

基于纳米多孔钛酸锂结构的染料敏化太阳电池 复合光阳极研究

虎学梅^{1,2}, 顾正莹¹, 李效民¹, 高相东¹, 施鹰²

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 上海大学 材料学院, 上海 200444)

摘要: 本研究探索了具有良好导电性能的多孔钛酸锂结构对传统氧化钛纳米晶光阳极的增强效果。以钛酸四丁酯、氢氧化锂为源, 采用溶胶-凝胶结合溶剂热反应和高温烧结方法, 制备了具有多孔结构的尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粉体; 在表征其结晶性、微观形貌及孔结构的基础上, 将其与 TiO_2 纳米晶浆料复合, 制备复合光阳极, 并详细考察了钛酸锂掺量、结晶性和孔结构等对电池光电转换性能的影响规律。结果表明: 随热处理温度升高, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结晶性增强, 晶粒尺寸明显增大, 比表面积下降。掺入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体可以有效提高光阳极膜的染料负载量, 降低 TiO_2 /染料分子/电解液界面的电子传输阻抗, 从而明显提高复合光阳极的光电流密度($J_{\text{sc}}=13.91 \text{ mA/cm}^2$)和开路电压($V_{\text{oc}}=0.8 \text{ V}$)。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 含量为 1wt% 的复合光阳极电池光电转化效率最好, 达到 7.011%, 比纯 TiO_2 电池(效率: 5.384%)提高 30%。

关键词: 染料敏化太阳电池; 复合光阳极; 钛酸锂; 光电转换

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Hybrid Photoanodes Based on Nanoporous Lithium Titanate Nanostructures in Dye-sensitized Solar Cells

HU Xue-Mei^{1,2}, GU Zheng-Ying¹, LI Xiao-Min¹, GAO Xiang-Dong¹, SHI Ying²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050 China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444 China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with nanoporous feature and good conductivity was used to enhance the photoelectrochemical performance of traditional nanocrystalline TiO_2 photoanodes in Dye-sensitized Solar Cells (DSSC). Using tetrabutyl titanate and lithium hydroxide as raw materials, the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was obtained from common Sol-Gel, solvothermal and annealing processes. The dependence of the crystallinity, morphology and pore structure of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders on the annealing temperature were investigated. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 hybrid photoanodes were prepared by the doctor-blade method using the slurry of TiO_2 nanocrystallite which was blended with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders. The effects of the mass ratio of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ to TiO_2 , the crystallinity and the porous structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders on the performance of DSSC were examined. Results show that with the annealing temperature increasing, the crystallinity of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders is enhanced, the crystallite size increased obviously, and the specific surface area decreased dramatically. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 hybrid photoanodes exhibit higher dye-loading capacity and lower resistance at TiO_2 /dye/electrolyte interface than does the pure TiO_2 counterpart, accompanied by higher J_{sc} ($J_{\text{sc}}=13.91 \text{ mA/cm}^2$).

收稿日期: 2015-02-12; 收到修改稿日期: 2015-05-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51072214); 上海市基础研究计划项目(13NM1402101)

National Natural Science Foundation of China (51072214); Shanghai Basic Research Projects (13NM1402101)

作者简介: 虎学梅(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: ayidull@163.com

通讯作者: 顾正莹, 助理研究员. E-mail: zygu@mail.sic.ac.cn

and V_{oc} ($V_{oc}=0.8$ V) values than by the TiO_2 photoanode. The highest conversion efficiency (7.011%) is achieved by 1wt% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid cell, which is 30% higher than by the TiO_2 nanocrystallite counterpart (5.384%).

