

H₃PW₁₂O₄₀ 对 TiO₂ 纳米管光伏效应影响的研究

孙淑艳¹ 孙 虹¹ 罗新泽^{1*} 历凤燕²

(1.伊犁师范学院化学与环境科学学院,伊犁 835000;2.东北师范大学化学学院,长春 130024)

摘 要 将 H₃PW₁₂O₄₀ (PW₁₂) 用电沉积法沉积在 TiO₂ 纳米管薄膜上,得到 PW₁₂-TiO₂ 纳米管复合薄膜,再将 PW₁₂-TiO₂ 纳米管复合薄膜组装成光伏电池,测定其光电转换效率。结果表明:用 PW₁₂ 修饰的 TiO₂ 纳米管薄膜的光电转换效率达到 3.62%,是未修饰 TiO₂ 纳米管薄膜(0.36%)的 10 倍左右,说明在 TiO₂ 纳米管薄膜光电转换时 PW₁₂ 能有效地抑制光生电子-空穴的复合,起到了储存和转移电子的作用,从而极大地提高了 TiO₂ 纳米管薄膜的光电转换效率。

关键词 TiO₂ 纳米管,光伏电池,多酸,光电转换效率

Influence of H₃PW₁₂O₄₀ on photovoltaic efficiency of TiO₂ nanotube

Sun Shuyan¹ Sun Hong¹ Luo Xinze¹ Li Fengyan²

(1.School of Chemistry and Environmental Science,Yili Normal University,Yili 835000;
2.College of Chemistry,Northeast Normal University,Changchun 130024)

Abstract Using electrodeposition method to compound a layer of H₃PW₁₂O₄₀ (PW₁₂) on TiO₂ nanotube film for the purpose of modification and then assembled such compounded film into the PV cell and determined their photoelectric conversion efficiency. The experimental results showed that the conversion efficiency (3.62%) made 10 times more than that of the non-modified (0.36%), meaning that such polyacid can effectively inhibit the compounding of PV electrons and holes and function to store and effectively converted the electrons, thus greatly enhancing the conversion efficiency.

Key words TiO₂ nanotube, PV cell, polyacid, PV conversion efficiency

单晶硅太阳能电池已得到人类广泛的应用,但其制作工艺复杂、生产成本较高制约着使用的普及,为了克服单晶硅太阳能电池的上述缺点,研究者不断寻找和应用非单晶硅替代单晶硅制作太阳能电池,其中最具代表性的是染料敏化太阳能电池材料^[1]。1991 年,Grätzel 小组成功研制出了纳米晶 TiO₂ 多孔电极的染料敏化太阳能电池(DSSCs)^[2],具有制作工艺简单、成本较低、污染小和使用寿命长等独特优点^[3]。2005 年,Schmuki 等^[4]也成功制备出了 TiO₂ 纳米管 DSSCs,其性能进一步得到改善^[5],成为科学研究的热点。

但是由于 TiO₂ 纳米材料在光电转换时电子-空穴复合的几率较大,导致其转换效率较低。有的采

用禁带宽度较窄的半导体与 TiO₂ 复合,通过复合体系中半导体与 TiO₂ 的能级差别来增强电荷分离和抑制电子-空穴的复合^[6-10]。本研究利用多酸与 TiO₂ 具有相似的能带结构^[11],电荷密度相对较低,可接受多个电子和传输电子,是一种良好的电子接受体的特性^[12],来修饰 TiO₂ 纳米管,以有效地抑制电子-空穴的复合,提高其光电转换性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯,钛箔(纯度为 99.9%,厚度 0.14mm),所用溶液均由去离子水配制。

红外光谱仪(FT-IR,IR Prestige-21 型),日本

基金项目:新疆维吾尔自治区高等学校科研计划项目(XJEDU2013I31);国家自然科学基金(21361027);伊犁师范学院研究生校级科研创新项目(2016YSY034)

