

· 专论 ·

染料敏化太阳电池用聚合物电解质*

方世璧** 林 原 周晓文 张敬波 李学萍 肖绪瑞

(中国科学院化学研究所分子科学中心光化学重点实验室 北京 100080)

摘 要 综述了本研究小组近年来用于染料敏化太阳电池中聚合物电解质的研究概况. 设计合成了几类性能优良的聚合物电解质, 较好地改进了液体电解质染料敏化太阳电池(DSSC)的使用稳定性, 研究结果具有实际应用的价值, 并提出了此领域研究今后的发展方向.

关键词 染料敏化太阳电池, 聚合物电解质, 原位固态化

染料敏化 TiO_2 纳晶太阳电池(DSSC)是一种高效、价廉、对环境无污染的新型光伏电池. 自1991年 Grätzel^[1]提出以羧酸联吡啶钌(Ⅲ)配合物为敏化染料 TiO_2 纳晶薄膜光伏电池以来, 基于液体电解液的染料敏化光伏电池的光电转换效率已高于11%. 这类电池能源回收期比其他光伏电池短, 这对于石油价格不断攀升的时代意义尤其重大. Toyota/Aisin 户外测试结果表明第一代染料敏化电池模组在工作4年后, 性能下降不到15%, 展现出良好的商业化前景. 预计到2015年, 实验室条件下, 光电转换效率可达20%, 商业化的染料敏化光伏电池模组效率可达10%, 10年内的性能衰减小于15%^[2]. 这是值得我国从事能源领域研究开发的工作者关注的课题, 已列入国家重点基础研究发展规划(973)和国家高新技术研究发展规划(863)优先支持的研究项目中.

要实现染料敏化太阳电池得到广泛使用的目标, 在对其开展系统的科学研究基础上, 必须对影响其电池性能及稳定性的关键因素进行深入研究. 液体电解液的固态化是解决稳定性问题的重要途径, 可大大降低对电池封装技术的要求, 是此项目研究的重点之一. 而采用聚合物电解质的技术路线是实现液体电解质固态化的重要途径^[3-5].

对于染料敏化太阳电池具有实用性价值的聚合物电解质应满足的条件是(1)室温离子电导率达 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 数量级;(2)与电极界面接触性能

良好, 界面电阻小, 界面电荷传输速度快;(3)电化性能稳定;(4)良好的加工性能. 用于染料敏化太阳电池聚合物电解质属于阴离子导体, 主要关注 I^- 离子的传导性能, 而用于锂离子电池聚合物电解质属于阳离子导体, 关注 Li^+ 离子的传导性, 但二者在聚合物电解质分子设计上有其共同点. 目前人们普遍认为, 将锂离子聚合物电解质中优良的聚合物电解质体系用于染料敏化太阳电池是此领域研究的发展方向. 本研究组在锂离子聚合物电池的聚合物电解质上开展了多年的研究工作, 结果表明, 聚合物的柔顺性及极性是影响聚合物电解质性能的主要因素^[6-11], 通过纳米粒子复合的途径能大幅度改善聚合物电解质的电化特性^[12,13]. 本文主要介绍本研究组在用于染料敏化太阳电池聚合物电解质方面的研究进展.

1 聚有机硅氧烷电解质体系

聚有机硅氧烷具有良好的耐高、低温性能, 低的玻璃化转变温度, 能提供聚合物链段良好的运动能力, 接枝聚醚链段后改善了聚合物的极性, 有利于电解质盐的溶解和解离, 通过适度交联可提高聚合物电解质的力学性能及使用稳定性, 是一类较为理想的聚合物电解质体系.

1.1 悬挂有聚氧乙烯(PEO)内增塑侧链的聚有机硅氧烷凝胶网络型电解质及组装的 DSSC^[14-16]

含有 PEO 内增塑侧链的凝胶网络聚硅氧烷

* 2008-01-29 收稿, 2008-03-10 修稿. 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 项目号 2006CB202605)、国家高新技术研究发展计划(863 计划, 项目号 2002AA302403, 2007AA05Z439)、中国科学院知识创新工程(项目号 KGGX2-203-2)和国家自然科学基金(基金号 50473055, 50221201)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: fshb@iccas.ac.cn

体系的离子迁移率增大,离子导电率因此增加.而且 $\ln \sigma - 1/T$ 变化呈现线性关系并遵循 Arrhenius 方程 $\sigma = A \exp(-K_a/RT)$.从图上也可看出,随 PSQAS 浓度增加,离子电导率 σ 逐渐增加并达到最大值 $4.96 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,之后随着浓度继续增加 σ 则逐渐降低.我们用含有不同浓度 PSQAS、 I_2 (浓度为 0.05 mol/L) 及 EC/PC 混合溶剂 (EC:PC = 8:2 (W/W)) 的电解液制备一系列染料敏化太阳电池.电池的光电化学性能数据列入表 3.