Key words: dye-sensitized solar cells; hybrid photoanodes; lithium titanate; photoelectric conversion

染料敏化太阳电池(DSSC)具有成本低、潜在光电转化率高、透光性好、适于柔性基底等特点,是新型太阳电池的研究热点。DSSC 是一种由光阳极、电解液和对电极构成的三明治结构太阳电池,其中具有纳米多孔结构的光阳极承担着负载光敏化染料、传输光激发电子的双重功能,是 DSSC 的核心部件^[1]。以 TiO_2 纳米晶构成的光阳极具有最高的光电转换效率^[2],但由于其微观结构的无序性及 TiO_2 的高阻材料特性,该类光阳极的电子输运性能一直不佳。因此,采用 ZnO 纳米线、碳纳米管、石墨烯等高导电材料增强 TiO_2 光阳极电子输运性能的研究引起了广泛关注^[3-8]。然而,从材料组分匹配角度而言, ZnO 纳米线、碳纳米管、石墨烯等材料与 TiO_2 纳米晶基体在能带结构、表面/界面性质等方面差异很大,因此,采用 TiO_2 基纳米结构增强纳米晶光阳极更有意义。如 Gu 等^[9]以具有不同形貌和功能的 TiO_2 多级纳米晶复合制备光阳极,光阳极染料负载能力及电池光电转换效率得到了明显提升;Zhong 等^[10]制备了 BaTiO_3 - TiO_2 复合光阳极,能够有效提高光激发电子在光阳极中的寿命,抑制光生电子复合等等。

钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 简写 LTO)是一种具有尖晶石结构的典型钛酸盐,因其良好的结构稳定性和脱嵌锂特性在锂离子电池中得到广泛应用^[11-13]。钛酸锂在嵌锂过程中电子电导率从 10^{-9} S/cm 上升至 10^{-2} S/cm,远高于 TiO_2 的电子电导率^[14]。考虑到 DSSC 电解液中也含有 Li^+ ,且很可能与 LTO 作用发生嵌锂现象,因此 LTO 作为纳米光阳极掺杂材料具有潜力。本工作采用溶胶-凝胶结合溶剂热反应、高温烧结方法制备纳米多孔 LTO,详细表征了其结晶性、微观形貌及孔结构,并将其与水热法制备的 TiO_2 纳米晶体系复合,制备复合光阳极,系统考察了 LTO 结晶性、掺入量和孔结构对 DSSC 性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 LTO 粉体的制备

首先制备高比表面积的 TiO_2 气凝胶粉体,以 H_2O 与钛酸四丁酯摩尔比为 43:1 制备 TiO_2 气凝胶粉体,具体制备过程参见文献[9]。称取 0.2 g TiO_2 气凝胶和

0.5 g LiOH ,在 30 mL 乙醇中混合搅拌 10 min,置于水热釜中 180°C 反应 6 h,乙醇离心清洗 3 次后在 90°C 干燥 8 h,之后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率分别升温至 500°C 、 600°C 和 700°C ,保温 2 h,降温后即得 LTO 粉体。

1.2 复合光阳极制备

按文献[15]工艺制备 TiO_2 纳米晶(锐钛矿相, ~ 20 nm)浆料。将 LTO 粉体球磨 2 h 后混入纳米晶浆料,控制 LTO 质量分数分别为 0.5%、1%、2%、5%,具体工艺参照文献[9],采用刮涂法在 FTO(七色光, $16 \Omega/\square$)导电玻璃上制备复合光阳极薄膜。

1.3 电池组装

将光阳极在 N719 溶液(0.5 mmol/L)中浸泡 24 h,之后与热解铂对电极复合,注入 I^-/I_3^- 液态电解质(0.08 mol/L I_2 , 0.1 mol/L LiI , 0.5 mol/L TBP, 0.6 mol/L DMPII 组成)后构成 DSSC 电池器件^[15]。

1.4 表征与测试

采用 BRUKER AXS GMBHE D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析晶体结构,FEI Magellan 400 扫描电子显微镜观察其表面形貌,麦克 Tristar 3000 型表征 LTO 的比表面积及孔径分布。采用 Shimadzu UV-3101PC 紫外-可见-近红外分光光度计测量光阳极膜的透过谱和吸收谱,测试吸收谱的样品为光阳极膜在 N719 染料中浸泡 24 h 后放入 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中脱附 1 h 所得溶液,参比样品为不含染料分子的同浓度 KOH 水溶液。

电池性能测试在 AM 1.5、光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的模拟标准太阳光下进行,利用上海辰华 CHI660B 电化学工作站测试电池模块的 $J-V$ 特性及交流阻抗谱(EIS),EIS 测试的频率范围为 $10^{-1} \sim 10^6$ Hz,偏压为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 LTO 纳米粉体表征

