

# 5(6) 羧基荧光素敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的光致电子转移的荧光特性研究\*

蒋礼林<sup>1)2)</sup> 宋云飞<sup>1)</sup> 刘伟龙<sup>1)</sup> 于国洋<sup>1)</sup> 何兴<sup>1)</sup> 王阳<sup>1)</sup> 吴红琳<sup>1)</sup> 杨延强<sup>1)†</sup>

1) (哈尔滨工业大学物理系, 凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

2) (贺州学院物理与电子信息工程系, 贺州 542800)

(2011年6月20日收到; 2011年9月22日收到修改稿)

通过水解 TiCl<sub>4</sub> 制备了锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子, 并用时间分辨荧光光谱研究了 5(6)CFL(5(6)-Carboxyfluorescein, 简称 5(6)CFL) 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系的光致电子转移动力学. 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子能形成电荷转移复合物, 这归因于染料分子的激发电子态波函数  $\Psi(D^*)$  与电荷分离态波函数  $\Psi(D^+ + e^-)$  之间的耦合作用. 当激发 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系时, 电子以两种不同方式注入 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子导带: 第一, 通过 5(6)CFL 染料分子的激发态注入; 第二, 从电荷转移复合物 (5(6)CFL/TiO<sub>2</sub>) 直接注入. 时间分辨荧光光谱表明, 在水溶液中纯 5(6)CFL 染料的荧光以寿命为  $\tau_1 = 41$  ps (74.4%) 和  $\tau_2 = 3.22$  ns (25.6%) 的双 e 指数衰减, 而 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系的荧光分别以时间常数为  $\tau_1 = 44$  ps (90.4%),  $\tau_2 = 478$  ps (8.6%) 和  $\tau_3 = 2.41$  ns (1.0%) 的三 e 指数衰减. 本文的研究工作能够为染料敏化太阳能电池的光致电子转移机理提供有价值的参考.

**关键词:** 时间分辨荧光光谱, 5(6)CFL 染料, 光致电子转移, 电荷转移复合物

**PACS:** 05.70.-a, 32.50.+d, 78.47.D-, 78.47.jd

## 1 引言

被吸附染料分子与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子之间的光致电子转移是许多重要应用领域中的一个基本过程, 如 AgBr 摄影<sup>[1]</sup>、染料敏化太阳能电池<sup>[2]</sup>、废水处理、电化学、光电化学、分子电子学、生物分析化学和生物力学<sup>[3]</sup>等. 关于染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系界面处的电子转移动力学过程, 由于其成本比较低、转换效率高、原材料资源丰富以及环境适应好等特点, 人们已进行了大量的理论和实验研究工作, 取得了显著的进展<sup>[3-7]</sup>, 其目的是为了追求更高的光电转换效率并降低太阳能电池的成本. 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系界面处的电子转移动力学主要研究影响电子注入速率、逆向电子转移反应速率和电荷复合反应的因素. 根据 Marcus 理论可知, 电子注入速率常数主要由体系的重组能、电子耦合矩阵元和总自由能确定<sup>[8]</sup>, 目前已知

最快的电子注入时间尺度可达 6 fs ( $10^{-15}$  s)<sup>[9]</sup>. 另一方面, 染料基态的逆向电子转移反应速率和电荷复合反应取决于溶剂、电解质、纳米半导体材料的形貌以及在纳米半导体材料表面被吸附的染料分子阳离子的数目, 其中逆向电子转移反应速率的时间尺度在 ps ( $10^{-12}$  s) 与 ms ( $10^{-3}$  s) 之间的范围变化<sup>[9]</sup>. 为了获得有效的太阳能转换效率, 人们必须确定超快电子注入到纳米半导体材料导带的机理和性质以及慢电荷复合反应的相关因素, 通过优化纳米半导体材料 (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 和 CdS 等) 的结构, 例如采用单一锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米线或纳米管的网状结构已能获得转换效率达  $\eta=9.3\%$  的染料敏化太阳能电池<sup>[10-14]</sup>. 染料光敏剂通常使用无机染料 (以 N3, N719 和黑染料等金属多吡啶配合物为主) 和有机染料 (常用合成染料及天然染料如香豆素、叶绿素和荧光素等等), 其中无机染料以稳定的热力学性质和良好的光学响应性能已在染

\* 国家自然科学基金 (批准号: 20973050) 资助的课题.

† E-mail: yqyang@hit.edu.cn

料敏化太阳能电池中得到了广泛应用,采用极具发展前途的 C101 染料敏化太阳能电池的转移效率高达  $\eta=11.3\%$ <sup>[15]</sup>;而具有品种多、成本低、吸光系数高和可设计性强的有机染料在染料敏化太阳能电池的基础研究中起着极为重要的作用<sup>[16]</sup>.因此,对光致电子转移动力学相关的电子注入速率、逆向电子转移反应速率和电荷复合反应的研究在染料敏化太阳能电池中具有重要的基础作用.

