

Y₂O₃/TiO₂“核-壳”结构在染料敏化太阳电池中的应用

李文欣 胡林华 戴松元*

(中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室, 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 在纳米 TiO₂ 多孔薄膜表面包覆超薄绝缘体, 形成“核-壳”结构的势垒层, 是目前染料敏化太阳电池(DSC)光阳极改性的研究热点之一。本文选取氧化钇(Y₂O₃)作为包覆层材料, 采用浸渍法对纳米 TiO₂ 多孔薄膜进行修饰, 研究 Y₂O₃ 包覆处理对 TiO₂ 薄膜微观结构及能带结构的影响; 将浸渍法制备得到的 Y₂O₃/TiO₂ “核-壳”结构光阳极应用于 DSC 中, 研究了包覆层对电子传输复合以及 DSC 光电转换性能的影响。结果表明, Y₂O₃ 包覆处理后, 薄膜的平带电势负移, 且电子复合得到有效抑制, 电子寿命增大, 电池的开路电压明显提高。研究表明, 适量引入 Y₂O₃ 可以达到改善电池性能的目的。

关键词: 氧化钇; 电子复合; 平带电势; 染料敏化太阳电池

中图分类号: O646; O649

Core-Shell Structure of Y₂O₃/TiO₂ for Use in Dye Sensitized Solar Cells

LI Wen-Xin HU Lin-Hua DAI Song-Yuan*

(Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract: The deposition of a thin insulating layer around the TiO₂ film to form a “core-shell” structure is a promising approach for the modification of electrodes. This is currently one of the focuses in the dye sensitized solar cell (DSC), which has received much attention for development of low-cost and simple assembly technology. In this paper, yttrium oxide (Y₂O₃), as a shell material, was coated onto the TiO₂ film by a dipping method. The Y₂O₃/TiO₂ “core-shell” electrode was then used to fabricate the DSC. The composition and structure of the Y₂O₃/TiO₂ film were measured. The effects of the Y₂O₃ layer on the flat-band potential, electron recombination, and the characteristics of DSC were investigated in detail. Results suggest that the flat-band potential of the film shifted negatively when TiO₂ was coated with Y₂O₃ while electron recombination loss at the TiO₂/electrolyte/dye interface was effectively reduced. As a result, the “core-shell” electrode provided a longer electron lifetime value compared with the uncoated TiO₂ electrode and ultimately the open-circuit voltage increased dramatically. Studies show that the cell performance can be improved by the introduction of a proper amount of Y₂O₃ to the DSC.

Key Words: Yttrium oxide; Electron recombination; Flat-band potential; Dye sensitized solar cell

1 引言

近年来世界能源问题日益严峻, 作为新型薄膜

太阳电池中最具有代表性之一的染料敏化太阳电池(DSC), 以其简单的制作工艺、潜在的低成本、无

Received: July 4, 2011; Revised: August 3, 2011; Published on Web: August 17, 2011.

*Corresponding author. Email: sydai@ipp.ac.cn; Tel: +86-551-5591377.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2011CBA00700), National High Technology Research and Development Program of China (863) (2009AA050603, 2011AA050527) and Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering (KGCX2-YW-326).

国家重点基础研究发展计划项目(973) (2011CBA00700), 国家高技术研究发展计划项目(863) (2009AA050603, 2011AA050527)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-326)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

污染等优势,引起了国际上的广泛关注。经过近20年的研究,这种太阳电池在基础理论和实验研制技术等方面取得了重大成果;目前,其最高的光电转换效率已超过12%。¹然而,电池中仍存在着一系列能量损失过程,如电子复合等,严重影响着DSC的光电性能。²⁻⁴因此,对纳米TiO₂多孔薄膜进行修饰与改性,制备新型有序纳米结构材料,在DSC中引入共吸附剂、暗电流抑制剂等作为减少能量损失的有效方法,成为现阶段的研究热点。⁵⁻⁹在纳米TiO₂多孔薄膜表面包覆一层宽禁带半导体材料或超薄绝缘体,形成“核-壳”结构的势垒层便是其中的一种。^{6,10-13}