图 1 为经过不同温度热处理 LTO 粉体的 XRD 图谱。结果表明,经 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 热处理得到的 LTO 粉体均具有良好的结晶性能,其谱线与尖晶石结构 LTO 粉体(JCPDS 49-0201)符合良好。随热处理温度升高,LTO 衍射峰强度明显增强,说明高温热处理有利于 LTO 晶粒生长。

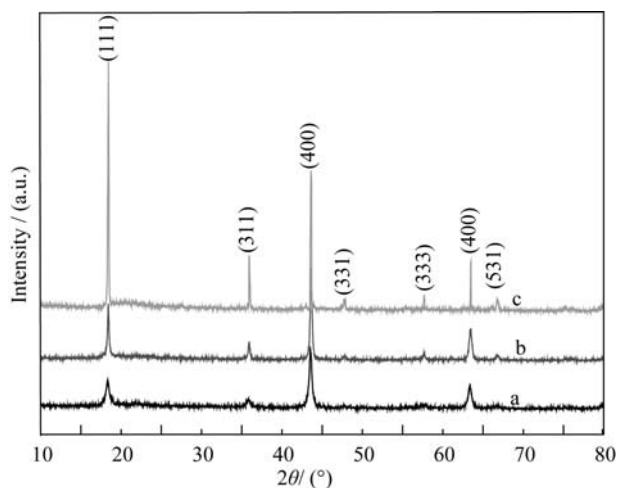


图 1 经过不同温度热处理 LTO 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LTO samples after heat-treatment at different temperatures

(a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C

图 2 为不同温度热处理 LTO 粉体的 SEM 照片, 所有样品均表现出典型的纳米多孔结构, 晶粒尺寸均匀。随着热处理温度升高, 晶粒尺寸明显增大, 晶粒发育更加完整。600°C、700°C 下热处理样品呈现明显的多面体晶体形貌, 这与 XRD 分析一致。

图 3 为由 BET 测试得到的 LTO 粉体的孔径分布曲线, 可以看出, 经不同温度热处理得到的样品孔径分布均在纳米量级, 随热处理温度升高, 平均孔径下降。比表面积测试数据表明, 经 500°C、600°C 和 700°C 热处理后的 LTO 粉体 BET 比表面积分别为

110.8、74.9 和 9.9 m²/g, 高温时比表面积急剧下降, 这与图 2 显示的热处理温度升高导致晶粒长大、孔隙率及孔径下降的规律一致。

2.2 复合光阳极表征

将 LTO 粉体与水热 TiO₂ 纳米晶复合制成光阳极薄膜, 其表面形貌如图 4 所示。可以看出复合光阳极表面致密, 表面形貌基本与纯 TiO₂ 光阳极一致, 膜层与 FTO 界面接触良好, 表明掺入 LTO 不会对 TiO₂ 纳米晶体系的微观结构产生不利影响。

图 5(a)为不同温度热处理的掺入 5wt%LTO-TiO₂ 复合光阳极膜的透过光谱, 随着热处理温度的升高, 复合光阳极膜在 350~800 nm 波长范围内的透过率相比纯 TiO₂ 膜下降, 但下降幅度较小; 同时光散射作用随着 LTO 结晶性提高而增强, 这是由于随 LTO 结晶性提高, 晶粒长大, 薄膜光散射增强, 从而降低了薄膜透过率。图 5(b)给出了 700°C 热处理的不同质量分数的 LTO-TiO₂ 光阳极膜的透过谱, 结果表明随 LTO 质量分数增加, 薄膜透过率出现小幅降低, 这可能是复合薄膜内部的 LTO 与 TiO₂ 晶粒间缝隙散射造成的。由此可见, 掺入一定比例的 LTO 不会对薄膜透过率有明显影响。

图 6 为经过归一化处理的复合光阳极脱附染料吸收光谱。与纯 TiO₂ 光阳极相比, 随着热处理温度降低, LTO 比表面积增加, LTO-TiO₂ 复合光阳极膜的染料负载量提升, 有利于增强光阳极对入射光的收集效率, 提高光电流密度。700°C 热处理的

