夹心型多酸修饰 TiO₂ 在染料敏化太阳能电池中的应用

张鹤, 李建平, 陈维林*, 王恩波*

东北师范大学多酸科学教育部重点实验室, 长春 130024

* 联系人, E-mail: chenwl@nenu.edu.cn; wangeb889@nenu.edu.cn

2018-06-26 收稿, 2018-07-30 修回, 2018-08-01 接受, 2018-08-17 网络版发表

中央高校基础研究基金(2412017FZ012, 2412018QD003)和吉林省自然科学基金(20180101298JC)资助

摘要 染料敏化太阳能电池(DSSCs)作为一种新型的光学器件近年来受到广泛关注. 然而, 光生电子-空穴复合严重影响染料敏化太阳能电池的光电转化效率. 多金属氧酸盐(POMs)具有优良的光电化学性质, 能够作为极好的电子萃取剂应用于染料敏化太阳能电池光阳极中. 本文通过溶胶凝胶法将具有分子内电子转移特性的夹心型多酸化合物 K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O 与 TiO₂ 复合, 制备 POM@TiO₂ 复合光阳极. 光学和电化学测试表明, 其最低未占分子轨道(LUMO)能级(-0.06 V)低于 TiO₂ 导带, 光学带隙为 2.82 eV. 光伏性能测试表明基于 POM@TiO₂/P25 复合光阳极的 DSSC 效率达到了 6.33%, 相比于纯 TiO₂ 光阳极电池(5.52%)提高了 15%. 电化学阻抗谱(EIS)、暗电流测试和开路电压衰减测试证明夹心型多酸化合物有效地抑制电子-空穴复合, 增长电子寿命. 入射单色光子-电子转化效率(IPCE)测试进一步证明此多酸的引入增强了单色光转化效率(从 35% 提高到 53%).

关键词 染料敏化太阳能电池, 多金属氧酸盐, 光阳极, 电子传输, 电子-空穴复合

随着人们对生活的高质量要求, 对能源的需求越来越大. 现今, 化石能源的急剧消耗导致了全球能源紧缺. 同时, 化石燃料的燃烧也会带来温室效应, 全球空气质量的下降, 酸雨的形成及水体污染等一系列问题. 由于人们对自然的开发程度加大, 不可再生能源被大量消耗, 因此是否能够寻找到可以替代化石能源的新能源成为了人们日益关注的问题^[1~4]. 可再生能源中, 太阳能是我们普遍使用的清洁能源之一. 太阳能电池主要有硅太阳能电池、多晶体薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机聚合物太阳能电池等. 其中染料敏化太阳能电池(DSSCs)具有低价、制作简单以及高效率的优势^[1]. 其组成为光阳极、氧化还原电解质和对电极. 由于光阳极可以吸附染料并能影响电子的传输, 因此在 DSSCs 中起着至关重要的作用. 光阳极上的半导体材料主要由一些具有纳米尺寸或纳米结构的二元及多元化合物

组成. 所研究的 DSSCs 中, 以宽带的氧化物半导体作为光阳极的数量较多. 光阳极的种类、价带结构、表面形貌等因素都会对 DSSCs 的效率产生很大的影响. 目前可用作光阳极的半导体材料主要有 TiO₂, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, In₂O₃, Zn₂SnO₄, SrTiO₃, Fe₂O₃, CdS, WO₃, Ta₂O₃^[5~11]. 其中, 宽带隙半导体 TiO₂ 具有成本低、无毒且化学性质稳定的优势. 2014 年 Mathew 等人^[12]在 *Nature* 上报道以 TiO₂ 做光阳极制作的染料敏化电池, 效率达到了 13%. 然而, 当 DSSCs 中的敏化剂被光激发后, 产生的光生电子立即注入到半导体的导带. 在这个过程中, 电子通常可以与染料和电解质重新结合, 使电池的效率降低. 因此针对于这个问题, 研究者进行了对光阳极形态的控制, 金属改性与其他材料进行复合等研究^[13,14], 以改善光阳极的电子传输效率.