Table 3 Photoelectrochemical data of the dye-sensitized solar cells assembled with electrolytes of PSQAS/ I_2 /EC + PC^a

PSQAS concentration (mol/L)	I_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc}/V	η (%)	FF
0.3	9.7	0.59	3.92	0.69
0.6	11.7	0.59	4.57	0.68
1.0	17.4	0.64	6.83	0.62
2.3	16.7	0.66	6.49	0.59
4.5	15.0	0.51	6.21	0.64

^a Light intensity for the measurement of photoelectrical property is 60 mW/cm².

从表 3 结果清楚看出,电池的光电化学性能与电解液中 PSQAS 的浓度密切相关.图 5 的研究结果虽然表明随着 PSQAS 浓度增加,电解液的离子导电率增加并在 [PSQAS] = 2.3 mol/L 时达到最大值,但是电解液的粘度也随之明显增大.这会减小 I_3^- 在电解液中的扩散速度而影响电池的性能,尤其影响短路光电流 I_{sc} .因此综合考虑 PSQAS 溶液的导电性及粘度的双重影响,在 PSQAS 浓度为 1.0 mol/L 时,电池获得最佳光电化学性能.这一性能与含有 KI 液体电解质组装电池在相同条件下测得的性能非常相近 (I_{sc} 为 18.5 mA cm^{-2} , V_{oc} 为 0.65 V, η 为 6.6%, FF 为 0.55).

在 PSQAS 液体电解液研究基础上,进而研究了 PAN-PSQAS 组成的聚合物凝胶电解质及其组装的准固态电池的性能.研究表明,电解质体系中 PAN 含量、液体电解质中 PSQAS 的浓度以及添加无机盐都会明显影响电解质体系的离子传导率.实验结果发现, PAN 含量过低 ($\leq 5 \text{ wt\%}$) 不能形成凝胶,但随着 PAN 含量增加,体系的微观粘度不断上升,导致离子导电率下降,而 PAN 含量过高 ($\geq 25 \text{ wt\%}$) 电解质变为较硬的固体,导电率进一步下降.因此,从尽量减小离子导电率下降的幅度和改善聚合物电解质与 TiO_2 纳晶多孔薄膜电

极界面接触这两方面考虑, PAN 含量 10 wt% ~ 15 wt% 比较适宜.在 PSQAS 浓度 0.1 ~ 2.3 mol/L 范围内,用 1.0 mol/L PSQAS 的液体电解质制备的 PAN 凝胶型聚合物电解质离子传导率最高,组成为 PAN (10 wt%)/PSQAS (1 mol/L)/ I_2 (0.05 mol/L)/EC + PC (EC:PC = 8:2 (W/W)) 的凝胶型聚合物电解质其室温离子导电率可以达到 $2.97 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.实验证明,用这种电解质组装电池后 (组装时间 < 2 min),没有观察到随着光照时间增长,延迟光电流增加的现象,表明在电池组装过程中,上述聚合物凝胶电解质完全渗透进了 TiO_2 纳晶多孔薄膜的孔内.

在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照条件下,电池的光电转换效率为 2.67%.当用 0.3 mol/L KI/0.3 mol/L PSQAS“无机-有机”复盐替代电解质中的 PSQAS (1 mol/L),其它成分不变时,室温离子传导率可达到 $3.62 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,组装电池的光电转换效率为 4.4%.

2 可原位固态化的聚合物电解质新体系

一般的聚合物电解质替代传统的液态电解质可改进 DSSC 器件的长期稳定性,但由于聚合物电解质的分子量较高,影响了电解质在工作电极中的渗透,表现出与电极界面接触电阻增大的问题,影响了 DSSC 的光电性能.近年来,我们发展了通过原位固态化制备用于 DSSC 聚合物电解质的新方法.由于 DSSC 电解液中含有碘负离子,一般的烯类单体很难进行自由基聚合.若采用缩聚的方法,在原位聚合中产生的小分子不易溢出,将会影响电池的长期稳定性.我们采用潜在反应性单体在液态下发生季铵化反应的途径制备聚合物电解质.此方法反应温度低,可实现聚合物电解质的原位固态化,便于大规模的工业化生产.同时季铵化反应中产生的碘负离子,又与电解质的组分相匹配.低粘度的反应性单体与电极有良好的渗透性,可大幅度地降低聚合物电解质与电极的接触电阻,有利于改善固态 DSSC 的光电性能.