氧化钇(Y₂O₃)是一种性能优异的光学材料,^{14,15}具有优良的耐热、耐腐蚀和高温稳定性,光学透明性范围较宽,因其优异的物理化学性质被广泛应用于电子、航空航天等领域,在光波导、发光介质(闪烁、激光和上转换发光)以及半导体行业等方面展现着独特优势。Y₂O₃禁带宽度大(约5.6 eV),¹⁶且等电荷点(PZC=9)高于TiO₂本身(PZC=6.2),¹⁰理论上作为包覆层物质应用于DSC中可以起到很好的优化电池性能作用,但关于这方面的研究报道很少。目前,只有Kay和Grätzel¹⁰曾采用Y₂O₃对TiO₂颗粒进行原位包覆并将其应用于DSC中,虽然电池开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)提高,短路电流密度(J_{sc})却大幅度降低,最终电池效率下降,结果并不理想。本文对Kay和Grätzel的实验进行了改进,采用浸渍法对纳米TiO₂多孔薄膜进行修饰,并将其应用于DSC中,通过改变前驱体溶液的浓度,控制纳米TiO₂薄膜表面Y₂O₃的含量。与前者的原位法(图1(a))相比较,本文采用的浸渍法不仅可在TiO₂颗粒表面形成势垒层,

而且还能保证TiO₂颗粒之间以及TiO₂颗粒与基底之间形成很好的相互连接(图1(b)),避免了因晶界处能量势垒的形成而增大电子的传输电阻。^{17,18}本文研究了包覆处理对薄膜微观结构以及电池内部电子复合过程的影响,为改善DSC光电转换性能提出一种新的途径。

2 实验

本实验中Y(NO₃)₃·6H₂O(99.90%)购自百灵威试剂公司,其他试剂均为分析纯。

纳米TiO₂浆料、纳米TiO₂多孔薄膜的制备详见文献。¹⁹实验中采用丝网印刷技术将TiO₂浆料印刷到透明导电氧化物镀膜(TCO)玻璃上,在450 °C的空气气氛下烧结30 min,即得到纳米TiO₂多孔薄膜;将其分别浸泡在浓度为0.02、0.05、0.10、0.15和0.40 mol·L⁻¹的Y(NO₃)₃水溶液中进行处理,再经高温烧结得到Y₂O₃/TiO₂“核-壳”结构光阳极。染料、电解质的制备和电池的组装详见文献。²⁰本实验所选用的染料为N719;电解质为含有1.0 mol·L⁻¹1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII),0.08 mol·L⁻¹I₂,0.1 mol·L⁻¹LiI·3H₂O,0.9 mol·L⁻¹磷酸三丁酯(TBP)的甲氧基丙腈溶液。电池的有效面积0.25 cm²。

多孔薄膜中的元素分析通过X射线光电子能谱(XPS)仪(ESCALAB-250, Thermo-VG Scientific, USA)完成;纳米颗粒形貌借助于高分辨透射电子显微镜(HRTEM)(JEOL-2010, 日本电子株式会社)观察。平带电势采用光谱电化学法测量,测试方法参照文献。²⁰工作电极为纳米TiO₂多孔薄膜和经不同浓度Y(NO₃)₃水溶液处理得到的Y₂O₃/TiO₂薄膜(薄膜尺寸为8 mm×15 mm,膜厚为2 μm),铂丝为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,支持电解质为0.2 mol·L⁻¹高氯酸四丁基铵(TBAP)的乙腈溶液。实验中用紫外-可见分光光度计(TU-1901, 普析通用仪器有限责任公司)提供一个波长为780 nm的单色光;由电化学工作站(CHI660A, 辰华仪器有限公司)施加扫描电压,扫描范围为-1~-3 V,扫描速率为5 mV·s⁻¹。

