

不同结构的氧化钛纳米金复合薄膜的光伏特性

苑琪 陈雪景 王京涛 翟锦*

(北京航空航天大学化学与环境学院 仿生智能科学与技术教育部重点实验室 北京 100191)

摘要 具有表面等离子体共振效应的金属和氧化物复合纳米结构被应用在染料敏化太阳能电池(DSSC)中以提高电池的光电转换效率,金属纳米粒子和氧化物薄膜的复合结构对于等离子体共振器件在电池上的效果有巨大的影响.我们研究了不同氧化钛薄膜和纳米金复合体系(纳米金分别修饰在氧化钛薄膜的表面和下表面)的光电转换效果,其中当纳米金修饰在氧化钛薄膜表面时薄膜的紫外可见吸收增加最大.然而,经过染料敏化之后,该体系的光电转换效率比未修饰的薄膜有所降低,而纳米金修饰在氧化钛薄膜下表面时,光电转换效率比未修饰时提高了 37%,同时入射单色光子-电子转化效率(IPCE)也有相应提高.为了进一步研究纳米金在复合薄膜中的作用,我们引入了 $\text{TiO}_2\text{-Au-TiO}_2$ 的三明治体系,该体系的光电转换效率比未修饰的参比氧化钛薄膜仍有所提高.上述研究结果表明等离子体共振器件的结构设计对于染料敏化太阳能电池的改善具有重要意义.同时,我们对于纳米金的等离子体共振效应做了离散偶极子近似(Dipole Discrete Approximation)模拟计算,其结果支持了实验数据.该研究对于未来太阳能电池中表面等离子体共振器件的设计具有一定指导意义.

关键词 等离子体薄膜; 纳米金; 染料敏化太阳能电池; 光电转换效率

Photovoltaic Performance of Plasmonic Thin Films with Different Structure of Au and TiO_2

Yuan, Qi Chen, Xuejing Wang, Jingtao Zhai, Jin*

(School of Chemistry and Environment, Beihang University, Xueyuan Road, Haidian District, Beijing 100191)

Abstract Metal-oxide nanostructures with Surface Plasmon Resonance (SPR) have been introduced to improve the light absorption ability of dye sensitized solar cells (DSSCs) so that the energy conversion efficiency can be enhanced. It should be noted that the structure of metal nanoparticles and the oxide substrate greatly influence the performance of the solar cells, both to utilize SPR to the fullest and to overcome the drawbacks such as charge recombination involved with metal nanoparticles. We studied the morphology of spin-coated thin films with different structures of Au and TiO_2 , $\text{FTO/TiO}_2\text{/Au NPs}$, FTO/Au NPs/TiO_2 and $\text{FTO/TiO}_2\text{/Au/TiO}_2$ and examined the surface plasmon resonance effect on the light absorption ability and energy conversion behavior of dye sensitized solar cells with the as fabricated thin films as photo anodes. Electrode with Au NPs loaded on the top of TiO_2 thin film showed improved optical absorption in the visible region compared to the control sample of TiO_2 due to the surface plasmon resonance of Au NPs. However, the dye sensitized $\text{TiO}_2\text{-Au NPs}$ films showed decreased photocurrent under illumination due to the charge recombination caused by bare Au NPs. On the other hand, when Au NPs were loaded beneath the TiO_2 film, the plasmonic electrode exhibited a 37% enhancement and increased incident photon-to-photocurrent efficiency (IPCE) in consistent with the improvement in absorption spectrum. To further confirm the role of Au NPs in the plasmonic films, the sandwich-like structure of $\text{TiO}_2\text{-Au-TiO}_2$ was introduced, behaving improved photovoltaic performance compared to the control TiO_2 electrode. Such results reveal that the design of structure can be of great importance to identify the favorably enhanced direction of plasmonic structure resulting from plasmonic scattering to trap light which confines light within the active TiO_2 layer to promote DSSCs. Dipole Discrete Approximation (DDA) simulation feedback supported the experimental results. This concept is applicable to potential plasmonic devices for DSSCs.

Keywords plasmonic thin film; metal nanostructure; DSSC; photovoltaic performance

1 引言

染料敏化太阳能电池(DSSCs)^[1]以其低廉的成本和

简易的制备流程受到全世界研究者的广泛关注.在电池体系中,染料分子被入射光激发产生电子注入 TiO_2 纳米晶薄膜,同时激发产生的空穴则被传输到 I^-/I_3^- 为主

* E-mail: zhajin@buaa.edu.cn; Fax: (+86) 10 8262 7566

Received December 10, 2013; published March 20, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21073009), Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (No. 30400002011127001) and National Basic Research Program (Nos. 2011CB935704, 2012CB720904).