2.1 悬挂吡啶基团的树枝状聚合物电解质^[24,25]

合成了一代、二代、三代树枝状反应性单体 (吡啶侧基聚(酰胺-胺)树状衍生物),考虑到粘度问题,选择如图 6 所示结构的一代枝状物作为反应性组分,以分子量为 370 的聚乙二醇双碘

(DHD)为另一组分.二种反应性前驱体反应官能团的摩尔比为 1:1 时,形成的聚合物为线形结构(图 7b).若 PPDD 与 DHD 官能团摩尔比为 1:2 时,形成的聚合物为网状结构(图 7a).将此反应性前驱体加入液体电解质中组装成 DSSC,经加热可原位形成凝胶型聚合物电解质.实验结果表明,此类反应性前驱体具有良好的凝胶化能力,凝胶聚合物电解质室温离子电导率可达 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

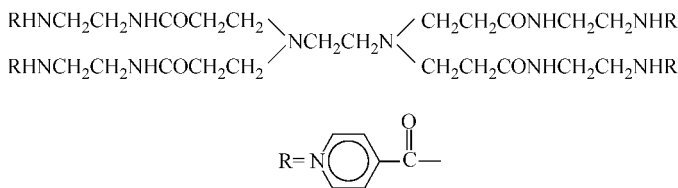


Fig. 6 Polypyridyl-pendant poly(amidoamine) dendritic derivative (PPDD)

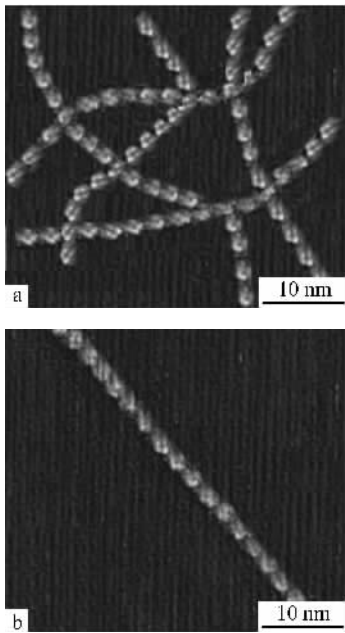


Fig. 7 (a) AFM of chemically cross-linking polymer gel electrolyte (PPDD/IPEO = 1:2, by molar ratio) and (b) AFM of linear polymer gel electrolyte (PPDD/IPEO = 1:1, by molar ratio) [24]

离子液体具有高沸点,高极性,低蒸气压等特点,用以替代极性有机溶剂而制备的离子液体电解质使用稳定性有很大提高,凝胶化后可降低流淌性,进一步提高使用稳定性.以 PPDD 与环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的双碘盐(IPEOPO, $M_n = 1020$)为反应性前驱体加入 0.3 mol/L LiI, 0.5 mol/L I_2 , 0.5 mol/L NMBI 的甲基己基咪唑碘离子液中,制备的准固态聚合物电解质的室温离子电导率接近 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,组装 DSSC 的光电转换效

保持相应液体电解质组装的 DSSC 的光电转换效率 90% 以上,最高可达 98%.例如,以 0.1 mol/L LiI, 0.1 mol/L I_2 , 0.5 mol/L NMBI, 0.6 mol/L HMI_mI 甲氧基丙腈液体电解质组装的 DSSC 的光电转换效率为 7.90%,相应凝胶聚合物电解质组装的 DSSC 的光电转换效率为 7.72% (光照强度均为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$),光电转换效率的保持率达 98%.

率为 3.61%,与相应的离子液体电解质组装的 DSSC 的光电转换效率的保持率为 92% (光照强度均为 100 mW cm^{-2}).

以 PPDD 与 IPEOPO 制备的全固态聚合物电解质(0.3 mol/L LiI, 0.5 mol/L I_2)室温离子电导率为 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$,组装的 DSSC 的光电转换效率为 2.20% (光照强度为 100 mW cm^{-2}).通过与无机纳米粒子的复合光电转换效率可提高 20% [26].

2.2 含吡啶基共聚物电解质 [27]

聚乙烯吡啶与多卤代化合物通过季铵化反应可用于制备凝胶型聚合物电解质,该电解质的 DSSC 光电转换效率为 3% [28].此聚合物电解质体系与碘盐及极性溶剂的相容性差.合成了乙烯吡啶和丙烯腈的共聚物(P(VP-co-AN))及乙烯吡啶和丙烯酸丁酯的共聚物(P(VP-co-BA)),通过极性链段的引入,改善了凝胶聚合物电解质各组分间的相容性与稳定性.随着极性链段摩尔比的增加,相容性与稳定性也随着提高,考虑到季铵化基团的作用,一般为 70% ~ 75% 为宜.

以 P(VP-co-AN)与 1,6-二碘己烷为反应性前驱体的体系,二者的添加量为 3% ~ 5% 就可实现 0.5 mol/L KI, 0.05 mol/L I_2 的 EC 与 PC 混和溶剂(二者重量比为 1:1)液体电解质的固态化.凝胶聚合物电解质随着 P(VP-co-AN)含量的增加,体系的粘度增大,表现出碘离子电导率及扩散系数下降(见图 8),电池的闭路电流下降(见图 9),由于聚合物中吡啶基的作用,使电池的开路电压及填充因子有所提高(见图 10),上述因素综合作用的结果表明,添加适当量的聚合物,光电转换效率

可出现最佳值(见图 9). 由于聚合物链结构的协同作用,其光电转换效率(η)比相应的液体电解质体系提高了 11.4%.

