科 学 通 报
第42卷 第15期 Chinese Science Bulletin 1997年8月

【综合评述】

光电池染料敏化的研究进展

敬炳文 张曼华 沈 涛
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

关键词 染料敏化 光电池 钌配合物

利用半导体作为光吸收器将可见光转换成电能一直受到重视[1,2]. 70年代,人们开发研制了高效硅光电池(固态光伏电池,光电转换效率达25%),在航空器上用于能量供给. 以后,人们开始研制半导体液结光化学电池. 一般来说,用Si, GaAs, InP和WSe等半导体(带宽(1.3±0.3) eV)可制成高效液结太阳能化学电池. 用Si, GaAs单晶制成光化学电池其光电转化效率可达15%以上,但其严重的光腐蚀性及高的价格限制了这种电池的应用. 解决这一问题的办法之一就是使用具有良好的热稳定性和光化学抗腐蚀性的氧化物半导体作电极(如TiO_2, $SrTiO_3$). 然而,氧化物半导体的宽禁带需高能光才能产生电子-空穴对,几乎难以利用太阳光. 为了与太阳光相匹配采用了染料敏化半导体电极的方法,在这样的电池中,染料吸收可见光受激后把电子注入半导体导带产生光电流. 光电池主要由吸附到半导体电极表面的敏化剂,含有中继电解质的溶液以及金属对电极组成. 光敏化剂首先被激发,处于激发态的敏化剂将一个电子注入半电体的导带. 氧化态的染料敏化剂被中继电解质所还原,中继分子扩散至对电极充电. 这样,开路时两极产生光电势,经负载闭路则在外电路产生相应的光电流. 染料敏化宽带半导体光化学电池的模型如图1[3~5].

$$S + h\nu \rightarrow S^* \quad (1)$$

$$S^* \rightarrow S^+ + e_{cb}^-(SC) \quad (2)$$

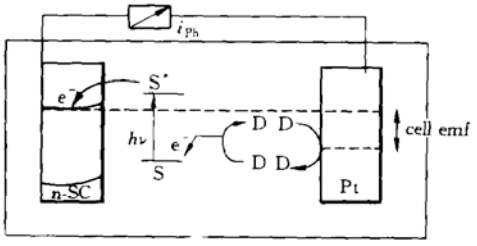


图1

一个用于再生性光化学电池的好的敏化剂应满足以下几点要求[6,7]:(ⅰ)牢固吸附于半导体上. (ⅱ)氧化态和激发态有高的稳定性. (ⅲ)在可见区有高的光吸收. (ⅳ)有一长寿命的激发态. (ⅴ)足够负的激发态氧化还原势以使电子注入半导体导带. (ⅵ)与(ⅲ)、(ⅴ)相匹配,基态氧化还原势尽可能正. (ⅶ)对于基态和激发态氧化还原过程要有低的动力势垒以便在初级和次级电子转移步骤中自由能损失最小. 然而,作为一个整体要满足以上这些条件是困难的. 20多年来,人们经过广泛研究发现卟啉和二、三过渡系金属的多吡啶配合物能最好地满足以上要求,后者尤以多吡啶钌配合物性能最好. 本文主要就多吡啶钌配合物对n-型半导体TiO_2敏化光电池的研究进展作一简要介绍.

1 早期染料敏化的研究

早期染料敏化的研究主要集中于金属电极和芳烃晶体[8,9]. 在金属电极上,激发态染料分子迅速失活(经能量转移为金属的宽带连续光谱),没有电子转移淬灭证据. 有机晶体是宽禁带的绝缘体,价带,导带狭窄. 1963年发现穿过激发态染料分子诺丹明B在诸如蒽、芘、菲等有机晶体满带中的空穴注入. 在这些情况下,敏化空穴产生的效率直接与有机晶体表面的

离子化势有关[8~10]. 染料敏化现象的一个重要实际应用就是在卤化银照相术方面[11]. 各种花菁及相关染料被吸附到卤化银微晶上以增强可见区的光谱响应. 早期研究的一些光谱敏化半导体是ZnO, CdS等. 1949年Putzeiko和Trenin首次报道了吸附于紧压的ZnO粉末上的诺丹明B, 曙红(Eosin)、赤鲜红(Erythrosin)及花菁染料对ZnO的敏化[12]. 70年代, Hauffe和Gerischer进行了一些开创性工作, 其他一些研究者对此做了更深入的研究[13~18]. 这些早期研究大多集中于有机染料对照相工业的利益. Bard等[19]研究了沉积于n-型TiO_2和WO_3单晶上的几种金属酞菁染料薄膜的敏化性(MPCs, M=Mg, Zn, Al, TiO, Fe, H_2). 在氢醌等电子给体存在时有阳极光电流产生, 其IPCE为$10^{-3}\sim10^{-2}$. 酞菁作为p-型半导体, 因此在适当的电子受体分子存在下, 在负电势处观察到了阴极光电流. Gleria和Memming首次把多吡啶钌(Ⅱ)的配合物用于敏化SnO_2电极[20,21]. Clark和Sutin在TiO_2电极上做过类似的实验[22], 在阳极, 电解质溶液中引入$Ru(bpy)_3Cl_2$时, 对亚宽带辐射观察到了阳极光电流. 有趣的是, 除随时间快速上升的阳极光电流外, 还观察到了随时间慢上升的阴极光电流[23~26]. Spiter和Calvin报道了用玫瑰红等有机染料也产生了相似的慢上升时间的阴极光电流[27]. 早期的染料敏化半导体电极的光电化学电池光电转化效率很低(<1%), 直到最近的几项突破才使得基于染料敏化宽带半导体电极的光电化学电池的光电转化效率有了很大的提高, 在经济上切实可行, 其关键在于多吡啶钌(Ⅱ)配合物对多晶TiO_2电极的敏化[3].