多金属氧酸盐(POMs)是一类具有钨、钼或钽的

引用格式: 张鹤, 李建平, 陈维林, 等. 夹心型多酸修饰 TiO₂ 在染料敏化太阳能电池中的应用. 科学通报, 2018, 63: 3333-3341

Zhang H, Li J P, Chen W L, et al. Application of sandwich-type polyoxometalates modified TiO₂ in dye-sensitized solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3333-3341, doi: 10.1360/N972018-00632

最高氧化态的金属氧簇, 由于其结构的多样性和独特的物理化学性质, 在催化、光化学、生物学和医学领域具有广泛的应用前景^[15]. POMs作为电子传输体已被广泛应用在DSSCs中. 在DSSCs中, 染料N719光致激发, 产生的光生电子注入到半导体TiO₂中, 电子经TiO₂再传递给多酸, 最后进入外电路. POMs可传递电子的这种特性可以很大程度地提高电池的光电转化效率. 目前有多种多酸被运用在太阳能电池的光学器件中, 并取得了很好的效果. 2007年Yoon课题组^[16]用旋涂的方式将含钨的多金属盐酸盐均匀地旋涂在TiO₂阳极膜上. 该含钨的多金属氧酸盐作为一种良好的电子受体, 可有效地将敏化剂产生的光生电子传递到外电路, 并能抑制电子-空穴的复合, 使电池效率提高了23%. 2009年, Xu等人^[17]报道了将多酸SiMo₁₂和有机物质酞菁用层接层(LbL)的方法制备光阳极, 复合膜相较于单独使用的铜酞菁, 光电转换效率明显增强. 这主要是因为多酸SiMo₁₂的掺入使酞菁被激发出的电子可以更好地传递到外电路, 促进了电子和空穴的有效分离. 2013年本课题组^[18]首次将开普勒型多酸{W₇₂V₃₀}应用在DSSCs中, 产生了一定的光电响应; 2017年本课题组^[19]将夹心型多酸K₆Na₂Ni₂[Ni₄(H₂O)₂(SiW₉O₃₄)₂·30H₂O引入光阳极, 使电流密度及电池效率有效提高, 证明了供体-受体(donor-acceptor)型多酸以及开普勒型多酸可以有效地抑制电子和空穴复合, 并延长电子寿命.

夹心型POMs是目前被广泛研究的功能性POM, 其磁性、催化性质以及光电性能已被深入研究. 我们通过循环伏安和固体紫外漫反射计算出该夹心型多酸化合物K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}的最高占有轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级, 发现该多酸化合物的LUMO能级低于TiO₂. 因此光照时, N719产生的光生电子可以传递到TiO₂上, 再经多酸化合物传递到外电路, 在整个过程中多酸化合物能起到电子传输体的作用. 本文通过溶胶凝胶法将夹心型POM K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}引入DSSCs的光阳极中, 对修饰前后的阳极膜组装的电池测试了电流密度-电压(*J-V*)曲线, 并计算了它们的效率. 结果表明, P25膜制作的DSSCs的效率是5.52%, 而用POM@TiO₂/P25光阳极制作的DSSC效率达到了6.33%, 与前者相比提高了15%. POM@TiO₂/P25组装成电池, 效率比P25阳极膜明显增高. 此外, 还通过测试DSSCs的阻抗, 开路电

压衰退曲线以及暗电流曲线, 证明了这种多酸化合物具有抑制电子-空穴复合以及延长电子寿命的作用.

1 材料与方法

(i) 原料与仪器. K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O, Na₂WO₄·2H₂O, 磷酸、冰醋酸、P25(德国)、乙醇、松油醇、乙基纤维素、硫酸钠、硫酸钡、氧化铝抛光粉、氯化钾; Alpha Centaur FTIR红外光谱仪、紫外-可见分光光度计(SHIMADZU UV-2600)、Rigaku D/MAX-2550粉末衍射仪(XRD)、SU8010扫描电子显微镜(SEM)、PerkinElmer TGA7热分析仪、太阳能电池光谱响应测试系统(IPCE)、电化学工作站(上海辰华CHI601D)、恒电位仪.

