



Keggin 型磷钨酸复合 TiO_2 染料敏化太阳电池的制备及性能

杨亚辉¹, 侯武娇², 占发琦²

(1. 湖南农业大学 资源与环境学院, 长沙 410128;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用浸渍负载法制备 Keggin 型磷钨酸(PW_{12})- TiO_2 粉体, 再与 TiO_2 混合, 通过刮涂法得到 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜。利用场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见吸收光谱等分析 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的形貌、光吸收性质, 并以 D102 为染料敏化组装成太阳电池, 对其光电转化性能进行研究。结果表明: $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 粉体平均粒径为 20 nm, TiO_2 为锐钛矿型, 通过两步法制备的 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜保持磷钨酸结构不变; 磷钨酸的引入不仅没有改变 TiO_2 薄膜的形貌和结构, 反而促进了电子在薄膜内部的传输和电子空穴的分离, 降低了电子在薄膜中传输阻力, 提高了电池的光电转换效率。当 PW_{12} 质量分数为 3.3% 时, 由 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜组装的 DSSC 最大短路电流密度(J_{SC})为 9.52 mA/cm^2 , 最高总能量转换效率(η)为 3.5%。

关键词: 磷钨酸; 二氧化钛; 染料敏化太阳电池; 复合薄膜

中图分类号: O614; TB383

文献标志码: A

染料敏化太阳电池(DSSC)以其优良的光电转换效率和低廉的成本在科学研究和实际应用方面成为研究热点^[1-5]。自 20 世纪 80 年代, 瑞士洛桑高工的研究小组就开始研究 DSSC, 并于 1991 年以 TiO_2 纳米晶多孔薄膜作为负级, 多吡啶钌配合物为敏化剂, 碘基电解质, 从而获得了突破性进展^[6]。到目前为止, 效果最佳的 DSSC 仍是采用类似的结构, 即 TiO_2 纳米晶粒薄膜为光阳极、钌系配合物为染料^[7]。纳米晶粒薄膜的晶粒大小合适、比表面积大、吸附染料多, 但是纳米颗粒无序排列, 电子传输缓慢, 增大了电子空穴复合几率, 导致光生电流和电池效率降低。

近年来的研究发现, Keggin 型磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 简写 PW_{12})可作为良好的电子受体, 且获得多个电子后自身结构不被破坏, 受紫外光激发发生还原反应变成杂多蓝。磷钨酸能促进电子传输, 减少电子空穴复合, 且与磷钨酸的加入量有关。SUN 等^[8]研究了不同量的 Keggin 型磷钨酸和 Dawson 型磷钨酸加入对 TiO_2 薄膜电极的光电性能影响, 与同等条件下纯 TiO_2 薄膜相比, 当磷钨酸的质量分数为 0.75% 时, 短路电流和总效率都有提高; 当磷钨酸的质量分数在 7.5% 反而会有抑制作用。然而这种方法制备的薄膜光电效率偏低,

最佳效率分别为 0.13% 和 0.07%。为了提高 TiO_2 纳米晶粒薄膜的电子传输能力及避免昂贵的钌系配合物染料, 通过磷钨酸复合改变 TiO_2 纳米晶粒薄膜的电子传输性质, 有望提高染料敏化太阳电池性能。WANG 等^[9]采用溶胶凝胶法制备磷钨酸复合粉体, 在 TiCl_4 处理后的基底制备薄膜, 采用 N719 作染料制备成 DSSC, 研究表明适量的磷钨酸粉体加入对电池开路电压提高、抑制电子复合增加电子寿命有积极作用, 电池效率最大提高了 23%。WANG 等^[10]采用层层自组合法制备掺杂磷钨酸的 TiO_2 薄膜同时用 TiCl_4 处理, 染料敏化后以此为光阳极制备 DSSC, 电池效率比未掺杂提高了 20%。

尽管 Keggin 型磷钨酸是良好的电子传输体, 和 TiO_2 复合可以促进电子在薄膜内部的传输, 减少电子空穴复合, 然而磷钨酸直接加入会严重影响染料在 TiO_2 表面的吸附, 导致太阳电池性能的下降。基于此, 本文作者采用两步法制备 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 复合膜, 首先采用浸渍负载法制备 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 粉体, 再以 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 粉体形式复合到 TiO_2 薄膜中, 不仅充分发挥磷钨酸的传输电子作用, 促进电子的有效注入, 还可解决染料吸附的问题, 从而提高 DSSC 的性能。

1 实验

1.1 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的制备

根据文献[11]用浸渍法合成 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-TiO}_2$ 复合粉体(以下简写 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$), 合成步骤如下: 称取 0.3 g PW_{12} 溶解到 20 mL 去离子水中, 在 60 °C 搅拌下加入 2 g P25, 继续加热到蒸干, 在 100 °C 烘 1 h, 然后置于马弗炉中 250 °C 煅烧 3 h, 升温速度是 2 °C/min, 得到 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体。粉体中 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 与 TiO_2 理论摩尔比为 0.4%, PW_{12} 在粉体中的理论质量分数为 23.1%。

1.2 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

TiO_2 薄膜采用刮涂法, 浆料制备过程参照文献[12-16]略有调整如下: 称质量为 0.35 g 的 P25, 取 0.7 mL 去离子水为溶剂, 0.35 mL 乙酸作分散剂, 添加 0.35 mL 曲拉通作粘结剂, 0.15 g 聚乙二醇(PEG)20000 作造孔剂, 0.5 mL 乙酰丙酮阻止团聚, 用玻璃棒混合均匀, 再以 350 r/min 的速度球磨 5 h 将浆料完全混合得到浆料。然后用刮涂法将球磨好的浆料刮涂在清洗好的 FTO 玻璃上, 用 25 μm 厚的胶带控制涂覆薄膜厚度。室温下干燥 30 min, 然后置于马弗炉中 450 °C 煅烧 1 h。 PW_{12} 复合 TiO_2 薄膜(以下简写 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$)制备方法与纯 TiO_2 薄膜类似, $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体和 P25 按质量比 1:9、1:6、1:5 和 1:3 分别加入, 其他步骤相同, 得到不同复合量的 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜, PW_{12} 在 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体和 P25 中的质量分数分别为 2.3%、3.3%、4.6%和 5.8%, 标记为 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2\text{-X}$ 。对比试验采用 PW_{12} 直接复合 TiO_2 , 称取 PW_{12} 和 TiO_2 质量分别为 0.012 mg 和 0.338 mg, 其他步骤完全一致, 使 PW_{12} 在 PW_{12} 和 TiO_2 中的质量分数为 3.3%, 记为 $\text{PW}_{12}\text{-3.3\%}$ 。