本项研究工作选择 5(6)-羧基荧光素 (5(6)-Carboxyfluorescein, 简称 5(6)CFL) 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系作为研究对象.这是由于 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子作为电极在光致电荷转移过程研究领域,以太阳能电池为应用背景时,染料敏化 TiO<sub>2</sub> 体系是一个非常优秀的研究对象,目前人们已经对其进行了大量的研究,积累了丰富的资料,便于进一步的深入研究;另外,由于其环境友好特性,以及较高的光电转换效率,因而成为极具发展潜力的重要的材料体系<sup>[3]</sup>.5(6)CFL 染料的分子结构具有 2 个羧基团,从而易与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面的 Ti<sup>4+</sup> 离子形成  $\pi-d$  电子转移.在光致电子转移超快速过程的实验研究中,飞秒时间分辨瞬态吸收和荧光光谱技术是人们普遍采用的超快光谱学手段<sup>[4]</sup>,通过对光谱的分析获得相应光致电子转移速率常数.可见和近红外区的飞秒时间分辨瞬态吸光谱技术由于受到染料激发态、阳离子态、基态和受激发射态等不同电子态的影响而有所限制<sup>[17]</sup>;而采用时间分辨荧光光谱技术确定与电子转移相关的失活途径相对简单<sup>[17]</sup>,进而可以确定光致电子转移过程中的逆向电子转移速率<sup>[18,19]</sup>.总之,为了详细地理解电子注入到 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子导带的机理、性质、速率和确定逆向电子转移的因子,本文研究了 5(6)CFL 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系的光致电子转移的荧光特性以确定该体系的逆向电子转移速率,为染料敏化太阳能电池的实际应用提供必要的参考.

## 2 实验方法及 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的表征

TiCl<sub>4</sub>(GR 高级纯, Aladdin); 5(6)-羧基荧光素 (5(6)-Carboxyfluorescein, 简称 5(6)CFL, 99%, Acros); 透析袋(截留分子量 3500, 上海索莱宝生物科技有限公司); 实验室自制去离子水; 标准锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 粉末购于 Sigma-Aldrich, 其粒径约为 16 nm.

飞秒激光器 (Spectra Physics, Ti:Sapphire); 光谱仪 (Bruker Chromex 500 is/sm); 增强型电荷耦合装置 ICCD (iStar DH720, Andor); 时间关联单光子计数器 (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC. 光源: BDL-375 nm ps 激光器; 探测器: ID-100-20; 单光子计数卡: SPC-130); 可见分光光度计 (720PC 型, 上海); D/Max-rb 旋转阳极 X 射线衍射仪 (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm, 12 kW); TECNAI G<sup>2</sup> F30 300 kV 场发射高分辨透射电子显微镜 (加速电压为 300 kV).

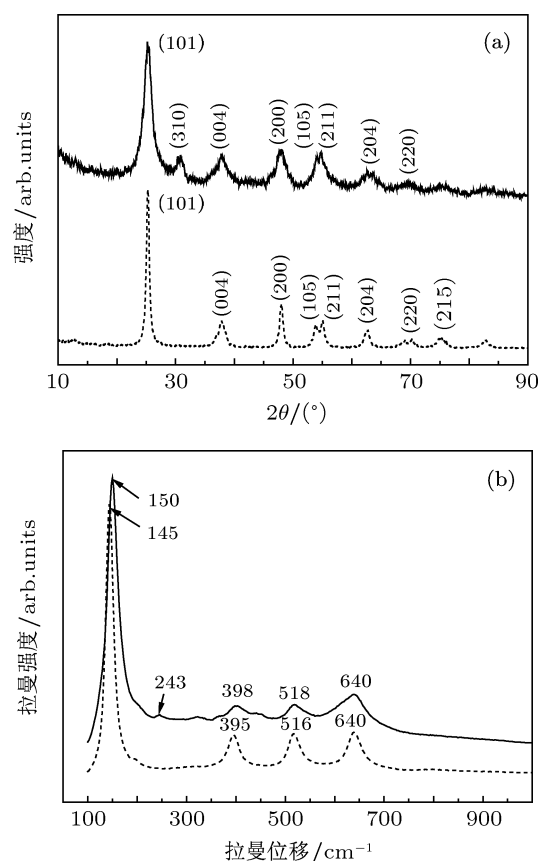


图 1 (a) 实验制备 (实线) 和标准 (短虚线) 的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 XRD 比较; (b) 标准锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> (短点线) 和实验制备 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子 (实线) 的 Raman 光谱比较

