

Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉在染料敏化太阳电池中的应用

范乐庆* 李兆磊 黄昀昉 林建明 吴季怀

(华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘要:采用沉淀-煅烧法制备了Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉,通过X射线衍射、扫描电子显微镜、能谱和荧光光谱对其进行表征,并利用该发光粉具有上转换发光的特性将其应用于染料敏化太阳电池(DSSC)。结果表明,管状Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉可增加电池对太阳光的吸收范围和吸收效率,提高电池的光电流和光电压。研究了掺杂量对电池性能的影响,当掺杂量为5wt%时,光电转换效率从5.93%升高到7.55%,提高约27%。

关键词:染料敏化太阳电池;上转换;稀土;发光粉

中图分类号:O614.121 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2015)01-0147-06

DOI:10.11862/CJIC.2015.005

Application of Gd₂O₃:Er³⁺ Up-Conversion Luminescent Powder in Dye-Sensitized Solar Cells

FAN Le-Qing* LI Zhao-Lei HUANG Yun-Fang LIN Jian-Ming WU Ji-Huai

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China)

Abstract: Gd₂O₃:Er³⁺ up-conversion luminescent powder was synthesized by precipitation-calcination method, and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometry and fluorescence spectroscopy. The luminescent powder was added to the TiO₂ photoanode of dye-sensitized solar cells to make use of up-conversion luminescent character. The results indicate that Gd₂O₃:Er³⁺ up-conversion luminescent powder with tubular morphology improves the light harvesting via a conversion luminescence process and increases absorption efficiency by light scattering, resulting in the increment of photocurrent and photovoltage. When TiO₂ is doped by 5wt% Gd₂O₃:Er³⁺, the overall light-to-electric conversion efficiency is enhanced from 5.93% to 7.55%, i.e. about 27% increase.

Key words: dye-sensitized solar cells; up-conversion; rare earth; luminescent powder

近年染料敏化太阳电池(DSSC)由于环保、成本低廉和较高的光电转换效率等优点而引起广泛关注^[1-5]。DSSC利用染料吸收太阳光并实现光生电子,而目前性能良好的染料只能吸收300~800 nm区域的可见光区的太阳光^[6],红外和紫外区域的太阳光没有被利用。如何实现拓宽DSSC的光谱响应到红外和紫外区域,进一步提高DSSC的光电流密度,从

而提高光电转换效率,这是当前此领域的研究方向之一。合成新的能够在红外光或紫外光区域响应的有机染料,是一种方法。但是,有机染料的设计合成过程非常复杂,要想实现此目的相当困难;另外有机染料不可避免有易分解和长期稳定性的问题。

利用光转换材料,将不能被染料有效吸收的红外光或紫外光转换为可被吸收的可见光,会是一种

收稿日期:2014-08-14。收修改稿日期:2014-09-29。

国家自然科学基金(No.U1205112, No.21301060);教育部高等学校博士学科点(博导类)专项科研基金(No.20123501110001);华侨大学中青年教师科研提升资助计划(No.ZQN-PY106);福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail:leqingfan@163.com

很好的途径。在DSSC的光阳极引入上或下转换发光材料,将低能量的红外光或高能量的紫外光转换为可被染料吸收的可见光,可以实现此目标。目前含稀土离子的上转换和下转换发光粉已被应用在DSSC,并获得较好的结果^[7-11]。另外,大粒径的光阳极可产生光散射作用,提高光吸收效率,这也会提高光电流的输出,从而提高光电转换效率^[12-13]。

本工作采用沉淀-煅烧法制备了管状的Gd₂O₃:Er³⁺发光粉,引入到DSSC的光阳极,利用其上转换和散射双功能作用,同时增强DSSC对红外光的响应,拓宽对太阳光的吸收范围,且提高光吸收效率,增大电池的光电流和光电压,从而提高DSSC的光电转换效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氧化钛(P25,分析纯,德国Degussa公司);钛酸四丁酯、聚乙二醇20000、氧化铒、氧化钆、四丁基碘化铵、碘、碘化锂、4-叔丁基吡啶、OP乳化剂(Triton X-100)、硝酸、醋酸、氢氧化钠、氨水、乙腈(均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司);敏化染料N719[cis-dithiocyanato-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)](分析纯,瑞士Solarnix公司)。