(ii) Na₉[A-PW₉O₃₄]·7H₂O和K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}的合成. 根据文献[20]合成Na₉[A-PW₉O₃₄]·7H₂O和K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}. 详细过程如下: 将30 g Na₂WO₄·2H₂O溶解于37.5 mL蒸馏水中, 不断搅拌, 直至固体完全溶解, 然后逐滴加入1 mol L⁻¹ 85%的磷酸, 将溶液的pH调节到8~9, 剧烈搅拌, 同时将5.6 mL的冰醋酸逐滴加入到溶液中, 产生大量白色沉淀, 持续搅拌1 h, 抽滤、室温下干燥, 产量为19.1 g.

取0.356 g的K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O溶解在6 mL蒸馏水中, 并加热至60℃, 搅拌, 得到翠绿色溶液. 称取Na₉[A-PW₉O₃₄]·7H₂O 0.774 g, 加入上述翠绿色溶液中, 不断搅拌, 溶液的颜色由翠绿色变为橄榄绿, 将溶液趁热抽滤, 得到的滤液放在敞口容器中, 置于暗处2 h后, 溶液中出现亮黄绿色的针状晶体, 抽滤, 并用蒸馏水洗涤^[20].

(iii) 光阳极的制备. 将5 mL钛酸异丙酯和3 mL正丁醇混合, 在45℃下搅拌加热3 h, 随后称取0.05 g K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}多酸将其溶于8 mL水中, 将多酸的水溶液缓慢加入钛酸异丙酯和正丁醇的混合溶液中, 在80℃加热3 h. 将制得的混合物80℃干燥12 h. 将干燥完毕的混合物水洗3次, 80℃干燥, 得到POM@TiO₂复合物.

根据文献[22,23]制备TiO₂浆料: 称取0.57 g TiO₂粉末及0.03 g POM@TiO₂复合物加入研钵, 并用移液枪量取100 μ L的乙酸, 研磨5 min, 然后加入蒸馏水100 μ L研磨1 min, 重复5次, 加入100 μ L乙醇, 研磨1 min, 共重复15次; 再分6次加入250 μ L的乙醇, 每次研磨1 min. 用适量乙醇将TiO₂浆料转移到烧杯中,

搅拌1 min, 超声1 min, 再搅拌1 min; 然后, 在搅拌的同时, 加入2.24 mL松油醇, 搅拌1 min, 超声1 min, 再搅拌1 min, 加入20 mL乙基纤维素的乙醇溶液, 搅拌1 min, 超声1 min, 80℃加热浆料, 使乙醇蒸干。

导电玻璃(FTO)的清洗: 加入洗涤剂超声30 min, 然后用水将洗涤剂的残留泡沫冲洗干净, 加入异丙醇超声30 min, 再加入乙醇超声30 min; 将超声完毕的FTO单片取出, N₂吹干, 用丝网印刷法将上步制得的浆料刮在FTO上, 然后浸泡染料N719, 制做光阳极。

(iv) 组装电池. 以N719染料敏化的POM@TiO₂/P25纳米多孔薄膜为光阳极, 以铂片为对电极, 将染料敏化的光阳极以及对电极用夹子固定, 并在其间隙中滴入电解质(0.1 mol L⁻¹ LiI, 0.05 mol L⁻¹ I₂, 0.6 mol L⁻¹ 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘和0.5 mol L⁻¹ 4-叔丁基丙腈)得到染料敏化太阳能电池。