2 多吡啶钌(Ⅱ)配合物对TiO_2电极的敏化

多吡啶钌(Ⅱ)配合物有独特的化学稳定性、氧化还原性、良好的激发态反应活性、较长的激发态寿命及良好的光致发光特性. 因此, 在电子转移及能传递过程中, 其强的光敏化能力使其在研究光致发光、光电化学、光催化、化学及电化学发光中成为主要的光敏化剂之一.

2.1 多吡啶钌(Ⅱ)配合物的光物理性质[28,29]

(1)光物理化学性质: 图2示出185, 285 nm的吸收带为LC跃迁(配体的$\pi_L\rightarrow\pi_L^*$); 240, 450 nm的吸收带为MLCT跃迁(金属到配体的电荷迁移跃迁$d_M\rightarrow\pi_L^*$), 这种吸收特点与最低激发态为^{3}MLCT相一致, 吸收主要是三重态吸收(^{3}MLCT)、单重态吸收<10%. (2)基态及激发态性质: 图3示^{1}CT和^{3}CT是自旋允和自旋禁阻的金属到配体的电荷迁移激发态, 分别相应于450 nm的吸收带和615 nm的发射带. η_{ISC}, E^{0-0}, τ分别为^{3}CT的系间窜跃效率、能量和

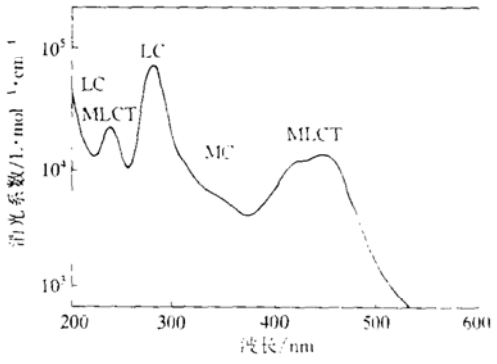


图2 $Ru(pby)_3^{2+}$室温水溶液中的吸收光谱

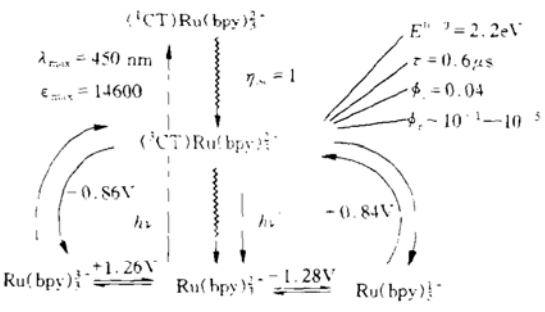


图3 $Ru(pby)_3^{2+}$的一些基态和激发态性质

寿命；ϕ_1 为发射量子产率，ϕ_r 为配体的解离量子产率．钌(Ⅱ)的多吡啶配合物的一个重要特征就是可以通过选择具有不同受电子及给电子能力的配体来逐渐改变基态及激发态的性质[30]，这就可以通过有机合成手段对配体进行修饰从而选择性质更优良的多吡啶钌敏化剂．

2.2　多吡啶钌(Ⅱ)对二氧化钛电极的敏化

染料敏化太阳能电池所涉及的两个主要要素就是电极及染料敏化剂，要获得高的光电转化效率必须在电极及染料敏化剂上下功夫，当然还要考虑其他一些因素．我们知道只有在半导体表面吸附单层或亚单层染料电荷注入才能进行，因为厚层染料即使是单色光，其光电转换效率也迅速降低，这可能是由于表面染料分子中有效的能量转移导致激发态淬灭(浓度淬灭)且厚的染料层通常是绝缘的．而单层染料对光的吸收是极低的(1%)，太阳能总的转化效率显然很低．为了改善这种情况，人们主要从以下几个方面对电池进行了改进：

(1)用多孔的高比表面氧化物半导体制成电极．一个平的表面单层染料吸附，其吸光能力很差，多层也不适宜．为此，可藉增加电极表面粗糙度以吸附更多染料分子，从而提高入射光的吸收效率．Matsumura[31]和 Alonso 等人[32]利用烧结的氧化锌电极增加了玫瑰红的敏化效率．Willig 和 Parkinson 及其合作者报道了染料敏化 SnS 的高量子产率[33]，但这些体系的光电转化效率仍旧低于 1%．1991 年 Regan 和 Gräetzel 等人报道了将纳米级的 TiO_2 微粒经胶体溶液沉积到导电玻璃上形成 10 μm 左右厚度的薄膜电极，微粒之间的电接触通过 500℃ 高温短暂烧结而成．由于 TiO_2 微粒只有 15 nm 左右大小，因此表面预期可增加 2 000 倍以上．用高比表面的二氧化钛电极(粗糙度为 780)吸附具有理想光谱特性的多吡啶钌染料组成的光电化学电池，对模拟的太阳光总的光电转化效率可达 7.1%～7.9%，而对散射的日光其光电转换效率为 12%[3]．