电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司),荧光光谱仪(FLS920,Edinburgh公司,英国),X射线粉末衍射仪(D8-ADVANCE,Bruker公司,德国),场发射扫描电子显微镜(S-4800,日立公司,日本)。

1.2 实验过程

1.2.1 TiO₂胶体的制备

采用水热法制备TiO₂胶体^[14]。将10 mL钛酸四丁酯在强烈搅拌下逐滴加入到100 mL去离子水中,持续搅拌45 min,然后进行抽滤、洗涤3~4次得到白色沉淀。将沉淀加入80 mL的pH值为1的硝酸和醋酸的混合溶液中,在80 °C搅拌,直到生成透明的蓝色溶液。向此溶液中加入0.2 g的P25,在200 °C水热处理12 h,然后取出,自然冷却到室温后,再向其中加入TiO₂质量25%的聚乙二醇和3滴OP乳化剂,在80 °C下搅拌、浓缩得TiO₂胶体。

1.2.2 掺Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉TiO₂胶体的制备

以氧化钆和氧化铒为原料,利用沉淀-煅烧法制备Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉。将1.98 mmol氧化钆

和0.02 mmol氧化铒倒至50 mL的0.2 mol·L⁻¹硝酸溶液中,加热溶解、蒸干、冷却,得稀土硝酸盐混合物。再加入去离子水搅拌至完全溶解,用5 wt%氨水调节pH值为9后搅拌10 min,再在75 °C恒温强烈搅拌18 h,过滤并用去离子水和乙醇洗涤数次得白色粉末。在80 °C干燥5 h,再在管式炉中800 °C煅烧1 h,即得Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉。不同量的Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉加入到上述1.2.1中由钛酸四丁酯形成的蓝色溶液中,搅拌5 h并超声90 min,然后在200 °C水热处理12 h,在80 °C搅拌、浓缩得掺Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉TiO₂胶体,Gd₂O₃:Er³⁺的含量为分别1 wt%、3 wt%、5 wt%、7 wt%、9 wt%。

1.2.3 上转换发光电极的制备

将经过处理的导电玻璃洗干净并吹干,将其四边用透明胶带固定,中间留出1 cm×1 cm的空隙,用于涂覆TiO₂胶体。将制备的TiO₂胶体均匀刮涂于导电玻璃上,自然晾干后,450 °C热处理30 min,缓慢冷却,得纳晶多孔TiO₂膜,厚度约为12 μm。按相同的方法在纳晶多孔TiO₂膜上涂一层掺有Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉TiO₂胶体,再进行热处理,含发光粉的TiO₂膜厚度约为4 μm。将此膜在0.5 mmol·L⁻¹ N719染料中浸泡24 h,取出后用乙醇冲洗掉吸附在表面的染料,自然晾干,得到含Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的染料敏化光阳极。

1.2.4 表征与分析

采用X射线粉末衍射仪(XRD)测定Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的晶体结构,测试条件:Cu K α_1 ($\lambda=0.154\text{06 nm}$),VarioJohansson聚焦单色器,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描速度为4°·min⁻¹,扫描范围2θ为10°~70°;用场发射电子显微镜(SEM)观察Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的形貌;通过SEM附带的能谱仪(EDS)对其组成进行分析,工作电压为10 kV;用荧光光谱仪测定Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的激发和发射光谱,常温下测试,450 W氙灯光源,扫描速度为2 nm·s⁻¹。

1.2.5 电池组装及光电性能测试

采用镀铂的导电玻璃为对电极,将染料敏化光阳极与对电极组装,在两者之间滴入电解质溶液(0.6 mol·L⁻¹四丁基碘化铵+0.1 mol·L⁻¹碘化锂+0.1 mol·L⁻¹碘+0.5 mol·L⁻¹4-叔丁基吡啶,溶剂为乙腈),组装成染料敏化太阳电池。用短弧氙灯/汞灯稳流电源为太阳光模拟器,其入射光强 P_{in} 为100 mW·cm⁻²,用电化学工作站进行光电性能测试,并用如下