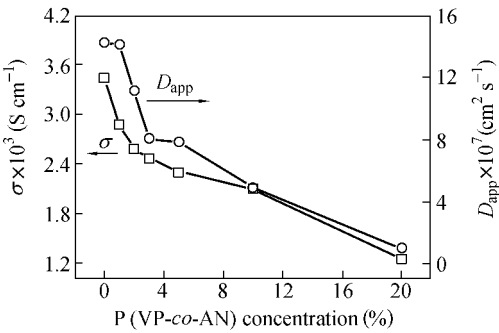


Fig. 8 Dependence of conductivity and diffusion coefficient of triiodide on P(VP-co-AN) concentration in EC/PC/KI/I₂ electrolyte

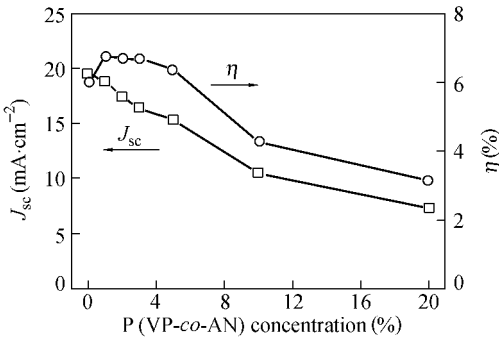


Fig. 9 Dependence of J_{sc} (open square) and η (filled square) of DSSC on P(VP-co-AN) concentration in EC/PC/KI/I₂ electrolyte

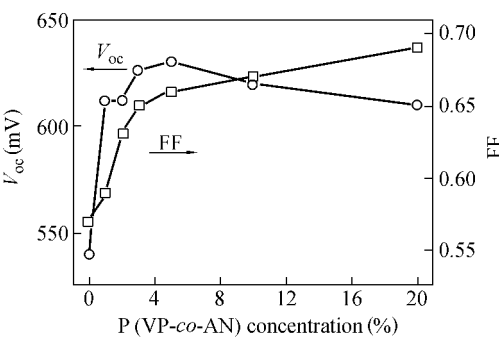


Fig. 10 Dependence of V_{oc} (filled square) and FF (open square) of DSSCs on P(VP-co-AN) concentration in EC/PC/KI/I₂ electrolyte

以 P(VP-co-BA)与 1,6-二碘己烷为反应性前驱体,固态化 EC/PC/0.5 mol/L KI/0.05 mol/L I₂ 液体电解质,得到的凝胶聚合物电解质室温离子电导率为 $2.57 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, I₃⁻ 的扩散系数为 9.20

$\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{S}$. 组装 DSSC 的光电转换效率为 7.01% (光照强度为 100 mW cm^{-2}),较相应液体电解质组成电池的效率提高了 16%.

以含有极性链的双碘盐 I(EO)_nI ($M_n = 620$) 代替 1,6-二碘己烷有利于离子的传输,电池的光电流及光电转换效率可得到进一步的提高.

为了进一步改进反应性前驱体的极性,我们合成了乙烯基吡啶与甲基丙烯酸聚醚酯的共聚物 (P (VP-co-MEDMA)), 选择 I [(EO)_{0.8}-co-(PO)_{0.2}]_nI ($M_n = 1000$) 和 CH₃O [(EO)_{0.8}-co-(PO)_{0.2}]_nI ($M_n = 900$) 作为反应性前驱体. 此全固态聚合物电解质室温离子电导率为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 200℃ 热失重为 1.8%, 分解温度为 287℃, 具有良好的热稳定性, 组装 DSSC 室温下的光电转换效率达 2.36% (光照强度为 100 mW cm^{-2})^[29].

2.3 含咪唑基共聚物电解质^[30]

含咪唑基团的衍生物也可进行季铵化反应, Yanagida 等采用咪唑衍生物和二碘代烷烃在 1-甲基-3(3-甲基丁基)咪唑离子液体中反应生成具有类似离子液体结构的聚合物电解质,制作准固态太阳电池,光电转换效率为 1.3%^[31].

我们合成了乙烯基咪唑与丙烯腈共聚物 (P(VIM-co-AN)) 和乙烯基咪唑与丙烯酸丁酯共聚物 (P(VIM-co-BA)) 分别与 I(CH₂)₆I 及 I(EO)_nI 进行季铵化反应,制备凝胶型聚合物电解质及含离子液体的准固态聚合物电解质,并研究其组装的 DSSC 性能. 同样可观察到引入腈基和酯基等极性基团后,明显地改善了碘盐与体系间的相容性.