(2)改进染料与电极表面的吸附性能．大多数金属配合物及有机染料的激发态寿命很短，一般为 10^{-9}～10^{-8} s．因此，溶液中染料经扩散到达电极表面之前能量已经损失．只有近邻半导体电极表面的染料分子电荷注入才是有效的．这样，染料最好要么吸附要么通过某种形式的衍生化键合到电极表面[5]．Fujihara 等人首先报道了诺丹明 B 的羧酸基团与 SnO_2 电极表面去水偶合形成酯键维持的光电流比经酰胺连接的经硅烷处理过的 SnO_2 表面获得的光电流大两个数量级[34,35]．随后，Goodenough 等人把这个表面间化学用于多吡啶钌配合物光氧化水上，尽管光氧化水产率很低，但这项工作提出了一个把含有多吡啶钌配合物酯键单分子层附着金属氧化物表面的一般方法[24,25,36]．对于二氧化钛电极，酯键是导带中钛的 3d 轨道和羧基间的电子偶合[24,25,36](如图 4)．因此，敏化半导体电极的多吡啶钌配合物一般要求有吸附性能良好的基团(如—COOH，$—PO_3H_2$，$—SO_3H$，—OH 等)．

(3)设计合成具有更好性能的多吡啶钌敏化剂，如对多吡啶配体进行修饰或者合成多核的

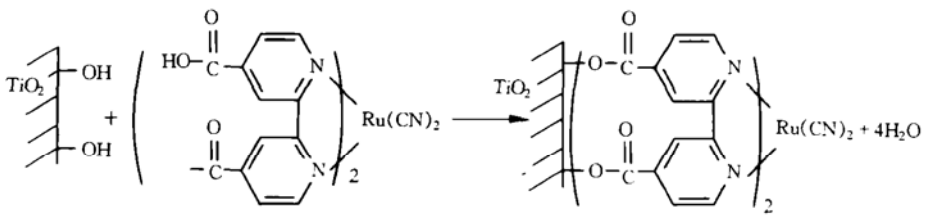


图 4

具有天线作用的超分子体系.

通过以上几个方面的改进,使得敏化宽带半导体电极的太阳能化学电池有了很大提高.

图5是Ru(Ⅱ)(4,4′-二羧酸-2, 2′-联吡啶)$_3$敏化二氧化钛电极的典型光电流行为光谱图(在I-,Br-等电子给体存在下). 以单色辐射的光电流转换效率(IPCE)对辐射波长作图. 光电流图谱的特征与均相溶液中染料的吸收光谱相似. 在最大吸收区,钌配合物敏化所得入射光转换效率(IPCE)大于70%[37]. 图6是光电流与电势的关系曲线[37]. 溶液含有碘化物、溴化物、氢醌等作为电子给体. 在碘化物溶液中 −0.3 V(对SCE)时有始电流. 这与二氧化钛电极的平带电势一致;没有碘化物存在时,起始电压为 −0.4 V(对SCE),随后IPCE急剧上升,在 −0.1 V时达到73%的平台值. 结果表明在耗尽层内相对小的带弯曲(≤200 mV)足以提供完全的电荷分离. 对于多晶半导体材料来说,这是一个相当好的结果. Grätzel等人用吸附有Ru(Ⅱ)(4, 4′-dicarboxyl-2, 2′-bipyridine)$_3$的二氧化钛薄膜电极作光阳极,Pt为对电极,电解质为1 mol/L LiBr,含有少量Br_2, 10^{-3} mol/L的高氯酸溶液所组成的光电池. 对其输出特性进行了测定,单色光-电流转换效率达6%,这对于染料敏化的多晶材料为基础的光电池来说也是很高的.

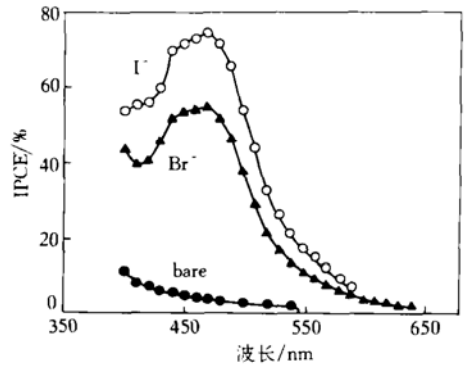


图5 裸露的多晶TiO_2及Ru(dcbpy)$_3$存在下单色入射光-电转换效率(IPCE)

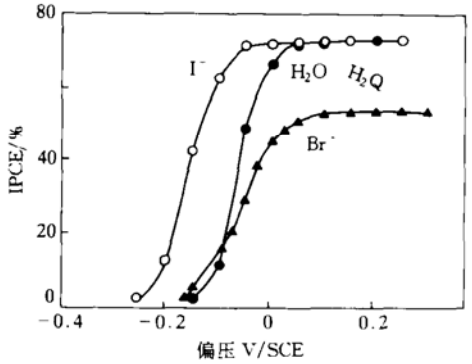
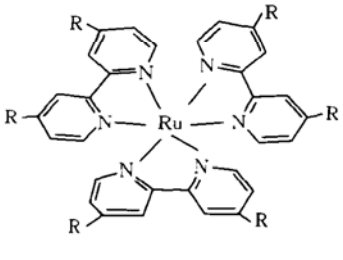


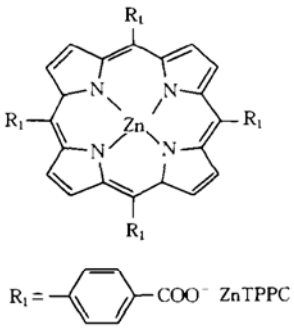
图6 Ru(dcbpy)$_3$敏化光化学电池中光电流与电势的依赖关系

1 mol/L NaI或NaBr作电子给体

Fox等人[38]还比较了外围含有羧基基团的Ru(Ⅱ)(4, 4′-二羧基-2, 2′-联吡啶)$_3$, [Ru(dcpby)$_3$](化合物**1**)和四-(4-羧基苯基]卟啉锌,(ZnTPP C)(化合物**2**)在相似的多晶多孔TiO_2和$SrTiO_3$电极上的两种敏化剂的效率. 对于**1**最大单色入射光-电流量子效率(IPCE)分别为41%和57%,而**2**在420 nm时ICPE分别为9.5%和27%.