项目受国家自然科学基金(No. 21073009)、国家教育部博士点基金(No. 30400002011127001)和国家重点基础研究发展计划(973) (No. 2011CB935704, 2012CB720904)资助.

的电解液中. 然而, 染料敏化太阳能电池的一个主要问题是其光电转换效率一直没有实现令人满意的改善. 各种新型染料^[2~7], 电解液^[8~10]和半导体材料^[11~13], 电极制备方法^[14]都被应用到染料敏化太阳能电池体系中以期取得良好的光电转换效果. 尽管在最近研究者将染料敏化太阳能电池的光电转换效率提高到了 12% 左右^[15], 这一效率距离理论值还是相去甚远^[16].

以金银等为代表的纳米贵金属具有表面等离子体共振效应(Surface Plasmon Resonance, SPR), 可以作为等离子体天线将入射光局域化在定域的电磁场或光波导, 从而增强染料敏化太阳能电池光阳极的光捕获能力, 进而提高电池的光电转换效率. 表面等离子体共振器件在拉曼光谱^[17], 非线性光学材料^[18], 光学天线^[19,20]和 TiO_2 光催化^[21,22], 高灵敏检测^[23~25]中都有广泛的应用. 同时, 表面等离子体共振效应在染料敏化太阳能电池中也备受关注. Tatsuma 等^[26~29]报道了在等离子体表面共振效应的作用下, 纳米金粒子被光激发, 并发生电荷分离的现象. Martinez-Pastor 等^[30]利用旋涂法制备了修饰了纳米金的 SiO_2 , TiO_2 薄膜, 并研究了其紫外可见吸收特性. 在以上前沿研究的基础上, 研究者们在设计应用在染料敏化太阳能电池上的等离子体共振结构做了很多努力.

我们的研究引入了一系列以纳米金粒子修饰的氧化钛薄膜为光阳极的简化的染料敏化太阳能电池体系, 以探究纳米金粒子对电极光吸收能力以及电荷传输的影响. 不同电池的光阳极体系示意图如图 1 所示.

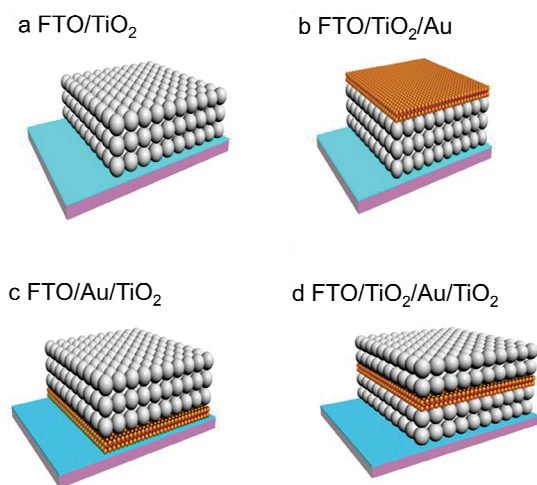


图 1 不同结构的氧化钛-纳米金薄膜光阳极示意图

Figure 1 Schematic illustration of the different structures of TiO_2 -Au electrodes

当纳米金粒子修饰在 TiO_2 薄膜表面时(TiO_2/Au , 体系 b), 由于纳米金粒子强烈的 SPR 效应, 体系的紫外可见吸收最强; 然而经由染料敏化之后, 该体系的光电流较参比 TiO_2 薄膜有所下降. 当纳米金粒子修饰在 TiO_2 薄膜下表面时(Au/TiO_2 , 体系 c), 体系的紫外-可见吸收增强不如 TiO_2/Au 薄膜明显, 但是 Au/TiO_2 光阳极体系

在光照下具有更大的光电流和更高的光电转换效率. 对于这种现象的可能解释在于, 对于 TiO_2/Au , 纳米金粒子和电解液体系以及染料分子有直接接触, 会造成比较严重的电子重组和电荷损失; 对于 Au/TiO_2 , 纳米金粒子和电解液体系的接触被 TiO_2 薄膜阻隔, 电子重组受到了抑制, 同时纳米金粒子仍然可以起到等离子体共振散射中心的作用, 从而增强光阳极的光捕获能力. 在此基础上, 我们在 TiO_2/Au 体系的表面旋涂了一层 TiO_2 薄膜来减少纳米金和电解液的接触($\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, 体系 d), 结果体系的光电转换效率也得到了提高. 上述研究表明了纳米金粒子的表面等离子体共振效应在薄膜体系内的两种作用方式: “天线”作用和散射中心. 同时, 以纳米金粒子为中心的电子重组可以通过阻隔纳米金和电解液的直接接触有效控制. 上述研究结果对于未来的表面等离子体共振增强的染料敏化太阳能电池有一定指导意义.