1.3 基于 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的 DSSC 的组装

煅烧后的 TiO_2 薄膜在 80 °C 左右时取出, 迅速浸入 0.5 mmol/L 的 D102 乙醇溶液中, 室温密封避光 24 h, 使复合膜充分吸附 D102 染料, 即完成复合薄膜染料的敏化。24 h 后取出薄膜用乙醇冲洗表面多余的未吸附的染料, 于 80 °C 干燥得到光阳极。为保证电池的工作面积为 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的矩形面积, 多余的部分刮去。对电极采用铂电极, 乙醇洗净后和 TiO_2 薄膜通过热封膜完成一个三明治型电池的组装。两电极稍微错开, 再用夹子将两电极夹紧。电解质溶液为含有 0.3 mol/L 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘盐(DMPH), 0.5

mol/L 碘化锂(LiI), 0.05 mol/L 碘(I_2)及 0.5 mol/L 4-叔基吡啶(TBP)的乙腈溶液。测试时将电解质溶液用注射器注入到所组装电池的电极边缘, 电解质溶液在毛细管力的作用下很快渗入两电极之间并均匀铺展。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的表征

图 1 所示为 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体红外谱。从图 1 可以看出, TiO_2 在 800~400 cm^{-1} 有宽吸收峰对应 Ti—O 键的振动, 位于 1600 cm^{-1} 吸收峰是由 O—H 振动导致, 在 3500~3000 cm^{-1} 的大吸收峰是由羟基的振动和表面吸附水引起的。 PW_{12} 的特征峰非常明显, 在 798 cm^{-1} 、890 cm^{-1} 、985 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 有很强的吸收峰, 分别对应桥氧形成的 W—O_b—W, 三金属簇中的 W—O_c—W, 端氧形成的 W=O_d 以及中心杂原子 P—O_a 键。浸渍法得到的 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体红外峰图谱得知, 在 982 cm^{-1} 、1080 cm^{-1} 仍有吸收峰, 但是没有显示 808 cm^{-1} 、890 cm^{-1} 特征峰, 这归因于 TiO_2 的 400~800 cm^{-1} 宽峰的覆盖作用; $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 的宽峰向长波数方向移动, 覆盖到 400~900 cm^{-1} , 原因是 PW_{12} 的存在使得吸收峰增强。结果表明 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体中, PW_{12} 结构仍然保持。由此可知, TiO_2 表面大量的羟基能和磷钨酸

表 1 TiO_2 、 PW_{12} 、 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 主要的红外特征峰

Table 1 Main characteristic IR bands of TiO_2 , PW_{12} and $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$

Compound	IR bands/ cm^{-1}
TiO_2	3420, 1630, 800~400
PW_{12}	3400, 1630, 1080, 985, 890, 798, 594, 521
$\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$	3420, 1630, 1080, 985, 900~400

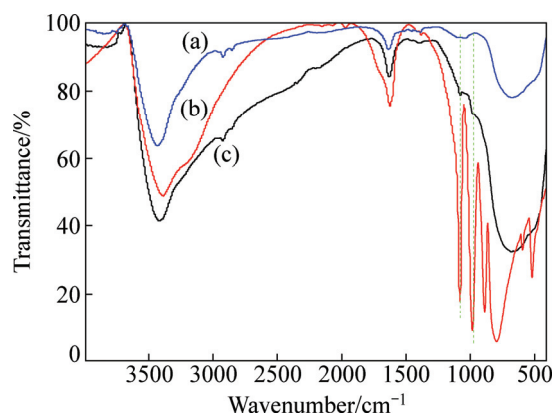


图 1 TiO_2 、 PW_{12} 和 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 的红外谱

Fig. 1 FI-IR spectrum of TiO_2 (a), PW_{12} (b) and $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ (c)

形成氢键,因而 PW_{12} 和 TiO_2 能够结合紧密。

图 2 所示为 TiO_2 粉体和 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的 XRD 谱。从图中可以看出,三者都有两种晶型的 TiO_2 。 TiO_2 在 2θ 为 25.281° 、 37.933° 、 48.375° 、 53.886° 、 55.294° 、 62.726° 、 68.997° 的衍射峰,对应着锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS 卡片 01-0562)的(101)、(103)、(200)、(105)、(213)、(116)晶面。 2θ 为 27.44° 、 36.09° 、 39.20° 、 41.25° 、 54.34° 、 56.64° 出现的衍射峰分别与红金石型 TiO_2 (JCPDS 卡片 65-0190)的(110)、(101)、(200)、(111)、(211)、(220)晶面特征衍射峰完全吻合。这是因为 P25 是由 70% 的锐钛矿和 30% 红金石型组成。但是 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体 XRD 中并没有 PW_{12} 的特征衍射峰,原因可能是 PW_{12} 的含量太低,与 TiO_2 的摩尔比理论值仅为 0.4%。

为了对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的组成做进一步的分析,对样品进行了能谱测试。图 3 所示为 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的 EDS 谱。经过计算, $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 中各原子摩尔分数如图 3 所示,根据 Ti 和 P 的摩尔分数,可以计算 PW_{12}

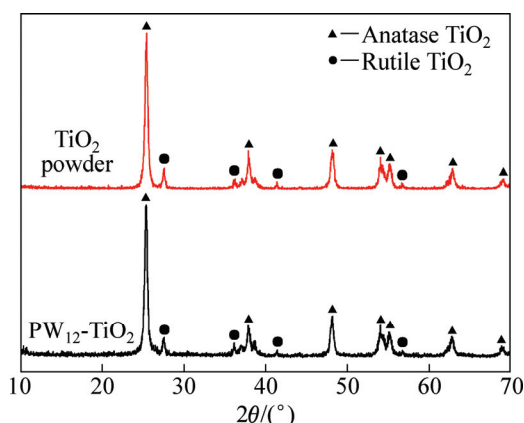


图 2 TiO_2 粉体、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 粉体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 powders and $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ powder

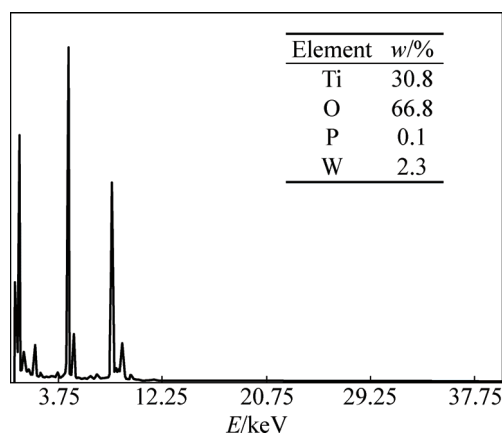


图 3 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectrum of $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ powder