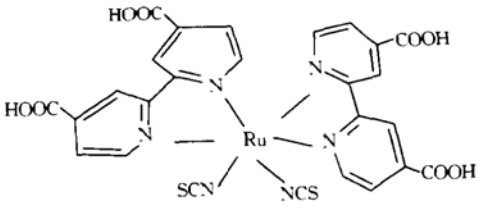
化合物1



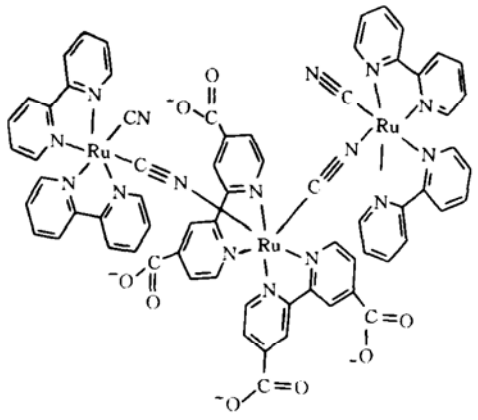
化合物2

为了获得最大光电转换效率,染料吸收光谱应尽可能与太

阳光谱相匹配，因此人们研究了各种多吡啶钌类似物. Grätzel 等人先后合成并研究了 RuL_3X_2[38, 39]（L = bipy, 2, 2′-bipyridyl-4, 4′-dicarboxlat, X = Cl^-, Br^-, I^-）, $RuL_2(H_2O)_2^{2-}$[40], Ru(Ⅱ)L_2X_2[41](X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, L = 2, 2′-bipyridyl-4, 4′-dicarboxlate)等化合物对二氧化钛电极的敏化，都得到了较好的光电转换效率，尤其是 Ru(Ⅱ)(4, 4′-二羧基-2, 2′-联吡啶)$_2$(SCN)$_2$(如右图)更具有突出优点，它是迄今发现性能最好的钌配合物电荷转移敏化剂. 它敏化二氧化钛多孔薄膜电极组成光电池，对于 1.5 mA 太阳辐射，其光电转换效率达 10%，短路光电流为 17 mA/cm^2，断路电压为 0.38 V，在用 4-叔丁基吡啶处理吸附染料电极薄膜后，电压可增至 0.7 V. Argazzi 等人[4]研究了 *cis*-[5, 5′-$(CO_2H)_2$-2, 2′-bipyridine]$_2$$RuX_2$（化合物 **3**）(X = Cl^-, CN^-, NCS^-)对二氧化钛电极的敏化并与 *cis*-[4, 4′-$(CO_2H)_2$-2, 2′-bipyridine]$_2$$X_2$(化合物 **4**). 实验发现经酯键键合到高比表面二氧化钛电极上的 **3** 增加了光电池在低能光子范围内的光电转换效率，但短波方向的光电转换效率降低，因而总的光电转化效率低于其类似物 **4**. 他们认为前者低的光电转化效率部分原因是由低的量子注入效率所造成的. Heimer, Bignozzi 等人[42]研究了 *cis*-[(4, 4′-$(CO_2H)_2$bpy)$_2$M$(CN)_2$](M = Ru, Os)对二氧化钛电极的敏化. M = Ru 时，由高比表二氧化钛薄膜电极作光阳极的光电池，其单色入射光电转换效率达 90%，与之相似的 Os 配合物其光电流小得多. 作者在不同的电子给体(I^-, Br^- 等)存在下，从动力学上对敏化过程的速度控制进行了研究. 结果表明电子穿越半导体导带到氧化态染料的增加及较慢的卤化物氧化速度是造成 Os 配合物低光电效率的原因[42].



由于多吡啶 Ru(Ⅱ)配合物的吸收光谱和激发态性质具有可调性，调节可以通过改变多吡啶配体的结构或求助于多核的多吡啶配合物. 通过合适的桥键将不同的多吡啶配合物连接起来形成超分子，它们的吸收光谱可以更好地与太阳光相匹配，因而增加吸光效率[6, 7]. Amadelli等人[43]首先合成了如下结构的三核配合物 **5**，图 7 是化合物 **5** 的能级图及能量天线