(v) 电池的光电性能测试. 采用500 W氙灯为太阳光模拟光源, 其入射光强 P_{in} 为100 mW cm⁻²; 室温下, 采用电化学工作站进行测试, 测试DSSCs的暗电流曲线、循环伏安曲线、开路电压衰退曲线及 $J-V$ 曲线; 记录DSSC的电流密度 J_{sc} 以及开路电压 V_{oc} , 并计算其填充因子 FF 以及光电转换效率 η ; 恒电位仪测量DSSCs的交流阻抗谱(EIS); 太阳能电池光谱响应测试系统测试DSSCs的入射单色光子-电子转换效率(IPCE)。

(vi) 表征与分析. 采用Alpha Centaur FTIR红外光谱仪测量夹心型多酸化合物的红外光谱, 用KBr压片法, 波长范围为400~4000 cm⁻¹; PerkinElmer TGA7热分析仪测试多酸的热重(TG)和差热(DTA)曲线; 用紫外-可见分光光度计SHIMADZU UV-2600测试夹心

型多酸化合物的固体紫外漫反射曲线, 硫酸钡作为标准参比, 测试的波长范围为200~800 nm; 使用Rigaku D/MAX-3 粉末衍射仪测试夹心型多酸化合物的XRD, 测试条件为Cu/Pd K α ($\lambda=1.5418$ Å), 室温, $2\theta=5^\circ\sim80^\circ$; 用SU8010扫描电子显微镜观察复合膜的表面形貌及元素分布。

2 结果与讨论

2.1 夹心型多酸的表征

图1(a)为夹心型多酸K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O的XRD谱, 可以看出本文合成的这种多酸与文献[20]报道的XRD衍射峰基本一致. 图1(b)为本文合成的POMs的红外图, Na₉[A-PW₉O₃₄]}·7H₂O特征吸收峰1052(s) cm⁻¹归属于W-O_a键的吸收峰, 941(s) cm⁻¹归属于W=O_d键的吸收峰, 886(m), 836(s) cm⁻¹归属于W-O_b-W的特征吸收峰, 760(s) cm⁻¹归属于W-O_c-W的吸收峰; K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O特征吸收峰1665.1(m) cm⁻¹属于C=O的伸缩振动吸收, 1281.4(s) cm⁻¹属于C-O伸缩以及-O-C=O弯曲震动, 1067.6(m) cm⁻¹归属于W-O_a键的吸收峰, 930.1(m) cm⁻¹归属于W=O_d键的吸收峰, 883.1(w), 843.2(w) cm⁻¹归属于W-O_b-W的特征吸收峰。

图1(c)为夹心型多酸K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O在空气气氛中煅烧的TG和DTA曲线. 很明显, 夹心型POM K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O的TG曲线出现了2步失重: 第1步失重在100℃以下, 第2步失重在100~400℃, 在这个过

图1 (网络版彩色)夹心型多酸的晶体表征. (a) 夹心型多酸K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O的XRD谱; (b) 多酸Na₉[A-PW₉O₃₄]}·7H₂O和K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O的红外谱图; (c) K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O的TG以及DTA曲线

Figure 1 (Color online) Crystalline characterization of sandwich-type POM. (a) The XRD spectrum of sandwich-type POM K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O. (b) IR spectra of Na₉[A-PW₉O₃₄]}·7H₂O and K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O. (c) TG and DTA curves of K₁₅{K₃[(A- α -PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]}·29H₂O

程中多酸共失重10%，这可能是由于多酸分子失去了结晶水。而在DTA曲线中，约460.31℃处出现放热峰。以上结果说明多酸在460.31℃分解。

2.2 夹心型多酸的能级测定

通过循环伏安法测试该多酸化合物的氧化还原性能，采取三电极体系，以玻碳电极为工作电极、铂丝为对电极、Ag/AgCl电极为参比电极，电解质为1 mol/L Na₂SO₄溶液，测试结果如图2(a)所示。因为多酸及多酸衍生物的LUMO是以钨原子为中心的d轨道的组合，因此通过第1个还原电位(-0.25 V)来计算多酸化合物的LUMO能级，其计算公式为 $E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.19$ ^[21]，经计算该多酸化合物的LUMO能级为-0.06 V。

