

染料敏化太阳电池中准固态电解质的研究进展

张 威, 桃 李, 王 浩, 张 军

(湖北大学物理与电子科学学院 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430062)



桃 李

摘 要: 染料敏化太阳电池(DSSC), 因廉价、清洁、高效等优点而备受关注和研究。电解质作为 DSSC 的重要组成部分, 对电池的稳定性及内部电子输运和染料再生等方面有重要的影响。目前, 基于液态电解质的 DSSC 的光电转换效率已突破 14%, 但液态电解质中有机溶剂易挥发, 造成电池封装困难和使用寿命缩短等问题, 限制了 DSSC 的发展。准固态电解质的引入, 在保证电池具有较高效率的同时改善了 DSSC 的长期稳定性, 并将利于 DSSC 大规模的商业化生产。对液态电解质、固态电解质以及准固态电解质的性能、优点及存在的问题进行了概述; 并从可逆/不可逆的角度出发, 详细评述了准固态电解质在 DSSC 中的研究进展, 分析了准固态电解质在 DSSC 中的发展趋势。

关键词: 染料敏化太阳电池; 性能; 准固态电解质; 可逆/不可逆

中图分类号: O622; TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)07-0543-08

Research Progress on Quasi-Solid-State Electrolytes of Dye-Sensitized Solar Cells

ZHANG Wei, TAO Li, WANG Hao, ZHANG Jun

(Hubei Key Laboratory of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices, Faculty of Physics & Electronic Sciences, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSC) have received significant attention on account of their low cost, cleanliness, and high photoelectric conversion efficiency. As an important component of DSSC, electrolyte has a great influence on the stability, charge transport and dye regeneration of DSSC. At present, the high photovoltaic conversion efficiency from liquid electrolyte-based DSSC has exceeded 14%, but they are suffering from some questions, such as the evaporation of the organic solvents, difficult sealing and short life span of devices. Therefore, the device stability and long-term durability are still one of the key issues in the commercial application of liquid electrolyte based DSSCs. To solve these issues, the quasi-solid-state electrolytes as efficient solutions are developed. In this review, the performance, advantages and disadvantages of liquid electrolyte, quasi-solid-state electrolyte and solid-state electrolyte are summarized. With special focus on the performance of the quasi-solid-state electrolytes in DSSCs, the applications of reversibility/irreversibility electrolytes have been reviewed and discussed. Furthermore, the benefits, challenges and potential utility of quasi-solid-state electrolytes for use in DSSCs are also assessed.

Key words: dye-sensitized solar cell; performance; quasi-solid-state electrolyte; reversibility/irreversibility

1 前 言

自 1991 年 Grätzel 领导的研究小组制作出第一块光电转化效率为 7.1% 的二氧化钛(TiO_2) 纳米多孔薄膜染料敏化太阳电池(DSSC)以来^[1], 因其成本低廉、制备工艺简单、转换效率高等特点, 得到了广泛的关注并迅速发展起来^[2, 3]。

DSSC 的经典结构是“三明治”夹心结构(图 1), 主要由导电基底、半导体纳米多孔薄膜(多为 TiO_2 、 ZnO 等)、染料敏化剂(N719、C101 等)、含有氧化还原电对(I^-/I_3^- 、或 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 、 $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$ 、 $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$ 等^[4-6])的电解质和对电极(如涂有 Pt 的导电玻璃^[7]、PEDOT^[8]、 MoS_2 ^[9, 10]、 C ^[11, 12] 等)几个主要部分组成^[13, 14]。当太阳光照射在光阳极时, 染料分子吸收太阳能, 从基态跃迁到激发态。激发态的染料分子将电子注入到 TiO_2 导带中, 同时染料分子失去电子变为氧化态。注入到 TiO_2 导带中的电子可快速到达膜与导电玻璃的接触面并且在导电基底上富集, 再经外电路流向对电

收稿日期: 2017-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51602095, 11374090)

第一作者: 张 威, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 桃 李, 女, 1983 年生, 讲师, 硕士生导师, Email: taoli1107@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.07.07

极。而电解质中 I^- 还原氧化态的染料使其再生，与此同时 I^- 被氧化生成 I_3^- ， I_3^- 在对电极表面获得电子，被还原成 I^- ，从而完成一个循环^[15-17]。

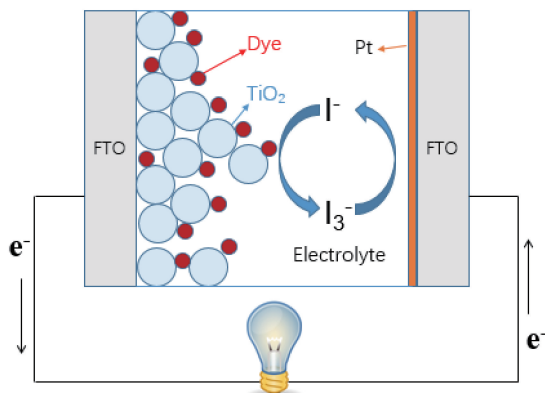


图 1 染料敏化太阳能电池结构示意图

Fig. 1 Structure of dye-sensitized solar cell

电解质作为 DSSC 的重要组成部分^[18]，根据其存在状态可以分为液态电解质、固态电解质和准固态电解质 3 类。

液态电解质主要由有机溶剂(常为乙腈、戊腈和甲氧基丙腈等腈类和 γ -丁内酯等酯类物质)、氧化还原电对和添加剂等构成。因具有离子导电率高、对 TiO_2 纳米多孔薄膜浸润性较好等优点，因此基于液态电解质制备的 DSSC 具有较高的光电转换效率。目前，基于液态电解质的 DSSC 效率已突破 14%^[19]。但是，液态电解质存在有机溶剂易挥发、对器件的封装技术要求高、且长期使用过程中电池效率下降明显等问题，从而大大限制了其工业化进程^[20]。