化合物 5

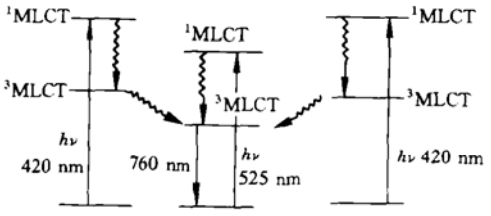
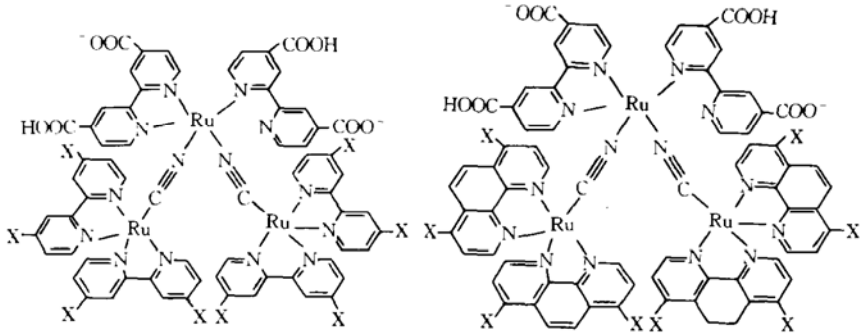
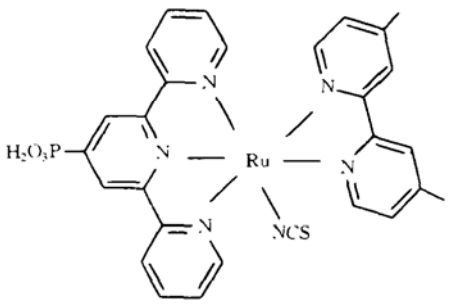


图7

原理. 化合物**5**有很好的敏化性质，光谱研究表明带有羧基的联吡啶中心的发射团能量最低，羧基又能将化合物吸附在电极表面. 这样，中心单元最接近电极表面，外围较高能级单元能将吸收的光能转移到中心单元起到能量天线的作用. Grätzel 等人[3,44]利用该化合物敏化二氧化钛电极，单色入射光电转化效率超过 80%. 520 nm 光激发时，电池的能量转换效率为 11.3%. 该电池是化合物 **5** 敏化沉积于导电玻璃上的二氧化钛薄膜电极作光阳极，电解质溶液为0.5 mol/L LiI, 3×10^{-3} mol/L I_2 的乙醇溶液，对电极为铂电极. Nazeerudding 和 Grätzel 还研究了类似的三核配合物 **6**, **7**, **8**, **9**, **10** 对二氧化钛电极的敏化作用，同时也得到了很好的光电转换效率[44].



6. X = COOH, **7**. X = CH_3, **8**. X = Ph　　**9**. X = H, **10**. X = $C_6H_4SO_3^-$



化合物**11**

最近 Péchy 和 Grätzel 等人合成了如下含磷酸基的钌(Ⅱ)配合物 **11** 并研究了其光电转化效率[45]. 配合物 **11** 在乙醇中的紫外可见吸收光谱表明：480 nm(ε = 8 500 $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$)有一强的 MLCT 吸收带，配位体内的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 吸收带位于 280, 320 nm 处. 室温、pH = 10 的乙醇溶液中，其荧光发射性质为：$\lambda_{e\cdot max}$ = 708 nm, ϕ = 0.004 4, τ = 15 ns. 发射量子产率比$Ru(bpy)_3^{2+}$小一个数量级，循环伏安测定表明 **11** 在0.86 V 有一准可逆氧化还原波. 化合物 **11** 的一个磷酸基比钌(4, 4′-二羧基-2, 2′-联吡啶)$_2$(NCS)$_2$ 中 4 个羧基具有更好的吸附性能，且在pH = 0～9范围内不从二氧化钛电极上解吸下来. 尽管化合物 **11** 有相对短的激发态寿命，但其光电流行为曲线表明其光谱能覆盖大部分可见光区，在 510 nm 处最大入射光电转换效率超过 70%. 因此，这类带有磷酸基的多吡啶钌配合物比其羧酸类似物更具有应用前景.

正如自然界光合作用一样，染料敏化光电池是通过有效的电荷分离把光转化成有用的能量：激发态染料把一个电子注入电极形成一个空穴局域在染料上的电荷分离对，电子和空穴的复合产生基态染料，这将降低光电池的性能. 为了减少这种损害，通过共价健在染料分子上引入电子给体是一条有效途径. Argazzi 和 Bignozzi 等人[46]合成了化合物 **12**，图 8 说明了化合

物 **12** 是如何通过分子内电子转移将空穴从面间移离的. 实验证明该敏化剂能有效地从纳晶电极面间转移空穴, 降低了半导体电极表面和氧化态染料(空穴)之间的电子偶合, 从而产生一个长寿命的电荷分离对, 这使得光电池的开路电压增加, 光电转换效率提高.

为了进一步提高染料的敏化能力及光电池的光电转化效率以达到实际应用, 人们仍在对电极的制备[47,48]、染料与电极表面的键合方式[49]、染料的设计合成[49,50]及纳晶多孔电极与染料间能量传递及电子转移的微观本质[51,52]等进行广泛研究.