作者简介:孙淑艳(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为多酸化学。

联系人:罗新泽(1963-),男,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为多酸化学。

岛津公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance A25 型), 德国布鲁克公司; 电子显微镜(SEM, SU-8010 型), 日本日立公司; 双显恒电位仪(DJS-292 型), 上海雷磁创益仪器仪表有限公司; 电化学工作站(CH1660D 型), 上海辰华仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 TiO_2 纳米管薄膜的制备

本实验采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管薄膜^[13], 先将钛箔裁剪成大小为 $25\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的长方形, 依次用去污粉、蒸馏水冲洗, 再分别用丙酮、无水乙醇溶液超声波清洗 10min 后, 用体积比为 1:3:5 的 $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 的混合液抛光 5min, 吹干后作为阳极, 以铂片作阴极, 两电极相距 2.5cm, 浸入到含有 0.75% (wt, 质量分数, 下同) HF 的电解液中, 恒温 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 低速搅拌电解液, 在 20V 电压下阳极氧化 30min 后, 取出钛箔用去离子水冲洗干净, 吹干, 在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C 恒温煅烧 2h, 自然冷却到室温, 制得 TiO_2 纳米管薄膜。

1.2.2 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的制备

以 TiO_2 纳米管薄膜为工作电极、铂片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 PW_{12} 的水溶液, 用盐酸调节 $\text{pH} = 1.0$, 温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。在 TiO_2 纳米管薄膜上电化学沉积 PW_{12} 。完成后将 TiO_2 纳米管薄膜取出室温风干, 在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 400°C , 恒温煅烧 1h。制得 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 的纳米管复合薄膜。

1.2.3 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光伏电池的组装

用 ITO 导电玻璃作光阴极, 以 0.5mol/L KI 、 0.05mol/L I_2 的乙腈(EC)和乙二醇(ER)混合溶液($\text{EC}:\text{ER}=4:1$, 体积比)为电解液, 以 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜作光阳极, 组装成三明治结构的光伏电池, 电极的有效测试面积为 3cm^2 。

1.2.4 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜材料的表征及光电性能测试

采用 SEM 来分析样品的表面形貌; 采用 XRD 对薄膜中晶体的晶相、晶体结构进行分析; 采用 FT-IR 分析样品的成分; 采用电化学工作站测定电池的伏安特性曲线($I-V$ 曲线)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 TiO_2 纳米管和 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的 SEM 图。由图 1(a)和图 1(b)可知, TiO_2 纳

米管结构清晰完整、排列整齐, 管的内径在 100nm 左右, 管壁厚在 15nm 左右。由图 1(c)可知, 纳米管垂直与底面排列, 长度在 $180\mu\text{m}$ 左右。由图 1(d)可知, 底面为分布均匀的圆底, 说明 TiO_2 纳米管的成长速度均匀, 结构完整。由图 1(e)和图 1(f)可知, TiO_2 纳米管表面上覆盖了一层均匀的物质, 表明 PW_{12} 电沉积上在 TiO_2 纳米管表面, 电沉积 PW_{12} 没有影响 TiO_2 纳米管的结构, $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜仍然保留着完整的管状结构。

