

高分子聚合物在太阳能电池电解质中的应用

周 娴, 潘华锦, 张 莉, 汪 洁

(军械工程学院基础部理化教研室, 河北 石家庄 050003)

摘要:介绍了高分子聚合物作为电解质在染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池中的应用研究进展,按电解质的物理状态不同,分别对高分子聚合物凝胶准固态电解质和导电高分子聚合物固态电解质进行了综述,并对存在的问题和未来的研究方向进行了探讨。

关键词:高分子聚合物;准固态电解质;固态电解质;染料敏化太阳能电池

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0031-04

Application of high molecular polymer in electrolyte of solar cells

ZHOU Xian, PAN Hua-jin, ZHANG Li, WANG Jie

(Physics & Chemistry Section of Basic Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The recent advance in high molecular polymers as an electrolyte in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells is introduced. According to its physical status, the high molecular polymer gel quasi-solid electrolyte and electric high molecular polymer solid electrolyte are outlined respectively. The existing problems and its future direction are also discussed.

Key words: high molecular polymer; quasi-solid electrolyte; solid electrolyte; dye-sensitized solar cells

利用太阳能发电是人类解决能源危机和环境污染的重要途径。已经得到商业化的晶体硅太阳能电池^[1-3],因其具有制备工艺复杂、对材料要求苛刻、成本高的缺点,使得科学界积极寻找太阳能电池研究的新领域。1991年以瑞士 Grätzel 教授为首的研究小组报道的基于染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池^[4],以其低廉的价格、简易的制备工艺,成为太阳能电池研究的热点。据有关报道,这种电池的光电转换效率可高达 10% 以上^[5]。

染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池在表现出低成本和高光电转换效率的优点的同时,也存在一系列科学和技术的问题。其中,液体电解质作为空穴传输材料存在诸如以下问题^[6-7]:①电池的封装困难,密封剂可能与电解质反应;②溶剂易挥发,易导致色素的脱附和降解;③载流子迁移速率慢,在强光下光电流不稳定;④除了氧化还原反应外,电解质还存在不可逆反应。这些都导致了电池的不稳定性和使用寿命的缩短,从而给染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池的实际应用带来了困难。

随着研究工作的不断深入,人们开始试图采用一些其他的新型材料作为固态或准固态电解质取代原有的液态电解质,并取得了一定进展。其中,高

分子聚合物在染料敏化太阳能电池电解质中的应用在近几年已经引起相关研究人员的重视。

1 高分子聚合物凝胶剂

将高分子聚合物添加到液态电解质中,由化学键交联形成的三维空间网络达到了固化液态电解质的目的,从而形成一个宏观固态、微观液态的结构。这种凝胶结构的机械性能介于液态电解质与固态电解质之间,通常称为准固态电解质。聚合物本身是长链状结构,在准固态电解质中,聚合物链之间形成的相互交联三维网络结构之间的支撑力是原子共价键,因此这种结构相对稳定得多,而且通常是热不可逆性的,不受温度和时间的影响。制备高分子聚合物凝胶电解质时,一般将聚合物凝胶剂加入到液态电解质中,并在一定条件下进行交联,或将聚合物制成膜后吸收液态电解质形成凝胶电解质。为了提高聚合物凝胶电解质的电导率和机械性能,人们通常采用 2 种或多种高分子单体共聚的方法,并且在制备时加入起交联或增塑作用的小分子^[8]。目前使用的高分子聚合物主要有聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯吡啶、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 P(VDF-HFP)、聚环

氧丙烷、环氧乙烷和环氯丙烷的共聚物等^[19-22]。

1.1 高分子聚合物凝胶有机溶剂电解质

对于以液态电解质为有机溶剂的太阳能电池,高分子聚合物的加入使形成的凝胶结构在一定程度上抑制了有机溶剂的挥发,提高了电池的稳定性,同时也保证了离子扩散系数。

Wang 等^[23]在 3-甲氧基丙腈基液态电解质中加入偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 P(VDF-HFP)和二氧化硅纳米颗粒制备成凝胶态的准固态电解质。组装成的染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池在 AM 1.5 (AM 为大气质量,表示太阳光的辐射条件,规定 AM 1.5 的太阳辐照度为 100 mW/cm²) 的光照下,开路电压为 721 mV,短路电流为 13.6 mA/cm²,光电转换效率达到了 6.7%,填充因子为 0.692;并且在 80℃ 的温度下对这种太阳能电池加热 30 d 后,其光电转换效率为原始效率的 90% 以上,表现出了良好的热稳定性。

