合物 P3HT 之间的宏观相分离大大减少，有利于激子解离以及电荷传输。

表面改性后的 TiO_2 与 P3HT 的接触特性还可以通过稳态荧光测试进行表征，被测样品吸收光子后会缓慢释放出荧光，该荧光能量与波长之间的关系就是稳态荧光光谱[18–19]。图 5c 表为 FTO/P、FTO/TNS/TNP/P 和 FTO/TNS/TNP/D2/P 电极的稳态荧光光谱，相比较于其他两电极，FTO/P 电极的荧光强度最高，这表明在 FTO/P 电极中的激子不能有效解离，导致荧光强度高。FTO/TNS/TNP/P 电极的荧光强度低于 FTO/P 电极，这是由于 TiO_2 与 P3HT 之间形成的异质结界面促进了激子解离，降低荧光强度。表面改性后，FTO/TNS/TNP/D2/P 电极的荧光强度最低，表明材料表面改性可以显著地提高激子解离，抑制 P3HT/TiO_2 界面处电荷的复合。

2.4 光电特性分析

图 6a 为未改性的器件 A (FTO/TNS/TNP/P@S/Ag)和改性的器件 B (FTO/TNS/TNP/D2/P@S/Ag)的 *J*–*V* 特性曲线。从图 6a 可见，材料表面改性在提高太阳能电池光电转换效率方面的潜在优势，未改性的器件 A 的开路电压(V_{oc})为 462.3 mV，短路电流(J_{sc})为 0.9 mA/cm^2，光电转换效率(η)为 0.20%，这与文献[20]的结果相近。表面改性后，器件 B 的开路电压(V_{oc})和短路电流(J_{sc})分别增大至 524.0 mV 和 6.4 mA/cm^2，光电转换效率(η)达到了 1.52%。相比较于器件 A，器件 B 的 V_{oc}、J_{sc} 和 η 明显增大，这主要归因于 TiO_2 纳米片阵列表面经三苯胺桥接联吡啶钌配合物 D2 改性后由亲水性变为疏水性，改善了 TiO_2 纳米片阵列和有机聚合物 P3HT 之间的宏观相分离，激子的解离更有效，同时载流子反向复合得到抑制，从而提高了电池器件的光电转换效率。



(a) *J*–*V* curves

(b) Nyquist plots with equivalent circuit diagram of HSCs in the dark

(c) Bode plots

(d) Open circuit voltage (V_{oc}) curves

Q is the constant phase element; R_s is the series resistance; R_1 is the charge–transfer resistance of FTO/TiO_2; R_2 is the charge recombination resistance of TiO_2/P3HT; R_3 is the charge–transfer resistance of P3HT/Ag; τ is the electron lifetime; ω is degree.

图 6 杂化太阳能电池的 *J*–*V* 曲线、电化学阻抗谱和开路电压衰减曲线

Fig. 6 Current density (*J*)–voltage (*V*) curve, electrochemical impedance spectra and open circuit voltage curves of HSCs

由于电子的传输特性对杂化太阳能电池性能的影响较大，因此采用电化学阻抗对未改性和改性的器件 A 和器件 B 进行研究。图 6b 为施加偏压为 –0.2 V 时，黑暗状态下器件 A 和器件 B 的 Nyquist 图。在 Nyquist 图中一般可以观察到 3 个不同区域的特征半圆：右侧半圆位于低频区，它归因于 FTO/TiO_2 界面的电荷转移，对应该界面处电荷转移电阻 R_1[21]；中间的大半圆位于中频区，它反映了 TiO_2/P3HT 界面电荷复合过程，对应复合电阻 R_2，是关注重点[22]；左侧半圆位于高频区，它表示 P3HT/Ag 界面的电荷转移电阻 R_3[20]。但是，在低偏压下，高频和低频的电弧往往会与中频区域的电弧重合[23]。利用图 6b 插图中的等效电路模型来拟合 Nyquist 图，可以估算电子传输和复合参数，拟合数据如表 1 所示。器件 A 和器件 B 的串联电阻 R_s 相似，拟合的复合电阻 R_2 数值依次为器件 B (932.2 Ω·cm^2)> 器件 A (866.8 Ω·cm^2)，这与图 6a 中所示的暗电流的顺序相对应，表明在有机无机异质结界面处器件 B 的载流子复合电阻大于器件 A，即在该界面处器件 B 的激子更易解离。