固态电解质是一种利用空穴传输的电解质材料^[21]。当光激发染料分子时，染料分子变为激发态，将电子传输给激发态染料分子，同时将产生的空穴传输到对电极，并通过外电路完成循环。相比液态电解质，固态电解质虽然解决了其溶剂易挥发的问题，但由于其固态电解质对 TiO_2 膜浸润性相对较差且导电性不好，使其组装的电池效率普遍不理想。目前文献报道的基于固态电解质 DSSC 的最高光电转换效率为 11%^[22]，但由于浸润性和电解质导电性能差等固有问题，普遍效率仍低于准固态 DSSC。

准固态电解质又称凝胶电解质，是一种介于液态电解质和固态电解质之间的特殊状态。当添加到液态电解质中的胶凝剂在特定条件下相互交联而形成三维网络结构，从而固化液态电解质，使其具有一定的机械性能，宏观表现为固态而不具有流动性，解决了液态电解质中有机溶剂易挥发及电池封装困难等问题。同时，准固态

电解质的导电性能仍然是基于离子导电的，因此准固态电解质在微观上仍保留了液态电解质高导电性的优点，这在一定程度上保证了对应电池器件高的光电转换效率，使得准固态电解质得到迅速发展^[23-26]。

2 DSSC 中的准固态电解质

由于准固态电解质既可以弥补固态电解质导电性差及电池光电转换效率低的问题，又可以解决液态电解质中有机溶剂易挥发、泄露及电池封装困难等问题，近些年来被广大研究者和工业界热切关注。目前基于准固态电解质的 DSSC 最高光电转换效率已经突破了 10%^[27]。根据热响应性能，准固态电解质可分为可逆和不可逆凝胶电解质。

2.1 可逆凝胶电解质

可逆凝胶电解质指随环境温度升高时，电解质由凝胶态向液态转变。当温度达到或高于相转变温度时，电解质完全变为液态；而当环境温度降低时，电解质又将由液态向凝胶态转变，当温度达到或低于相转变温度时，电解质又变为凝胶态；即可逆凝胶电解质是指随环境温度的变化，电解质状态可在凝胶态和液态间进行可逆转变。可逆凝胶电解质因其胶凝剂种类丰富、制备过程简单等特点而备受关注。目前，应用于 DSSC 中的准固态电解质多为可逆凝胶电解质。可逆凝胶电解质又可以分为小分子凝胶电解质和热塑型聚合物凝胶电解质两类。

2.1.1 小分子凝胶电解质

小分子胶凝剂的种类非常丰富，并且其制备过程以及准固态电池的组装工艺相对简单，使得小分子凝胶电解质在 DSSC 中得以广泛应用。小分子凝胶电解质的制备过程和对准固态染料敏化太阳电池的组装过程如图 2 所示。

日本的 Yanagida 研究小组^[28, 29]自 1998 年就开始利用小分子胶凝剂制备凝胶电解质并应用于 DSSC 中。在 2001 年，其小组利用氨基酸类化合物作为小分子胶凝剂胶凝 3-甲氧基丙腈(MPN)基液态电解质，将所制备的凝胶电解质组装成准固态 DSSC，在 AM1.5 光照下获得了 5.91% 的光电转换效率。该研究制备的准固态电解质表现出了良好的稳定性，在电池工作 1000 h 后效率基本保持不变，而对应液态 DSSC 的效率已经下降至初始值的 50%，掀起了小分子凝胶电解质的研究热潮。

2004 年开始，Grätzel 研究小组^[30, 31]利用 1,3:2,4-二-O-苄基-D-山梨糖醇(DBS)、1,3:2,4-二-O-甲基苄基-D-山梨糖醇(MDBS)、1,3:2,4-二-O-甲基苄基-D-山梨糖醇(DMDBS)3 种山梨糖醇衍生物作为胶凝剂(分子结构如图 3 所示)，胶凝 3-甲氧基丙腈(MPN)，制备了

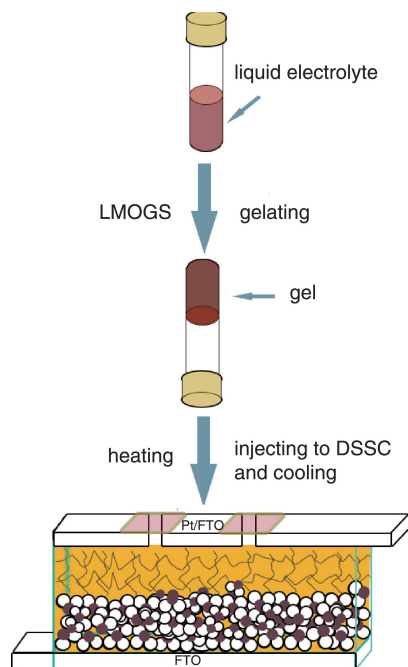


图2 小分子凝胶电解质的制备和对应准固态染料敏化太阳电池的组装

Fig. 2 Preparation of low molecule mass organogelators based gel electrolytes and fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized solar cell