与 TiO_2 摩尔比约为 0.32%, 这与理论值 0.4% 非常接近。

为进一步确定制备的粉体是否含有磷钨酸,对复合粉体进行了 X 射线光电子能谱分析。它可以分析含量在 1% 的样品,且能确定样品所含的元素价态。

图 4 所示为 PW_{12} 复合粉体的 Ti、W、P、O 的 XPS 谱。 $\text{Ti}2p$ 在 464.78 eV 和 459.08 eV 各有一个峰,和文献[17]报道的 TiO_2 一致,说明粉体中 Ti^{4+} 的存在。 $\text{W}4f$ 的 $\text{W}4f_{5/2}$ 和 $\text{W}4f_{7/2}$ 两个峰分别在 36.08 eV 和 37.98 eV,和文献[17]中的 35.53 eV 和 37.6 eV 非常接近,与没有复合的磷钨酸相比有一定的红移,这也说明 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体中有 W^{6+} 存在。 $\text{P}2p$ 峰在 133.98 eV,与文献[18]报道的 133.6 eV 基本一致。 $\text{O}1s$ 峰在 530.18 eV,与文献[12]报道的磷钨酸掺杂 TiO_2 纳米片的 $\text{O}1s$ 峰 530.92 eV 基本一致,这是源于磷钨酸和二氧化钛中的 O 元素。以上结果说明 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体中存在 P、W、Ti 元素,且都以最高价态(P^{5+} 、 W^{6+} 、 Ti^{4+})存在。同时也侧面证明了复合粉体中磷钨酸的存在,并且说明磷钨酸与 TiO_2 结合紧密。

取适量的复合粉体在无水乙醇中超声 20~30 min 后,滴在铜网上烘干用高倍透射电镜进行微观结构表征。图 5 所示为 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的 TEM 及 HRTEM 像。从图 5(a)可看出, $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 复合粉体为球形颗粒,直径在 20 nm 左右,从图中很难看出磷钨酸的存在以及和 TiO_2 的复合方式。从图 5(b)中可以看到清晰的晶格条纹,选中矩形区域 c 利用 TEM 软件进行傅里叶转化后,得到 FFT 图如图 5(c)所示,计算得到两晶格条纹间距为 0.350 nm,对应锐钛矿的(101)晶面间距。由于 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 复合粉体中磷钨酸含量较少,因此很难在一个区域找到两种物质。如图 5(d)所示,在其他区域发现明显的晶格条纹,选中矩形区域 e 通过 TEM 软件进行傅里叶转化后,得到 FFT 图如图 5(e)所示,计算得到两晶格条纹间距为 0.463 nm,远大于 TiO_2 所有的晶面间距,而与 12-磷钨酸的(208)晶面间距接近。因此,HRTEM 像进一步印证了 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 复合粉体存在两种物质,可推断磷钨酸均匀分布在 TiO_2 的表面。

2.2 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的表征

图 6 所示为不同复合量的 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的 SEM 正面图与截面图。图 6(a)所示为纯 TiO_2 薄膜的 SEM 图,可以看到得到的 TiO_2 薄膜疏松多孔,有利于染料的吸附,薄膜的厚度可以从图 6(d)得到,约为 12 μm 。图 6(b)和(c)所示分别为 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3% 薄膜、 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -5.8% 薄膜,形貌与纯 TiO_2 薄膜基本一致,为疏松多孔的纳米颗粒。图 6(e)所示为 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3% 截面图,薄膜厚度与纯 TiO_2 薄膜相仿,约为 12 μm 。

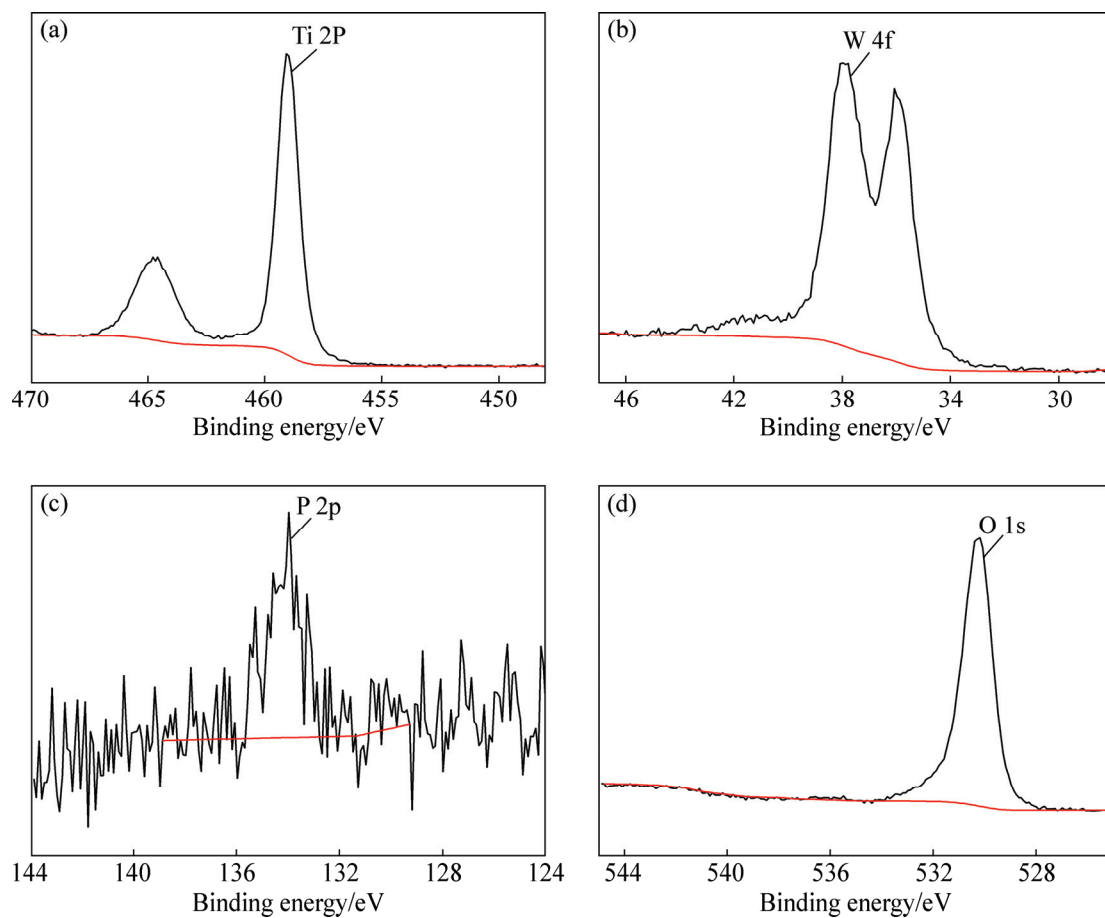


图4 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ powder: (a) Ti2p; (b) W4f; (c) P2p; (d) O1s