表 1　改性前后的 P3HT/TiO_2 杂化太阳能电池的光伏性能

Table 1　Photovoltaic performance of P3HT/TiO_2 hybrid solar cells before and after surface modification

Device	J_{sc}/(mA·cm^{-2})	V_{oc}/mV	FF	η/%	R_s/(Ω·cm^2)	R_2/(Ω·cm^2)	τ/μs
A	0.9	462.3	0.49	0.20	67.4	866.8	48.1
B	6.4	524.0	0.46	1.52	51.2	932.2	127.1

J_{sc} is short circuit current density; FF is fill factor; η is photoelectric conversion efficiency.

电荷复合过程中的电子寿命 τ 可以通过 Bode 图(图 6c)和式(1)计算[24]：

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}} \tag{1}$$

其中：f_{max} 是中频区域的最高峰所对应的频率。器件 A 和器件 B 的 τ 分别为 48.1 μs 和 127.1 μs，这一趋势与 V_{oc} 的变化趋势是一致的。基于材料表面改性的器件 B 的电子寿命最长，这与 *J*–*V* 特性曲线一致。

开路电压测试可以进一步探究组装的杂化太阳能电池内部的载流子复合情况，进而估测电池的寿命[25]。光电压的衰减主要是由 TiO_2/P3HT 界面上的载流子复合引起的，即光电子的复合速率与光电压衰减速率成正比。图 6d 表明在光照稳定的状态下，器件 A 和器件 B 的开路电压与 *J*–*V* 测试结果一致。关闭光照后，发现器件 B 的开路电压衰减的速率明显低于器件 A，衰减速率越小则说明载流子复合程度越低。这一结果与电化学阻抗测量的变化一致，说明表面改性后的器件 B 中电子空穴对的复合程度明显低于器件 A。因此，材料表面的改性处理可以提高电池器件的性能。

3　结论

采用三苯胺配合物改性 TiO_2 纳米片表面，可以降低其与有机聚合物的宏观相分离，提高激子的解离效率。TiO_2 表面改性后电池的界面复合电阻和电子寿命分别由原来的 866.8 Ω·cm^2 和 48.1 μs 增大至 932.2 Ω·cm^2 和 127.1 μs。与未改性的电池相比，改性后电池的光电转换效率由未改性的 0.20%提高到 1.52%。

参考文献:

[1] KONG D, JIN X, SUN W, et al. Ruthenium cation substitutional doping for efficient charge carrier transfer in organic/inorganic hybrid solar cells[J]. J Power Sources, 2015, 274: 701–708.

[2] HU, X, XU W, CHEN C, et al. Fabrication of Ag_2S quantum dots decorated TiO_2 nanorod arrays for organic/inorganic hybrid solar cells[J]. Mater Lett, 2017, 204: 125–128.

[3] SENADEERA G K R, KITAMURA T, WADA Y, et al. Deposition of polyaniline *via* molecular self-assembly on TiO_2 and its uses as a sensitiser in solid-state solar cells[J]. J Photoch Photobio A, 2004, 164(1–3): 61–66.

[4] 陈茜, 高芳芳, 王焕, 等. PbS 量子点敏化 TiO_2 纳米管太阳能电池的合成与表征[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1169–1172.
CHEN Qian, GAO Fangfang, WANG Huan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8):1169–1172.

[5] TAI Q, ZHAO X, YAN F, et al. Hybrid solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and electrospun TiO_2 nanofibers with effective interface modification[J]. J Mater Chem, 2010, 20(35): 7366–7371.

[6] LIAO W P, HSU S C, LIN W H, et al. Hierarchical TiO_2 nanostructured array/P3HT hybrid solar cells with interfacial modification[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(30): 15938–15945.