电池暗电流以及电化学阻抗谱(EIS)测试采用电化学工作站(CHI660A, CH有限公司, 美国)进行;电池的电流密度-电压(J-I)特性由电池测试标准光源(Oriel Sol 3A, AM 1.5, 100 mW·cm⁻², Newport, 美国)及数字源表(Keithley2420, 美国)组成的测试系统完成。

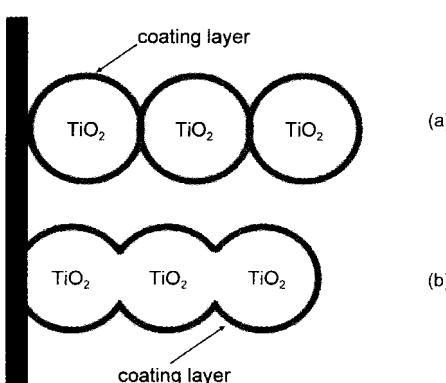


图1 核-壳结构光阳极结构示意图

Fig.1 Schematic representation of core-shell structure electrode

(a) prepared *in situ*; (b) prepared by dipping method

表1 Y_2O_3 包覆处理 TiO_2 薄膜前后的XPS参数^a
Table 1 XPS data of the uncoated and Y_2O_3 -coated TiO_2 films^a

Element	Bare TiO_2		Treated by 0.10 mol·L ⁻¹ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$		Treated by 0.40 mol·L ⁻¹ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	
	E_b/eV^b	x/% ^c	E_b/eV	x/%	E_b/eV	x/%
C 1s	284.82	20.88	284.79	21.43	284.81	21.04
Ti 2p	458.61	22.13	458.56	22.05	458.59	21.80
O 1s	529.82	56.99	529.76	56.42	529.81	57.03
Y 3d	-	-	157.93	0.10	157.87	0.13

^a TiO_2 薄膜被不同浓度的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液处理; ^b E_b : 绑定能; ^cx: 原子百分比

3 结果与讨论

3.1 Y_2O_3 包覆处理对 TiO_2 薄膜的修饰作用

包覆处理对 TiO_2 薄膜的微观结构及能带结构是否产生影响, 本文以经过浓度为 0.10 和 0.40 mol·L⁻¹ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液处理得到的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜为例进行分析说明。

多孔薄膜所含元素通过 XPS 手段进行检测, 结果列于表 1。从表 1 可以看出, 与包覆处理前相比, 钛(Ti)、氧(O)和碳(C)三种元素的电子结合能以及原子百分比几乎没有发生变化, 而包覆处理后出现 Y 元素峰位, 表明薄膜中存在 Y_2O_3 , 只是含量较小。从表 1 还可以看出, Y_2O_3 的含量随 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度的增大而增多。实验发现采用浸渍法进行包覆处理时, Y^{3+} 离子在水溶液中发生水解反应, 且 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度越大, 水解产物量越多, 纳米 TiO_2 薄膜表面得到的 Y_2O_3 越多。

包覆处理得到 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 颗粒的微观形貌特征如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 在纳米 TiO_2 颗粒表面出现了一层包覆层物质, 结合 XPS 数据分析, 这层物质为氧化钇(Y_2O_3); 且包覆层厚度随 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度的增大而增大, 即 Y_2O_3 含量增多, 这与 XPS 数据相符。从图 2(b)中还可以发现, 采用浸渍法进行包覆处理后, 不仅在 TiO_2 颗粒表面形成势垒

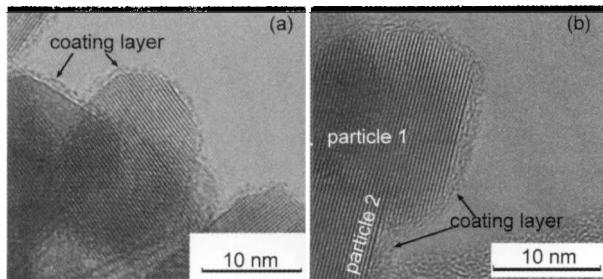


图2 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的HRTEM照片

Fig.2 HRTEM images of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

HRTEM: high resolution transmission electron microscopy; TiO_2 films were treated by (a) 0.10 mol·L⁻¹ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, (b) 0.40 mol·L⁻¹ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution.