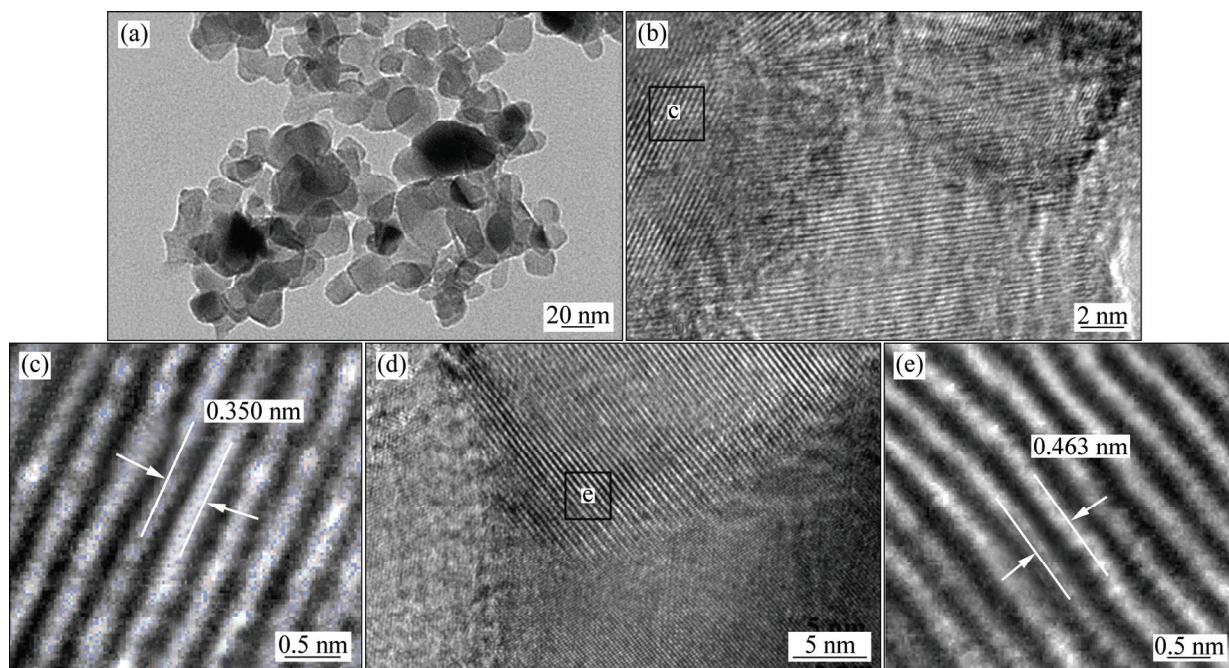


图5 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 粉体的 TEM 和 HRTEM 像

Fig. 5 TEM and HRTEM images of $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ powder: (a) TEM image; (b) HRTEM image; (c) Fourier transform image marked by square in (b); (d) HRTEM image; (e) Fourier transform image marked by square in (d)

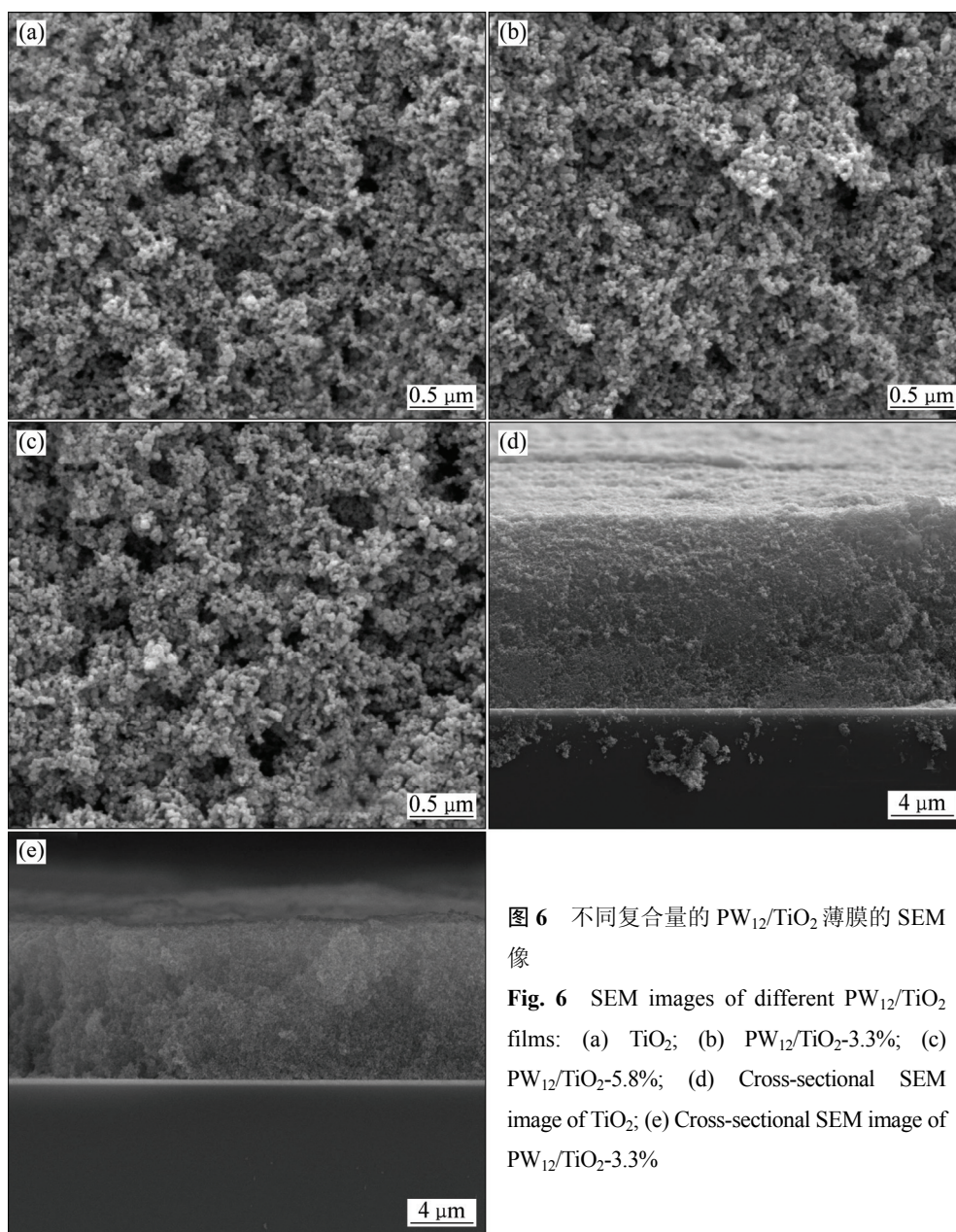


图 6 不同复合量的 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of different $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ films: (a) TiO_2 ; (b) $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3%; (c) $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -5.8%; (d) Cross-sectional SEM image of TiO_2 ; (e) Cross-sectional SEM image of $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3%