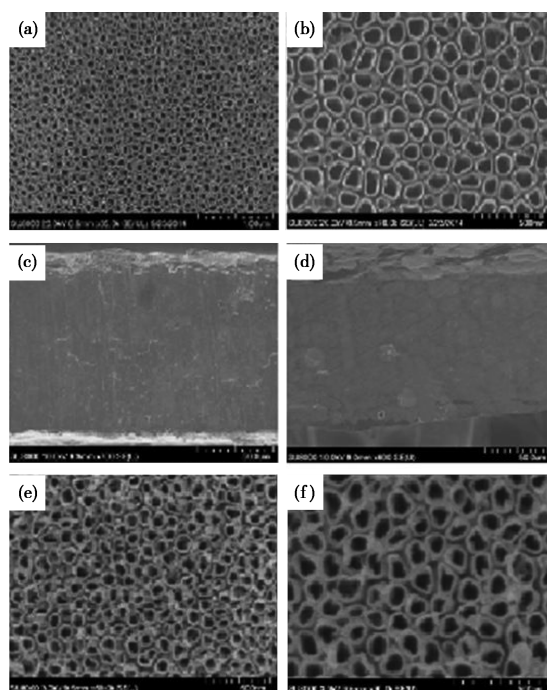


图 1 TiO_2 纳米管和 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的 SEM 图

[(a) TiO_2 纳米管($\times 35000$); (b) TiO_2 纳米管($\times 70000$); (c) TiO_2 纳米管侧面结构($\times 700$); (d) TiO_2 纳米管底面结构($\times 600$); (e) $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜($\times 60000$); (f) $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜($\times 90000$)]

2.2 XRD 分析

图 2 为 TiO_2 纳米管和 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的 XRD 谱图。由图可知, 在 $2\theta = 25.5^\circ$ 、 38.5° 、 48.1° 、 53.5° 和 63.1° 都出现了 5 个衍射峰, 它们分别是锐钛矿型 TiO_2 晶体的 (101)、(004)、(200)、(005) 和 (204) 晶面的特征衍射峰, 说明在 TiO_2 纳米管表面电沉积 PW_{12} 后, 形成的 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合薄膜并没有改变 TiO_2 纳米管的晶体结构, 仍然是锐钛矿型 TiO_2 纳米管, PW_{12} 仅仅只是吸附在 TiO_2 纳米管的表面。在图 2 曲线 b 中 $2\theta = 26.6^\circ$ 有一个衍射峰, 是 PW_{12} 的特征衍射峰, 说明 PW_{12} 的分子结构没有改变, 被完整沉积在 TiO_2 纳米管表面, 形成了 $\text{PW}_{12}-\text{TiO}_2$ 纳米管复

合薄膜。

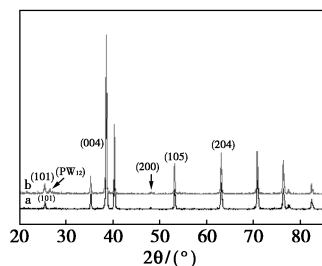


图 2 TiO_2 纳米管(a)和 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜(b)的 XRD 谱图

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 TiO_2 纳米管和 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的 FT-IR 谱图。由图可知,曲线 b 中位于 1016 、 981 和 915cm^{-1} 的吸收峰分别归属于 Keggin 结构磷钨酸中的 P-O 、 W-O 和 W-O-W 的伸缩振动特征峰^[12],表明 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜材料中负载在 TiO_2 纳米管上的 PW_{12} 的 Keggin 结构没有遭到破坏,完整保持了其结构特征。

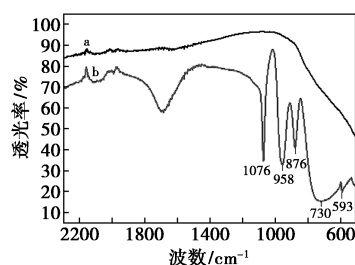


图 3 TiO_2 纳米管(a)和 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜(b)的 FT-IR 谱图

2.4 光电转换性能分析

PW_{12} 在 TiO_2 纳米管上的沉积量与电沉积时的电压、时间以及电解液中 PW_{12} 浓度都有密切的关系,对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的光电转换性能有很大的影响。本实验分别对电压、时间以及电解液中 PW_{12} 浓度 3 个变量进行优化,以得到较为理想的电沉积条件。

2.4.1 PW_{12} 沉积电压对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响

在电沉积时间为 180min 和 PW_{12} 浓度为 0.005mol/L 条件下,考察 PW_{12} 沉积电压对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响,结果如图 4 所示。由图可知,当 PW_{12} 沉积电压为 80mV 时, $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的开路电压和闭路电流最大,光电转换效率达到 3.62% ,为最大。因此, PW_{12} 沉积电压为 80mV 较为合适。