通过固体紫外漫反射对多酸K₁₅{K₃[(A-α-PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}的带隙进行估算。利用 $[F(R_{\infty})/hv]^2$ 对 $hv(hv=1240/\lambda, R_{\infty}=R_{\infty(\text{样品})}/R_{\infty(\text{参比})})$ 作图得到Kubelka-Munk曲线。得到函数图后，如图2(b)所示作切线，切线与横坐标的交点即为禁带带隙(2.82 eV)，最后得到TiO₂和该多酸化合物的能级图2(b)。由图可知，多酸K₁₅{K₃[(A-α-PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}的LUMO能级为-0.06 V，低于TiO₂的导带，意味着染料的光生电子可以传递到TiO₂和多酸上，从而进入外电路，多酸可以阻止传递到TiO₂的光生电子回流发生电子-空穴复合。

2.3 夹心型多酸化合物修饰的光阳极形貌及组成

为了研究多酸对TiO₂形貌的影响，对复合膜进行了元素分布(Mapping)和SEM测试。X射线能量色散

谱(EDS)可知，复合膜上具有C, O, P, Fe, Ti, W元素，元素含量如图3(a)所示。从Mapping分析中得出，C, O, P, Fe, Ti, W元素在TiO₂复合膜的分布如图3(b)~(g)所示。由图可知，多酸K₁₅{K₃[(A-α-PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}在TiO₂膜上均匀分布，说明夹心型多酸复合物成功地修饰了TiO₂阳极膜。

图4是P25和POM@TiO₂/P25的SEM图，多酸修饰前后，P25阳极膜的形貌并没有发生明显的变化，说明多酸对二氧化钛的形貌并没有产生影响。

POM@TiO₂/P25复合材料和锐钛矿TiO₂的XRD谱图如图5所示。从图中可以看出，二者的衍射峰位置以及强弱基本一致，且与锐钛矿标准卡片(JCPDS No. 21-1272)的峰位置一致，这说明复合材料中的TiO₂在煅烧后成功地转变为锐钛矿晶型。在复合材料的XRD谱中，未观察到多酸K₁₅{K₃[(A-α-PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}的衍射峰，这可能是由于多酸在复合材料中的含量相对较低的缘故。

2.4 DSSCs的光电性能

在AM1.5 100 mW/cm²的光照条件下测试了复合膜以及P25光阳极制作的DSSCs光伏性能，图6(a)展示了二者的光电流密度-电压特性曲线，其 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 和 η 列于表1，这些数据是10次测试的平均值。很明显，POM@TiO₂/P25复合膜组装的DSSC的光电转化性能最佳。复合膜制作的DSSC其电池效率达到了6.33%，与P25光阳组装的DSSC效率(5.52%)相比，光电转换效率提高了15%。说明将夹心型多酸K₁₅{K₃[(A-α-PW₉O₃₄)₂Fe₂(C₂O₄)₂]·29H₂O}引入TiO₂半导体，多酸可作为电子受体接受染料激发的电子，

图2 (网络版彩色)夹心型多酸的能级测定。(a) 循环伏安曲线；(b) Kubelka Munk-E曲线以及TiO₂及夹心型POM的能级示意图

Figure 2 (Color online) Energy level calculation of sandwich-type POM. (a) The cyclic voltammogram. (b) The Kubelka Munk-E curve and the energy levels of TiO₂ and sandwich-type POM

图 3 (网络版彩色)光阳极的形貌表征. (a) POM@TiO₂/P25 复合材料的EDS图. 元素分布图: (b) C; (c) O; (d) P; (e) Ti; (f) Fe; (g) W
Figure 3 (Color online) Morphological characterization of photoanodes. (a) The EDS spectrum of POM@TiO₂/P25 composite material. The element distribution: (b) C; (c) O; (d) P; (e) Ti; (f) Fe; (g) W

图 4 SEM图. (a) P25 阳极膜; (b) POM@TiO₂/P25 阳极膜
Figure 4 The SEM images. (a) Anode membrane of P25; (b) anode membrane of POM@TiO₂/P25

并阻止激发电子重新与染料的空穴复合以及与光阳极和电解质界面层上的I₂反应.