本文采用水解法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,将 1.5 mL 温度为  $-20^{\circ}\text{C}$  的 TiCl<sub>4</sub> 缓慢地滴入 100 mL 温度为  $1^{\circ}\text{C}$  的去离子水中,滴入过程在小于  $1^{\circ}\text{C}$  温度条件下进行,边滴边迅速搅拌水溶液,并在这个温度下保持所得 TiO<sub>2</sub> 胶体溶液 45 min. 为了提高胶体溶液的稳定性,应将 TiO<sub>2</sub> 胶体溶液在室温下用 4—5 L 去离子水透析 7—8 h, 将胶体溶液的 pH 值调整为 3.0. 如图 1 所示,通过实验制备和标准钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 XRD(X-Ray Diffraction) 和 Raman 光谱比较可

知, 实验制备的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子具有很好的钛矿结构, 但存在少部分的金红石结构, 即 XRD 中的 (310) 面和 Raman 光谱中的  $243\text{ cm}^{-1}$  处的振动模. 如图 2 所示, 通过对实验制备的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的选择区域电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 和晶格的高分辨电子透射 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 可知为钛矿结构, 其晶格常数为  $0.351\text{ nm}$ . 如图 3 所示, 通过对实验制备  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 TEM (transmission electron microscope, TEM) 形貌照片分析可知, 用这种方法所制备的胶体溶液中  $\text{TiO}_2$  纳米粒子晶粒分布较为均匀、大小约为  $10\text{--}15\text{ nm}$ <sup>[6,9,20]</sup>.

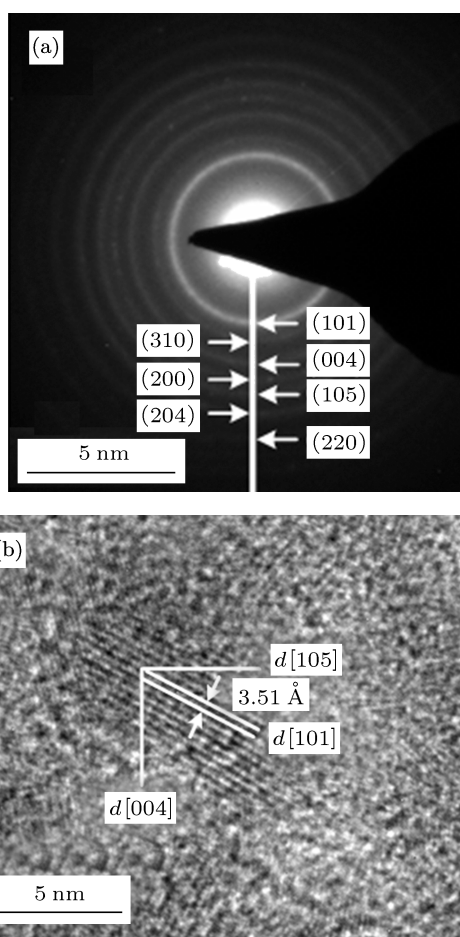


图 2 (a)  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的选择区域电子衍射 (SAED) 图; (b) 晶格的高分辨电子透射 (HRTEM) 图

取  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的浓度约为  $10.8\text{ g/L}$ , 取 3 份该胶体溶液  $20\text{ ml}$  分别配制  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的浓度为  $A(\text{TiO}_2) = 5.6\text{ g/L}$ ,  $B(\text{TiO}_2) = 4.4\text{ g/L}$  和  $C(\text{TiO}_2) = 3.6\text{ g/L}$  的无色透明胶体水溶液, 其编号分别为  $A$ ,  $B$  和  $C$ . 用去离子水配制  $500\text{ ml}$  浓度为  $2.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  的 5(6)CFL 水溶液. 为了获

得 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的电荷转移复合物 (5(6)CF/ $\text{TiO}_2$ ), 按  $V_{\text{TiO}_2} : V_{5(6)\text{CFL}} = 1 : 1$  的体积比混合获得  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的浓度分别为  $M_1(\text{TiO}_2) = 2.8\text{ g/L}$ ,  $M_2(\text{TiO}_2) = 2.2\text{ g/L}$  和  $M_3(\text{TiO}_2) = 1.8\text{ g/L}$  的 5(6)CF/ $\text{TiO}_2$  的混合物, 编号分别为  $M_1$ ,  $M_2$  和  $M_3$ . 所制备样品的实物如图 4 所示, 可见敏化后 5(6)CFL 染料的颜色发生了显著的变化.