公式计算其填充因子(FF)和光电转换效率(η):

$$FF = \frac{V_{\max} J_{\max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{V_{\max} J_{\max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, V_{\max} 和 J_{\max} 分别使在 $J-V$ 曲线最大功率输出点上的电压和电流密度, V_{oc} 和 J_{sc} 分别为开路电压和短路电流密度。

2 结果与讨论

2.1 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的物相及形貌分析

图 1 为 800 ℃煅烧的 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的 XRD 图。衍射峰与 PDF(12-0797)卡片的各条衍射线一一对应,说明没有其他杂质相出现,Er³⁺的引入并没有改变 Gd₂O₃ 的晶体结构,所制备的 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉纯度较高。图 2 为 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的 EDS 图谱。样品由 Gd、O 和 Er 3 种元素组成,表明 Gd₂O₃ 中掺杂了 Er³⁺。图 3 为 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的 SEM 图。所获得的发光粉为管状(直径 20~50 nm, 长度 100~300 nm),且表面附着纳米颗粒聚集体。

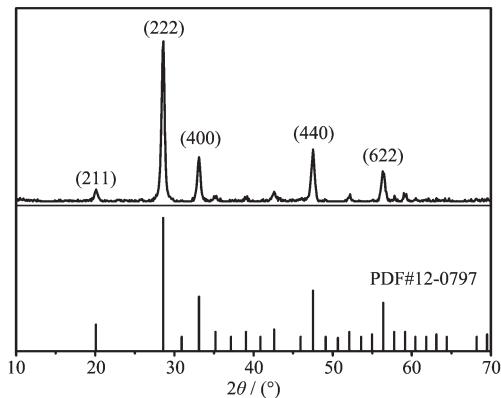


图 1 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Gd₂O₃:Er³⁺ up-conversion luminescent powder

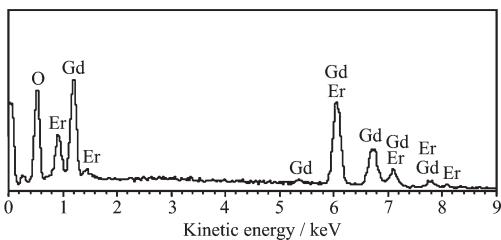


图 2 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的能谱图

Fig.2 EDS of Gd₂O₃:Er³⁺ up-conversion luminescent powder

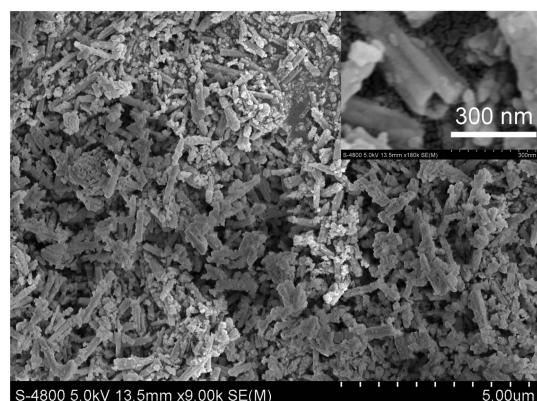


图 3 Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of Gd₂O₃:Er³⁺ up-conversion luminescent powder

2.2 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的激发和发射光谱

图 4 为在 562 nm 监测波长下,Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的激发光谱图。如图所示,在 965~1 000 nm 区间内有很强的吸收带,说明 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉可以吸收红外区域的太阳光。图 5 为 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉在 979 nm 激发波长下的发射光谱图。从图中可以看出,样品的发射光谱由 520~565 nm 的绿光和 650~690 nm 的红光组成。其中,绿光可分为 520~530 nm 和 530~565 nm 两部分,分别对应着 Er³⁺的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁,650~690 nm 的微弱红光对应着 Er³⁺的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁^[15-16]。这说明 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉可作为上转换材料实现将红外光转换成可被染料 N719 吸收的可见光。因此,Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉引入到 DSSC 的光阴极有望实现染料 N719 的吸光范围从可见光拓宽到红外光,增大光生电子的浓度,提高 DSSC 的光电转换效率。