凝胶电解质并将其应用到 DSSC 中。在使用 Ru 基染料 (Z-907) 条件下, 获得了 6.1% 转换效率。同期, Dai 和 Huo 等在热可逆小分子凝胶电解质方面也做了大量的研究, 该小组利用四溴十二烷基铵^[32]作为小分子凝胶剂获得了 75 °C 的高相转变温度的准固态电解质, 其组装的准固态 DSSC 表现出良好的稳定性, 在 60 °C 条件下, 连续工作 1000 h, 仍保持初始效率的 93%。这进一步拓展了制备准固态电解质的小分子凝胶剂的种类和范围。除此之外, 酰胺类分子也可作为胶凝剂用于准固态电解质的制备。

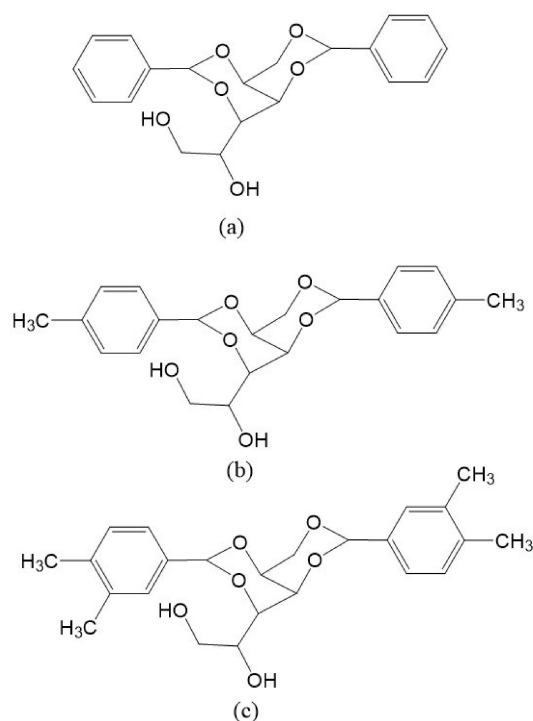


图3 DBS(a), MDBS(b)和DMDBS(c)的分子结构^[30]

Fig. 3 Molecular structure of DBS (a), MDBS (b) and DMDBS (c)^[30]

2012 年, Yu 等^[33]利用环己烷甲酸-[4-(3-十八烷基脲基)苯基]酰胺小分子凝胶剂(图 4a)胶凝 MPN 基液态电解质, 并利用 C105 染料分子, 获得了 9.1% 的高光电转换效率。2015 年, Dai 研究小组^[34]利用酰胺键间含 5 个亚甲基的 *N,N'*-1,5-戊二基双月桂酰胺作为有机小分子凝胶剂(图 4b), 选用高比表面积 TiO₂ 微米球并配合高消光系数的钌染料 C101 制备成新型高性能光阳极, 组装成的准固态 DSSC 效率高达 9.61%, 且在 1000 h 的加速光热老化过程中, 光电转换效率并未有明显的下降。

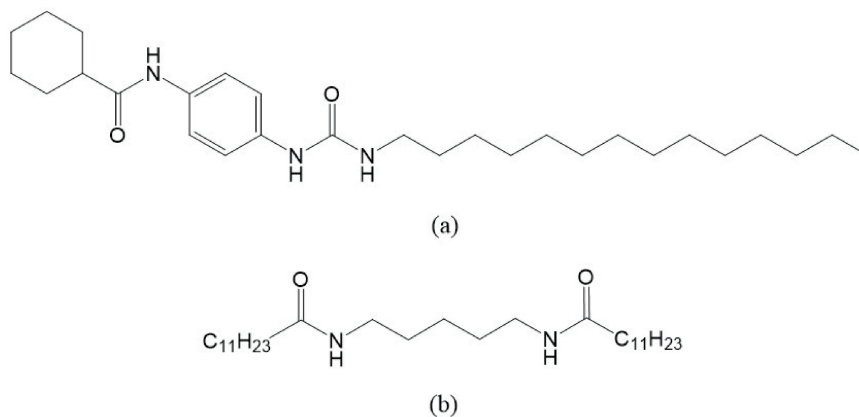


图4 环己烷甲酸-[4-(3-十八烷基脲基)苯基]酰胺^[33](a)和 *N,N'*-1,5-戊二基双月桂酰胺^[34](b)分子结构

Fig. 4 Molecular structure of cyclohexanecarboxylic acid-[4-(3-tetradecylureido)phenyl]amide^[33](a) and *N,N'*-1,5-pentanediyldibis-dodecanamide^[34](b)

合成的酰胺类小分子凝胶剂在准固态 DSSC 中表现出了优秀的电化学性能,把基于小分子凝胶电解质的准固态 DSSC 的光电转换效率带到了将近 10% 的水平,证明了酰胺类分子是有效的胶凝剂,并可获得高效、稳定的电池器件,这有利于 DSSC 的商业化应用。

目前,基于小分子的凝胶电解质由一元胶凝剂体系逐渐向多元超分子凝胶电解质发展。在 2015 年,Dai 和 Huo 研究小组^[35],利用二酰胺制备成一元凝胶剂凝胶电解质体系,在此基础上引入 4-[(叔丁氧羰氨基)甲基]吡啶,制备成二元超分子凝胶电解质体系,并将其应用于 DSSC 中。所制备的二元超分子凝胶体系与一元凝胶体系的电解质在微观形貌上有着明显的差别:前者的网络纤维呈树枝状且较稀疏,而一元凝胶电解质体系的纤维尺寸较大,且分布密实、孔洞较小。这些差异进一步导致了不同凝胶电解质体系电导率的差别,体现在基于二元超分子凝胶电解质的准固态 DSSC 的短路电流密度比基于一元凝胶剂体系的准固态 DSSC 的高约 7%,最终使得前者的光电转换效率(7.04%)高于后者的光电转换效率(6.59%)。