2 结果与讨论

利用旋涂法制备的光阳极薄膜的扫描电镜形貌如图 2a~2c 所示. 图 2a 为 TiO_2/Au 薄膜, 可以看到纳米金近似随机的排列在薄膜表面, 平均粒径约为 40 nm. 在 Au/TiO_2 薄膜的表面只能观察到极少数的纳米金粒子, 而 $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 薄膜表面纳米金粒子的密度介于上述两组薄膜之间.

未经染料敏化的纳米金-氧化钛复合薄膜的紫外可见吸收能力比作为参比的氧化钛薄膜有了明显的提升(图 2d). TiO_2/Au 薄膜的紫外可见吸收值比 TiO_2 薄膜提高了 150%, 如此明显的提高的主要原因是纳米金粒子 SPR 效应的两种作用: 一是纳米金粒子在入射光作用下产生电磁场, 作为“天线”增强了氧化钛分子的吸收; 二是均匀分散的纳米金粒子可以作为良好的散射中心, 减少入射光的透射, 可以增强薄膜在全波段的吸收能力. Au/TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收强度较参比薄膜也有所增强, 但是由于纳米金修饰在了氧化钛薄膜的下表面, 增强效果不如 TiO_2/Au 明显. 进一步在 a 体系表面旋涂一定量的氧化钛之后得到 d 体系, 光吸收能力强于 Au/TiO_2 , 但弱于 TiO_2/Au , 也证明了当纳米金粒子修饰在氧化钛薄膜表面时, SPR 效应对于紫外-可见吸收的增强更为明显.

在形貌及吸光性能的基础上, 我们研究了不同结构的氧化钛纳米金复合薄膜的光电转换性能. 图 3 为未经染料敏化的各个薄膜体系在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下的光电流对比. 在未加有机染料前, 纳米金的存在能够促进光电流的产生, 体系 b, c, d 的最大光电流都在 $2.5 \mu\text{A}$ 左右, 而未作任何修饰的二氧化钛电极的光电流仅为 $0.4 \mu\text{A}$. 考虑到影响光电流的因素有很多, 在电流比较小的情况下, 电池测试结果受其它因素影响较大. 同一批次同一种样品的电流响应值存在一定误差, 在 b, c, d 体系

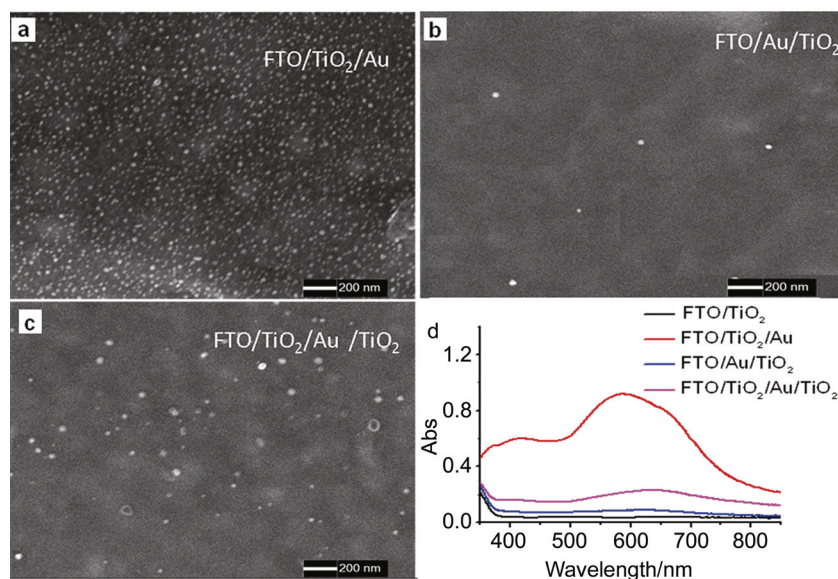


图2 (a~c) 不同氧化钛和纳米金结构薄膜的 SEM 形貌图片; (d) 染料敏化的氧化钛纳米金复合薄膜以及氧化钛参比薄膜的紫外-可见吸收光谱
Figure 2 (a) SEM image of the TiO₂/Au sample; (b) SEM image of the Au/TiO₂ film; (c) SEM image of the TiO₂/Au/TiO₂ film; (d) UV-vis absorption spectra of the TiO₂, TiO₂/Au and Au/TiO₂ films