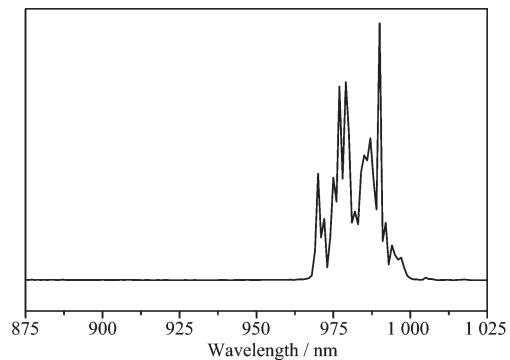


图 4 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的激发光谱图

Fig.4 Excitation spectrum of Gd₂O₃:Er³⁺ luminescent powder

2.3 Gd₂O₃:Er³⁺发光粉对 DSSC 光电性能的影响

在模拟太阳光 100 mW·cm⁻² 光强下,利用带通

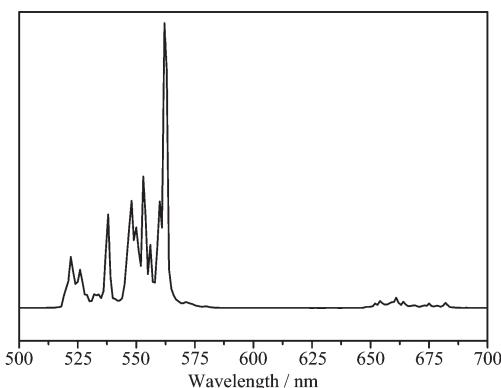


图 5 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉在 979 nm 激发波长下的发射光谱图

Fig.5 Emission spectrum of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ luminescent powder excited at 979 nm

型 BPF-905 近红外滤光片, 滤去波长小于 905 nm 的光, 测试了掺与未掺 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 对红外光的响应情况, 此时红外光入射光强约为 $33 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 6 为掺与未掺 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 的 $J-V$ 曲线。由图可知, 未掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉 DSSC 的 J_{sc} 为 $0.112 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.392 V , FF 为 0.737, η 为 0.098%; 掺 5wt% $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 的 J_{sc} 为 $0.262 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.502 V , FF 为 0.734, η 为 0.293%。

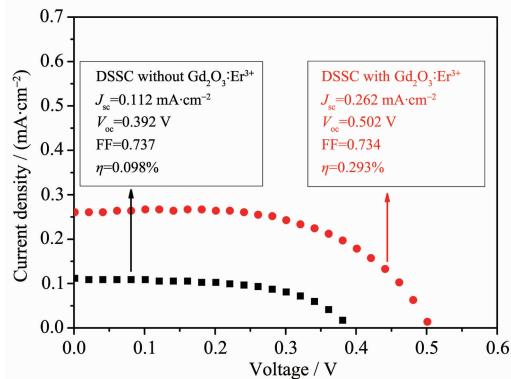


图 6 掺与未掺 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 在 $33 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 红外光($\lambda > 900 \text{ nm}$)光照下的 $J-V$ 曲线

Fig.6 $J-V$ curves of DSSCs with or without $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ luminescent powder under the light ($\lambda > 905 \text{ nm}$) irradiation of $33 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

表 1 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的掺杂量对 DSSC 光电性能的影响
Table 1 Influence of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ luminescent powder content on photovoltaic properties of DSSCs

Content / wt%	J_{sc} / $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF	η / %
0	11.5	0.724	0.708	5.93
1	12.5	0.736	0.701	6.45
3	13.4	0.744	0.693	6.89
5	14.5	0.749	0.694	7.55
7	12.3	0.757	0.698	6.50
9	10.8	0.766	0.696	5.83

为 0.737, η 为 0.098%; 掺 5wt% $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 的 J_{sc} 为 $0.262 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.502 V , FF 为 0.734, η 为 0.293%。明显地, 掺 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 的光电性能有较大提高。其主要原因是 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉引入到 DSSC 的光阳极, 通过上转换作用, 增强了电池对红外光的响应, 将红外光转换为染料可吸收的可见光(主要是绿光和红光), 增大了电池内部光生电子的浓度, 提高了光电转换性能。