2017 年,Dai 和 Huo 研究小组^[36]利用碘乙酰胺和 N,N' -1,5-辛二基双月桂酰胺制备成二元超分子凝胶电解质体系,并应用于 DSSC 中。研究过程发现,超分子体系中的碘乙酰胺分子中的氨基能与 Li^+ 离子和 I_3^- 离子相互作用,一方面加速了电解质中氧化还原电对的传输,另一方面减小了 TiO_2 /电解质接触面 I_3^- 离子的浓度,抑制了该接触面的电子复合,最终使得基于二元超分子凝胶电解质的准固态 DSSC 的光电转化效率(7.32%),比对应一元凝胶剂体系的准固态 DSSC 的光电转化效率(6.24%)提升了 17%。通过在一元小分子凝胶电解质的基础上引入其它有机分子,形成多元超分子凝胶电解质体系,从而达到改善某些光电性能的目的,为今后基于小分子凝胶电解质的准固态 DSSC,提供了一个重要的发展方向。表 1 总结了一些基于小分子凝胶电解质的准固态 DSSC 的光电转换效率。

虽然可逆小分子凝胶电解质具有制备过程简单、离子导电性高等特点,但为了电解质的方便灌入,此类凝胶电解质的相转变温度通常较低。因此,随着外界温度上升,电解质存在着由凝胶态向液态转变的倾向,仍存在有机溶剂挥发和电解质泄露的风险,使得电池器件在室外长时间高温下工作的可行性大大降低。

2.1.2 热塑型聚合物凝胶电解质

热塑型聚合物凝胶电解质是热可逆凝胶电解质中研究较广泛的一类,其聚合物分子在溶剂中通过氢键、范德华力和静电力等非共价键相互作用而形成相互交错

表 1 基于小分子凝胶电解质的准固态 DSSC 的光电转换效率

Table 1 Efficiencies of quasi-solid-state DSSCs based on the low molecular gel electrolytes

Low molecular gel electrolytes	Efficiency	Ref.
Amino acids/MPN	5.91%	[29]
DMDBS/MPN	6.1%	[30,31]
Cyclohexanecarboxylic acid-[4-(3-octadecylureido) phenyl] amide/MPN	9.1%	[33]
N,N' -1,5-pentanediyldis-dodecanamide/ACN	9.61%	[34]
N,N' -1,8-octanediyldis-dodecanamide/iodoacetamide/MPN	7.32%	[36]

的网络结构。由于非共价键的键能较小,当外界温度达到或高于其相转变温度时,发生凝胶态向液态的可逆转变^[37]。

早在 1995 年,Cao 研究小组^[38]就使用乙烯纤维素(EC)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯腈(PAN)在乙腈(ACN)中制备了热塑型聚合物凝胶电解质,并尝试将其应用于 DSSC 中。此后,热塑型聚合物凝胶电解质在准固态 DSSC 中得到了广泛的研究和飞速的发展。热塑型聚合物凝胶电解质凝胶结构相对比较稳定,可显著提升 DSSC 的长期稳定性,且具有离子高导电性能的特点^[39]。

2004 年,Wang 等^[40]利用 5%(质量分数)的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)作为凝胶剂(图 5a),用于胶凝基于 MPN 的液态电解质,其组装的 DSSC(Z-907 作为染料敏化剂)获得了约 6.7% 的光电转换效率并且表现出了良好的稳定性,在 80 °C 条件下加速老化 30 d,电池仍能保持初始效率的 90% 以上。2007 年,Huo 等^[41]利用 10%(质量分数)的 PVDF-HFP 胶凝含有 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPH)、碘化锂、碘和 1-甲基苯并咪唑的 MPN 液态电解质,并同时引入 10%(质量分数) TiO_2 纳米颗粒,制备成纳米复合材料凝胶电解质,并将其应用于 DSSC 中。添加的 TiO_2 纳米颗粒在一定程度上抑制了光阳极与电解质界面的电子复合过程,从而使电池效率由 5.72% 提升至 7.18%,达到了对应液态电解质 DSSC 的光电转换效率水平(7.01%),且在 60 °C 老化 1000 h 后,其转换效率仍为初始值的 90%。同年 Wu 等^[42]制备了基于聚乙二醇(PEG)/PC/KI/ I_2 的热塑型聚合物凝胶电解质体系,该体系实现了高导电性和稳定性,并可通过改变电解质中配方比例来调控其粘度和电导率,从而有助于改善电池的光伏性能。2011 年,Zhao 研究小组^[43]利用琼脂糖固化 1-甲基-2-吡啶烷酮(NMP)基液态电解质,并添加 TiO_2 纳米颗粒,制备出新型多糖凝胶电解质并组装成准固态 DSSC。当凝胶电解质中琼脂糖含量为 2%(质量分

数)、 TiO_2 为2.5%(质量分数)时,获得了光电转换效率为4.74%的准固态电池器件。

2012年, Lee等^[44]报道了热塑型聚合物凝胶电解质的一种新型制备方法:首先将聚苯乙烯(PS)纳米颗粒(图5b)涂布在Pt对电极内表面,当液态电解质被填充到组装好的DSSC中时,PS溶解于液态电解质中并进行聚合反应形成三维网络结构,进而固化液态电解质。此方法工艺简单,并且制备的热塑型聚合物凝胶电解质与光阳极具有良好的接触,使得制备的准固态电池光电转化效率较高。基于该凝胶电解质的DSSC的光电转换效率为7.59%,与对应液态DSSC的转换效率相当(7.54%)。在稳定性方面,基于PS的准固态电池性能要远远优于液态DSSC的。随后在2016年, Moon研究小组^[45]同样采用了原位凝胶的方法制备准固态电解质。他们首先利用乳液聚合的方法合成聚偏氟乙烯纳米微粒(PVDF NSs),然后涂在对电极上,当液态电解质灌入到DSSC内后, PVDF NSs溶解并形成聚合物凝胶电解质,电池效率达到了8.1%,高于对应液态电解质基电池的效率(6.5%)。原位凝胶的方法可以提高电解质对光阳极与对电极的浸润性,从而使得电池获得较高的光电转换效率。