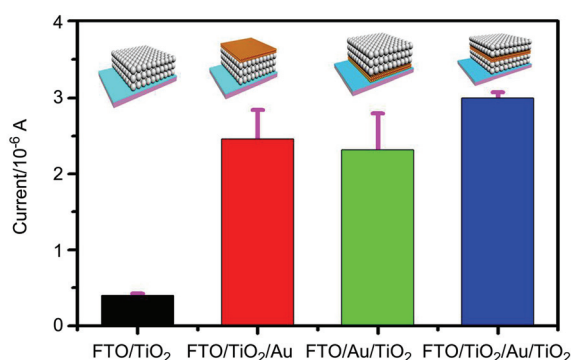


图3 未经染料敏化的各个体系的光电流响应
Figure 3 Photocurrent response of the TiO₂, TiO₂/Au and Au/TiO₂ films before sensitization of dye N749

的电流值相差不大的情况下, 分析这三者电流的大小没有意义. 所以, 未加有机染料时, 纳米金粒子起到染料作用, 电流响应是原来的 4 倍. 纳米金在体系中的不同存在形式对光电流的大小影响不大. 需要注意的是, b 体系的紫外可见吸收能力最强, 但是其光电流响应与 c, d 体系差距不大, 说明该体系下纳米金粒子与电解液直接接触, 电子重组严重, 导致光电流的损失.

我们也对染料敏化之后的各个薄膜体系的紫外可见吸收特性和光伏特性进行了表征. 我们所用的染料为 N749, 不同染料由于特征吸收波长的不同, 在薄膜的紫外-可见吸收能力上可能会有所差异, 但是修饰纳米金前后各个体系的光吸收能力和光电转换效率应呈现相同的变化趋势. 图 4a 为上述四种体系在有机染料修饰后的紫外可见光吸收曲线. 这一结果与不加有机染料时的吸光情况类似. 相较于未经敏化的情况, 体系 a, b, d

可以看到微弱的吸收峰, 整体吸收有所增强.

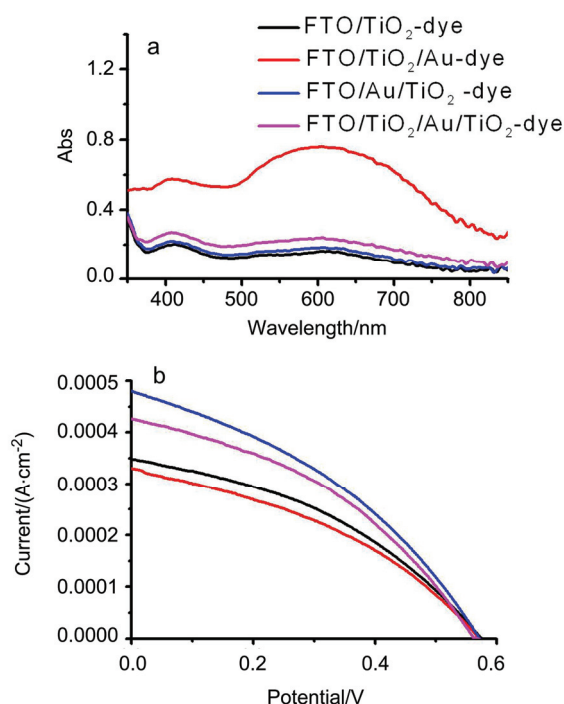


图4 (a)染料敏化之后的薄膜体系紫外-可见吸收光谱; (b)以上述薄膜体系为光阳极的染料敏化太阳能电池的 $I-V$ 曲线
Figure 4 (a) The UV-vis absorption spectra of dye sensitized thin films. (b) $I-V$ characteristics of the DSSCs with photoanode of TiO₂, TiO₂/Au, Au/TiO₂ and TiO₂/Au/TiO₂

染料敏化之后的各个薄膜体系以铂电极为阴极, 进行了光电特性的测试, 图 4b 为电池体系的 $I-V$ 曲线. 开路电压都在 0.57 V 左右, 不同的是短路电流和填充因