图 7 为在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 模拟太阳光下, 不同掺杂量 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉 DSSC 的 $J-V$ 曲线, 表 1 列出了他们的 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 和 η 。综合图 7 和表 1 可知, 电池的 J_{sc} 随 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉掺杂量的增加出现先增大后减小的现象, V_{oc} 随 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉掺杂量的增加逐渐增大, FF 维持在 0.7 左右。当发光粉的掺杂量为 5wt% 时, DSSC 的光电转换效率最高。

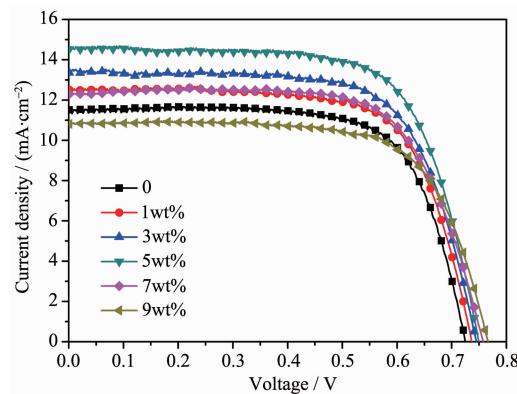


图 7 掺不同量 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的 DSSC 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强下的 $J-V$ 曲线

Fig.7 $J-V$ curves of DSSCs with different contents of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ luminescent powder under a simulated solar light irradiation of $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

随着 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉掺杂量的增加, 电池的 J_{sc} 先增大后减小, 主要原因可归结为: $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉引入到 DSSC 光阳极中, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 通过上转换作用把红外光转换为染料 N719 可以强吸收的绿光和

红光,使电池内部光生电子浓度增大,电流密度增加;同时,Gd₂O₃:Er³⁺纳米管的引入,还可以起到光散射的作用,增大了入射光在电池内部的传播距离,提高了电池对光的吸收和利用效率;另外,光阳极中引入稀土离子,可以减少光生电子与空穴的复合,增大短路电流^[17]。然而,当光阳极中存在过多Gd₂O₃:Er³⁺发光粉时,由于稀土氧化物的绝缘性质,光阳极内阻增大,光电流下降;过多的发光粉还产生了很多晶界和界面,这会增大光生电子与空穴的复合几率,也会减低光电流^[7,18];过多的大粒径Gd₂O₃:Er³⁺纳米管会降低光阳极膜的比表面积小而使其染料吸附量变少,从而降低光电流。综上所述,适量Gd₂O₃:Er³⁺发光粉有利于提高DSSC光电流密度, J_{sc} 随其掺杂量增加而增大,但过多的发光粉会产生负面影响,反而会降低 J_{sc} 。

随着Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的掺杂量增大,电池的 V_{oc} 逐渐增大,未掺杂时, V_{oc} 为0.724 V,当掺杂量为9wt%时,电池的 V_{oc} 升高至0.766 V。主要是因为Gd₂O₃:Er³⁺引入到TiO₂产生的p型掺杂效应:稀土离子取代Ti⁴⁺,使TiO₂平带电势负向移动,费米能级升高^[19-20];而DSSC的 V_{oc} 取决于半导体氧化物的费米能级和电解质的氧化还原电势。所以,Gd₂O₃:Er³⁺掺杂到TiO₂中导致其费米能级与电解质的氧化还原电势差值增大, V_{oc} 也随着升高。

电池的FF未随Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的掺杂量而变化。当DSSC光阳极中Gd₂O₃:Er³⁺发光粉含量为5wt%时,电池光电转换效率达到最大值7.55%,比未掺杂时提高了约27%。