有关高分子聚合物凝胶有机溶剂电解质的研究主要集中在 2 种或多种高分子单体共聚的方法,提高了聚合物凝胶电解质的电导率和机械性能。Kim 等^[18]将丙烯腈 (AN) 和丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚成膜,然后浸泡在液态电解质中,所组装的染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池在 100 mW/cm² 的光强下,开路电压为 0.72 V,短路电流为 6.27 mA/cm²,光电转换效率为 2.4%。戴松元领导的研究小组^[15]采用偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 P(VDF-HFP) 凝胶

液态电解质,实验结果表明,准固态染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的开路电压、短路电流、填充因子分别达到 0.70 V、15.52 mA/cm²、0.62,光电转化效率为 6.61%,当凝胶剂的加入量为 10% 时,电池效率比液态电解质低约 0.6%。

交联聚丙烯酸是一种交联密度较低的立体网状结构,其分子中包含有大量的极性基团羟基、羧基,作为凝胶剂能较好地与 TiO₂ 和染料分子相结合,有利于电子的传递。魏月琳等^[13]将交联聚丙烯酸颗粒浸入到电解质溶液中,以吸附了 (KI + I₂) 的聚合物/LiClO₄ 和聚合物/NaCl 为准固体电解质组装成染料敏化 TiO₂ 太阳能电池。实验结果表明,当没有加入其他电解质时,聚丙烯酸的电导率为 1.12 mS/cm,说明其具有电解质的性质;当加入其他电解质后所形成凝胶的电导率有较大幅度的提高,其中加入 LiClO₄ 具有较好的效果,这是由于 Li⁺ 半径小,易极化;而 ClO₄⁻ 半径大,易极化变形。此外,电解质的浓度对电导率也有较大影响。LiClO₄ 浓度比较低时, Li⁺ 载流子少,电导率低;随着 LiClO₄ 浓度的增大, Li⁺ 浓度也不断增大,载流子数增多,电导率增大;当加入的 LiClO₄ 质量分数为 0.9% 时,聚丙烯酸凝胶的电导率达到最大,为 4.83 mS/cm;当 Li⁺ 浓度继续增大,电导率反而下降。这是因为 Li⁺ 的迁移主要是由聚合物链段的运动引起的,当 Li⁺ 浓度饱和后,如果继续增大浓度,过多的 Li⁺ 会阻碍聚合物链段的运动,影响电解质的解离,导致电导率

(上接第 30 页)

[13] Peng T, Cheng Y L. pH-Responsive permeability of PE-g-PMAA membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76: 778-786.

[14] Peng T, Cheng Y L. PNIPAAm and PMAA co-grafted porous PE membranes; Living radical co-grafting mechanism and multi-stimuli responsive permeability [J]. *Polymer*, 2001, 42: 2091-2100.

[15] Liu Q, Yang Y M, Chen X L, et al. Temperature-sensitive porous membrane production through radiation co-grafting of NIPAAm on/in PVDF porous membrane [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76: 707-713.

[16] Shtanko N I, Kabanov V Y, Apel P Y, et al. Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of 'smart' polymers [J]. *J Membr Sci*, 2000, 179: 155-161.

[17] 刘兆民,肖慧,付群,等. HDPE 预辐射接枝 NIPA/AAc 的性能研究 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2004, 22(5): 271-275.

[18] 付群,王德庆,焦正,等. 预辐射接枝四氟乙烯-乙烯共聚物湿敏膜的制备及特性研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(10): 2111-2114.