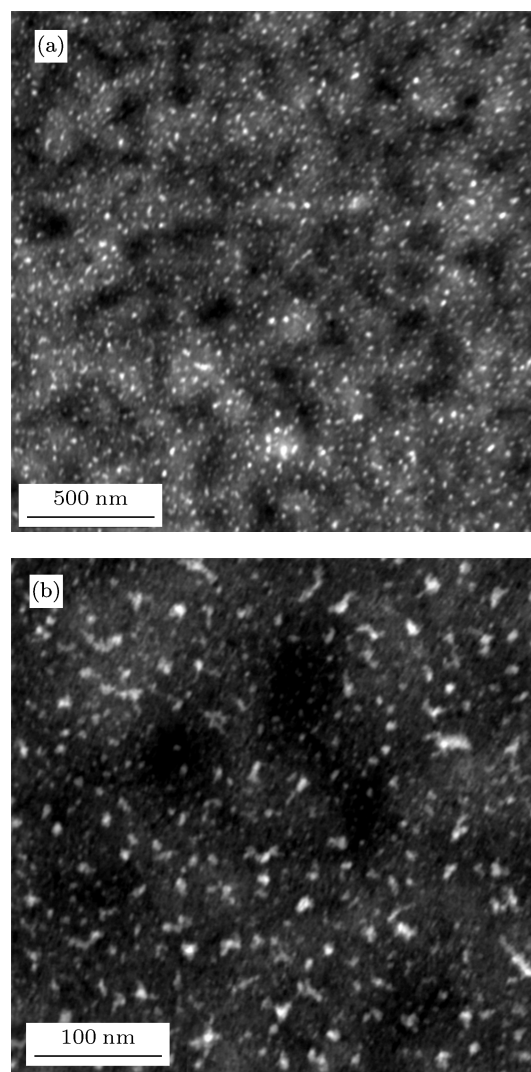


图 3  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 TEM 透射形貌照片

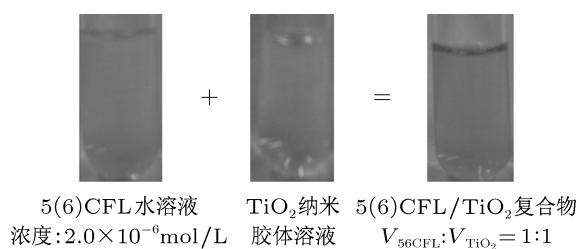


图 4  $\text{pH} = 3.0$  时 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的照片

### 3 实验结果及其分析

#### 3.1 5(6)CFL/TiO<sub>2</sub> 电荷转移复合物的形成

为了研究 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的光致电子转移过程, 首先需要理解 5(6)CFL 染料分子与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子之间的结合作用和电荷转移复合物的形成. TiO<sub>2</sub> 纳米粒子与有机染料分子 [21,22] 和无机染料分子 [23-25] 之间电荷转移复合物的形成是一个十分普遍的现象. 如图 4 所示, 由混合前后颜色的变化可知 5(6)CFL 染料分子已经吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面上, 并生成了新的产物, 即 5(6)CFL/TiO<sub>2</sub> 电荷转移复合物. 图 5 为 5(6)CFL 染料分子的结构以及其与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子之间可能的键连作用, 对于 5(6)CFL 染料分子, 5(6) 位置的羧基与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子具有较强的结合力; 并通过实验得到了电荷转移复合物的平衡常数和消光系数分别为  $2.8 \times 10^{-4} (\text{mol/L})^{-1}$  和  $2820 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [18]. Huber [20] 通过  $\pi$ -d 电子跃迁的配位金属电荷转移的分子轨道理论研究了染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的电荷转移复合物的形成机理, 发现电荷转移复合物的形成过程可表示为  $\text{TiO}_2 + \text{Dye} \rightarrow [\text{TiO}_2^{\delta-} \cdots \text{Dye}^{\delta+}]_{\text{Complex}}$ . 因此, 通过实验和理论研究可以证实 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的电荷转移复合存在.

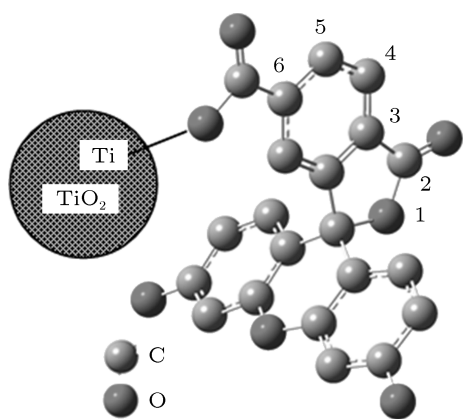


图 5 5(6)CFL 染料分子结构及其与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子之间的键连作用

对于 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系, 假设染料分子的激发电子态波函数  $\Psi(D^*)$  与电荷分离态波函数  $\Psi(D^+ + e^-)$  之间的耦合作用建立了一个能量为  $E_{\pm} = E_m \pm \sqrt{\Delta + V^2}$  的混合态, 其中  $E_m = (E_1 + E_2)/2$ ,  $\Delta = (E_1 - E_2)/2$ ,  $V$  为激发电子态与电荷分离态之间相互作用的耦合常数,  $E_1$  和  $E_2$  分别为这两个态未受微扰时能级的能