子. 其中体系 a, b, c, d 的短路电流分别为 0.349, 0.330, 0.48, 0.426 mA/cm². 体系 c 的短路电流密度比体系 a 增强了 37%; 体系 b 的短路电流密度比体系 a 有所下降, 这是由于纳米金和电解液直接接触导致的电子重组和腐蚀^[31]. 未经染料敏化的体系 b 也表现出了电子重组, 但是染料敏化之后的体系 b 电流损失更为严重, 说明裸露的纳米金粒子也会与染料被激发产生的电子有重组作用, 这种情况下的重组比染料敏化之前更为严重, 尽管体系的光吸收能力增强, 但是能够注入氧化钛的导带的电子有所减少, 电子重组的效果大于纳米金粒子的 SPR 对薄膜吸收的增强. 体系 d 的短路电流密度比体系 b 高, 但是低于体系 c; 从扫描电镜图片中可以看出, 体系 d 表面纳米金粒子的密度介于体系 b 和 c 之间, 其电子重组作用比体系 b 弱, 纳米金粒子的表面等离子体共振作用更为明显. 体系 a 的开路电压为 0.575 V, 而体系 b, c, d 的开路电压都在 0.57 V 左右, 这是由于修饰了纳米金之后氧化钛的费米能级的负移^[32]. 体系 a, b, c, d 的光电转换效率分别为 0.078%, 0.071%, 0.094% 和 0.101%, 需要指出的是, 本文旨在研究纳米金的修饰对 TiO₂ 薄膜的紫外可见吸收, 光电转换能力等方面影响的基本原理, 对于光阳极的厚度和微纳米结构等并未进行优化, 光阳极平均厚度为 100 nm 左右, 因此所有体系的光电转换效率较小. 当 TiO₂ 薄膜厚度进一步增加时, 纳米金粒子对于电极体系的紫外可见吸收的表面等离子体共振增强, 以及电子重组效应对光电转换能力的削弱仍为体系的主要矛盾, 具体的影响仍然需要进一步系统化的研究.

为了进一步证明纳米金粒子在光电转换和电子传输中的作用, 我们对电池体系的 IPCE 进行了测试, 如图 5 所示. IPCE 谱图在 440 和 610 nm 处的峰值与紫外可见吸收光谱中的峰值对应. b, c, d 三组体系的 IPCE 谱图在 520 nm 处有比较明显的峰值, 是由纳米金到染料分子的电子传输产生的, 表明了纳米金的 SPR 效应对染料光吸收能力的增强.

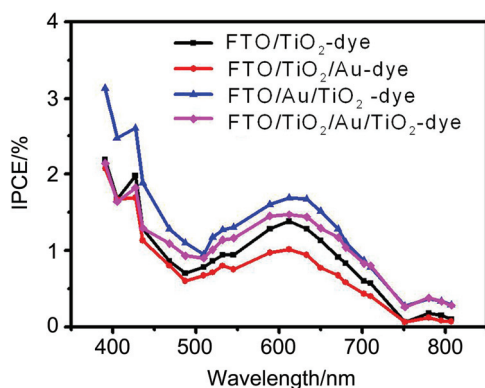


图 5 具有不同光阳极体系的 DSSC 的 IPCE 图

Figure 5 IPCE spectra of DSSCs with the different structured photoanodes

体系 c 的 IPCE 相对于体系 a 的增加了 10%~20%, 与紫外可见吸收光谱以及短路电流密度的增强一致, 全波段 IPCE 的增强也证明了纳米金粒子的散射作用. 相反, 体系 b 的 IPCE 比体系 a 有所下降, 这与 IV 曲线的变化趋势一致, 也是由于纳米金和染料分子以及电解液的电子重组造成的. 体系 d 的 IPCE 值比体系 a 有所提高, 同样表明了电子重组作用的减弱.

不同结构的纳米金和氧化钛复合薄膜光阳极在光照下的电荷传输机理如图 6 所示. 当纳米金粒子修饰在二氧化钛薄膜表面和下表面时, 纳米金粒子 SPR 作用方式以及电子传输均有所不同. 纳米金修饰在氧化钛表面时, 纳米金粒子主要起到了激发电磁场的天线作用, 可以把入射光“耦合”以被染料分子吸收, 如图 5a 所示. 由