图 7 所示为纯 TiO_2 薄膜、 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3% 薄膜与 TiO_2 粉末的 XRD 谱。纯 TiO_2 薄膜和 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜图谱在 2θ 为 25.35° 、 37.78° 、 48.08° 、 53.92° 、 55.11° 、 62.73° 有强衍射峰, 分别对应锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS 卡片 04-0477) 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)。另外金红石型 (110) 晶面在 27.44° 对应的峰值以及 (211) 晶面在 54.34° 对应的峰值明显减弱, (101) 晶面在 36.09° 对应的峰值以及 (200) 晶面在 39.20° 对应的峰值几乎消失。同时在 26.5° 、 51.5° 、 65.8° 出现新的衍射峰, 这是薄膜基底 FTO 掺氟的二氧化锡 (SnO_2) 的 XRD 衍射峰值。

图 8 所示为不同复合量的 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜的紫外-可见吸收谱以及吸附染料后的紫外-可见吸收谱。从图 8(a) 可以得知, 磷钨酸复合后 TiO_2 薄膜在 $230\sim 400\text{ nm}$ 紫外光区吸收基本没有变化; $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜在 $400\sim 850\text{ nm}$ 光区范围吸收有增强。图 8(b) 所示为纯 TiO_2 薄膜、 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3% 薄膜与对比试验组 PW_{12} -3.3% 薄膜吸附染料后的紫外-可见漫反射谱。与图 8(a) 所示染料敏化前的光吸收谱直接对比可知, 吸附染料后薄膜在 $230\sim 350\text{ nm}$ 和 $650\sim 850\text{ nm}$ 紫外-可见漫反射没有很大变化; 在 $400\sim 650\text{ nm}$ 内吸收明显增强, 说明染料敏化后的薄膜在此区域有很强的光吸

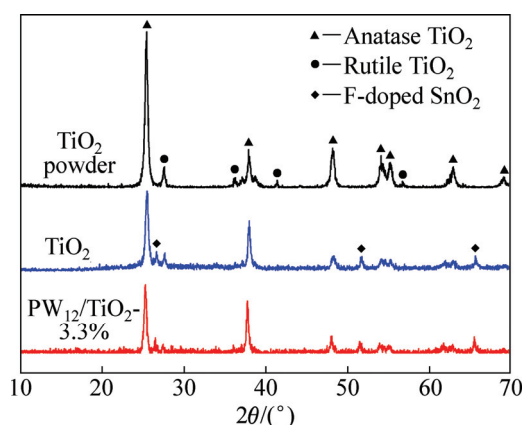


图7 纯TiO₂、PW₁₂/TiO₂-3.3%薄膜与TiO₂粉末的XRD谱
Fig. 7 XRD patterns of TiO₂ film, PW₁₂/TiO₂-3.3% film and TiO₂ powder

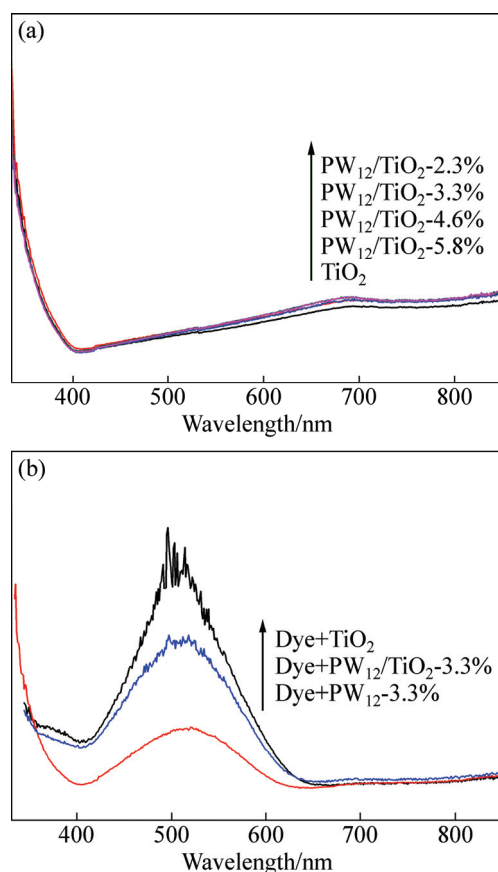


图8 不同复合量的PW₁₂/TiO₂薄膜及其在染料敏化后的紫外-可见吸收光谱
Fig. 8 UV-vis absorption spectrums of different PW₁₂/TiO₂ films(a) and those sensitized by dye (b)

收。这主要是吸附在TiO₂表面的染料的作用,染料的敏化增加了薄膜对可见光的光响应。由图8(b)可知,PW₁₂/TiO₂薄膜敏化后光吸收低于纯TiO₂薄膜,原因可能是TiO₂表面正电性,D102为含羧基染料和TiO₂

结合紧密;然而磷钨酸含有的阴离子使得PW₁₂/TiO₂薄膜中磷钨酸和TiO₂先结合,占据了部分活性位点,导致PW₁₂/TiO₂薄膜对染料吸附减少,因而吸附染料后PW₁₂/TiO₂薄膜对光吸收略有降低。对比试验组PW₁₂-3.3%薄膜吸附D102染料后的紫外-可见漫反射谱发现,该薄膜的光吸光率与纯TiO₂、PW₁₂/TiO₂-3.3%相比明显降低。这说明直接加入PW₁₂降低了D102染料在TiO₂的吸附,而以PW₁₂-TiO₂形式加入PW₁₂制备的PW₁₂/TiO₂薄膜有效减小了PW₁₂对染料在TiO₂吸附的负面影响。