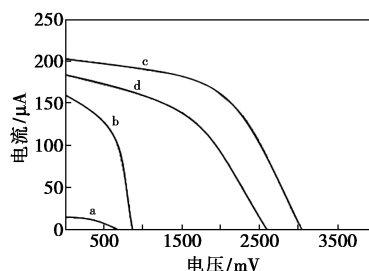


图 4 PW_{12} 沉积电压对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响
(a: TiO_2 纳米管; b: 60mV ; c: 80mV ; d: 100mV)

2.4.2 PW_{12} 沉积时间对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响

在 PW_{12} 沉积电压为 80mV 和 PW_{12} 浓度为 0.005mol/L 条件下,考察 PW_{12} 沉积时间对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响,结果如图 5 所示。由图可知,沉积时间为 150min 时, $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的开路电压和闭路电流最大,此时光电转换效率最大,达到 3.62% 。因此, PW_{12} 沉积时间在 150min 时较为合适。

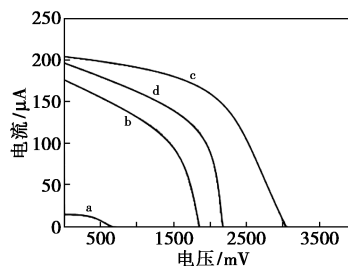


图 5 PW_{12} 沉积时间对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响
(a: TiO_2 纳米管; b: 120min ; c: 150min ; d: 180min)

2.4.3 PW_{12} 沉积浓度对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响

在 PW_{12} 沉积电压为 80mV 和 PW_{12} 沉积时间 150min 条件下,考察 PW_{12} 沉积浓度对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响,结果如图 6

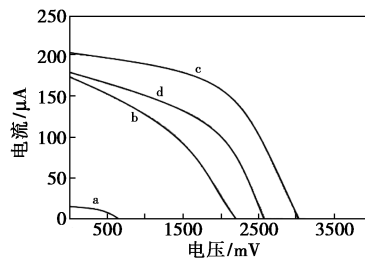


图 6 PW_{12} 沉积浓度对 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜光电转换性能的影响
(a: TiO_2 纳米管; b: 0.003mol/L ; c: 0.005mol/L ; d: 0.008mol/L)

所示。由图可知, PW_{12} 沉积浓度为 0.005mol/L 时, $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的开路电压和闭路电流最大, 光电转换效率达到最高, 为 3.62% 。因此, PW_{12} 沉积浓度为 0.005mol/L 较为合适。

实验发现, 在 150min 、 80mV 条件下, TiO_2 纳米管的光电转化效率为 0.36% , $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜与之相比提高了 10 倍左右。

3 结论

PW_{12} 在 TiO_2 纳米管上电沉积的最佳条件为: PW_{12} 浓度为 0.005mol/L 、时间为 150min 、电压为 80mV , 得到的 $\text{PW}_{12}\text{-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的光电转换效率最高, 为 3.62% 。比同条件下测得的 TiO_2 纳米管的光电转化效率(0.36%)提高了 10 倍左右。说明 PW_{12} 对提高 TiO_2 纳米管薄膜的光电转换效率起到了很大的促进作用。证明了多酸具有接受和传递光电子的特性, 能很好地抑制 TiO_2 纳米管电子-空穴的复合, 使其光电转换效率得到提高。