量 [26,27]. 考虑 TiO<sub>2</sub>, 由于电荷分离态的能量比激发电子态的能量小 ( $E(D^+ + e^-) < E(D^*)$ ), 所以光学跃迁到能量较低态 ( $E_-$ , 电荷分离态) 表现为稳态吸收光谱的红移, 在下一节将进行详细地研究. 考虑被吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面上的 5(6)CFL 染料分子, 其中一小部分染料分子恰好被吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面上, 而另一部分染料分子由于电荷转移作用将与 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子形成电荷转移复合物 (5(6)CFL/TiO<sub>2</sub>). 如图 6 所示, 当选择适当波长的光激发该体系时, 则恰好被吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面上的 5(6)CFL 染料分子被激发到激发态 (I), 电子通过染料激发态注入到 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的导带 (II), 不注入电子的染料分子通过发射荧光回到基态 (V). 然而, 对 5(6)CFL/TiO<sub>2</sub> 的激发会形成电荷分离, 导致电子直接从 5(6)CFL/TiO<sub>2</sub> 注入到 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的导带 (IV); 当电子与染料分子阳离子复合时会产生电荷转移发光 (charge transfer emission)(III). 注入的电子可由表面态俘获或在导带内经历弛豫和失相过程, 最后与染料阳离子发生复合反应, 即逆向电子转移  $k_{ET}^B$ , 电荷转移发光和复合反应两个过程可归为逆向电子转移 [18,19]. 图 6 给出了研究体系的光激发 (I, IV)、电子注入 (II)、逆向电子转移和电荷转移发光 (III) 的原理示意图, 其中  $S^*/S^+$  为染料激发态与阳离子对,  $E_{\text{gap}}$  为 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的带隙, traps 为电子俘获态.

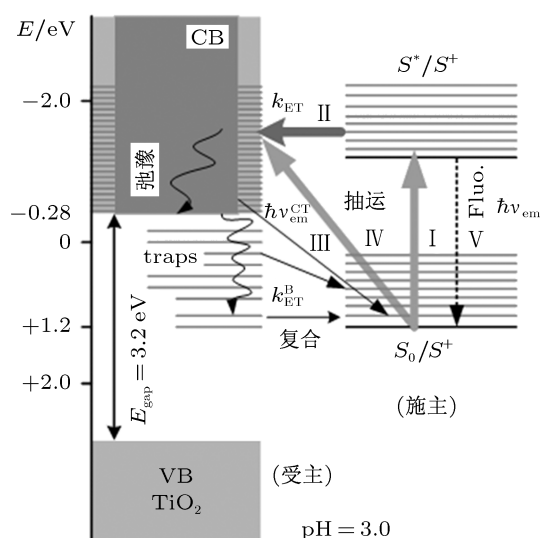


图 6 5(6)CFL 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系的电子转移原理示意图

#### 3.2 稳态吸收和荧光光谱

现在从稳态吸收光谱和荧光光谱两方面研究 5(6)CFL 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子体系的光致电子

转移过程. 图 7 所示为  $\text{pH} = 3.0$  和  $C_{5(6)\text{CFL}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 3 个不同  $\text{TiO}_2$  纳米粒子浓度  $M_1$ ,  $M_2$  和  $M_3$  样品的稳态吸收光谱. 在  $440 \text{ nm}$  处的第一吸收峰基本上不随  $\text{TiO}_2$  纳米粒子浓度的变化而变化; 然而, 第二吸收峰 ( $470 \text{ nm}$ ) 随着  $\text{TiO}_2$  纳米粒子浓度的增加而发生红移和展宽. 由于 5(6)CFL 微溶于水且浓度很小, 因此, 可以排除 5(6)CFL 染料分子聚合而导致的吸收光谱的红移和加宽. 文献 [18] 的研究表明 5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$  体系的吸收光谱的红移和展宽不是由纳米粒子表面  $\text{pH}$  值的影响和其导带中镜像偶极矩的形成导致的, 而是由于染料分子的激发电子态波函数  $\Psi(D^*)$  与电荷分离态波函数  $\Psi(D^+ + e^-)$  之间的耦合作用导致的. 因此, 稳态吸收光谱光密度的增加和新吸收带的出现表明 5(6)CFL 染料分子与  $\text{TiO}_2$  纳米粒子之间的强电子耦合和电荷转移相互作用 (即配位金属电荷转移).

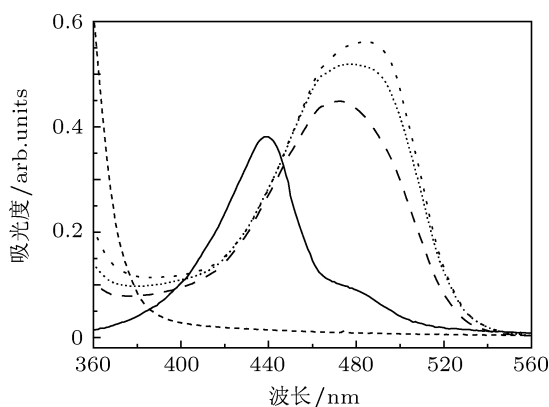


图 7  $\text{pH} = 3.0$  时 5(6)CFL 染料敏化不同浓度  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的吸收光谱 (实线表示纯 5(6)CFL, 短虚线表示纯  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 点线表示 5(6)CFL/ $M_1(\text{TiO}_2)$ , 短点线表示 5(6)CFL/ $M_2(\text{TiO}_2)$ , 虚线表示 5(6)CFL/ $M_3(\text{TiO}_2)$ )