[19] 朱利平,王建宇,朱宝库,等. 两性性共聚物的分子设计与合成

及其共混膜性能 [J]. *高分子学报*, 2008(4): 309-315.

[20] Hester J F, Mayes A M. Design and performance of foul-resistant poly(vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation [J]. *J Membr Sci*, 2002, 202: 119-135.

[21] Hester J F, Olugebefola S C, Mayes A M. Preparation of pH-responsive polymer membranes by self-organization [J]. *J Membr Sci*, 2002, 208: 375-388.

[22] 王建宇. 两性性共聚物的分子设计、合成及其共混改性疏水聚合物多孔膜的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[23] 梁海先,肖长发,胡晓宇,等. 熔纺聚氨酯系中空纤维膜的压力响应性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(12): 130-133.

[24] Ito T, Hioki T, Yamaguchi T, et al. Development of a molecular recognition ion gating membrane and estimation of its pore size control [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(26): 7840-7846.

[25] 肖长发,安树林,封严,等. 压力响应性中空纤维膜及其水处理装置应用技术研究 [J]. *中国科技奖励*, 2008(4): 35.

[26] 松代武士,樱井学,关秀司,等. 温度响应性膜、温度响应性膜组件、及使用它们的膜过滤系统: 中国, 200610144531. 3 [P]. 2006-06-13. ■

降低。另外,以吸附了($KI + I_2$)的聚合物/ $LiClO_4$ 和聚合物/ $NaCl$ 为准固体电解质的太阳能电池在 60 mW/cm^2 的模拟光照下,开路电压分别为 0.52 V 和 0.40 V ,短路电流分别 $91.5 \mu\text{A/cm}^2$ 和 $75.8 \mu\text{A/cm}^2$,填充因子分别为 0.63 和 0.68 ,光电转换效率分别为 0.06% 和 0.04% ,表明该电池有较好的光电转换性能。

1.2 高分子聚合物凝胶离子液体电解质

离子液体电解质是由低温呈液态的盐离子组成的液体电解质^[24],它具有有机溶剂所没有的优点^[25-26],离子液体基本上不挥发,不易燃,具有较好的化学稳定性及较宽的电化学窗口,而且具有较高的电导率。因此离子液体电解质以其优异的性能在染料敏化太阳能电池中起到了非常重要的作用。在离子液体液态电解质中添加高分子聚合物,可以实现液态电解质的固化,组成的太阳能电池的性能基本不受影响,而且兼备了离子液体和高分子聚合物电解质的优点。Wang等^[17]用偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物凝胶1-甲基-3-丙基咪唑碘(MP II)电解质,所组装出来的准固态染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池,在 100 mW/cm^2 的光强下,开路电压、短路电流、填充因子分别为 0.665 V 、 11.29 mA/cm^2 、 0.712 ,光电转换效率为 5.3% 。

张昌能等^[21]向含有 I^-/I_3^- 的聚环氧乙烷凝胶电解质中添加一定量的无机纳米 TiO_2 和离子液体1-甲基-3-丙基咪唑碘盐2种功能添加剂对电解质进行优化,组装的准固态染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率达到 3.2% ,与不添加电解质相比,光电转换效率提高了8倍。并且在不做任何密封状态下,电池的光电转换效率在15d内基本不变。离子液体聚合物凝胶准固态电解质所组装的染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池不但光电转化效率与液态电解质电池接近,而且其体系比较稳定,长时间照射后电池的效率不会明显下降。

2 导电高分子聚合物电解质

导电高分子聚合物作为一种空穴传输材料具有优良的光电特性、机械加工性、电化学氧化还原活性,以及相对高的离子迁移率和较易固化等特性,近年来已经成为人们研究的热点。用于染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池固态电解质的导电高分子聚合物必须满足以下条件^[27]:①聚合反应能在存在水等杂质的情况下开始和完成;②聚合反应必须能在碘

存在的情况下发生;③聚合反应不会产生降低电池性能的副产物;④聚合反应必须在染料不发生解吸附的温度下发生;⑤聚合反应无需引发剂,以防止引发剂的分解产物降低电池的性能。