[7] MOR G K, KIM S, PAULOSE M, et al. Visible to near-infrared light harvesting in TiO_2 nanotube array-P3HT based heterojunction solar cells[J]. Nano letters, 2009, 9(12): 4250–4257.

[8] WANG W S, WANG D H, QU W G, et al. Large ultrathin anatase TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(37): 19893–19901.

[9] YAO H, LIU L, FU W, et al. Fe_2O_3 nanothorns sensitized two-dimensional TiO_2 nanosheets for highly efficient solar energy conversion[J]. Flat Chem, 2017, 3: 1–7.

[10] 王世荣, 马晓思, 李祥高, 等. 单边不对称结构的三苯胺桥接联吡啶钌配合物光敏染料及制备方法[P]. CN Patent, 102660132, 2012–09–12.
WANG Shirong, MA Xiaosi, LI Xianggao, et al. Triphenylamine bridged pyridine ruthenium complexes with unilateral asymmetric structure and the preparation method (in Chinese). CN Patent, 102660132, 2012–09–12.

[11] YAO H, FU W, YANG H, et al. Vertical growth of two-dimensional

TiO_2 nanosheets array films and enhanced photoelectrochemical properties sensitized by CdS quantum dots[J]. Electrochim Acta, 2014, 125: 258–265.

[12] BROWN P J, THOMAS D S, KÖHLER A, et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)[J]. Phys Rev B, 2003, 67(6): 064203.

[13] LIN Y Y, CHU T H, LI S S, et al. Interfacial nanostructuring on the performance of polymer/TiO_2 nanorod bulk heterojunction solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(10): 3644–3649.

[14] NOH H, OH S G, IM S S. Preparation of anatase TiO_2 thin film by low temperature annealing as an electron transport layer in inverted polymer solar cells[J]. Appl Surf Sci, 2015, 333: 157–162.

[15] TOZLU C, MUTLU A, CAN M, et al. Effect of TiO_2 modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell[J]. Appl Surf Sci, 2017, 422: 1129–1138.

[16] LEE E J, HEO S W, HAN Y W, et al. An organic-inorganic hybrid interlayer for improved electron extraction in inverted polymer solar cells[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(13): 2463–2469.

[17] KOH T M, SHANMUGAM V, GUO X, et al. Enhancing moisture tolerance in efficient hybrid 3D/2D perovskite photovoltaics[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(5): 2122–2128.

[18] JARZAB D, SZENDREI K, YAREMA M, et al. Charge-separation dynamics in inorganic-organic ternary blends for efficient infrared photodiodes[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(11): 1988–1992.

[19] BAGUI A, IYER S S K. Increase in hole mobility in poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) films annealed under electric field during the solvent drying step[J]. Org Electron, 2014, 15(7): 1387–1395.

[20] PEI J, HAO Y Z, LV H J, et al. Optimizing the performance of TiO_2/P3HT hybrid solar cell by effective interfacial modification[J]. Chem Phys Lett, 2016, 644: 127–131.

[21] CONINGS B, BAETEN L, BOYEN H, et al. Influence of interface morphology onto the photovoltaic properties of nanopatterned ZnO/Poly(3-hexylthiophene) hybrid solar cells. An impedance spectroscopy study[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(33): 16695–16700.

[22] FREITAS F S, CLIFFORD J N, PALOMARES E, et al. Tailoring the interface using thiophene small molecules in TiO_2/P3HT hybrid solar cells[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(34): 11990–11993.

[23] ZHENG L, CHUNG Y H, MA Y, et al. A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability[J]. Chem Commun, 2014, 50(76): 11196–11199.

[24] 齐涛, 汪倩, 王迪, 等. SnO_2/RGO 复合光阳极的制备及其对染料敏化太阳能电池性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 9–14.
QI Tao, WANG Qian, WANG Di, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 9–14.

[25] XIA H, ZHANG T, WANG D, et al. Composite interfacial modification in TiO_2 nanorod array/poly(3-hexylthiophene) hybrid photovoltaic devices[J]. J Alloy Compd, 2013, 575: 218–222.