2.3 DSSC性能测试与分析

将制备的纯TiO₂、PW₁₂/TiO₂薄膜经过染料D102浸泡24 h后,组装成DSSC。电池的有效工作面积为0.5 cm×0.5 cm,进行光电性能测试。

图9所示为不同复合量PW₁₂/TiO₂薄膜组装的电池的I-V曲线,计算得到各性能参数见表2。结果发现,在以不同复合量的PW₁₂/TiO₂薄膜组装的DSSC中,当PW₁₂复合量为3.3%时,电池的总能量转化效率达到最佳值 $\eta=3.5\%$,短路电流 $J_{SC}=9.52 \text{ mA/cm}^2$,开路电压 $V_{OC}=0.629 \text{ V}$,填充因子 $F_F=0.59$ 。同时也发现,在研究范围内随着PW₁₂复合量的增加,开路电压和纯TiO₂相比基本一致,略有0.01~0.03 V的降低。当PW₁₂复合量小于4.6%时,随着PW₁₂复合量的增加,短路电流皆有提高。这一方面是因为紫外-可见光吸收增强,另一方面是因为TiO₂导带略高于PW₁₂最高未占据轨道,PW₁₂能够有效地接收染料与TiO₂导带的电子。由于染料将光生电子传到TiO₂导带,PW₁₂能快速接受电子,使得空穴仍留在染料价带中,提高了电子向电极的有效注入,因此促进了电子在薄膜内部的传输和电子空穴的分离,从而提高了短路电流和电池能量转换效率。当PW₁₂复合量达到5.8%时,DSSC的短路电流明显降低,原因可能是过量的PW₁₂从电子传递过渡介质变为电子捕获材料,使得一定时间内大量光生电子被迫停留在PW₁₂中^[8];另外,过多的PW₁₂使得染料吸附严重减少,对光响应降低。

光电转换效率(IPCE, E_{IPC})是入射单色光子-电子转化效率,主要取决于3个方面:光吸收效率、电子注入效率和电子收集效率,衡量电池对全部入射光的光电转换效率有重要意义。图10所示为不同复合量的PW₁₂/TiO₂组装的DSSC与纯TiO₂薄膜组装的DSSC的IPCE曲线。从图10可以看出,当PW₁₂复合量在0~4.6%时,在330 nm和480 nm附近峰值都有提高,PW₁₂复合量为3.3%时达到最大,约15%。IPCE由光捕获效率(E_{LH})、电子注入效率(ϕ_{inj})和电子收集效率(η_c)

表 2 不同复合量的 PW₁₂/TiO₂ 薄膜基 DSSC 的性能参数

Film	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{OC}/V	F_F	$J_m/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_m/V	$\eta/\%$
TiO ₂	5.72	0.647	0.53	4.64	0.423	2.0
PW ₁₂ /TiO ₂ -2.3%	7.56	0.638	0.57	6.06	0.459	2.8
PW ₁₂ /TiO ₂ -3.3%	9.52	0.629	0.58	8.28	0.441	3.5
PW ₁₂ /TiO ₂ -4.6%	8.88	0.611	0.59	7.07	0.450	3.2
PW ₁₂ /TiO ₂ -5.8%	4.72	0.62	0.60	3.75	0.477	1.8

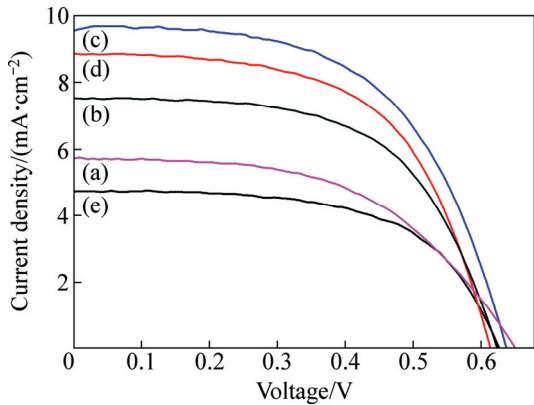


图 9 不同薄膜组装的 DSSC 的 I-V 特性曲线

Fig. 9 I-V curves of DSSCs based on different films: (a) TiO₂; (b) PW₁₂/TiO₂-2.3%; (c) PW₁₂/TiO₂-3.3%; (d) PW₁₂/TiO₂-4.6%; (e) PW₁₂/TiO₂-5.8%

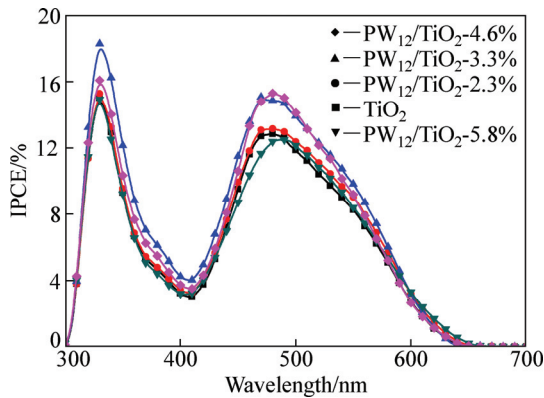


图 10 不同薄膜组装的 DSSC 的 IPCE 曲线

Fig. 10 IPCE curves of DSSCs based on different films

3 个参量共同决定, 即 $E_{IPC} = E_{LH} \cdot \phi_{inj} \cdot \eta_c$ ^[19]。从吸附染料后薄膜的光吸收性质来看, 薄膜的光捕获效率略有下降, 因此光电转换效率的提高应该归因于电子注入和电子收集效率提高^[20]。而当 PW₁₂ 复合量继续增加达到 5.8% 时, IPCE 峰值有略微下降。此结果与电池的 I-V 曲线对应, 说明 PW₁₂ 复合量在 0~4.6% 时电流密度的增加是由于电池入射单色光光电效率的提高;

而 PW₁₂ 复合量大于 5.8% 时则会降低电池的光电转换效率。

EIS 是用来研究不同界面电子传输性能非常有用的手段, 为了进一步研究复合薄膜组装的电池的內部电子传输性能, 进行了电池的电化学交流阻抗测试 (EIS), 测试结果如图 11 所示。电池中主要的 3 个电荷转移为位于高频区区域的对电极 Pt 表面的电化学反应过程、位于中频区的吸附染料的 TiO₂ 与电解质界面处的电荷转移过程以及位于低频区的电解质扩散过程^[21-24], 且半圆弧尺寸越大, 对应的电阻越大^[25]。在本测试频率内, 无法获知低频区图谱。从图 11 可看出, 电池的阻抗图谱只有一个半圆弧, 可以知道对电极界面电子传输较快, 不是主要的速率控制步骤, 因此没有明显的半圆弧; 中频区对应的半圆弧, 表明在测试频率范围内, TiO₂/Dye/电解质的电荷转移过程为主要的速率控制步骤^[26-27]。采用软件 Zviewer 进行数据拟合, 根据数据选择合适的等效电路模型, 如图 12 所示。