此外,聚环氧乙烷(PEO)(图5c)及其共聚物也是一类常见的应用于热塑性聚合物凝胶电解质的聚合物分子。由于其主链上有一定数量的醚基,这些基团可以与碱金属阳离子相互作用,使得碘离子和碱金属阳离子接触分离,从而提高凝胶电解质的离子迁移率^[46]。基于PEO的研究非常广泛, Shi等^[47]使用PEO胶凝液态电解质,然后应用到DSSC中。当PEO在电解质中含量为10%(质量分数)时,电池分别在100和30 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下,获得了6.12%和10.11%的光电转换效率。

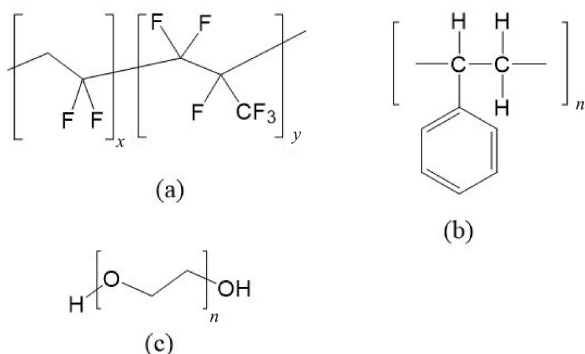


图5 PVDF-HFP(a), PS(b)和PEO(c)的分子结构

Fig. 5 Molecular structure of PVDF-HFP (a), PS (b) and PEO (c)

2017年, Buraidah研究小组^[48]将邻苯二甲酰化壳聚糖(PhCh)和聚环氧乙烷(PEO)按4:1比例的混合,制备成聚合物凝胶电解质,然后组装成准固态DSSC,表现

出优良的导电性能,获得了最高19.68 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 短路电流密度和9.61%的光电转换效率。表2总结了一些基于热塑型聚合物凝胶电解质的准固态DSSC的光电转换效率。

同年, Lee研究小组^[49]利用印刷的方法制备了高效率准固态电解质,其将聚环氧乙烷(PEO)与聚偏氟乙烯(PVDF)混合形成共凝胶剂,然后固化三甲氧基丙腈基液体,然后将准固态电解质通过热塑膜的孔印刷在光阳极上形成电解质层,组装成DSSC,获得了最高8.32%的光电转换效率。并且在引入4%(质量分数)的 TiO_2 的纳米粒子后, DSSC的光电性能进一步得到提升,其效率达到了8.91%,高于对应液态电解质的效率(8.34%)。

表2 基于热塑型聚合物凝胶电解质的准固态DSSC的光电转换效率

Table 2 Efficiencies of quasi-solid-state DSSCs based on the thermoplastic polymer gel electrolytes

Thermoplastic polymer gel electrolytes	Efficiency	Ref.
PVDF-HFP/MPN	6.7%	[40]
PVDF-HFP/MPN/ TiO_2	7.18%	[41]
PS/ACN/VN	7.59%	[44]
PEO/MPN	10.11%	[47]
PhCh/PEO/IL	9.61%	[48]
PVDF/PEO/ TiO_2 /MPN	8.91%	[49]

2.2 不可逆凝胶电解质

不可逆凝胶电解质是另一类准固态电解质,其指随环境温度升高,电解质不会从凝胶态向液态转变,且不随温度降低而发生可逆过程的电解质。与可逆凝胶电解质相比,其稳定性能大大提高,不会随着温度的升高而导致电解质由凝胶态转变为液态,为DSSC在高温环境下长时间稳定工作提供了保障,是准固态DSSC重要发展方向之一。目前在DSSC中应用的不可逆凝胶电解质,主要为热固型聚合物凝胶电解质。

热固型聚合物凝胶电解质体系是聚合物分子或者聚合物单体间通过化学键或共价键相互作用,从而交联在一起形成三维网络结构。基于热固型聚合物凝胶电解质的DSSC经典制备工艺方法为热/光致原位聚合法(制备工艺如图6所示),其具有优良的热稳定性和机械稳定性,能够保证DSSC在较高温度下的正常工作^[50-52]。

早在2004年, Komiya小组^[53]利用一种低聚物制备热固型聚合物凝胶(图7a),并将其组装成准固态DSSC。由于该聚合物的网络结构有助于抑制暗电流的产生,因此所组装的准固态DSSC开路电压高于对应液态DSSC开路电压,且光电转换效率达8.1%。这种热引发原位聚合