参考文献

- [1] Lin L Y, Yen M H, Chen W C, et al. Controlling available active sites of Pt-loaded TiO_2 nanotube-imprinted Ti plates for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *CS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 3910-3919.
- [2] Mor G, Varghese O, Paulos M, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(14): 2011-2075.
- [3] Livraghi S, Votta A, Paganini M C, et al. The nature of paramagnetic species in nitrogen doped TiO_2 active in visible light photocatalysis[J]. *Chem Commun*, 2005, 4: 498-500.
- [4] Macák J M, Ghicov T H, Schmuki A. Dye-sensitized anodic TiO_2 nanotubes[J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7(11): 1133-1138.
- [5] Zhang W F, Tang J W, Ye J H. Structural, photocatalytic and photophysical properties of perovskite, MSnO_3 ($M = \text{Ca, Sr, and Ba}$) photocatalysts[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(7): 1859-1871.
- [6] Yin Y X, Jin Z G, Hou F. Synthesis and morphology of TiO_2 nanotube arrays by anodic oxidation[J]. *Nanotechnology*, 2007, 90: 2388-2389.
- [7] Pan K, Zhou W, Tian G, et al. Dye-sensitized solar cells based on large-pore mesoporous TiO_2 with controllable pore diameters[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 30: 4730-4737.
- [8] Hanhn R, Stergiopoulos T, Macak J M, et al. Efficient solar energy conversion using TiO_2 nanotubes produced by rapid breakdown anodization—a comparison[J]. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, 2007, 1(4): 135-137.
- [9] Zhang Shenghan, Liang Kexin, Tan Yu. Preparation of TiO_2 nanotube arrays with different cerium mixing morphology and their photo-electrochemical response in visible light[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(11): 2726-2732.
- [10] Sivakumar, Radhakrishnan Thomas Jesty, Yoon Minjoong. Polyoxometalate-based molecular/nano composites: advances in environmental remediation by photocatalysis and biomimetic approaches to solar energy conversion[J]. *Journal of Photo-Chemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 2012(4): 277-298.
- [11] Dubey N, Rayalu S S, Labhsetwar N K, et al. Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methylorenge[J]. *Appl Catal*, 2006, 303(2): 152-157.
- [12] Teague C M, Li X, Biggin M E, et al. Vibrational spectroscopy of a kegglin polyoxometalate on metal electrode surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(6): 1974-1985.
- [13] Li J, Luo J, Peng Z W, et al. Preparation and characterization of TiO_2 nanotube arrays by anodic oxidation method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(5): 490-494.
- [14] Ferrari S, Lavall R L, Capsoni D, et al. Influence of particle size and crystal orientation on the electrochemical behavior of carbon-coated LiFePO_4 [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(29): 12598-12603.
- [15] Fan C, Li Q, Chen S, et al. Poly(vinylpyrrolidone) as surfactant in the sol-gel preparation of lithium iron phosphate/carbon cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Energy Technol*, 2016, 4(8): 973-979.
- [16] Chen J, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(5): 855-858.
- [17] 唐姣君, 董晓利, 高晓梅. 锂电池正极材料磷酸铁锂前驱体碳酸亚铁的制备方法: CN 105552329A[P]. 2016-05-04.
- [18] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure & Appl Chem*, 1985, 57(4): 603-619.

收稿日期: 2016-11-21

(上接第 189 页)

- [9] Li H, Zhou H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(9): 1201-1217.
- [10] Shi Y, Chou S, Wang J, et al. Graphene wrapped LiFePO_4/C composites as cathode materials for Li-ion batteries with enhanced rate capability[J]. *J Mater Chem*, 2012, 32(22): 16465-16470.
- [11] Liu Z, Li J, Xing Y, et al. LiFePO_4/C composites derived from precipitated FePO_4 precursor: effects of mixing processes[J]. *Ionics*, 2014, 20(11): 1511-1516.
- [12] Shahid R, Murugavel S. Synthesis and characterization of olive phosphate cathode material with different particle sizes for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Mater Chem Phys*, 2013, 140(2/3): 659-664.
- [13] Nan C, Lu J, Li L, et al. Size and shape control of LiFePO_4 nanocrystals for better lithium ion battery cathode materials[J]. *Nano Res*, 2013, 6(7): 469-477.

收稿日期: 2016-12-05

修稿日期: 2017-12-05