导电高分子聚合物固态电解质虽然能够提高电池的稳定性,但是由于高分子聚合物向 TiO_2 纳米晶多孔结构的孔洞填充比较困难,不易与 TiO_2 纳米晶形成电接触的界面,导致光电转换效率比较低。将碱性盐(如碘化锂、碘化钠等)溶于高分子基质中制成固态电解质,可以提高电解质的电导率。Nogueira等^[28]使用掺杂了 NaI 和 I_2 的乙二醇和表氯醇的共聚物作为电解质,在 10 mW/cm^2 的光照条件下得到了 2.6% 的光电转换效率,当在 100 mW/cm^2 的光照条件下,光电转换效率降低到 1.6% 。而且发现,将电池在黑暗干燥的条件下储藏2d后,其性能没有发生明显变化。

高分子聚合物电解质具有高结晶性,从而降低了电极与电解质的界面接触。为了解决这个问题,人们采用了添加一定量的无机纳米颗粒的方法。Stergiopoulos等^[29-30]将 TiO_2 纳米颗粒、 I^-/I_3^- 氧化还原电对和聚环氧乙烷(PEO)依次加入乙腈中分散均匀,加热使乙腈溶剂挥发,最终得到了 $PEO/TiO_2/I^-/I_3^-$ 体系固态电解质,组装成的染料敏化太阳能电池的光电转换效率为 4.2% ,这种电解质体系也叫固态复合电解质。

3 存在问题与展望

高分子聚合物凝胶电解质在一定程度上抑制了液态电解质的挥发,提高了电池的稳定性,但是所组装的染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池的光电流、光电压及转换效率都低于液态电解质电池。通过分析,可能存在以下几个原因:①高分子凝胶电解质体系的黏度大,电导率较低;②交联剂或增塑剂的加入量与加入方式都对电极界面的浸润性造成了一定的影响,降低了电池的稳定性;③网状结构致使电解质与 TiO_2 膜表面的亲和性差,使部分染料分子不能及时得到还原;④电解质在凝胶中不能完全电离;⑤当温度升高时,准固态电解质仍存在挥发、封装等问题。因此,在太阳能电池的长期稳定性和光电转换效率方面还需要进行深入研究。下一步的工作可以从以下几个方面来改善高分子凝胶电解质的性能:①通过不同制作方法使其改性,以提高电导率和电池的光电转化效率;②寻找一些强极性、多官能团的大分子作凝胶剂,既能保证较高的电导率又有比较

好的机械性能,便于电池的组装;③采用共聚的办法在一个电解质体系中使用多种凝胶剂,降低电解质内部的结晶性,提高电导率;④尝试将液态电解质补充到准固态电解质中,制出一个可以不断更新的电解质体系;⑤对加入电解质体系中的纳米物质进行修饰。

采用导电高分子聚合物作为空穴传导材料代替液态电解质组装成固态染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的研究虽然取得很大进展,克服了液态电解质存在的不足,电池稳定性得到很大提高。但是其光电转换效率仍低于液态电解质电池,主要是存在以下几个原因:①导电高分子聚合物与 TiO₂ 多孔电极的浸润性差,空穴传导材料没有充分浸入到 TiO₂ 多孔膜的孔隙中,不易与 TiO₂ 纳晶形成电接触的界面;②电解质电导率低;③高分子聚合物电解质具有高结晶性,从而降低了电极与电解质的界面接触;④电极与电解质界面上存在较高的复合速率,大大降低了电池的光电压。为了解决这些问题,以后的研究方向可以从以下几个方面进行:①改善高分子聚合物的结构,优化其分子质量;②对不同结构的导电高分子聚合物进行不同状态的掺杂;③在液体状态下注入高分子基团,改善电解质和纳米晶薄膜的接触界面,同时降低光生电荷的复合,使染料分子及时得到还原。

高分子聚合物在固态和准固态染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池中的应用虽然已经取得了一定的进展,但是研究进程仍处于初级阶段,还有很多问题没有解决,它们还有很大的发展潜力。我们相信在不久的将来,高分子聚合物会在染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池中扮演重要的角色。