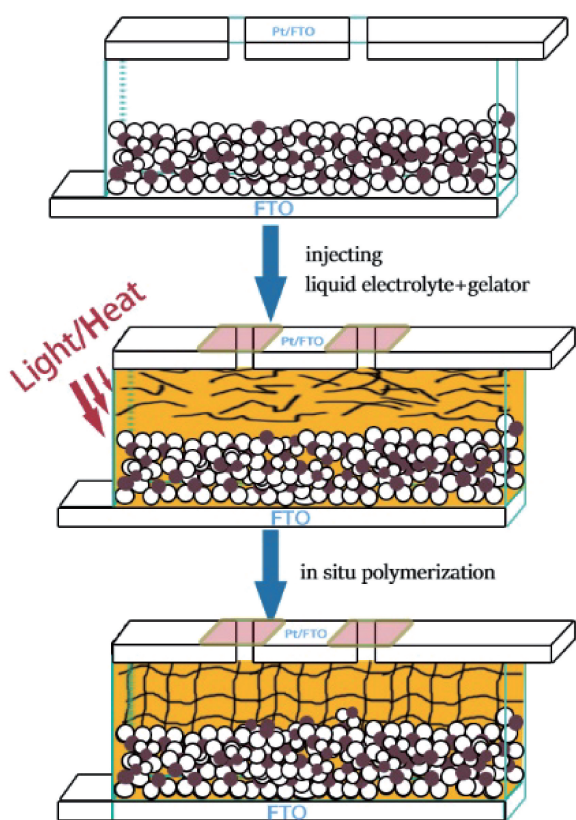


图 6 热固型聚合物凝胶电解质的制备和对应准固态染料敏化太阳电池的组装

Fig. 6 Preparation of thermosetting polymer organogelators based gel electrolytes and fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells

法生成热固型聚合物凝胶电解质的工艺,为研究热固型聚合物凝胶电解质提供了一种新方法。2005年, Wang 等^[54]利用在电池内部进行原位聚合的方法制备了准固态 DSSC。先将聚合物单体与液态电解质一同注入到 DSSC 后,在 80 °C 加热电池,使电池内部发生聚合反应,产生项链交联式的三维网络聚合物结构,同时将液态电解质固化。该凝胶电解质组装的 DSSC 效率为 7.72%。通过原位聚合反应制备准固态 DSSC,可以保证电解质对 TiO₂ 多孔光阳极的有效浸润,从而使得电池具有较高的光电转换效率,同时保证了电池器件的长期稳定性。2009 年, Yang 等^[55]同样采用在电池内部原位聚合的方式,制备成 PVDF-HFP 超薄多孔膜(厚度约 150 nm),多孔膜吸收液态电解质,从而形成准固态电解质。此聚合物多孔膜可以抑制 TiO₂ 光阳极与电解质界面的电子复合过程,从而减小了暗电流,有助于电池开路电压的提升。最终基于该热固型聚合物电解质的准固态电池获得了 8.35% 高光电转换效率,而对应液态电解质 DSSC 的效率仅为 7.90%。

2010 年, Winther-Jensen 等^[56]利用 TiO₂ 作为光引发

剂,使 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)和三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)在离子液体中进行光聚合反应。因利用 TiO₂ 作为光引发剂,不会在电解质体系中引入副产物,从而保证了所组装的准固态 DSSC 的光伏性能。

2012 年, Wu 研究小组^[57]利用两步溶液聚合法制备了基于聚丙烯酸/明胶/聚苯胺(PAA/Gel/PANI)的微孔混合聚合物,进而获得了高电导率(14.38 mS · cm⁻¹)的凝胶电解质,以及 6.94% 光电转换效率的准固态 DSSC。

2013 年, Ho 研究小组^[58]利用一个由聚(环氧乙烷)片段、氨基酸连接器、氨基末端和酰胺交联剂构成的多功能共聚物,然后吸附液态电解质形成准固态电解质,并通过切片的方法组装成准固态 DSSC。该热固型聚合电解质内部形成相互连通的三维纳米通道结构,保证了电解质的良好导电性,使得组装的准固态 DSSC 获得了 9.48% 光电转换效率,高于对应的液态 DSSC 的效率(8.84%)。

同年, Ma 等^[59]利用光聚合反应,在乙腈基液态电解质中制备了多孔的醋酸乙烯酯共聚甲基丙烯酸甲酯 P(VA-co-MMA) 共聚物,进而获得了 9.1% 的高光电转换效率的准固态 DSSC。在此热固型电解质中引入 TiO₂ 纳米颗粒后,可进一步增强电解质的离子导电性,使准固态 DSSC 的效率提至高 9.40%,且在模拟太阳光照老化 1000 h 后,电池效率仍能保持初始效率的 96.7%。此外,该实验首次利用丝网印刷技术把聚合物凝胶电解质刷在光阳极上并组装成 DSSC,制作出有效面积为 16.2 cm² 的大面积准固态 DSSC,获得了 4.39% 的光电转换效率。

随后, Park 研究小组^[27]利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 1,6-乙二醇丙烯酸甲酯(HDDA)两种分子(图 7b, 7c)在纳米 TiO₂ 颗粒表面进行原位聚合反应,制备了具有纳米孔三维网络结构聚合物复合材料,进一步制备成准固态电解质并应用到 DSSC 中。该热固型聚合物电解质的特点在于其纳米孔具有选择透过性,即纳米孔允许电解质中 I⁻ 离子通过,使其与染料分子反应并使产生的 I₃⁻ 离子通过纳米孔输送到对电极;同时降低了电解质中 I₃⁻ 在 TiO₂/电解质界面处与电子的复合几率,最终使得所组装的准固态 DSSC 获得了 10.6% 高光电转换效率。

2015 年, Shi 等^[60]利用季戊四醇和己二酸的酯化反应制备了具有三维网状结构的己二酸季戊四醇酯(PAAPE)聚合物,并将其应用到 DSSC 中,在 AM1.5 光照下,电池效率为 6.81%。在此报道中,该热固型聚合物电解质在 350 °C 依然稳定,使 DSSC 在高温环境下工作成为可能。