层, 而且 TiO_2 颗粒与颗粒之间形成了很好的相互连接, 这将有利于电子在 TiO_2 颗粒内部的传输。

在半导体与电解质溶液相接触的体系中, 由于半导体的费米能级与电解质溶液中氧化还原电对的电位能级不同, 半导体一侧将会形成空间电荷层, 从而使能带在界面处发生弯曲。如果对半导体电极施加某一电势进行极化, 就能改变半导体的费米能级, 使半导体的能带处于半带状态, 这一施加的电势称为平带电势(V_b), 其值可以反映半导体费米能级的大小。²¹⁻²³ 图 3 为不同浓度 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液包覆处理前后薄膜对 780 nm 单色光的吸光度随外加偏压的变化曲线, 通过做切线法可以得到薄膜的 V_b 值。由图 3 可知, 包覆处理后, 曲线右移, 平带电势向负方向移动; 且 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度越大, 平带电势负移越明显。

3.2 Y_2O_3 包覆层对电子复合的影响

将纳米 TiO_2 薄膜和不同浓度 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液处理得到的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜作为光阳极组装成电池, 放置于暗箱中, 施加负偏压, 得到电池暗态下的 $I-V$ 曲线如图 4(a)所示。从图 4(a)中可以看出, 包覆处理后

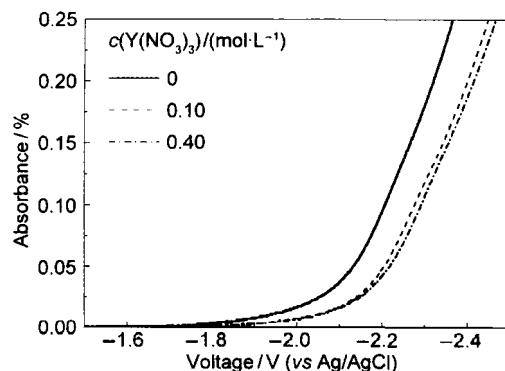


图3 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜在 780 nm 的吸光度随外加偏压的变化曲线

Fig.3 Absorbance (at 780 nm) of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ film in different bias

TiO_2 薄膜被不同浓度的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液处理, 厚度为 2 μm。

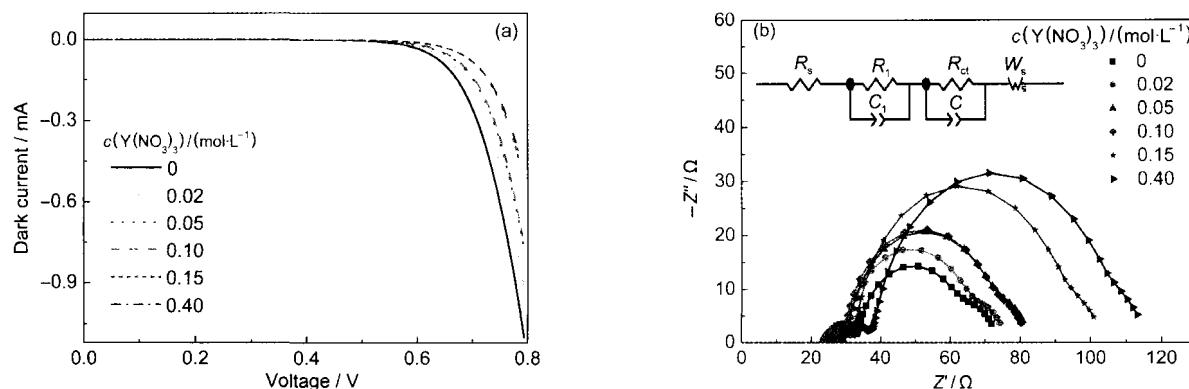


图4 不同浓度 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液包覆处理对(a)暗电流和(b)电荷转移电阻的影响

Fig.4 Effect of treatments by $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution with different concentrations on the (a) dark current and (b) charge transfer resistance