利用IPCE评估了DSSCs对入射光的光电流响应影响,如图6(b)所示. 与P25光阳极制作的DSSC相比, POM@TiO₂/P25光阳极制作的DSSC具有更宽的响应

图 5 (网络版彩色)POM@TiO₂/P25 复合材料和锐钛矿TiO₂的XRD谱
Figure 5 (Color online) The XRD spectra of POM@TiO₂/P25 composites and anatase TiO₂

图6 (网络版彩色)DSSCs的电化学测试. (a) P25 阳极膜与POM@TiO₂/P25 复合材料制作的DSSCs的J-V曲线; (b) P25 阳极膜与POM@TiO₂/P25 复合材料制作的DSSCs的单色光转换效率

Figure 6 (Color online) Electrochemical testing of DSSCs. (a) The J-V curves of DSSCs produced by P25 anode film and POM@TiO₂/P25 composite material. (b) Single-color optical conversion efficiency of DSSCs made of P25 anode film and POM@TiO₂/P25 composite material

表1 P25 阳极膜与POM@TiO₂/P25 复合材料制作的DSSCs的光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs produced by P25 anode film and POM@TiO₂/P25 composite material

	$J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})$	V_{oc}	FF	$\eta(\%)$
P25	14.50	0.65	0.58	5.52
POM@TiO ₂ /P25阳极膜	18.10	0.69	0.51	6.33

图7 (网络版彩色)DSSC的电化学阻抗能谱. (a) Nyquist图; (b) Bode图; (c) 黑暗条件下测试的DSSC的光电流密度-电压曲线; (d) DSSCs的电压衰减曲线

Figure 7 (Color online) Electrochemical impedance spectroscopy of DSSC. (a) Nyquist plot; (b) Bode diagram; (c) the light current density-voltage curve of DSSC tested under dark condition; (d) the voltage decay curve of DSSCs

范围300~700 nm, 同时在400~800 nm的波长范围内, IPCE值高达53%, 说明多酸的加入增强了光电转化效率.

EIS测试对于评价电池中相关的电子传递行为的过程以及研究太阳能电池的内阻十分重要^[24~26]. 对于DSSCs, EIS的Nyquist图通常呈现的是一个处在高频区小半圆和一个处在低频区的大半圆. 小半圆表示电荷转移电阻, 而大半圆反映了电解质界面处的光生电子传输电阻, 本文主要关注的是经多酸修饰的TiO₂阳极膜中的光生电子转移以及POM@TiO₂/电解质界面处的电荷转移即复合电阻(R_{pt}), 所以只涉及Nyquist图的大半圆. 如图7(a)和(b)所示, 复合膜的 R_{pt} 更高一些, 说明多酸有效地抑制了电子和空穴的复合, 使电子可以充分地传递到外电路.

图7(c)为黑暗条件下测试的P25阳极膜以及POM@TiO₂/P25制作的阳极膜组装成DSSCs的*J-V*特性曲线. 由图可知, POM@TiO₂/P25制作的阳极膜的电流衰减小于P25阳极膜, 说明夹心型多酸化合物更有效地抑制了电子-空穴复合.

图7(d)为P25阳极膜以及POM@TiO₂/P25制作的

阳极膜组装成DSSCs的开路电压衰退曲线. 显然, POM@TiO₂/P25制作的阳极膜组装成DSSCs电压衰退比P25阳极膜制成的电池要慢, 表明多酸的引入增长了电子的寿命.