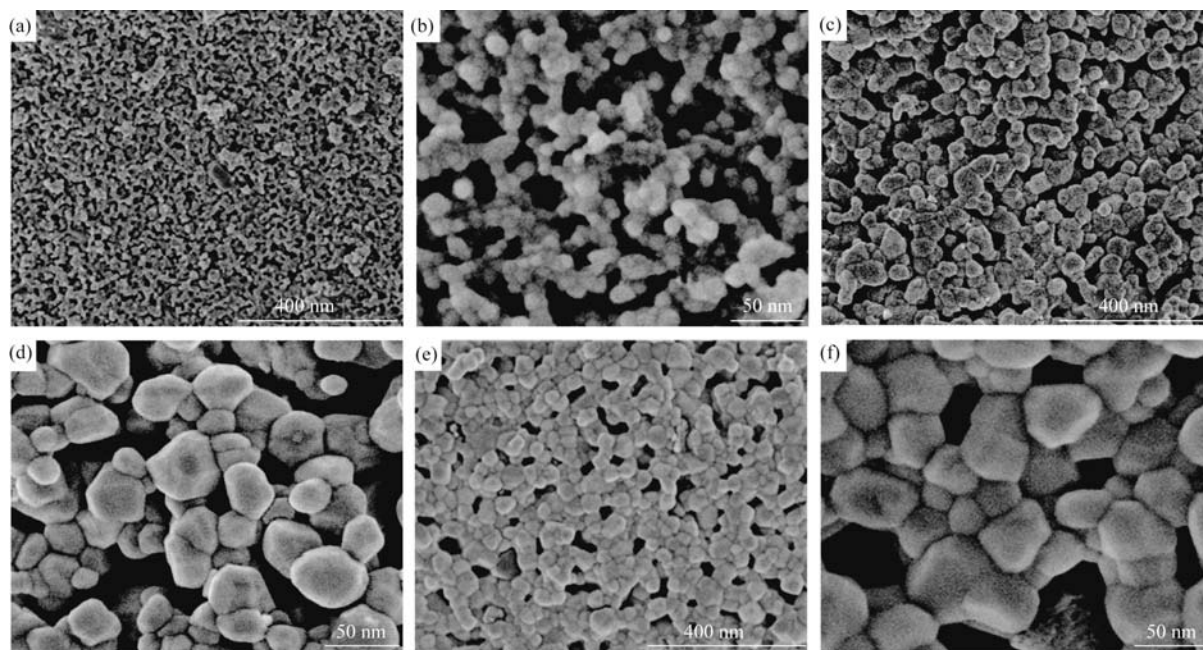


图 2 经过不同温度热处理 LTO 粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of LTO powders after heat-treatment at different temperatures

(a, b) 500°C; (c, d) 600°C; (e, f) 700°C

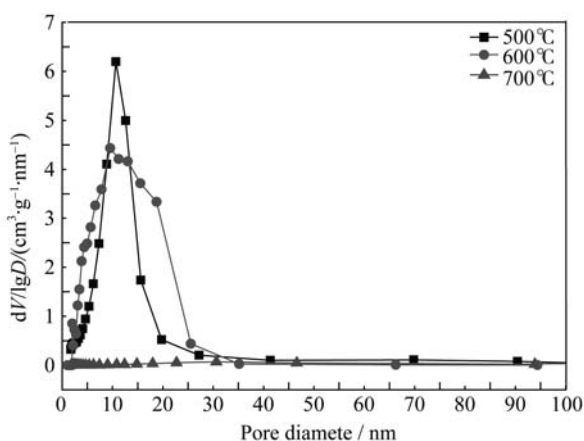


图 3 不同温度热处理后 LTO 粉体的孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution curves for LTO powders after heat-treatment at different temperatures

不同质量分数的 LTO-TiO₂ 复合光阳极的染料负载量随 LTO 质量分数的增加而小幅增加。经 BET 测试, 纯 TiO₂ 薄膜和 2wt%LTO-TiO₂ 薄膜的比表面积