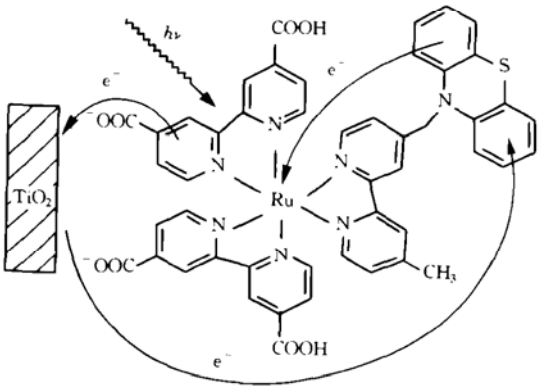


图 8　化合物 **12** 从纳晶电极面间转移空穴的原理

3　用于光电池的其他敏化剂

目前, 钌的多吡啶配合物证明是最为有效的宽带氧化物半导体敏化剂, 这是由于它们宽的吸收光谱及有利的光电化学性质和高的氧化态稳定性所致. 然而, 其他染料如锌-四羧基苯基卟啉[53]、香豆素[54]、叶绿素衍生物及其相关卟啉也用来敏化宽带半导体, 其中尤以卟啉研究最为活跃[55,56]. Tributsch 和 Calvin 研究了叶绿素对宽带半导体 ZnO 的敏化[57,58]. 在苯肼电子给体存在下, 尽管达到了每吸收一个光子产生 0.125 个电子的量子效率, 而光电流却极小. 这是由于半导体晶体上单层染料低的光吸收所致. 将叶绿素单分子层通过 LB 膜技术沉积到透明的 SnO_2 电极上, 研究了不同金属中心叶绿素的敏化效果[59~62], 所报道的量子产率达到 0.3. 仅简单地将 SnO_2 电极侵入含金属叶绿素的电解质溶液中所得到的效率要低得多[63]. Kamat 等人利用荧光猝灭, 闪光光解和微波吸收研究了铜叶绿素对胶体二氧化钛的敏化[64]. Kay 和 Grätzel 研究了叶绿素衍生物及相关卟啉对二氧化钛太阳能电池的光敏化[65]. 研究表明, 用铜-内消旋卟啉Ⅸ敏化 12 μm 厚的二氧化钛薄膜电极, 在最大吸收 400 nm 时, 入射光电流转换效率达 83%. 当考虑光反射损失时, 电荷分离效率接近 1. Cu-Chorophyllin 对二氧化钛太阳能电池敏化的电流-电压曲线表明 630 nm 处能量转化效率为 10%, 在模拟的太阳光照射下, 开路电压为 0.52 V, 闭路电流密度为 9.4 mA/cm^2. 在这些条件下, 总的能量转化效率达 2.6%.

总的说来, 卟啉等染料敏化太阳能电池的应用受到低的能量转化率效的限制, 而且长期稳定性较差. 从这一点来看, 钌的多吡啶配合物前景更好. 这是由于钌的多吡啶配合物有良好的光吸收性能, 尤其是在可见区, 而且具有长期稳定性. 因此, 发展钌的多吡啶配合物敏化氧化物半导体太阳能电池将是未来太阳能化学电池实际应用的一个重要方向. 尽管如此, 我们也不能将染料仅局限于钌的配合物. 就目前为止, *cis*-Ru(dcbpyH$_2$)$_2$(NCS)$_2$ 仍旧是性能最好的钌的配合物敏化剂. 这主要是因为此配合物的 π^* 轨道能级能定量将电子注入 TiO_2, 两个硫氰基配体使吸收光谱强烈移向长波方向而对 Ru(t_{2g})能级影响较小. 对 Ru(t_{2g})能级及 π^* 轨道能级进行更好的调节似乎是很困难的. 由于该配合物的两个联吡啶带有 4 个羧基使得它

在可见区的消光系数较大而且分子体积较小可以更加有效地吸附于多孔 TiO_2 电极上. 因此要获得性能更好的 Ru 敏化剂是很困难的. 所以, 我们也不能忽视设计合成其他的有机染料敏化剂.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:59333072)资助项目.

参 考 文 献

1 Fox M A, Chanon M. Photoinduced Electron Transfer. Amsterdam: Elsevier, 1988

2 Gratzel M. Heterogeneous Photochemical Electron Transfer. Boca Raton: CRC, 1989

3 Regan B O, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 1991, 353: 737~740

4 Argazzi R, Bigozzi C A, Hemer T A, et al. Enhanced spectral sensitivity from ruthenium(Ⅱ) polypyridine based photovoltaic devices. Inorg Chem, 1994, 33: 5 741~5 749

5 Kalyanasundaram K, Gratzel M eds. Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds, 248, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1993

6 Bignozzi C A, Argazzi R, Schoonover J R, et al. Photosensitization of wide bandgap semiconductors with antenna molecules. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 38: 187~198

7 Balzai V, Campagna S, Denti G, et al. Harvesting sunlight by artificial supramolcular antennae. Solar Energy and Solar Cells, 1995, 38: 159~173

8 Willig F, Gerischer H. Reaction of excited dye molecules. Top Curri Chem, 1976, 61: 31

9 Gerischer H. Electrochemical techniques for the study of photosensitization. Photochem Photobiol, 1972, 16(4): 243~260

10 Charlé K-P, Willig F. Modern Aspects of Electrochemistry. Coney B E, Bockris J O, White R E eds. In: New York: Plenum, 1988, 19: 359

11 Steiger R, Hediger H, Junod P, et al. Studies on the mechanisms of spectral sensitization of silver halides. Photogr Sci Engg, 1980, 24: 185

12 Putzseiko E K, Trenin A N. Photosensitization of the internal photoeffect in zinc oxide and other semiconductors by adsorbed dyes. Zhur Fiz Khim, 1949, 23: 676

13 Gerischer H, Tributsch H. Electrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen. Ber Bunsenges Phys Chem, 1968, 72: 437

14 Tributsch H, Gerischer H. Electrochemical studies on the mechanism of sensitization and supersensitization of zinc oxide single crystals. Ber Bunsenges Phys Chem, 1969, 73(3): 251~260