图 11 所示为不同复合量 PW₁₂/TiO₂ 薄膜组装的电池的 EIS 谱。当 PW₁₂ 复合量小于 4.6% 时, PW₁₂-TiO₂ 复合粉体的加入使得 DSSC 的 TiO₂/Dye/电解质界面处的电阻大幅度降低, 幅度范围为 60~100 Ω; 在 PW₁₂ 复合量为 3.3% 时, 阻抗弧半径最小, 电子在颗粒薄膜内传输的阻抗最小, 说明 PW₁₂ 促进了薄膜中电子传

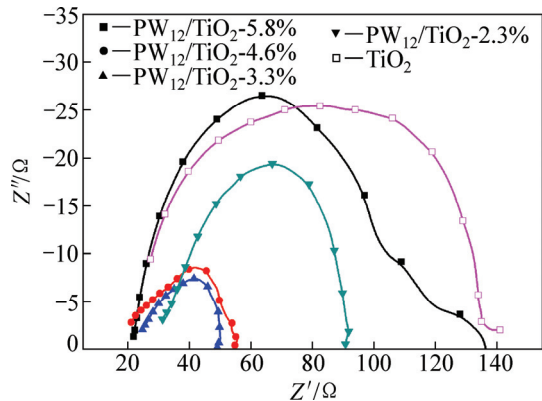


图 11 不同薄膜组装的 DSSC 的交流阻抗图谱

Fig. 11 Impedance spectra of DSSCs based on different films

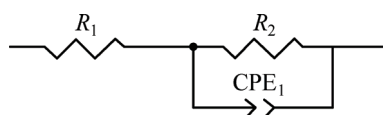


图 12 DSSC 电池内部的等效电路模型结构图

Fig. 12 Configuration diagram of DSSC internal battery equivalent circuit model

表 3 不同复合量的 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 薄膜基 DSSC 的交流阻抗拟合参数

Table 3 EIS parameters of DSSCs based on different $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ films

Film	R_1/Ω	Error (R_1)	R_2/Ω	Error (R_2)
TiO_2	14.12	4.4%	128.4	1.0%
$\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -2.3%	30.83	0.8%	63.73	1.1%
$\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -3.3%	23.64	1.1%	28.02	1.8%
$\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -4.6%	18.44	2.1%	40.00	2.3%
$\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ -5.8%	20.49	1.7%	103.6	1.8%

输, 降低了电子在薄膜中传输阻力, 有利于电池整体的电子收集, 因而提高了短路电流, 电池效率最高。当 PW_{12} 复合量达到 5.8% 时, 阻抗半圆弧反而增大, 说明过量的 PW_{12} 抑制了电子的传输, 导致短路电流降低。

3 结论

1) 采用负载浸渍法制备了 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 复合粉体, PW_{12} 的 Keggin 结构保持良好, 且 PW_{12} 没有改变 TiO_2 颗粒的纳米尺寸和锐钛矿晶型, PW_{12} 和 TiO_2 表面羟基形成氢键紧密结合。

2) 将 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 粉体复合到 TiO_2 薄膜, 有效减小 PW_{12} 直接加入降低染料吸附的影响, 促进了电子在薄膜内部的传输和电子空穴的分离, 降低了电子在薄膜中传输阻力, 提高了电池的光电转换效率和能量转换效率。

3) 当 PW_{12} 复合量在 0~4.6% 时, 电池开路电压基本保持不变, 短路电流密度有较大提高。当 PW_{12} 复合量为 3.3% 时, $\eta=3.5\%$, $J_{\text{sc}}=9.52 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}}=0.629 \text{ V}$, $F_{\text{r}}=0.59$, 比相同条件下纯 TiO_2 提高了 75%。

REFERENCES

[1] 陶海军, 陶杰, 汪涛, 包祖国. 有机电解液中 TiO_2 纳米管

阵列的制备及其光电性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2326-2332.

TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Tao, BAO Zu-guo. Fabrication of TiO_2 nanotube arrays in organic electrolyte and its photoelectric performances[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2326-2332.

[2] ZHOU Yi, LI Dang, HUANG Yan, HE Wen-hong, XIAO Bin, LI Hong. Effect of KOH treatment on structural and photovoltaic properties of ZnO nanorod arrays[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11): 2736-2741.

[3] 李景哲, 孔凡太, 武国华, 黄阳, 陈汪超, 戴松元. 染料敏化太阳能电池中 TiO_2 /染料/电解质界面的修饰[J]. 物理化学学报, 2013, 29(9): 1851-1864.

LI Jing-zhe, KONG Fan-tai, WU Guo-hua, HUANG Yang, CHEN Wang-chao, DAI Song-yuan. TiO_2 /dye/electrolyte interface modification for dye-sensitized solar cells[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(9): 1851-1864.

[4] 王超磊, 王泽清, 马廷丽. 具有推拉电子结构卟啉染料的合成及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 应用化学, 2013, 30(7): 757-763.

WANG Chao-lei, WANG Ze-qing, MA Ting-li. Synthesis of porphyrin dyes with electron donate-withdraw structure and their applications in dye-sensitized solar cells[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(7): 757-763.

[5] 陈爱莲, 钱程, 李志娜. 反蛋白石结构大孔碳材料的制备及其在染料敏化太阳能电池对电极中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 981-986.

CHEN Ai-lian, QIAN Cheng, LI Zhi-na. Preparation of inverted opal macroporous carbon material and its application in dye-sensitized solar cells as counter electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 981-986.

[6] 王鹏. 高效高稳定钉基染料敏化太阳能电池的研究工作介绍[J]. 科学观察, 2012, 7(6): 54-55.

WANG Peng. Introduction of efficient and stable ruthenium based dye sensitized solar cell research work[J]. Science Focus, 2012, 7(6): 54-55.

[7] MATHEW S, YELLA A, GAO P, HUMPHRY-BAKER R, CURCHOD B F, ASHARI-ASTANI N, TAVERNELLI I, ROTHLSBERGER U, NAZEERUDDIN M K, GRATZEL M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(3): 242-247.

[8] SUN Zhi-xia, LI Feng-yan, ZHAO Ming-liang, XU Lin, FANG Shu-na. A comparative study on photoelectrochemical performance of TiO_2 photoanodes enhanced by different polyoxometalates[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 30: 38-41.