以重量比为 1:1 的 EC、PC 为溶剂,加入 0.5 mol/L KI 和 0.05 mol/L I₂ 为液体电解质,使用 P(VIM-co-AN) 分别与 I(CH₂)₆I, I(EO)_nI 形成的凝胶电解质简称为 GelA₁ 和 GelA₂; 使用 P(VIM-co-BA) 分别与 I(CH₂)₆I, I(EO)_nI 形成的凝胶电解质简称为 GelB₁ 和 GelB₂. 这 4 种电解质的离子电导率及离子扩散系数如表 4 所示.

Table 4 Electrochemical property of chemical cross-linked gel electrolyte based on P(VIM-co-AN) and P(VIM-co-BA)

Electrolyte	$\sigma \text{ (mS/cm)}$	$D_{app} \times 10^7 \text{ (I}_3^-, \text{ cm}^2/\text{s)}$
GelA ₁	6.66	2.43
GelA ₂	6.81	2.52
GelB ₁	6.75	2.44
GelB ₂	7.48	2.55

表中可以看出采用极性链段的二碘盐 $I(CH_2CH_2O)_nI$ 为反应性前驱体,电解质的离子电导率和 I_3^- 离子扩散系数有所提高.

以上 4 种电解质组装的 DSSC 的光电性能如表 5 所示.

Table 5 Photoelectrical property of chemical cross-linked gel electrolyte based on P(VIM-co-AN) and P(VIM-co-BA)^a

Electrolyte	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	$\Delta\eta$ (%) ^b
L ₁ ^c	19.45	540	0.57	6.02	—
GelA ₁	15.50	686	0.64	6.84	13.6
GelA ₂	16.10	684	0.64	7.17	19.1
GelB ₁	16.10	667	0.62	6.71	11.4
GelB ₂	16.85	667	0.61	6.84	13.6

^a Light intensity for the measurement of photoelectrical property is 100 mW/cm²; ^b $\Delta\eta = (\eta_{(gel)} - \eta_{(liquid)})/\eta_{(liquid)} \times 100$; ^c L₁: EC/PC composite solvents (weight ratio is 5:5), 0.5 mol/L KI, 0.05 mol/L I₂

表中可看出,此体系凝胶电解质的光电转换效率较相应的液体电解质均有所提高,其中以 P(VIM-co-AN)与 $I(CH_2CH_2O)_nI$ 凝胶化体系最为明显.

以 P(VIM-co-AN) 分别与 $I(CH_2)_6I$, $I(EO)_nI$ 固态化离子液体电解质 (HMIImI/I₂) (简称为 GelC₁, GelC₂), 以及以 P(VIM-co-BA) 分别与 $I(CH_2)_6I$, $I(EO)_nI$ 固态化离子液体电解质 (简称为 GelD₁, GelD₂) 组装 DSSC 的光电性能如表 6 所示.

Table 6 Photoelectrical property of quasi solid state solar cell based on solidification of ionic liquid electrolyte using imidazole co-polymer^a

Electrolyte	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	X (%) ^b
L ₂ ^c	12.45	575	0.63	4.40	—
GelC ₁	11.20	579	0.65	4.30	98
GelC ₂	11.65	580	0.64	4.35	99
GelD ₁	9.25	585	0.65	3.51	80
GelD ₂	9.70	582	0.66	3.71	84

^a Light intensity for the measurement of photoelectrical property is 100 mW/cm²; ^b $x = \eta_{Gel}/\eta_L \times 100\%$; ^c L₂: 1 mol/L LiI, 0.5 mol/L I₂ in HMIImI

表中可以看出,共聚物 P(VIM-co-AN)的性能优于 P(VIM-co-BA),最佳可保持离子液电解质电池效率的 99%.

3 梳状含离子液基团聚合物电解质^[32,33]

合成了结构如图 11 所示的梳状含咪唑基的

聚合物(P(MAOEImX)),其数均分子量在 1×10^4 以上.将此类聚合物加入以 EC 和 PC 混和溶剂的液体电解质(EC/PC 体积比为 8:2, 0.5 mol/L LiI, 0.05 mol/L I₂),聚合物的重量比为 10% 时可形成凝胶状聚合物电解质.此类电解质能很好地渗透到电极中(见图 12).