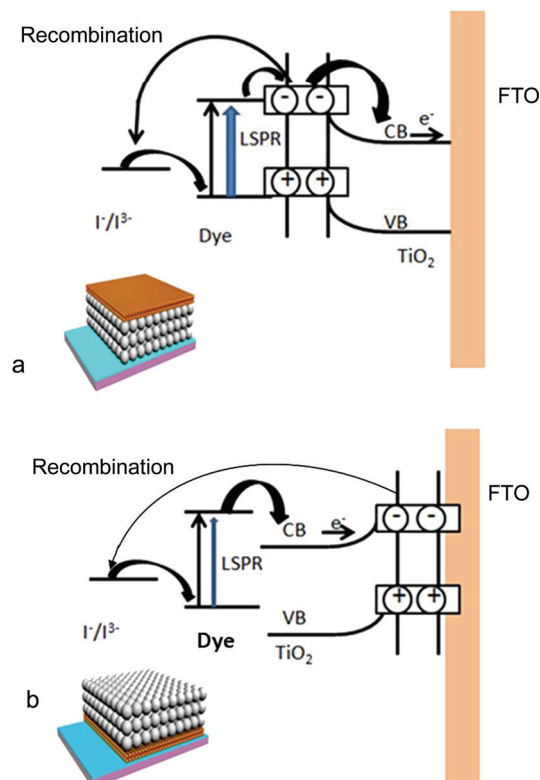


图 6 染料敏化后 TiO₂/Au(a 图)和 Au/TiO₂(b 图)体系在光照下电子传输的可能机理. 当纳米金修饰在氧化钛薄膜表面时, 纳米金粒子的 SPR 效应强烈作用于染料分子, 使得体系的紫外可见吸收能力大幅增强, 然而由于纳米金裸露在电解液体系中, 并和染料分子直接接触, 发生电子重组和金属腐蚀反而使光电效率降低. 当纳米金粒子修饰在氧化钛薄膜下表面时, SPR 效应对染料分子的直接作用有所减弱, 但是纳米金粒子的散射作用仍然使得薄膜体系的吸光能力有一定提高, 纳米金受到氧化钛薄膜的阻隔, 电子重组和腐蚀都得到了控制, 体系的光电转换效率得到提高.

Figure 6 Possible mechanism for the electron transfer process in the FTO/TiO₂-Au NPs (a) and FTO/Au NPs/TiO₂ (b) for dye sensitized solar cells. For the FTO/TiO₂-Au NPs system (a), since Au NPs locate in direct contact with dye molecules, strong LSPR mode generated by Au NPs can greatly enhance the absorption of dye molecules. Yet Au NPs can serve as charge recombination centre, the photocurrent of this system will decrease as a result. For the FTO/Au NPs/TiO₂ system, although the LSPR mode affected on dye molecule is relatively weak, the excited electrons can travel more efficiently in the circuit, the photocurrent can be enhanced as a result.

于纳米金粒子和染料分子距离较近, 纳米金的 SPR 效应可以强烈的增强染料分子的吸光能力. 同时, 纳米金粒子本身也可以作为电子给体, 受可见光激发后将电子传输到氧化钛的导带, 同时, 纳米金粒子与氧化钛接触后产生的氧化钛导带能级变化也使得电子向氧化钛的传输更为容易. 然而, 这种情况下染料分子被入射光激发后产生的光电子与纳米金粒子会产生严重的复合作用, 减少了体系内的载流子数量; 综合起来, 纳米金修饰在氧化钛表面时, 由于电子重组作用大于纳米金粒子的 SPR 效应, 体系的光电转换效率反而降低.

对于纳米金粒子修饰在氧化钛薄膜下表面的情况, 纳米金粒子与染料分子距离相对较远, 纳米金的 SPR 效应对于染料分子的吸收增强有限, 薄膜的紫外可见吸收增强并不如体系 b 明显. 然而, 这种情况下, 纳米金粒子作为散射中心的作用仍然可以得到发挥, 同时由于氧化钛薄膜的阻隔作用, 电子重组和纳米金的腐蚀得到了有效的控制. 在纳米金的 SPR 效应和散射效应的综合作用下, 体系的光电转换能力得到了提高.

我们对于体系中纳米金粒子的 SPR 效应以及散射能力进行了离散偶极子近似(Dipole Discrete Approximation)模拟计算. 尺度为 40 nm 的相邻纳米金粒子在可见光作用下, 粒子之间的电磁场相对较弱, 但是在 Y 轴方向激发了强烈的电磁场, 这种结构修饰到二氧化钛薄膜之后, 可以增强体系的光吸收能力. 图 7b 为纳米金粒子的散射能力和粒子间距离的计算结果, 可以看出, 随

着粒子间距增加, 散射能力逐渐减弱, 距离在 50 nm 以内时散射强度和距离呈线性关系, 距离在 50~200 nm 时, 散射强度降低的趋势有所减缓, 距离大于 200 nm 时, 散射作用可以忽略. 我们研究的纳米金粒子之间的平均距离约为 50 nm, 所以仍然有一定强度的散射作用, 可以作为散射中心增强薄膜体系的光吸收能力.

3 结论

我们制备了具有不同结构的纳米金氧化钛复合薄膜体系, 并研究了纳米金粒子的等离子体共振作用对于薄膜体系的光吸收能力以及光电转换能力的影响. 由于纳米金粒子被修饰于氧化钛薄膜表面时, 金粒子的表面等离子体共振效应可以强烈的作用于 TiO_2 晶格和染料分子, 增强体系光吸收能力, 因此 TiO_2/Au 体系的紫外可见吸收能力比参比 TiO_2 体系有明显的提高, 而 Au/TiO_2 的紫外可见吸收相对参比体系的增强有限, 作为补充的 $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 体系的紫外可见吸收强度介于 TiO_2/Au 和 Au/TiO_2 之间. 然而, 只有染料敏化后 Au/TiO_2 光阳极的短路电流和光电转换效率比参比 TiO_2 电极有明显的提高, TiO_2/Au 体系由于纳米金粒子和电解液, 染料分子之间严重的电子重组和腐蚀效应, 导致光电转换能力反而下降. $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 体系中纳米金裸露比例介于上述两者之间, 电子重组得到了一定程度的控制, 短路电流和光电转换效率有了一定的提高. 上述研究结果表明等离子体共振器件的结构设计对于染料敏化太阳能电池的改善具有重要意义. 同时, DDA 模拟计算结果支持了实验数据. 该研究对于未来太阳能电池中表面等离子体共振器件的设计具有一定指导意义.