15 Hauffe K, Range J, Über den Mechanismus der Sensibilisierung von Zinkoxid durch organische Farbstoffe. Z Naturforsch, 1968, 23B: 736

16 Hauffe K, Danzman H J, Pusch H, et al. New experiments by means of the electrochemical cell technique on the sensitization of zinc oxide. J Electrochem Soc, 1970, 993~999

17 Hauffe K. On spectral sensitization of zinc oxide. Photogr Sci Engg, 1976, 20: 124

18 Matsumura M, Mitsuda K, Yoshizawa N, et al. Photocurrents in the ZnO and TiO_2 photoelectrochemical cells sensitized by xanthene dyes and tetraphenylporphines, effect of substitution on the electron injection processes. Bull Chem Soc Japan, 1981, 54: 692

19 Giraudeau A, Bard A J, Fan F-R F, et al. Semiconductor electrodes 30. spectral sensitization of the simconductor n-TiO_2 and n-WO_3 with metal phthalocyanines. J Am Chem Soc, 1980, 102(6): 5 137

20 Gleria M, Memming R. Photoelectrochemical studies of tris[2, 2′-bipyridyl]ruthenium(Ⅱ) at semiconductor electrodes. Z Phys Chem (Frankfurt am Main). 1975, 98: 303

21 Memming R. Electron transfer reactions of exited ruthenium(Ⅱ) complexes at semiconductor Electrodes. Surf Sci, 1980, 101: 551~563

22 Clark W D K, Sutin N. Spectral sensitization of n-type TiO_2 electrodes by polypyridineruthenium(Ⅱ) complexes. J Am Chem Soc, 1977, 99(14): 4 676

23 Hamnett A, Dare-Edwards M P, Wright R D, et al. Photosensitization of titanium (Ⅳ) oxide with tris(2, 2′-bipyridine) ruthenium(Ⅱ) chloride——surface states of titanium (Ⅳ) oxide. J Phys Chem, 1979, 83: 3 280

24 Anderson S, Constable E C, Goodenough J B, et al. Chemical modification of a titanium (Ⅳ) oxide electrode to give stable dye sensitization without a supersensitizer. Nature, 1979, 280: 571

25 Goodenough J B, Hamenett A, Dare-Edwards M P, et al. Inorganic materials for photoelectrolysis. Surf Sci, 1980, 101: 531

26 Ghosh P K, Spiro T G. Photoelectrochemistry of tris(bipyridiyl)ruthenium(Ⅱ) covalently attached to n-TPPe SnO_2. J Am Chem Soc, 1980, 102(17): 5 543

27 Spiter M T, Calvin M. Electron transfer at sensitized TiO_2 electrodes. J Chem Phys, 1977, 66: 4 294

28 Junis A, Balzani V, Barigelletti F, et al. Ru(Ⅱ)polypridine complexes: photophysics, photochemistry and chemiluminescence. Coord Chem Rev, 1988, 84: 85

29 Ótt Horváth, Stevenson K L. Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds: VCH Publisher, Inc, 1993

30 Kawanishi Y, Kitamura N, Tazuke S. Dependence of spectroscopic electrochemical and excited-state properties of trischelate ruthenium(Ⅱ) complexes on ligand structure. Inorg Chem, 1989, 28(15): 2 968

31 Matsumura M, Nomura Y, Tsbomura H. Dye-sensitization on the photocurrent at zinc oxide electrode in aqueous electrolyte solution. Bull Chem Soc Japan, 1997, 50(10): 2 533～2 537

32 Alonso V N, Beley M, Chartier P, et al. Dye sensitization ceramic semiconducting electrodes for photoelectrochemical conversion. Rev Phys Appl, 1981, 16(1): 5～10

33 Willig F, Eichberger R, Sundarern N S, et al. Experimental time scale of gerischer's curves for electron-transfer reactions at semiconductor electrodes. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2 702～2 707

34 Fujihara M, Ohishi N, Osa T, Photocell using covalently-bound dye on semiconductor surfaces. Nature, 1977, 268: 226

35 Fujihara M, Kubota M, Osa T, Organo-modified metal oxide electron injection into conduction band from photo-excited dye molecule convalently attached to a Tin(Ⅳ) oxide surface. J Electroanal Chem, 1981, 119(2): 379～387

36 Dare-Edwards M P, Goodenough J B, Hamnett A, et al. Sensitization of semicoducting electrodes with ruthenium-based dyes. Faraday Discuss, Chem Soc, 1980, 70: 285～298

37 Vlachopoulos N, Grätzel M, Liska P, et al. Very efficient visible light harvesting and coversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. J Am Chem Soc, 1988, 110: 1 216～1 220

38 Dabestani R, Bard A J, Campion A, et al. Sensitization of titanium dioxide and strontium titanate electrodes by ruthenium (Ⅱ)tri(2, 2′-bipyridine-4, 4′-dicarboxylic acid) and zinc tetrakis(-carboxyphenyl)porphyrin: An evaluation of sensitization efficiency for component photoelectrodes in a multipanel devices. J Phys Chem, 1988, 92: 1 872

39 Desilvestro J, Grätzel M, Kavan L, et al. Highly efficient sensitization of titanium dioxide. J Am Chem Soc, 1985, 107: 2 988～2 990

40 Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M, et al. *cis*-diaquabi(2, 2′-bipyridyl-4, 4′-dicarboxylate)-ruthenium(Ⅱ) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible. J Am Chem Soc, 1988, 110: 3 686～3 687