为了更好地理解掺Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的DSSC在入射光波段的吸收响应行为,测试了其在300~1 000 nm的单色光光电转换效率(IPCE),如图8所示。从图中可以看出,所测两种电池在300~750 nm波段都有较强吸收现象,这与染料N719的吸收特性是匹配的。在900~1 000 nm区间,掺Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的DSSC有微弱响应,未掺发光粉的DSSC几乎没有响应。由图4和5可知,Gd₂O₃:Er³⁺发光粉在965~1 000 nm附近有强吸收,并通过其上转换发光效应,转换成可被染料吸收的可见光,所以掺Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的DSSC可产生光电流;在350~750 nm区间,掺Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的DSSC的IPCE值比未掺发光粉的明显要高,这是因为Gd₂O₃:Er³⁺管的光散射作用。

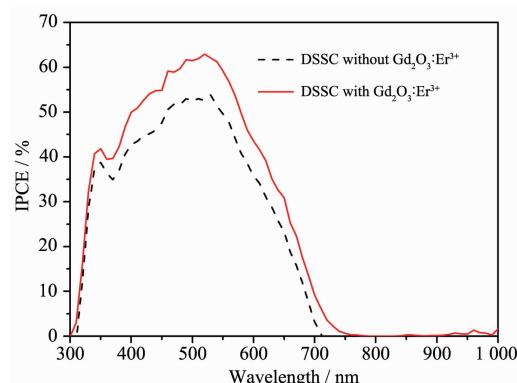


图8 掺与未掺Gd₂O₃:Er³⁺发光粉的DSSC的单色光光电转换效率(IPCE)曲线

Fig.8 Monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) curves for DSSCs with or without Gd₂O₃:Er³⁺ luminescent powder

3 结 论

本工作采用沉淀-煅烧法制备了Gd₂O₃:Er³⁺上转换发光粉,并将其应用到DSSC中,把DSSC吸收很少的红外光转化为染料可吸收的可见光,拓宽了电池对太阳光的响应,并利用管状发光粉的光散射作用,共同提高了电池的光电流;同时,利用Er³⁺替代TiO₂中的Ti⁴⁺离子,形成一种p型掺杂效应,提高了电池的开路电压。电池的光电转换效率得到了很大的提高。当掺杂量为5wt%时,光电转换效率最高,为7.55%,比未掺杂发光粉的DSSC提高大约27%。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**, *353*(6346):737-740
- [2] QIN Da(秦达), GUO Xiao-Zhi(郭晓枝), SUN Hui-Cheng(孙慧成), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2011**, *23*(2/3):557-568
- [3] LI Wen-Xin(李文欣), HU Lin-Hua(胡林华), DAI Song-Yuan(戴松元), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**, *27*(10):2367-2372
- [4] Zhuang J, Qin H, Li L F, et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, *29*(5):1057-1064
- [5] Song J, Li G R, Wu, C Y, et al. *J. Power Sources*, **2014**, *266*: 464-470
- [6] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(11):6595-6663
- [7] Wu J H, Wang J L, Lin J M, et al. *Sci. Rep.*, **2013**, *3*:2058 (DOI:10.1038/srep02058)
- [8] Wu J H, Wang J L, Lin J M, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*(1):78-81

- [9] Liang L, Liu Y, Bu C, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(15):2174-2180
- [10] Chang J, Ning Y, Wu S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,**23**(47):5910-5915
- [11] Lu X H, Zheng Y Z, Bi S Q, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**243**:588-593
- [12] ZHANG Xiu-Kun(张秀坤), WU Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(12):2002-2006
- [13] Fan L, Chen Y, Wu J, et al. *Sci. China Ser. B: Chem.*, **2013**,**56**(10):1470-1477
- [14] ZHANG Xiu-Kun(张秀坤), WU Ji-Huai(吴季怀), LI Shu-Quan(李树全), et al. *Imaging Sci. Photochem.*(影像科学与光化学), **2008**,**26**(6):499-506
- [15] Gong H, Lin L, Zhao X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**503**(1):133-137
- [16] Yu X, Song F, Zou C, et al. *Opt. Mater.*, **2009**,**31**(11):1645-1649
- [17] Huang J H, Hung P Y, Hu S F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:6505-6511
- [18] Ko K, Lee Y, Jung Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**,**283**(2):482-487
- [19] Liau L C K, Lin C C. *Thin Solid Films*, **2008**,**516**(8):1998-2002
- [20] Liau L C K, Lin C C. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**,**253**(21):8798-8801