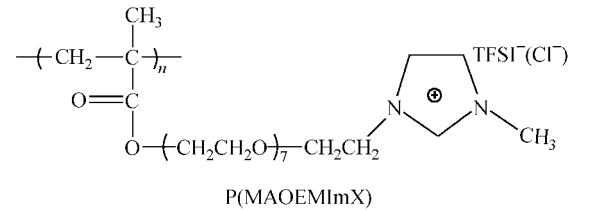


Fig. 11 Structure of P(MAOEImX)

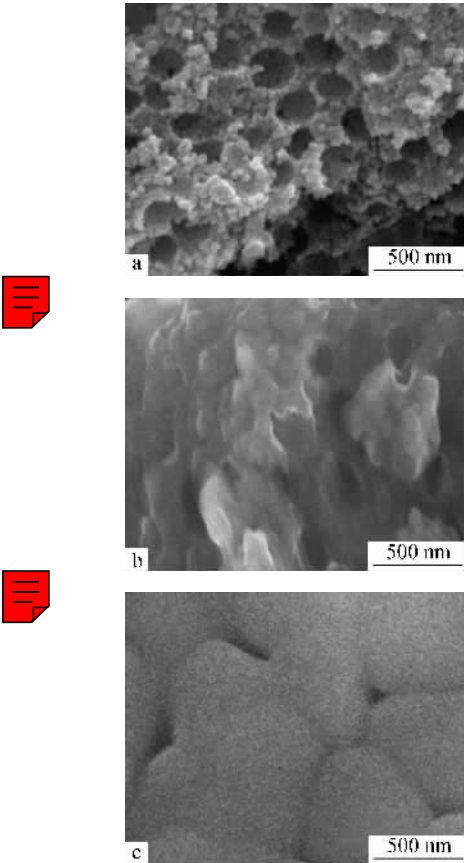


Fig. 12 Cross-sectional SEM images of the nanocrystalline TiO₂ electrode^[32]

a) Before filling; b) After filling with the gel electrolyte containing HMIImI and 10 wt% P(MAOEImCl); c) After filling with the ionic liquid polymer of P(MAOEImCl)

不同阴离子的 P(MAOEImX)形成的凝胶电解质的电化学及光电性能如表 7 所示.

实验结果表明,含 Cl^- 阴离子的 P(MAOEImX) 较 $TFSI^-$ 具有较好的光电转换效率.我们在测定

电池基本参数时发现,两种电解质中的 TiO_2 平带电位(E_{fb})和氧化还原电位(E_{redox})的数值基本相同.而在测定电池暗电流(图 13)时发现, $\text{P}(\text{MAOEImCl})$ 组成电池的暗电流明显小于

$\text{P}(\text{MAOEImTFSI})$ 组成的电池,说明前者 TiO_2 导带上的电子与电解质中 I_3^- 的复合反应受到了抑制,明显提高了电池的开路电压.

Table 7 Electrochemical and photoelectrical property of gel electrolyte based on $\text{P}(\text{MAOEImX})$ with different anions

Electrolytes	σ (mS cm^{-1})	$D \times 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
$\text{P}(\text{MAOEImTFSI})$	2.89	1.04	16.90	580	0.67	6.58
$\text{P}(\text{MAOEImCl})$	2.69	1.03	13.70	750	0.74	7.55

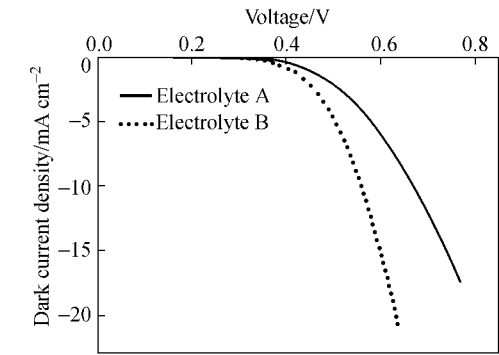


Fig. 13 Dark current density-voltage curves of DSSCs with the quasi-solid-state electrolytes containing 0.5 mol/L lithium iodide^[33]
0.05 mol/L iodine in EC/PC mixed solvent (EC:PC=8:2 V/V) and 10 wt% $\text{P}(\text{MAOEImCl})$ (electrolyte A) or 10 wt% $\text{P}(\text{MAOEImTFSI})$ (electrolyte B)

$\text{P}(\text{MAOEImCl})$ 与离子液电解质形成的准固态聚合物电解质(10% $\text{P}(\text{MAOEImCl})$, 60% HMIml , 30% EMIImBF_4 , 1 mol/L LiI 及 0.5 mol/L I_2)室温离子电导率为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, I_3^- 的扩散系数为 $2.13 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 组装 DSSC 的光电转换效率为 5.34%. 若在此聚合物电解质中加入 0.5 mol/L 1-甲基苯并咪唑电池的开路电压可提高 72 mV, 光电转换效率可提高到 6.10%. 此准固态聚合物电解质在 200℃ 以下, 电解质几乎没有失重, 在 200~300℃ 之间, 热失重仅有 7%, 说明此电解质具有良好的热稳定性.