分别为 84.1、91.4 m²/g, 这表明虽然 700℃ 热处理后 LTO 比表面积(9.9 m²/g)急剧下降, 但掺入 LTO 可能改变了薄膜内部 TiO₂ 颗粒的堆积方式及孔洞结构, 有利于染料吸收, 提高了复合光阳极薄膜的染料负载能力。

2.3 DSSC 测试

图 7 为不同 LTO 质量分数复合光阳极 DSSC 的 $J-V$ 曲线, 表 1 是对应电池的主要性能参数。可以看出, 随着复合光阳极中 LTO 含量从 0.5wt% 升至 5wt%, 电池光电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 呈先上升后下降趋势, 而填充因子则基本呈下降趋势。电池光电转换效率主要受 J_{sc} 和 V_{oc} 影响, 因此同样随着 LTO 含量增加而呈先升后降的变化趋势, 当 LTO 含量为 1wt% 时, 光电转化效率最高(7.011%), 比纯 TiO₂ 光阳极 DSSC 提高了 30%。另外, 所有 LTO-TiO₂ 复合光阳极电池的光电转换效率均高于纯 TiO₂ 光阳极, 表明将 LTO 引入纳米晶光阳极体系能有效提高电池的光电转换效率。

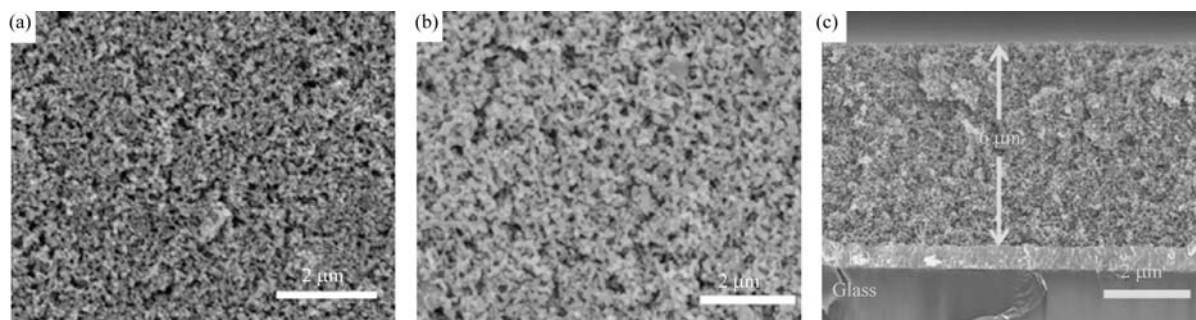


图 4 TiO₂ 薄膜表面(a)和 LTO-TiO₂ 复合光阳极薄膜表面(b)及断面(c)的 SEM 照片

Fig. 4 Surface morphology of TiO₂ photoanodes (a) and surface (b) and cross-section (c) morphologies of LTO-TiO₂ hybrid photoanodes