4 实验部分

4.1 制备不同的薄膜体系

4.1.1 前驱体溶液的配制

配制二氧化钛前驱体溶液和纳米金的前驱体溶液:

配制 A 混合液: 称取 2.3423 g 钛酸四异丙酯(TTIP)溶解在 18.4 g 无水乙醇中, 再加入 0.230 mL 去离子水和 0.016 mL 的 HNO_3 溶液, 混合配成 A 溶液, 并用磁力搅拌器搅拌 24 h. 其中, 各物质配比满足 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{TTIP}/\text{HNO}_3 = 0.032/1/0.02/5.8 \times 10^{-4}$.

配制 B 溶液: 配制质量分数为 17% 的 P123 的乙醇溶液 5 mL. 搅拌均匀后的 A 溶液与 B 溶液以 10:1 的体积比混合, 配成二氧化钛前驱体的胶体溶液.

纳米金颗粒的前驱体溶液配制: 即氯金酸的乙醇溶液, 本实验中氯金酸浓度为 0.1 mol/L.

4.1.2 旋涂制备薄膜

通过旋涂法来制备四个体系的样品: a FTO/TiO_2 , b $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Au}$, c $\text{FTO}/\text{Au}/\text{TiO}_2$, d $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, 对于参比体系, 向 FTO 导电玻璃上滴加 125 μL 氧化钛前

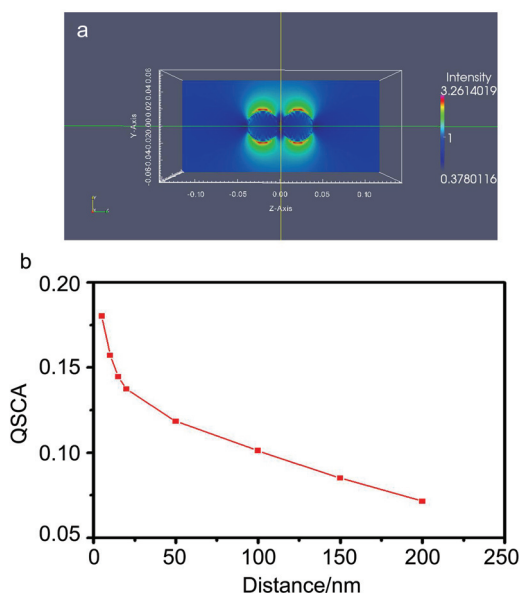


图 7 尺度为 40 nm 的纳米金的 SPR 效应以及散射作用的模拟计算图. (a) 纳米金粒子光照下产生电磁场的模拟分布; (b) 纳米金粒子散射强度随粒子间距离的变化趋势.

Figure 7 DDA simulation of the LSPR effect of the Au NPs. (a) schematic illustration of the interaction between two Au NPs sized 40 nm, intense electromagnetic field was generated. (b) Calculation of the relationship of the Plasmon-generated light scattering intensity and the distance between the Au NPs

驱体溶液, 并以 1800 r/min 的速度旋涂 2 min; b 体系在 a 体系的基础上滴加 40 μL 氯金酸溶液, 并以 1800 r/min 的速度旋涂 1 min; d 体系是在 b 体系的基础上滴加 125 μL 氧化钛前驱体溶液, 并以 1800 r/min 的速度旋涂 2 min; c 体系则先在 FTO 上滴加 40 μL 氯金酸溶液, 并以 1800 r/min 旋涂 1 min, 接着滴加氧化钛前驱体溶液 125 μL 并以 1800 r/min 旋涂 2 min.

4.1.3 马弗炉灼烧

将所得薄膜样品在 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 60 min, 得到不同结构的纳米金氧化钛复合薄膜.

4.2 薄膜性能表征

利用扫描电镜对薄膜形貌进行表征; 并作紫外可见吸收光谱测试, 扫描范围为 350~850 nm.

4.3 电池组装以及光电转换性能测试

首先以未经染料敏化的上述复合薄膜作为工作电极, Pt 片作为参比电极, 两电极之间充满电解质溶液. 其中电解质溶液为 I^-/I_3^- . 用氙灯光源模拟太阳光, 采用电化学工作站对电池进行测试. 电池体系的 $I \sim t$ 曲线并得出短路电流.