综上所述,应用聚合物电解质替代液体电解质是提高染料敏化太阳能电池长期使用稳定性的一种重要途径.我们设计合成了一系列以柔性聚有机硅氧烷为主链悬挂有聚醚内增塑侧链或同时悬挂有季铵基团的新型网状凝胶型聚合物电解质,以及含有聚有机硅氧烷季铵碘盐的 PEO 类凝胶

聚合物电解质及 PAN 类凝胶聚合物电解质,应用于染料敏化太阳电池.这类电解质的离子电导率、电化学稳定性及机械加工性均能满足实际应用的需要,通过电解质组成的优化可进一步提高电池的光电转换效率.

发展了可原位固态化聚合物电解质的新体系.采用潜在反应性前驱体在液态下经加热发生季铵化反应的方法制备聚合物电解质.此法可实现聚合物电解质的原位固态化,便于大规模工业化生产.低粘度的反应性前驱体与电极有良好的渗透性,可大幅度地降低电解质与电极的接触电阻,有利于提高固态 DSSC 的光电性能.设计合成了几类含吡啶基树状低聚体、共聚体,含咪唑基共聚体作为反应性前驱体,与多卤化物反应制备了全固态聚合物电解质,配合液体电解质及离子液电解质制备了凝胶型聚合物电解质及准固态聚合物电解质.凝胶型聚合物电解质及准固态聚合物电解质组装染料敏化太阳电池的光电转换效率基本上保持了相应的液体电解质、离子液电解质组装电池的水平,其最佳值分别接近 8% 及 4.5%.

设计合成了末端接有离子液基团的聚甲基丙烯酸聚醚酯与多组分离子液体电解质形成的准固态聚合物电解质,用此电解质组装的 DSSC 光电转换效率达 6.10%,并具有优良的热稳定性.

以上研究结果具有实际应用的价值.通过聚合物链结构的功能化设计以及无机纳米粒子的功能化修饰,发展纳米复合型聚合物电解质是此领域研究今后的发展方向.

致谢 感谢博士研究生张正诚、康俊杰、李维盈、王淼、王理、李敏玉、殷雄、向万春的辛勤工作和贡献.

REFERENCES

1 O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353 : 737 ~ 740

2 National Science Library, Chinese Academy of Sciences (中国科学院国家科学图书馆). *Science Research Dynamic Monitor, Rapid Communication (科学研究动态监测快报)*, 2007, 24 (46) : 1 ~ 2

3 Nogueira A F, Durrant J R, Paoli M A D. *Adv Mater*, 2001, 13 : 826 ~ 830

4 Matsumoto M, Miyazaki H, Matsuhitok. *Solid State Ionics*, 1996, 89 : 263 ~ 267

5 Li B, Wang L D, Kang B N, Wang P, Qiu Y. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 2006, 90 : 549 ~ 573

6 Zhang Z C, Fang S B. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 : 3131 ~ 3138

7 Hu Shuwen (胡树文), Zhang Zhengcheng (张正诚), Fang Shibi (方世璧). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2001, (24) : 9 ~ 15

8 Jiang H, Fang S B. *J Power Sources*, 2006, 159 : 673 ~ 678

9 Jiang H, Fang S B. *Polym Adv Technol*, 2006, 17 : 494 ~ 499

10 Zhou S H, Fang S B. *Eur Polym J*, 2007, 43 : 3695 ~ 3700

11 Zhou S H, Fang S B. *Polym Adv Technol*, 2006, 17 : 518 ~ 522

12 Wang X J, Kang J J, Wu Y P, Fang S B. *Electrochem Commun*, 2003, 5 : 1025 ~ 1029

13 Zhou Shuhua (周树华), Xiang Wanchun (向万春), Fang Shibi (方世璧), Lin Yuan (林原). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (8) : in press

14 Ren Y J, Zhang Z C, Gao E, Fang S B, Cai S. *J Appl Electrochem*, 2001, 31 : 445 ~ 447

15 Li Xueping (李学萍), Zhang Zhengcheng (张正诚), Li Weiying (李维盈), Fang Shibi (方世璧), Lin Yuan (林原), Zhang Dongshe (张东社), Xiao Xurui (肖绪瑞). *Acta Energiæ Solaris Sinica (太阳能学报)*, 2002, 23 (2) : 281 ~ 284

16 Ren Y J, Zhang Z C, Fang S B. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2002, 71 : 253 ~ 259

17 Li Weiying (李维盈), Kang Junjie (康俊杰), Li Xueping (李学萍), Fang Shibi (方世璧), Lin Yuan (林原), Wang Guiqiang (王桂强), Xiao Xurui (肖绪瑞). *Chin Sci Bulletin (科学通报)*, 2003, 48 (2) : 129 ~ 131