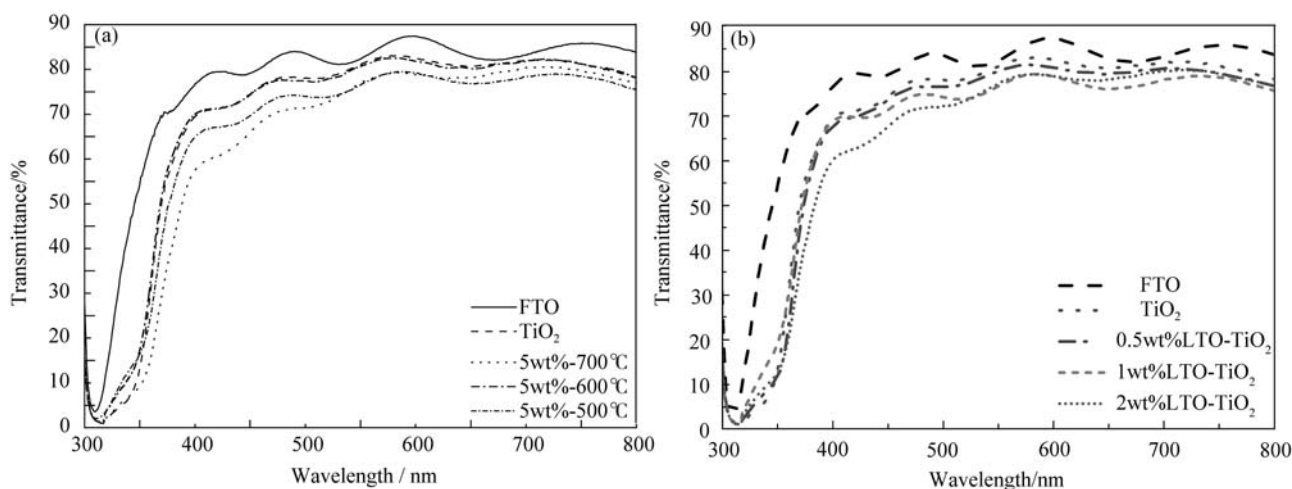


图 5 (a)不同温度热处理的 5wt%LTO-TiO₂ 复合光阳极透过光谱和(b)700℃ 热处理的不同 LTO 质量分数的复合光阳极透过谱
Fig. 5 (a) Transmission spectra of 5wt%LTO-TiO₂ hybrid photoanodes after heat-treatment at different temperatures and (b) hybrid photoanodes with different LTO-TiO₂ ratios after heat-treatment at 700℃

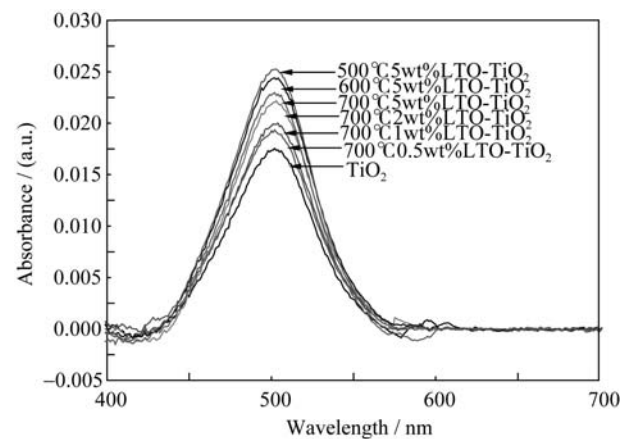


图 6 不同组成的 LTO-TiO₂ 复合光阳极吸收光谱
Fig. 6 Absorption spectra of photoanodes with different LTO-TiO₂ hybrid photoanodes

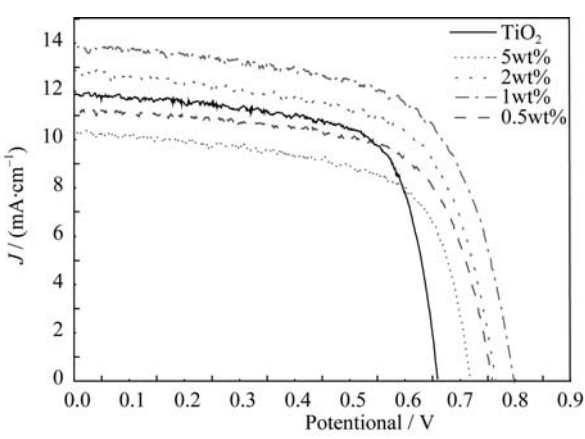


图 7 染料敏化电池的电流密度-电压特性曲线
Fig. 7 J - V curves of DSSC devices based on LTO-TiO₂ hybrid photoanodes

图 8 为 LTO-TiO₂ 复合光阳极染料敏化电池的电化学阻抗谱测试结果。处在高中频区($10^3 \sim 10^5$ Hz)第一个半圆电阻 R_{ct1} 表征铂电极和电解质之间电子交换的电阻, 处在中频区($1 \sim 10^3$ Hz)第二个半圆的电阻 R_{ct2} 表示光阳极/染料/电解质之间的电子传输电阻, 以及处于低频区($0.1 \sim 1$ Hz)的电阻 R_s 表征氧化还原对的能斯特扩散电阻^[16-17]。按图 8(a)给出

的模拟电路进行拟合, 可得光阳极在光阳极/染料/电解质界面的电子传输电阻 R_{ct2} 。结果显示 LTO-TiO₂ 复合光阳极的 R_{ct2} 均低于纯 TiO₂ 光阳极; 在复合光阳极中 LTO 含量从 0.5wt% 升至 5wt% 时, 电子传输电阻呈现先下降后上升的变化趋势, 从而导致 DSSC 的 V_{oc} 和 J_{sc} 呈现先上升后下降的变化趋势。