2016 年, Chen 研究小组^[61]利用 1-乙烯咪唑与 *n*-烷基溴化物之间的季铵化反应生成乙烯咪唑基离子液体单体,然后加入光引发剂,经过紫外光照射后,其单体发生光聚合反应生成聚合物薄膜,制备成电解质并应用到

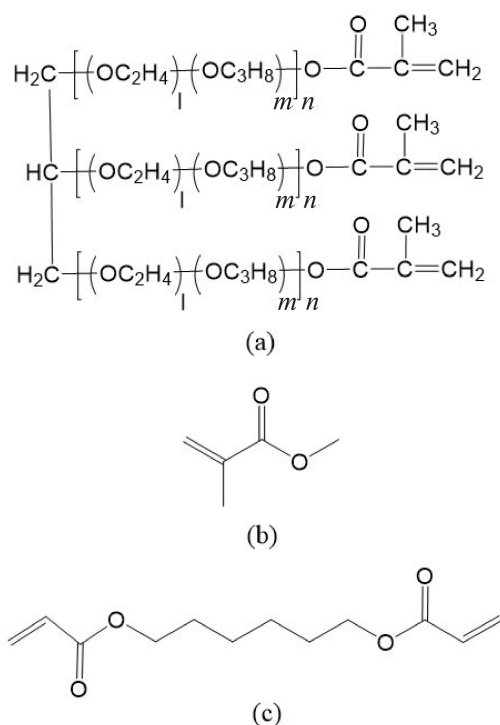


图7 低聚物^[53](a), MMA (b)和 HDDA^[27](c)的分子结构

Fig. 7 Molecular structure of oligomer^[53] (a), MMA (b) and HDDA^[27] (c)

DSSC 中, 获得了 4.01% 的光电转换效率且展现出优秀的热稳定性。

2017 年, Zheng^[62]等在聚丙烯酸/聚乙二醇(PAA/PEG)中引入石墨烯, 通过原位聚合形成三维网络结构, 吸附乙腈(ACN)基电解液形成聚合物凝胶电解质(PGE)。该 PGE 三维结构上存在着石墨烯构成的相互导通的通道, 缩短了氧化还原电对的扩散长度, 并且石墨烯具有催化作用, 促进了电子传输速率, 使得 PGE 具有非常优秀的性能, 然后将制备的 PGE 应用到 DSSC 中, 最高获得了 9.1% 的光电转换效率。石墨烯的引入, 为今后研究如何提升准固态电解质导电性、稳定性等问题又提供了一个新思路。表 3 总结了一些基于热固型聚合物凝胶电解质的准固态 DSSC 的光电转换效率。

表 3 基于热固型聚合物凝胶电解质的准固态 DSSC 的光电转换效率

Table 3 Efficiencies of quasi-solid-state DSSCs based on the thermosetting polymer gel electrolytes

Thermosetting polymer gel electrolytes	Efficiency	Ref.
PVDF-HFP/ACN	8.35%	[55]
PAA/Gel/PANI/ACN	6.94%	[57]
P(VA-co-MMA)/ACN	9.40%	[59]
MMA/HDDA/ACN/VN	10.6%	[27]
Graphene/PAA/PEG/ACN	9.1%	[62]

3 结 语

应用于 DSSC 的准固态电解质中, 小分子凝胶电解质虽具有胶凝剂来源丰富、制备过程简单、离子导电性能好等优点, 但由于相转变温度通常较低, 从而导致小分子凝胶电解质的机械强度相对较弱, 若电池处在较高温度的工作环境下, 凝胶电解质有向液态转变的趋势, 使得所组装的电池仍存在泄露以及光伏性能下降的风险。相较于小分子凝胶电解质, 基于高分子的热塑型聚合物凝胶电解质的三维网络相对较稳定, 但仍存在电解质由凝胶态向液态的转变。

将热固型聚合物凝胶电解质此类不可逆凝胶电解质应用于 DSSC 中, 可以避免上述可逆凝胶的热可逆所导致的问题。同时, 在电池内部进行原位聚合制备而成的热固型聚合物凝胶电解质, 对纳米多孔光阳极和对电极均有良好的界面浸润性, 且具有较高的电导率, 因此可获得高光电转换效率和良好稳定性的电池器件, 是准固态 DSSC 的一个重要发展方向。同时, 目前在准固态电解质的研究中, 对凝胶电解质体系的三维网络微结构如何进行调控是另一个重要的发展方向。在分子水平上进行设计, 从而使得凝胶网络结构可控, 获得具有理想电导率且稳定的凝胶电解质, 从而进一步改善 DSSC 的光伏性能, 使其更适用于大规模的商业化生产。

参考文献 References

- [1] O'regan B, Grätzel M. *Nature*[J], 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] Grätzel M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 338.
- [3] Grätzel M. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2006, 14(5): 429-442.
- [4] Oskam G, Bergeron B V, Meyer G J, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2001, 105(29): 6867-6873.
- [5] Bergeron B V, Marton A, Oskam G, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109(2): 937-943.
- [6] Wang Z S, Sayama K, Sugihara H. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109(47): 22449-22455.
- [7] Kim D J, Koh J K, Lee C S, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4(18): 1400414.
- [8] Lin Y F, Li C T, Ho C K. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(2): 384-394.
- [9] Tai S Y, Liu C J, Chou S W, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(47): 24753-24759.
- [10] Jiang S, Yin X, Zhang J, et al. *Nanoscale*[J], 2015, 7(23): 10459-10464.
- [11] Ma J, Shen W, Li C, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(23): 12307-12313.
- [12] Arbab A A, Sun K C, Sahito I A, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(4): 1495-1505.