18 Kang J J, Fang S B. *Polymer Bulletin*, 2002, 49 : 127 ~ 134

19 Kang J J, Li W Y, Wang X, Lin Y, Xiao X R, Fang S B. *Electrochimica Acta*, 2003, 48 : 2487 ~ 2491

20 Kang J J, Li W Y, Lin Y, Li X P, Xiao X R, Fang S B. *Polym Adv Technol*, 2004, 15 : 61 ~ 64

21 Kang J J, Li W Y, Wang X, Lin Y, Li X P, Xiao X R, Fang S B. *J Appl Electrochem*, 2004, 34 : 301 ~ 304

22 Wang G Q, Zhou X W, Li M Y, Zhang J B, Kang J J, Lin Y, Fang S B, Xiao X R. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39 : 2113 ~ 2118

23 Li W Y, Kang J J, Li X P, Fang S B, Lin Y, Wang G Q, Xiao X R. *J Photochem and Photobio A : Chem*, 2005, 170 : 1 ~ 6

24 Wang L, Fang S B, Lin Y, Zhou X W, Li M. *Chem Commun*, 2005, 5687 ~ 5689

25 Wang L, Fang S B, Lin Y. *Polym Adv Technol*, 2006, 17 : 512 ~ 517

26 Wang Li (王理), *Novel Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells (聚合物电解质及在染料敏化太阳能电池中的应用)*. Doctoral Dissertation of Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (中国科学院化学研究所博士学位论文), 2006

27 Li M Y, Feng S J, Fang S B, Xiao X R, Li X P, Zhou X W, Lin Y. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 : 4858 ~ 4863

28 Murai S, Mikoshiba S, Sumino H, Kato T, Hayase S. *Chem Commun*, 2003, 1534 ~ 1536

29 Yin X, Tan W W, Xiang W C, Zhang J B, Xiao X R, Li X P, Zhou X W, Fang S B, Lin Y. *Polym Adv Technol*, 2008, (6) : in press

30 Li M Y, Feng S J, Fang S B, Xiao X R, Li X P, Zhou X W, Lin Y. *Chin Sci Bulletin*, 2007, 52 : 2320 ~ 2325

31 Suzuki K, Yamaguchi M, Hotta S, Tanabe N, Yanagida S. *J Photochem and Photobio A : Chem*, 2003, 160 : 171 ~ 179

32 Wang M, Lin Y, Zhou X W, Xiao X R, Yang L, Fen S J, Li X P. *Materials Chem and Phys*, 2007, (1) : 61 ~ 66

33 Wang M, Yin X, Xiao X R, Zhou X W, Yang Z Z, Li X P, Lin Y. *J Photochem and Photobio A : Chem*, 2007, 94 : 20 ~ 26

POLYMER ELECTROLYTES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

FANG Shibi, LIN Yuan, ZHOU Xiaowen, ZHANG Jingbo, LI Xueping, XIAO Xurui

(Key Laboratory of Photochemistry, Molecule Science Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Recent studies of our group on polymer electrolytes for improving the long-term stability of dye-sensitized solar cells (DSSC) are summarized. We designed and synthesized a series of novel network gel polymer electrolytes having soft polyorganosiloxane main chains with grafted polyether as inner plastisizer or at the same time with quaternized ammonium side groups. We also synthesized PEO-based gel polymer electrolytes and PAN-based gel polymer electrolytes containing polyorgano siloxane quaternized iodine salt. These electrolytes were successfully employed in dye-sensitized solar cells. The ionic conductivity, electrochemical stability and mechanical processibility of these electrolytes meet the requirement of practical applications. Through optimization of the electrolyte components the photoelectrical conversion efficiency can be improved further.

A novel system of *in situ* solidifiable polymer electrolytes was developed. The quaterization reaction of liquid latent chemical cross-linked precursors was used to prepare polymer electrolytes. This method can realize the *in situ* solidification of polymer electrolytes and facilitate the industrialization in a large scale. Chemical cross-linked precursors with low viscosity can easily penetrate into the electrode, which can reduce the contact resistance dramatically between electrolyte and electrode and favor the improvement of photoelectrical properties of solid state DSSC. Several types of dendritic oligo-polymers and co-polymers containing pyridine groups and co-polymers containing imidazole groups as latent chemical cross-linked precursors were designed and synthesized, and they reacted with multi-halogen compounds to prepare all solid state polymer electrolytes. Also, the gel polymer electrolytes and quasi solid state polymer electrolytes were prepared in cooperation with liquid electrolytes and ionic liquid electrolytes. The photoelectrical conversion efficiency of dye-sensitized solar cells constructed by gel polymer electrolytes and quasi solid state polymer electrolytes basically maintain the level of corresponding solar cells constructed by liquid electrolyte and ionic liquid electrolyte. The optimum values are close to 8% and 4.5%, respectively.

The poly(ether methacrylate) grafting ionic liquid groups at the end of the polymer chain was designed and synthesized. DSSC using quasi solid state electrolyte with such polymer and multi-composed ionic liquid electrolyte can reach the photoelectrical conversion efficiency of 6.10% and possess good thermal stability.

Keywords Dye-sensitized solar cell, Polymer electrolyte, *in situ* Solidification