表 1 LTO-TiO₂ 复合电池光电转化参数
Table1 Photovoltaic properties of LTO-TiO₂ DSSC

Ratio	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$	R_{ct}/Ω	τ/ms
TiO ₂	0.659	11.854	0.688	5.384	92.72	4.24
0.5wt%LTO-TiO ₂	0.759	11.323	0.645	5.547	42.36	4.24
1wt%LTO-TiO ₂	0.797	13.909	0.635	7.011	43.48	5.06
2wt%LTO-TiO ₂	0.764	12.873	0.633	6.246	41.44	5.06
5wt%LTO-TiO ₂	0.718	10.223	0.657	4.818	89.71	7.51

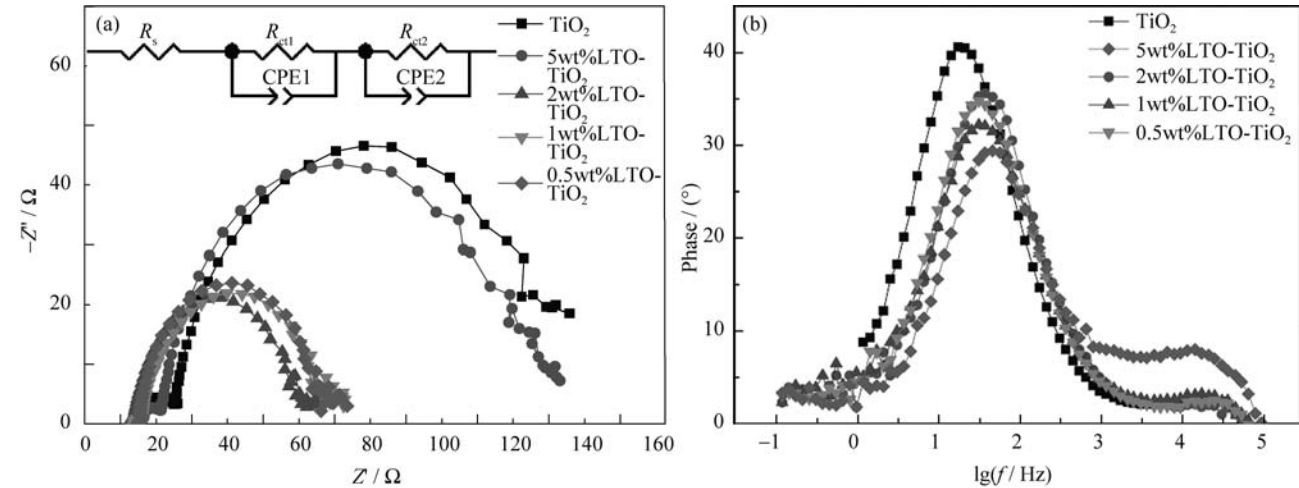


图 8 不同纳米结构染料敏化太阳电池的电化学阻抗谱
Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of different LTO-TiO₂ DSSC
(a) Nyquist plots; (b) Bode plots

图 8(b)为不同组成复合光阳极的 Bode 图, 通过中频峰的顶点所对应的频率可推算得到光阳极中的电子寿命^[18-20]。TiO₂ 光阳极中的电子寿命为 4.24 ms, 700℃ 热处理的 LTO 含量为 0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt% 的复合光阳极内电子寿命分别为 4.24、5.06、5.06 和 7.51 ms, 表明随着 LTO 含量增加, 电子寿命增长。说明 LTO 与 TiO₂ 的复合改变了光阳极中的电子传输, 在光阳极中掺入 LTO 有利于光阳极中光生电子的传输。

3 结论

采用溶胶-凝胶与溶剂热反应结合方法, 以钛酸四丁酯和 LiOH 为源制备得到具有多孔结构 LTO 粉体, 研究发现提高热处理温度可促进粉体结晶和晶粒生长, 同时导致孔隙率和比表面积降低。