Inset in (b) shows the corresponding equivalent circuit model. R_s : system resistance, R_t and C_1 : charge transfer resistance and electric capacity at electrolyte/Pt-TCO (transparent conductive oxide) interface, R_{ct} and C : charge transfer resistance and electric capacity at TiO_2 /electrolyte/dye interfaces, W : Warburg diffusion resistance in the electrolyte

暗电流减小，表明 Y_2O_3 包覆层起到了抑制暗电流的作用；且 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的浓度越大，对于暗电流的抑制效果越好。

Y_2O_3 包覆纳米 TiO_2 多孔薄膜前后电池的电化学阻抗谱(EIS)测试得到类似的结果(图 4(b))。Nyquist 图中三个半圆弧分别对应着 DSC 中 Pt 对电极/电解质界面电荷交换电阻、 TiO_2 /电解质/染料界面的电荷转移电阻(R_{ct})以及电解质中的扩散电阻，这里我们主要关注 R_{ct} 的变化情况。拟合后发现，与包覆处理前相比， R_{ct} 增大；且随着 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度的增大， R_{ct} 值由 27.75Ω 分别增大为 33.80 、 40.11 、 40.23 、 56.17 和 59.26Ω ，变化非常明显。由拟合的 R_{ct} 与界面电容 C 的乘积可以得到电子寿命 τ_n ²⁴ 即 $\tau_n = R_{ct} \times C$ 。通过计算发现： $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度较低时， τ_n 增大的幅度较小；当 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度增大到 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， τ_n 增大约 10% ，电子复合过程得到很好的抑制。

在 DSC 的工作过程中，电子复合的主要途径是纳米 TiO_2 薄膜中的注入电子与电解质中的 I_3^- 离子发生复合反应： $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$ ，产生暗电流，电池性能降

低。 Y_2O_3 禁带宽度大，作为势垒层包覆在纳米 TiO_2 表面时，激发态染料产生的光电子通过隧穿效应穿过这层势垒注入 TiO_2 导带；同时，由于 Y_2O_3 的存在， TiO_2 /电解质/染料界面电荷转移电阻 R_{ct} 增大，注入电子很难越过这层势垒与电解质中的 I_3^- 反应，有效降低了电池暗电流。在其他条件相同的情况下， $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度越大， TiO_2 表面包覆的 Y_2O_3 量越多，势垒层越厚， R_{ct} 增大越明显，暗电流越小。

3.3 Y_2O_3 包覆层对 DSC 光电转换性能的影响

将 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ “核-壳”结构光阳极组装成电池，选用无大颗粒散射层薄膜，在未经任何优化处理的情况下，获得的电池 $J-V$ 性能如表 2 所示。从表 2 中可以看出，包覆处理后，电池的开路电压 V_{oc} 以及填充因子 FF 均有提高，且 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度越大，变化越明显；但短路电流密度 J_{sc} 均有所降低。低 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度时， J_{sc} 变化不明显，而 V_{oc} 和 FF 有很大提高，因此 DSC 光电性能获得改善，当 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最好，DSC 光电转换效率 η 由 5.10% 提高至 5.46% ；但当 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 浓度增大到 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表2 不同浓度 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液包覆处理对电池 $J-V$ 性能的影响^a

Table 2 Effect of treatments by $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution with different concentrations on the $J-V$ performance of DSC^a

$c(\text{Y}(\text{NO}_3)_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
0	756	10.86	0.62	5.10
0.02	762	10.68	0.65	5.30
0.05	763	10.68	0.65	5.31
0.10	772	10.62	0.66	5.39
0.15	781	10.56	0.66	5.46
0.40	789	8.28	0.67	4.34

^aThe thickness of TiO_2 film is $9 \mu\text{m}$ without scattering layer; V_{oc} : open circuit voltage, J_{sc} : short circuit current density, FF: fill factor, η : photoelectric conversion efficiency