41 Nazeeruddin M K, Kay A, Grätzel M, et al. Conversion of light to electricity by *cis*-X_2bis(2, 2′-bipyridyl-4, 4′-dicarboxylate) ruthemium(Ⅱ) charge-transfer sensitizers (X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. J Am Chem Soc, 1993, 115: 6 382～6 390

42 Heimer T A, Bignozzi C A, Meyer G J, Molecular level photovoltaics: The electrooptical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium dioxide. J Phys Chem, 1993, 97: 11 987～11 994

43 Amadell, R, Argazzi R, Bignozzi C A, et al. Design of antenna sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with $[Ru(bpy)_2(CN)_2]_2Ru(bpy(COO)_2)_2^{2-}$. J Am Chem Soc, 1990, 112: 7 099～7 103

44 Nazeerudding M K, Liska P, Grätzel M, et al. Conversion of light into electricity with trinuclear ruthenium complexes adsorbed on textured TiO_2 films. Helv Chim Acta, 1990, 73: 1 788

45 Péchy P, Rotzinger F. P, Grätzel M, et al. Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal com-

plexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO_2 films. J Chem Soc, Chem Commun, 1995, 65

46 Argazzi R, Bignozzi C A, Heimer T A, et al. Long-lived photoinduced charge separation across nanocrystalline TiO_2 interfaces. J Am Soc, 1995, 117: 11 815～11 816

47 王维波, 张振宗, 肖绪瑞. 半导体纳晶多孔 TiO_2 薄膜的特性研究. 科学通报, 1996, 41(16): 1 468～1 470

48 Cheng Lifang, Wang Yu, Dai Songyuan, et al. Preparation and virtues of nanocystalline TiO_2 porous film and its application to solar cell. Chinese Journal of Materials Research, 1996, 10(4): 404～408

49 Heimer T. A, Arcangelis S T D, Farzad F, et al. An acetylacetonate-based semiconductor-sensitizer linkage. Inorg Chem, 1996, 35: 5 319～5 324

50 Kohle O, Ruike S, Grätzel M. Ruthenium(Ⅱ) charge-transfer sensitizers containing 4, 4′-dicarboxy-2, 2′-bipyridine. synthesis, properties, and bonding mode of coordinated thio- and selenocyanates. Inorg Chem, 1996, 35: 4 779～4 787

51 Bedja I, Hotchandani S, Kamat P. preparation and photoelectrochemical characterization of thin SiO_2 nanocrystalline semiconductor films and sensitization with bis(2, 2′-bipyridine)(2, 2′-bipyridine-4, 4′-dicarboxylic acid)ruthenium(Ⅱ) complex. J Phys Chem, 1994, 98: 4 133～4 140

52 Kamat P, Bedja I, Hotchandani S, et al. Photosensitization of nanocrystalline semiconductor films: Modulation of electron transfer between excited ruthenium complex and SnO_2 nanocrystalline with an externally applied bias. J Phys Chem, 1996, 100: 4 900～4 908

53 Kalyanasundaram K, Vlachopoulos N, Kishnan V, et al. Sensitization of TiO_2 in the visible light region using zinc porphyrins. J Phys Chem, 1987, 91: 2 342～2 347

54 Enea O, Moser J, Grätzel M. Achievement of incident photon to electric current conversion yields exceeding 80% in the spectral sensitization of titanium dioxide by coumarin. J Electroanal Chem, 1989, 259(1-2): 59～65

55 Kalyansundaram K. Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes. New York: Academic Press, 1992

56 Kalyansundaram K, Grätzel M, Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds. Dordrecht: Kluwer, 1993

57 Tributsch H, Calvin M. Electrochemistry of exited molecules: Photoelectrochemical reaction of chlorophylls. Photochem Photobiol, 1971, 14: 95

58 Tributsch H. Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis. Photochem Photobiol, 1972, 16: 261

59 Miyasaka T, Watanabe T, Fujishima A, et al. Light energy conversion with chlorophyll monolayer electrodes: *In vitro* electrochemical simulation of photosynthetic primary processes. J Am Chem Soc, 1978, 100(21): 6 657～6 665

60 Miyasaka T, Fujishima A, Watanabe T, et al. Highly efficient quantum conversion at chlorophyll a-lecitin mixed monolayer coated electrodes. Nature, 1979, 227: 638～640

61 Miyasaka T, Fujishima A, Watanabe T, et al. Photoelectrochemical study of chlorophyll a multilayers on tin oxide electrode. Photochem Photobiol, 1980, 32: 271

62 Watanabe T, Maehida K, Suzuki H, et al. Photoelectrochemistry of metallocholorophylls. Coord Chem Rev, 1985, 64: 207～224

63 Takehara K, Imia H, Ide Y. Studies on metallochlorophylls Ⅲ. characteristic of dye-sensitized photocurrent by metallochlorophylls. Mem Fac Sci, Kyushu Univ, Ser C, 1987, 16: 1

64 Kamat P. V, Chauvet J- P, Fessenden R W. Photoelectrochemistry in particulate systems 4, photosensitization of TiO_2 semiconductor with a chlorophyll analogue. J Phys Chem, 1986, 90: 1 389～1 394

65 Kay A, Grätzel M. Artificial photosynthesis 1: photosensitization of TiO_2 solar cell with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. J Phys Chem, 1993, 97: 6 272～6 277

(1996-10-30 收稿, 1997-03-14 收修改稿)