3 结论

本文根据文献合成夹心型多酸化合物 $K_{15}\{K_3[(A-\alpha-PW_9O_{34})_2Fe_2(C_2O_4)_2]\} \cdot 29H_2O$, 并通过溶胶凝胶法制备了POM@TiO₂复合材料. 研究表明, 该多酸化合物的LUMO能级(-0.06 V)低于二氧化钛的导带(-0.5 V), 因此多酸化合物可以有效地将染料产生的光生电子传递到外电路. 此外, 阻抗、暗电流及开路电压衰退等结果证明了夹心型多酸化合物的加入, 抑制了电子和空穴的复合并增强了电子的寿命, 使DSSCs的效率得到有效提高($J_{sc}=18.10 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.69 \text{ V}$, $FF=0.51$, $\eta=6.33\%$). 此复合材料获得的POM@TiO₂/P25 DSSC显示出比P25 DSSC更高的效率, 说明这项工作不仅为具有分子内电荷转移的多酸提出了新的应用, 同时拓展了染料敏化太阳能电池的发展空间.

参考文献

- O'Regan B, Grätzel M. Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737-740
- Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol*, 2004, 164: 3-14
- Shah A, Torres P, Tscharnner R, et al. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 1999, 285: 692-698
- Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol*, 2003, 4: 145-153
- Yella A, Lee H W, NTsao H, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt(II/III)-based redox electrolyte exceed 12% efficiency. *Science*, 2011, 334: 629-634
- Memarian N, Concina I, Braga A, et al. Hierarchically assembled ZnO nanocrystallites for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 12529-12533
- Birkel A, Lee Y G, Koll D, et al. Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on SnO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5392-5400
- Kim D W, Shin S S, Cho I S, et al. Synthesis and photovoltaic property of fine and uniform Zn₂SnO₄ nanoparticles. *Nanoscale*, 2012, 4: 557-562
- Zhang H, Wang Y, Yang D, et al. Directly hydrothermal growth of single crystal Nb₃O₇(OH) nanorod film for high performance dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2012, 24: 1598-1603
- Zhang H D, Tachibana Y, Kalantarzadeh K. Dye-sensitized solar cells based on WO₃. *Langmuir*, 2010, 24: 19148-19152
- Burnside S, Moser J E, Grätzel M, et al. Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar device: Increasing photovoltage through flatband potential engineering. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9328-9332
- Mathew S, Yella A, Gao P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature*, 2014, 10: 1038-1045
- Hagfeldt A, Grätzel M. Molecular photovoltaics. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 269-277
- Kikuchi H, Kitano M, Takeuchi M, et al. Extending the photoresponse of TiO₂ to the visible light region: Photoelectrochemical behavior of TiO₂ thin films prepared by the radio frequency magnetron sputtering deposition method. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 5537-5541

- 15 Rhule J T, Hill C L, Judd D, et al. Polyoxometalates in medicine. *Chem Rev*, 1998, 98: 327–357
- 16 Parayil S K, Lee Y M, Yoon M. Photoelectrochemical solar cell properties of heteropolytungstic acid-incorporated TiO₂ nanodisc thin films. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1211–1216
- 17 Xu B, Xu L, Gao G, et al. Multicolor electrochromic and pH-sensitive nanocomposite thin film based on polyoxometalates and polyvinylidene. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2246–2252
- 18 Jin G, Wang S M, Chen W L, et al. A photovoltaic system composed of a keplerate-type polyoxometalate and a water-soluble poly(*p*-phenylenevinylene) derivative. *Mater Chem A*, 2013, 1: 6727–6731
- 19 Wang Y J, Chen W L, Chen L, et al. Sandwich-type silicotungstate modified TiO₂ microspheres for enhancing light harvesting and reducing electron recombination in dye-sensitized solar cells. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 559–566
- 20 Duan Y, Waerenborgh J C, Clemente-Juan J M, et al. Light-induced decarboxylation in a photo-responsive iron-containing complex based on polyoxometalate and oxalato ligands. *Chem Sci*, 2017, 8: 305–315
- 21 Li J S, Sang X J, Chen W L, et al. The research of a new polyoxometalates based photosensitizer on dye sensitized solar cell. *Inorg Chem Commun*, 2013, 38: 78–82
- 22 Habibi M H, Zendehelel M. Fabrication and characterization of self-assembled multilayer nanostructure titania with high preferential (101) orientation on alumina thin films by layer-by-layer dip-coating method. *Nanosci Curr*, 2010, 6: 642–647
- 23 Habibi M H, Zendehelel M. Synthesis and characterization of titania nanoparticles on the surface of microporous perlite using sol-gel method: Influence of titania precursor on characteristics. *J Inorg Organomet Polym*, 2011, 21: 634–639
- 24 Li J S, Sang X J, Chen W L, et al. Enhanced visible photovoltaic response of TiO₂ thin film with an all-inorganic donor-acceptor type polyoxometalate. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13714–13721
- 25 Fabregat S F, Garcia B G, Mora S I, et al. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Chem Chem Phys*, 2011, 13: 9083–9118
- 26 Goes M S, Joanni E, Muniz E C, et al. Impedance spectroscopy analysis of the effect of TiO₂ blocking layers on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12415–12421