图 8 为  $\text{pH} = 3.0$  时浓度  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  的 5(6)CFL 染料和 5(6)CFL 敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的吸收光谱和荧光光谱的比较. 5(6)CFL 染料分子的吸收峰位于  $440 \text{ nm}$ , 而 5(6)CFL 敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的吸收峰红移至  $470 \text{ nm}$ , 且在 5(6)CFL 染料分子的吸收光谱中位于  $470 \text{ nm}$  的吸收肩在 5(6)CFL 敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的吸收光谱中消失. 当存在  $\text{TiO}_2$  纳米粒子时荧光光谱 ( $400 \text{ nm}$  飞秒脉冲激发) 的峰位由  $415 \text{ nm}$  红移至  $430 \text{ nm}$ . 当使用  $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$  的飞秒脉冲激发样品时, 光子不仅激发被吸附在  $\text{TiO}_2$  纳米粒子表面的 5(6)CFL 染料分子, 而且还同时激发电荷转移复合物 (5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$ ). 5(6)CFL 染料分子的激发导致电子通过染

料的激发态注入  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的导带, 同时另一部分电子回到基态并发出荧光; 而对形成电荷转移复合物 (5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$ ) 的染料分子的激发会导致电荷分离态的形成, 电子通过电荷转移复合物直接注入  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的导带; 最后, 当来自导带中的电子与 5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$  的阳离子发生复合反应时将形成电荷转移发光. 因此, 对于 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系, 稳态荧光光谱的红移归因于从 5(6)CFL 染料分子激发态和 5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$  复合物到  $\text{TiO}_2$  纳米粒子导带的光致电子转移.

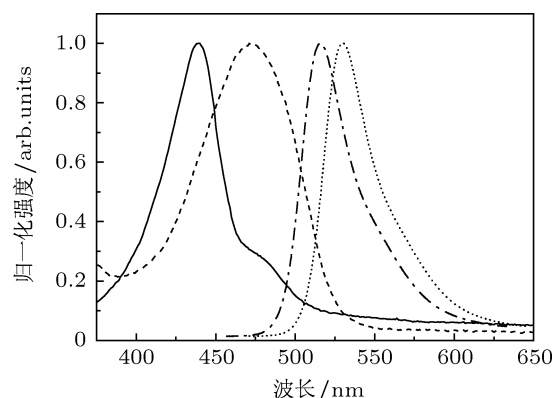


图 8  $\text{pH} = 3.0$  时 5(6)CFL 染料敏化浓度为  $M_2(\text{TiO}_2) = 2.2 \text{ g/L}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的吸收和荧光光谱图 (实线和虚点线分别表示纯 5(6)CFL 的吸收和荧光光谱, 短虚线和短点线分别表示 5(6)CFL/ $M_2(\text{TiO}_2)$  的吸收和荧光光谱)

### 3.3 时间分辨荧光光谱

通过使用时间关联单光子计数器 (TCSPC) 测量 5(6)CFL 敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的时间分辨荧光光谱研究光致电子转移过程中的逆向电子转移速率. 在染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系中,  $\text{TiO}_2$  纳米粒子导带边缘中的电子 ( $e_{\text{cb}}^-(\text{TiO}_2)$ ) 与染料阳离子的复合反应的逆向电子转移时间非常快 (如图 6 所示), 这个过程电荷转移发光可表示为  $S^+ + e_{\text{cb}}^-(\text{TiO}_2) \rightarrow S + h\nu$  (荧光). 如图 8 所示, 通过纳米粒子体系的吸收和荧光光谱的比较可知在该体系中存在量子效率低且荧光光谱红移的电荷转移发射. 因此, 通过分析染料和染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的荧光衰减寿命 (即各个衰减成分的寿命和比重) 的比较就能确定  $\text{TiO}_2$  纳米粒子导带中的电子与染料阳离子复合反应的逆向电子转移时间常数 [18,19]. 图 9 所示为  $\text{pH} = 3.0$  时浓度  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  的 5(6)CFL 染料和 5(6)CFL 敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的荧光衰减曲线的比较. 激发光为波长  $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$  的皮秒脉冲, 探测光波长为