L^{-1} 时, J_{sc} 大幅度降低, 导致 η 明显减小。

通常认为, DSC中开路电压 V_{oc} 取决于纳米半导体的费米能级(V_{fb})和电解质氧化还原电对的氧化还原电势(V_{red})之差,³即: $V_{oc}=|V_{fb}-V_{red}|$ 。纳米 TiO_2 多孔薄膜平带电势改变能够很好地反映相应电池开路电压(V_{oc})的变化趋势, 在DSC中电解质环境相同的情况下, 如果 TiO_2 电极的平带电势越向负方向移动, 则 V_{oc} 将越大。²⁰由前文分析可知, Y_2O_3 包覆处理后, 薄膜的平带电势向负方向移动; 且 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度越大, 平带电势负移越明显, 因此电池 V_{oc} 提高越大。另一方面, 包覆处理使 TiO_2 表面形成势垒, R_{ct} 增大, 电子复合得到有效抑制; 且 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度越大, R_{ct} 增大越明显, 暗电流越小, V_{oc} 提高的幅度随之增大。因此, DSC中薄膜的导带边负移和势垒层抑制电子复合共同作用, 最终 V_{oc} 提高。

短路电流密度 J_{sc} 的大小主要取决于激发态染料数目、电子注入 TiO_2 导带的数目、电荷在 TiO_2 薄膜中的传输和损耗等。²⁵包覆处理后, 薄膜的导带边负移, 激发态染料与半导体导带能级之间的差值减小, 造成电子注入动力减弱, 注入电子数量减少; 同时, Y_2O_3 势垒层的存在对电子的注入产生一定阻碍作用, 且 Y_2O_3 含量越多, 势垒层越厚, 这种阻碍作用的影响越大, 造成 J_{sc} 的降低。但是, 由于 Y_2O_3 的等电荷点(pzc)高于 TiO_2 , 即 Y_2O_3 表面存在更多的羟基, 这些羟基会与染料分子中的羧基形成类酯键,²⁶包覆处理后的染料吸附量有所增多(图5); 同时, 由前文分析可知, TiO_2 颗粒与颗粒之间已经形成了很好的相互连接, 包覆层的存在不会影响电子在 TiO_2 颗粒内部的传输。因此, 当 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的浓度较小时, J_{sc} 的变化不明显; 然而, 当 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的浓

度很大时, 势垒层对电子注入的阻碍作用过于严重, 导致 J_{sc} 大幅度降低。

Y_2O_3 包覆纳米 TiO_2 多孔薄膜很大程度上提高了 V_{oc} 和FF, 但是不可避免造成 J_{sc} 的降低。控制 J_{sc} 在很小的范围内变化, 电池光电转换效率 η 能够得到提高, 此时 Y_2O_3 的含量, 即势垒层的厚度起着至关重要的作用。

4 结 论

本文采用浸渍法对纳米 TiO_2 多孔薄膜进行修饰, 在 TiO_2 颗粒表面均匀覆盖了一层氧化钇(Y_2O_3)。结果表明, 包覆处理后, 薄膜的平带电势向负方向移动, TiO_2 /电解质/染料界面的电荷转移电阻增大, Y_2O_3 包覆层在抑制电子复合方面表现出较好的性能, 电池的开路电压明显提高; 适量引入 Y_2O_3 可以达到改善电池性能的目的, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DSC光电转换效率由5.10%提高至5.46%。