对于染料敏化的样品, 将纳米金氧化钛复合薄膜浸入 N749 溶液中敏化 24 h, 以敏化之后的薄膜作为工作电极, Pt 为参比电极, 电解质溶液为 I^-/I_3^- . 用氙灯光源模拟太阳光, 采用电化学工作站对电池进行测试. 电池体系的 $I \sim V$ 曲线, 并用不同波长的滤光片测试不同波长下电池体系的短路电流, 做出 IPCE 曲线.

References

- [1] O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [2] Chen, C. Y.; Wang, M.; Li, J. Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C. H.; Decoppet, J. D.; Tsai, J. H.; Gratzel, C.; Wu, C. G.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *ACS Nano* **2009**, 3, 3103.
- [3] Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720.
- [4] Klein, C.; Nazeeruddin, M. K.; Di Censo, D.; Liska, P.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4216.
- [5] Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Chem. Commun. (Camb)* **2008**, 2635.
- [6] Qin, H.; Wenger, S.; Xu, M.; Gao, F.; Jing, X.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9202.
- [7] Wang, M.; Xu, M.; Shi, D.; Li, R.; Gao, F.; Zhang, G.; Yi, Z.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4460.
- [8] Bai, Y.; Cao, Y.; Zhang, J.; Wang, M.; Li, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 626.
- [9] Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Liska, P.; Kuang, D. B.; Gratzel, M. *Nat. Photonics* **2008**, 2, 693.
- [10] Cerneaux, S. A.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Cheng, Y. B.; Spiccia, L. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, 198, 186.
- [11] Chung, J.; Myoung, J.; Oh, J.; Lim, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 21360.
- [12] Hossain, M. F.; Takahashi, T. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 124, 940.
- [13] Yun, S.; Lee, J.; Chung, J.; Lim, S. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 1724.
- [14] Feng, X.-M.; Huang, X.-W.; Huang, H.; Shen, P.; Zhao, B.; Tan, S.-T. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 1123. (冯小明, 黄先威, 黄辉, 沈平, 赵斌, 谭松庭, 化学学报, **2010**, 68, 1123.)
- [15] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Science* **2011**, 334, 629.
- [16] Green, M. A. *Physica E* **2002**, 14, 65.
- [17] Kneipp, K.; Surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Today* **2007**, 60, 40.
- [18] Ashwell, G. J.; Skjonnemand, K.; Roberts, M. P. S.; Allen, D. W.; Li, X.; Sworakowski, J.; Chyla, A.; Bienkowski, M. *Colloids Surf., A* **1999**, 155, 43.
- [19] Wang, L.; Zhang, J.; Wu, X.; Yang, J.; Gong, Q. *Opt. Commun.* **2008**, 281, 5444.
- [20] Knight, M. W.; Sobhani, H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Science* **2011**, 332, 702.
- [21] Takahashi, Y.; Tatsuma, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2716.
- [22] Liu, Z. W.; Hou, W. B.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. *Nano Lett.* **2011**, 11, 1111.
- [23] Wang, Q.; Zhu, H.-Z.; Yang, X.-H.; Wang, K.-M.; Yang, L.-J.; Ding, J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1483. (王青, 朱红志, 羊小海, 王柯敏, 杨丽娟, 丁静, 化学学报, **2012**, 70, 1483.)
- [24] Li, Y.; Lin, Z.; Li, R.-Z.; Liu, X. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1304. (李迎, 林钊, 李蓉卓, 刘霞, 化学学报, **2012**, 70, 1304.)
- [25] Jiang, C.-N.; Liang, A.-H.; Jiang, Z.-L. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 713. (蒋彩娜, 梁爱惠, 蒋治良, 化学学报, **2011**, 69, 713.)
- [26] Tian, Y.; Tatsuma, T. *Chem. Commun.* **2004**, (16), 1810.
- [27] Yu, K.; Tian, Y.; Tatsuma, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5417.
- [28] Sakai, N.; Fujiwara, Y.; Takahashi, Y.; Tatsuma, T. *ChemPhysChem* **2009**, 10, 766.
- [29] Sakai, N.; Tatsuma, T. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3185.
- [30] Pedrueza, E.; Valdés, J. L.; Chirvony, V.; Abargues, R.; Hernández-Saz, J.; Herrera, M.; Molina, S. I.; Martínez-Pastor, J. P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3502.
- [31] Standridge, S.; Schatz, G.; Hupp, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8407.
- [32] Deepa, K. G.; Lekha, P.; Sindhu, S. *Sol. Energy* **2012**, 86, 326.

(Zhao, X.)