Summary for “夹心型多酸修饰 TiO₂ 在染料敏化太阳能电池中的应用”

Application of sandwich-type polyoxometalates modified TiO₂ in dye-sensitized solar cells

He Zhang, Jian-Ping Li, Wei-Lin Chen^{*} & En-Bo Wang^{*}

Key Laboratory of Polyoxometalates Science Ministry of Education in Northeast Normal University, ChangChun 130024, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: chenwl@nenu.edu.cn; wangeb889@nenu.edu.cn

Nowadays, the rapid consumption of fossil energy has led to global energy shortage. At present, more than 80% of the energy consumed globally is derived from non-renewable fossil fuels such as coal, oil and natural gas. The burning of fossil fuels will also bring about a series of problems such as the greenhouse effect, the falling quality of global air, the formation of acid rain and the pollution of water bodies. Therefore, whether new energy sources that can replace fossil energy can be found has become an increasingly popular concern problem. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a new type of renewable energy source have attracted wide attention in recent years, because of their simple fabrication process, low production costs, relatively high photoelectric conversion efficiency (PCE), and being environmentally safe. But the recombinations of photogenerated electrons holes are seriously affected the photoelectric conversion efficiency of DSSCs. Polyoxometalates (POMs) are a class of metal oxide clusters with the highest oxidation state of tungsten, molybdenum or vanadium. Due to their structural diversity and unique physicochemical properties, they have been applied in catalysis, photochemistry, biology and medicine. However, due to POMs have excellent photoelectrochemical properties, which can be used as an excellent electronic extractant in the photoanode of DSSCs. Here, the sandwich-type polyoxometalates compound $K_{15}\{K_3[(A-\alpha-PW_9O_{34})_2Fe_2(C_2O_4)_2]\} \cdot 29H_2O$ with the intramolecular electron transfer properties is composited with TiO₂ by sol-gel method to prepare a POM@TiO₂ composite photoanode. The energy band structure of the polyoxometalate is studied by optical and electrochemical measurements. The result shows that the LUMO energy level (−0.06 V) of the sandwich-type polyoxometalates is lower than that of TiO₂ and the optical band gap is 2.28 eV. The performance test shows that the DSSC efficiency of POM@TiO₂ composite photoanode production reached 6.33%, which is 15% higher than that of battery whose anode is pure TiO₂ (5.52%). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), dark current tests and voltage decay curve tests demonstrate that sandwich-type POMs effectively suppress electron-hole recombinations and increase electron lifetime. The incident monochromatic photon-electron conversion efficiency (IPCE) test further demonstrates that the introduction of the POMs increases the monochromatic conversion efficiency (from 35% to 53%).

dye-sensitized solar cells, polyoxometalates, anode, electrons transmitting, the recombinations of photogenerated electrons and holes

doi: 10.1360/N972018-00632