References

- (1) Grätzel, M. *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- (2) Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, *32*, 245.
- (3) Frank, A. J.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1165.
- (4) Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576.
- (5) Ma, B. B.; Gao, R.; Wang, L. D.; Zhu, Y. F.; Shi, Y. T.; Geng, Y.; Dong, H. P.; Qiu, Y. *Sci. China Chem.* **2010**, *53*, 1669.
- (6) Yang, S. M.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *Science China Series B* **2003**, *33*, 59. [杨术明, 李富友, 黄春辉. 中国科学B辑, **2003**, *33*, 59.]
- (7) Sheng, J.; Hu, L. H.; Xu, S. Y.; Liu, W. Q.; Mo, L. E.; Tian, H. J.; Dai, S. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5457.
- (8) Li, J.; Kong, F. T.; Wu, G. H.; Zhang, C. N.; Dai, S. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 881. [李洁, 孔凡太, 武国华, 张昌能, 戴松元. 物理化学学报, **2011**, *27*, 881.]
- (9) Shi, C. W.; Ge, Q.; Li, B.; Tao, L.; Liu, Q. A. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, *24*, 2327. [史成武, 葛茜, 李兵, 桃李, 刘清安. 物理化学学报, **2008**, *24*, 2327.]
- (10) Kay, A.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930.
- (11) Zaban, A.; Chen, S. G.; Chappel, S.; Gregg, B. A. *Chem. Commun.* **2000**, No. 22, 2231.
- (12) Diamant, Y.; Chappel, S.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1271.
- (13) Menzies, D. B.; Dai, Q.; Bourgeois, L.; Caruso, R. A.; Cheng, Y. B.; Simon, G. P.; Spiccia, L. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 125608.

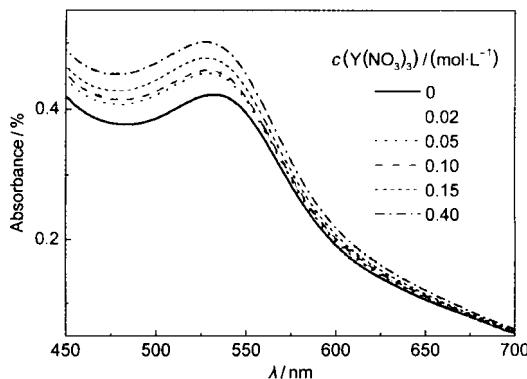


图5 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜吸附染料后的UV-Vis谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ film sensitized by dye
 TiO_2 films were treated by $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution with different concentrations.

- (14) Jin, L. L.; Jiang, Z. J.; Zhang, J.; Wang, S. W. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2010**, *38*, 521. [靳玲玲, 蒋志君, 章 健, 王士维. 硅酸盐学报, **2010**, *38*, 521.]
- (15) Weng, G. Q.; Sun, J. W.; Zhang, C. X. *Rare Metals and Cemented Carbides* **2005**, *33*, 51. [翁国庆, 孙晋伟, 张长鑫. 稀有金属与硬质合金, **2005**, *33*, 51.]
- (16) Zeng, D. M. Preparation and Characterization of Luminescence Film Material of Oxide. Ph. D. Dissertation, Central South University, Changsha, 2006. [曾冬铭. 氧化物发光薄膜材料的制备及表征[D]. 长沙: 中南大学, 2006.]
- (17) Alarcón, H.; Boschloo, G.; Mendoza, P.; Solis, J. L.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18483.
- (18) Zhuang, D. T.; Lin, H.; Li, X.; Li, J. B. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2010**, *38*, 1848. [庄东填, 林 红, 李 鑫, 李建保. 硅酸盐学报, **2010**, *38*, 1848.]
- (19) Zeng, L. Y.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Kong, F. T.; Hu, L. H. *Acta Energiae Sol. Sin.* **2005**, *26*, 489. [曾隆月, 戴松元, 王孔嘉, 孔凡太, 胡林华. 太阳能学报, **2005**, *26*, 489.]
- (20) Dai, J.; Hu, L. H.; Liu, W. Q.; Dai, S. Y. *Acta Phys. Sin.* **2008**, *57*, 5310. [戴 俊, 胡林华, 刘伟庆, 戴松元. 物理学报, **2008**, *57*, 5310.]
- (21) Redmond, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426.
- (22) Rothenberger, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5983.
- (23) Enright, B.; Redmond, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6195.
- (24) Wang, Q.; Ito, S.; Grätzel, M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J.; Bessho, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25210.
- (25) Dai, S. Y. Study on Dye-sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. Ph. D. Dissertation, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 2001. [戴松元. 染料敏化纳米薄膜太阳电池的研究[D]. 合肥: 中国科学院等离子体物理研究所, 2001.]
- (26) Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475.