[9] WANG Shi-Ming, LIU Lin, CHEN Wei-Lin, WANG En-Bo, SU Zhong-Min. Polyoxometalate-anatase TiO_2 composites are introduced into the photoanode of dye-sensitized solar cells to

- retard the recombination and increase the electron lifetime[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(8): 2691–2695.
- [10] WANG Shi-ming, LIU Lin, CHEN Wei-lin, SU Zhong-min, WANG En-bo, LI Chao. Polyoxometalate/TiO₂ interfacial layer with the function of accelerating electron transfer and retarding recombination for dye-sensitized solar cells[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 53(1): 150–156.
- [11] CARRIAZO D, ADDAMO M, MARCI G, MARTIN C, PALMISANO L, RIVES V. Tungstophosphoric acid supported on polycrystalline TiO₂ for the photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution and propan-2-ol in vapour phase[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 356(2): 172–179.
- [12] KANZAKI T, NAKADE S, WADA Y, YANAGIDA S. Retardation of interfacial charge recombination by addition of quaternary ammonium cation and its application to low temperature processed dye-sensitized solar cells[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2006, 5(4): 389–394.
- [13] FAN Ke, LIU Min, PENG Tian-you, MA Liang, DAI Ke. Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO₂ film for dye-sensitized solar cells[J]. Renewable Energy, 2010, 35(2): 555–561.
- [14] MORI S, SUNAHARA K, FUKAI Y, KANZAKI T, WADA Y, YANAGIDA S. Electron transport and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells fabricated without sintering process[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20505–20509.
- [15] NOGUEIRA A F, FORMIGA A L, WINNISCHOFER H, NAKAMURA M, ENGELMANN F M, ARAKI K, TOMA H E. Photoelectrochemical properties of supramolecular species containing porphyrin and ruthenium complexes on TiO₂ films[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2004, 3(1): 56–62.
- [16] LI Wen-zhang, JIN Guan-hua, HU Hai-shi, LI Jie, YANG Ya-hui, CHEN Qi-yuan. Phosphotungstic acid and WO₃ incorporated TiO₂ thin films as novel photoanodes in dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 499–507.
- [17] PARAYIL S K, LEE Y M, YOON M J. Photoelectrochemical solar cell properties of heteropolytungstic acid-incorporated TiO₂ nanodisc thin films[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(6): 1211–1216.
- [18] PIRAS F M, ROSSI A, SPENCER N D. Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction[J]. Tribology Letters, 2003, 15(3): 181–191.
- [19] 尹月锋, 梁桂杰, 张强, 潘峥, 李望南, 李在房. 基于 Pechini 溶胶-凝胶法的染料敏化太阳能电池的优化[J]. 无机材料学报, 2016, 3(7): 739–744.
- YIN Yue-feng, LIANG Gui-jie, ZHANG Qiang, PAN Zheng, LI Wang-nan, LI Zai-fang. Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by pechini sol-gel method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 3(7): 739–744.
- [20] LÜ Yu-xia, LI Wen-zhang, LI Jie, YANG Ya-hui, LI Yao-min, CHEN Qi-yuan. In situ formation of ZnO scattering sites within a TiO₂ nanoparticles film for improved dye-sensitized solar cells performance[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 438–445.
- [21] LONGO C, FREITAS J, de PAOLI M A. Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 159(1): 33–39.
- [22] FABREGAT-SANTIAGO F, BISQUERT J, GARCIA-BELMONTE G, BOSCHLOO G, HAGFELDT A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 87(1): 117–131.
- [23] HAN L Y, KOIDE N, CHIBA Y, MITATE T. Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(13): 2433–2435.
- [24] FABREGAT-SANTIAGO F, GARCIA-BELMONTE G, BISQUERT J, ZABAN A, SALVADOR P. Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(2): 334–339.
- [25] LIU Yang, LI Jie, LI Wen-zhang, YANG Ya-hui, LI Yao-min, CHEN Qi-yuan. Enhancement of the photoelectrochemical performance of WO₃ vertical arrays film for solar water splitting by gadolinium doping[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(27): 14834–14842.
- [26] 刘伟庆, 寇东星, 蔡墨朗, 胡林华, 戴松元. 染料敏化太阳电池阻抗特性研究[J]. 化学进展, 2012, 24(5): 722–733.
- LIU Wei-qing, KOU Dong-xing, CAI Mo-lang, HU Lin-hua, DAI Song-yuan. Progress in Chemistry[J]. 2012, 24(5): 722–733.
- [27] 林嘉鹏, 张海燕, 陈易明, 魏爱香, 刘传标, 陈雨婷. 碳纳米复合对电极染料敏化太阳能电池的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1753–1758.
- LIN Jia-peng, ZHANG Hai-yan, CHEN Yi-ming, WEI Ai-xiang, LIU Chuan-biao, CHEN Yu-ting. Electrochemical performance of carbon nano-composite counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1753–1758.

Fabrication and performance of dye-sensitized solar cells base on Keggin phosphotungstic acid-TiO₂ composite

YANG Ya-hui¹, HOU Wu-jiao², ZHAN Fa-qi²

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: PW₁₂-TiO₂ powders were prepared by impregnation method base on Keggin phosphotungstic acid(PW₁₂)-TiO₂ composite. The PW₁₂/TiO₂ films were fabricated using PW₁₂-TiO₂ powders mixed with TiO₂ by doctor-blade method. The morphologies and optical absorption properties of the films were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-vis spectrum. The performances of D102 dye-sensitized solar cells based on PW₁₂/TiO₂ films were studied. The results show that the average size of PW₁₂/TiO₂ powders is 20 nm, TiO₂ exhibits primarily anatase type, and the PW₁₂/TiO₂ films prepared by the two-step method keeps the structure of phosphotungstic acid. The introduction of phosphotungstic acid does not change the morphology and structure of TiO₂ films, but promotes the separation of electrons and holes, reduces the resistance of electron transport in the film, thus improves the photoelectric conversion efficiency of the cell. When the mass fraction of PW₁₂ is 3.3%, the maximum short-circuit current density (J_{SC}) of DSSC based on PW₁₂/TiO₂ film is 9.52 mA/cm², and the maximum total energy conversion efficiency (η) is 3.5%.

Key words: phosphotungstic acid; TiO₂; dye-sensitized solar sells; composite

Foundation item: Project(21171175) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-05-31; **Accepted date:** 2016-07-27

Corresponding author: YANG Ya-hui; Tel: +86-731-84617670; E-mail: yangyahui2002@sina.com

(编辑 何学锋)