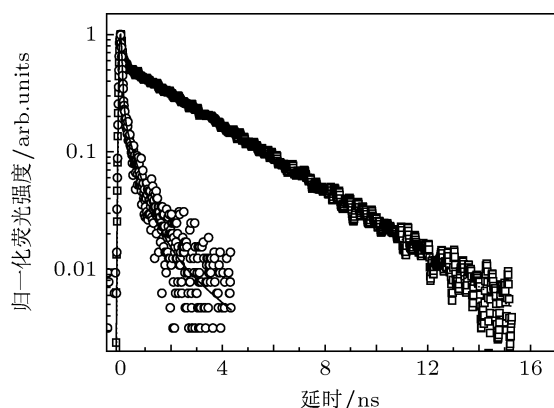


图9 pH = 3.0 时纯 5(6)CFL 染料和 5(6)CFL 染料敏化浓度为  $M_2(\text{TiO}_2) = 2.2 \text{ g/L}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的时间分辨荧光光谱图 (和  $\square$  和  $\circ$  分别表示纯 5(6)CFL 染料和 5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$  的实验数据, 短点线和实线分别表示纯 5(6)CFL 染料和 5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$  的拟合曲线)

$\lambda_{\text{pro}} = 510 \text{ nm}$ . 图 9 所示, 水中的 5(6)CFL 染料表现为荧光寿命  $\tau_1 = 41 \text{ ps}$  (74.4%),  $\tau_2 = 3.22 \text{ ns}$  (25.6%) 的双 e 指数衰减, 而当存在  $\text{TiO}_2$  纳米粒子时, 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系表现为时间常数分别  $\tau_1 = 44 \text{ ps}$  (90.4%),  $\tau_2 = 478 \text{ ps}$  (8.6%) 和  $\tau_3 = 2.41 \text{ ns}$  (1.0%) 的三 e 指数衰减. 显然, 5(6)CFL 染料和 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系荧光衰减过程差别的根本原因是由于后者形成了新的配位金属电荷转移 (LMCT) 带, 两个快成分 ( $\tau_1 = 37 \text{ ps}$  和  $\tau_2 = 478 \text{ ps}$ ) 归因于电荷转移复合物的逆向电子转移速率, 其中最快的衰减成分是由于强耦合复合物的逆向电子转移反应, 而较快的衰减成分则是较弱耦合复合物的逆向电子转移反应<sup>[18]</sup>. 慢衰减成分 ( $\tau_3 = 2.41 \text{ ns}$ ) 则归因于被吸附

在  $\text{TiO}_2$  纳米粒子表面的 5(6)CFL 染料的荧光衰减寿命, 它不会导致电子注入  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的导带.

## 4 结论

本文通过水解  $\text{TiCl}_4$  的方法制备了  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 其晶粒大小约 10—15 nm 和它具有晶格常数为 0.351 nm 的锐钛矿结构; 并从荧光光谱特性方面研究了 5(6)CFL 敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光致电子转移动力学. 吸收光谱光密度的增加、新吸收带的出现和荧光光谱的红移表明 5(6)CFL 染料分子与  $\text{TiO}_2$  纳米粒子之间的强电子耦合和配位金属电荷转移复合物的形成, 这是由于染料分子的激发电子态波函数  $\Psi(D^*)$  与电荷分离态波函数  $\Psi(D^+ + e^-)$  之间的耦合作用. 当激发 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系时, 电子以两种不同方式注入  $\text{TiO}_2$  纳米粒子导带: 第一, 通过 5(6)CFL 染料分子的激发态注入; 第二, 从电荷转移复合物 (5(6)CFL/ $\text{TiO}_2$ ) 直接注入. 时间分辨荧光光谱表明在水溶液中纯 5(6)CFL 染料的荧光寿命分别以时间常数为  $\tau_1 = 41 \text{ ps}$  (74.4%) 和  $\tau_2 = 3.22 \text{ ns}$  (25.6%) 的双 e 指数衰减, 而 5(6)CFL 染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米粒子体系的荧光寿命分别以时间常数为  $\tau_1 = 44 \text{ ps}$  (90.4%),  $\tau_2 = 478 \text{ ps}$  (8.6%) 和  $\tau_3 = 2.41 \text{ ns}$  (1.0%) 的三 e 指数衰减, 其中, 两个快成分归因于电荷转移复合物的逆向电子转移速率, 慢成分归因于被吸附在  $\text{TiO}_2$  纳米粒子表面的 5(6)CFL 染料敏化的荧光衰减. 总之, 本文的研究工作能够为染料敏化太阳能电池的光致电子转移机理提供有价值的参考.