- [13] Tehare K K, Zate M K, Bhande S S, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(2): 478–483.
- [14] Nazeeruddin M K, Baranoff E, Grätzel M. *Solar Energy*[J], 2011, 85(6): 1172–1178.
- [15] Su'ait M S, Rahman M Y A, Ahmad A. *Solar Energy* [J], 2015, 115: 452–470.
- [16] Mahmood A. *Journal of Energy Chemistry*[J], 2015, 24(6): 686–692.
- [17] Yun S N, Freitas J N, Nogueira A F, *et al. Progress in Polymer Science*[J], 2016, 59: 1–40.
- [18] Gonçalves L M, Bermudez V D Z, Ribeiro H A, *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2008, 1(6): 655–667.
- [19] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, *et al. Chemical Communications*[J], 2015, 51(88): 15894–15897.
- [20] Bae J Y, Lim D, Yun H G, *et al. RSC Advances*[J], 2012, 2(13): 5524–5527.
- [21] Chevrier M, Hawashin H, Richeter S, *et al. Synthetic Metals* [J], 2017, 226: 157–163.
- [22] Cao Y, Saygili Y, Ummadisingu A, *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8: 15390.
- [23] Mohamad A A. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 159(1): 752–757.
- [24] Yap S C, Mohamad A A. *Electrochemical and Solid-State Letters* [J], 2007, 10(6): A139–A141.
- [25] Mohamad A A. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(12): 3475–3479.
- [26] Mohamad A A. *Journal of Power Sources* [J], 2016, 329: 57–71.
- [27] Park S H, Lim J, Kwon Y S, *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2013, 3(2): 184–192.
- [28] Wataru K, Kei M, Takayuki K, *et al. Chemistry Letters*[J], 1998, 27(12): 1241–1242.
- [29] Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, *et al. Journal of Physical Chemistry B*[J], 2001, 105(51): 12809–12815.
- [30] Mohmeyer N, Wang P, Schmidt H W, *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2004, 14(12): 1905–1909.
- [31] Mohmeyer N, Kuang D B, Wang P, *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2006, 16(29): 2978–2983.
- [32] Huo Z P, Zhang C N, Fang X Q, *et al. Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(13): 4384–4390.
- [33] Yu Q J, Yu C L, Guo F Y, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2012, 5(3): 6151–6155.
- [34] Tao L, Huo Z P, Ding Y, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(5): 2344–2352.
- [35] Huo Z P, Tao L, Dai S Y, *et al. Science China Materials*[J], 2015, 58(6): 447–454.
- [36] Huo Z P, Wang L, Tao L, *et al. Journal of Power Sources*[J], 2017, 359: 80–87.
- [37] Wu J H, Lan Z, Hao S, *et al. Pure and Applied Chemistry*[J], 2008, 80(11): 2241–2258.
- [38] Cao F, Oskam G, Searson P C. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1995, 99(47): 17071–17073.
- [39] Ileperuma O A, Kumara G R A, Yang H S, *et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*[J], 2011, 217(2): 308–312.
- [40] Wang P, Zakeeruddin S M, Grätzel M. *Journal of Fluorine Chemistry* [J], 2004, 125(8): 1241–1245.
- [41] Huo Z P, Dai S Y, Wang K J, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2007, 91(20): 1959–1965.
- [42] Wu J H, Hao S, Lan Z, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2007, 17(15): 2645–2652.
- [43] Yang Y, Hu H, Zhou C H, *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(4): 2410–2415.
- [44] Lee K S, Jun Y, Park J H. *Nano Letters*[J], 2012, 12(5): 2233–2237.
- [45] Ha S J, Lee S G, Ha J W, *et al. Langmuir*[J], 2016, 32(31): 7735–7740.
- [46] Nogueira A F, Longo C, De Paoli M A. *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2004, 248(13): 1455–1468.
- [47] Shi Y T, Zhan C, Wang L D, *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2009, 11(21): 4230–4235.
- [48] Buraidah M H, Shah S, Teo L P, *et al. Electrochim Acta*[J], 2017, 245: 846.
- [49] Liu I P, Hung W N, Teng H, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(19): 9190–9197.
- [50] Wu J H, Lan Z, Lin J M, *et al. Advanced Materials* [J], 2007, 19(22): 4006–4011.
- [51] Kang M S, Ahn K S, Lee J W. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 180(2): 896–901.
- [52] Lan Z, Wu J H, Hao S, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2009, 2(5): 524–528.
- [53] Komiya R, Han L, Yamanaka R, *et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2004, 164(1): 123–127.
- [54] Wang L, Fang S, Lin Y, *et al. Chemical Communications*[J], 2005(45): 5687–5689.
- [55] Yang H, Ileperuma O A, Shimomura M, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2009, 93(6): 1083–1086.
- [56] Winther-Jensen O, Armel V, Forsyth M, *et al. Macromolecular Rapid Communications*[J], 2010, 31(5): 479–483.
- [57] Tang Z Y, Wu J H, Liu Q, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2012, 203: 282–287.
- [58] Dong R X, Shen S Y, Chen H W, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(29): 8471–8478.
- [59] Wang C L, Wang L, Shi Y T, *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 91: 302–306.
- [60] Shi J, Chen J, Li Y, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2015, 282: 51–57.
- [61] Chen S M, Wang T L, Chang P Y, *et al. Reactive and Functional Polymers*[J], 2016, 108: 103–112.
- [62] Zheng J. *Journal of Power Sources*[J], 2017, 348: 239–245.