基于 LTO 粉体与 TiO₂ 纳米晶的复合光阳极电池具有比纯 TiO₂ 电池更好的光电转换性能, 其开路电压和短路电流增加, 1wt%LTO 掺杂的电池具有更高的光电转换效率, 比纯 TiO₂ 提高了 30%, 机理分析表明复合光阳极中更小的界面电阻以及更长的电子寿命是光电转换效率提高的根本原因。

参考文献:

- [1] LAN Z, WU J H, LIN J M, *et al.* Controllable hydrothermal synthesis of nanocrystal TiO₂ particles and their use in dye-sensitized solar cells. *Sci. China Chem.*, 2012, **55**(7): 1308–1313.
- [2] ZHU F, WU DP, LI Q, *et al.* Hierarchical TiO₂ microspheres: synthesis, structural control and their applications in dye-sensitized solar cells. *Rsc Advances*, 2012, **2**(31): 11629–11637.
- [3] YANG WG, WAN FR, CHEN S, *et al.* Hydrothermal growth and application of ZnO nanowire films with ZnO and TiO₂ buffer layers in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters A*, 2009, **4**(12): 1486–1492.
- [4] LEE W J, RAMA S, LEE D Y, *et al.* Efficient dye-sensitized cells with catalytic multiwall carbon nanotube counter electrodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2009, **1**(6): 1145–1149.
- [5] SUN S, GAO L, LIU L, *et al.* Enhanced dye-sensitized solar cell using graphene-TiO₂ photoanode prepared by heterogeneous coagulation. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(8): 0831131–0831132.
- [6] ZHANG S F, XU D Y, NUMATA YOUHEI, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**(5): 1443–1464.
- [7] QI FZ, UCHAKER, EVAN C, *et al.* Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(7): 3127–3171.
- [8] PHADKE S, PASQUIER AD, DUNBAR P, *et al.* Enhanced electron transport through template-derived pore channels in dyesensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(37): 18342–18347.
- [9] GU Z Y, GAO X D, LI X M, *et al.* Hierarchically structured nanocrystalline photoanode: self-assembled bi-functional TiO₂ towards enhanced photovoltaic performance. *Nano Energy*, 2014, **8**: 247–254.
- [10] ZHONG M, SHI J, ZHANG W, *et al.* Charge recombination reduction in dye-sensitized solar cells by depositing ultrapure TiO₂ nanoparticles on “inert” BaTiO₃ films. *Materials Science and Engineering B*, 2011, **176**(14): 1115–1122.
- [11] HAO Y, LAI Q, XU Z, *et al.* Synthesis by TEA Sol-Gel method and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(13): 1201–1206.
- [12] YAN G, FANG H, ZHAO H, *et al.* Ball milling-assisted Sol-Gel route to Li₄Ti₅O₁₂ and its electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **470**(1): 544–547.
- [13] YIN SY, SONG L, WANG XY, *et al.* Synthesis of spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode material by a modified rheological phase reaction. *Electrochim Acta*, 2009, **54**(24): 5629–5633.
- [14] CHENG L, YAN J, ZHU G N, *et al.* General synthesis of carbon-coated nanostructure Li₄Ti₅O₁₂ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(3): 595–602.
- [15] SEIGO ITO, TAKUROU N, MURAKAMI, *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(14): 4613–4619.
- [16] NATU GAYATRI, HUANG Z J, Ji Z Q, *et al.* The effect of anatomically deposited layer of alumina on NiO in P-type dye sensitized solar cells. *Langmuir*, 2012, **28**(1): 950–956.
- [17] HAN L Y, KOIDE NAOKI, CHIBA YASUO, *et al.* Modeling of anequivalent circuit for dye-sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, **9**(5): 645–651.
- [18] CHEN Y H, HUANG K C, CHEN J G, *et al.* Titanium flexible photoanode consisting of an array of TiO₂ nanotubes filled with a nano composite of TiO₂ and graphite for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(23): 7999–8004.
- [19] CHEN Q W, XU D S. Large scale, noncurling, and free-standing crystallized TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(15): 6310–6314.
- [20] FRANCISCO, FABREGAT S, BISQUER J, *et al.* Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **87**(1): 117–131.