- [1] West W, Gilman P B Jr 1977 *The Theory of the Photographic Process* (New York: Macmillan) p251
- [2] Nazeerudin M K, Kay A, Rodicio I, Humphrey-Baker R, Müller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382
- [3] Duncan W R, Prezhdo O V 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 143
- [4] Anderson N A, Lian T Q 2005 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **5** 491
- [5] Zeng L Y, Dai S Y, Wang K J, Shi C W, Kong F T, Hu L H, Pan X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0053 (in Chinese) [曾隆月, 戴松元, 王孔嘉, 史成武, 孔凡太, 胡林华, 潘旭 2005 物理学报 **54** 0053]
- [6] Xu W W, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜, 戴松元, 方霞琴, 胡林华, 孔凡太, 潘旭, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [7] Liu W Q, Kou D X, Hu L H, Huang Y, Jiang N Q, Dai S Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5141 (in Chinese) [刘伟庆, 寇东星, 胡林华, 黄阳, 姜年权, 戴松元, 2010 物理学报 **59** 5141]
- [8] Siders P, Marcus R A 1981 *J. Am. Chem. Soc.* **103** 748
- [9] Huber R, Moser J E, Grätzel M, Wachtveitl J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 6494
- [10] Adachi M, Murata Y, Takao J, Jiu J, Sakamoto M, Wang F 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 14943
- [11] Ito S, Murakami T N, Comte P, Liska P, Grätzel C, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2008 *Thin Solid Films* **516** 4613
- [12] Ko S H, Lee D, Kang H W, Nam K H, Yeo J Y, Hong S J, Grigoropoulos C P, Sung H J 2011 *Nano Lett.* **11** 666
- [13] Peng W Q, Yanagida M, Han L Y, Ahmed S 2011 *Nanotechnology* **22** 275709
- [14] Hardin B E, Gaynor W, Ding I K, Rim S B, Peumans P, McGehee M D 2011 *Organic Electronics* **12** 875
- [15] Gao F F, Wang Y, Shi D, Zhang J, Wang M K, Jing X Y, Humphrey-Baker R, Wang P, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10720

- [16] Ito S, Zakeeruddin S M, Humphry-Baker R 2006 *Adv. Mater.* **18** 1202
- [17] Ghosh H N, Asbury J B, Lian T Q 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 6482
- [18] Ramakrishna G, Ghosh H N 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 7000
- [19] Ghosh H N 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 10382
- [20] Huber R, Spörlein S, Moser J E, Grätzel M, Wachtveitl J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8995
- [21] Cherepy N J, Smestad G P, Grätzel M, Zhang J Z 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 9342
- [22] Jayaweera P M, Kumarasinghe A R, Tennakone K 1999 *J. Photochem. Photobiol. A* **126** 111
- [23] Ghosh H N, Asbury J B, Weng Y, Lian T Q 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 10208
- [24] Lu H, Prieskorn J N, Hupp J T 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 4927
- [25] Weng Y, Wang Y, Asbury J B, Ghosh H N, Lian T Q 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 93
- [26] Mulliken R S, Person W B 1969 *Molecular Complexes: a lecture and reprint volume* (New York: Wiley)
- [27] Cohen-Tannoudji C 1977 *Quantum Mechanics* (New York: Wiley)

## Research of fluorescent properties of photo-induced electron transfer of 5(6)-carboxyfluorescein dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles\*

Jiang Li-Lin<sup>1)2)</sup> Song Yun-Fei<sup>1)</sup> Liu Wei-Long<sup>1)</sup> Yu Guo-Yang<sup>1)</sup> He Xing<sup>1)</sup>  
Wang Yang<sup>1</sup> Wu Hong-Lin<sup>1)</sup> Yang Yan-Qiang<sup>1)†</sup>

1) (Centre for the Condensed Matter Science and Technology, Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

2) (Department of Physics and Electronics Information Engineering, Hezhou University, Hezhou 542800, China)

(Received 20 June 2011; revised manuscript received 22 September 2011)

### Abstract

Anatased TiO<sub>2</sub> nanoparticles were prepared by controlling hydrolysis of the TiCl<sub>4</sub>. Time-resolved fluorescence experiments were carried out to study the photo-induced electron transfer dynamics in the system of the 5(6)CFL dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. For the above system, the formation of the charge transfer complex is attributed to the coupling interaction between the wave functions of the excited electronic state of the dye ( $\Psi(D^*)$ ) and the charge separated state ( $\Psi(D^+ + e^-)$ ). On excitation of 5(6)CFL dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticle system. The injection of electrons into the conduction band of TiO<sub>2</sub> nanoparticles takes place in two different ways: through the excited state of the 5(6)CFL dye and through direct injection from the charge transfer complex. The time-resolved fluorescence experimental results indicate that the free 5(6)CFL dye in water has double-exponential decay with lifetimes  $\tau_1 = 41$  ps (74.4%) and  $\tau_2 = 3.22$  ns (25.6%). However, 5(6)CFL dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles have triple-exponential decay with lifetimes of  $\tau_1 = 44$  ps (90.4%),  $\tau_2 = 478$  ps (8.6%) and  $\tau_3 = 2.41$  ns (1.0%). Our research will provide a valuable reference for the mechanism of dye-sensitized solar cell.

**Keywords:** time-resolved fluorescence, photo-induced electron transfer; 5(6)CFL dye, charge transfer complex

**PACS:** 05.70.-a, 32.50.+d, 78.47.D-, 78.47.jd

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20973050).

† E-mail: yqyang@hit.edu.cn