参考文献

- [1] Goetzberger A, Hebling C, Schock H W. Photovoltaic materials, history, status and outlook[J]. *Mat Sci and Eng R*, 2003, 40: 1 - 46.
- [2] Tiwari S. Development of CdS based stable thin film photo electrochemical solar cells [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2006, 90: 1621 - 1628.
- [3] 邢进,姚叙红,朱林泉,等.染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. *中北大学学报*, 2008, 29: 461 - 468.
- [4] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737 - 739.
- [5] 郑冰,朱海军,白续铎.有机染料敏化纳米晶太阳能电池[J]. *化学进展*, 2008, 20(6): 828 - 840.
- [6] Dai Songyuan, Wang Kongjia, Wu Qingchong, et al. Investigation of nanocrystalline photoelectrochemical cel[J]. *Acta Energlae Solaris Sinica*, 1997, 18(2): 228 - 232.
- [7] Tennakone K, Perera V P S, Kottegoda I R M, et al. Dye-sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide/tin oxide films[J]. *Phys D*, 1999, 32: 347 - 349.
- [8] 李景虹. 先进电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 339 - 341.
- [9] Sakaguchi S, Ueki H, Kato T, et al. Quasi-solid dye sensitized solar cells solidified with chemically cross-linked gelators control of TiO₂/gel electrolytes and counter Pt/gel electro-lytes interfaces [J]. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2004, 164: 117 - 122.
- [10] Murai S, Mikoshiba S, Sumino H, et al. Quasi-solid dye sensitized solar cells filled with phase-separated chemically cross-linked ionic gels[J]. *Chem Commun*, 2003, 3(13): 1534 - 1535.
- [11] Kang J, Li W, Wang X, et al. Polymer electrolytes from PEO and novel quaternary ammo-nium iodides for dye-sensitized solar cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 2487 - 2491.
- [12] Wang Li, Fang Shibi, Lin Yuan. A 7.72% efficient dye sensitized solar cell based on novel necklace-like polymer gel electrolyte containing latent chemically cross-linked gel electrolyte precursors. [J]. *Chem Commun*, 2005, 5(45): 5687 - 5689.
- [13] 魏月琳,黄昀昉,吴季怀,等.聚丙烯酸电解质准固态染料敏化 TiO₂ 太阳能电池[J]. *人工晶体学报*, 2005, 34(3): 412 - 416.
- [14] Ileperuma O A, Dissanayake M A K L, Somasundaram S. Dye-sensitized photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile based solid polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 2801 - 2807.
- [15] 郭力,戴松元,王孔嘉,等. P(VDF-HFP) 基凝胶电解质染料敏化纳米 TiO₂ 薄膜太阳电池[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(10): 1934 - 1937.
- [16] Asano T, Kubo T, Nishikitani Y. Electrochemical properties of dye-sensitized solar cells fabricated with PVDF-type polymeric solid electrolytes [J]. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2004, 164: 111 - 115.
- [17] Wang Peng, Zakeeruddin S M, Exnar I. High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte [J]. *Chem Commun*, 2002, 24(2): 2972 - 2973.
- [18] Kim D W, Jeong Y B, Kim S H, et al. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell assembled with gel polymer electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 149: 112 - 116.
- [19] Komiya R, Han L, Yamanaka R, et al. Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized-solar cell with ion conducting polymer electrolyte [J]. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2004, 164: 123 - 127.
- [20] 李维盈,康俊杰,林原,等.聚硅氧烷凝胶网络电解质准固态纳米晶 TiO₂ 太阳电池[J]. *科学通报*, 2003, 48(2): 129 - 131.
- [21] 张昌能,王森,周晓文,等.染料敏化太阳能电池中聚合物电解质的优化[J]. *科学通报*, 2004, 49(13): 1241 - 1243.
- [22] 王森,杨雷,周晓文,等.一种新型的准固态电解质在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1011 - 1015.
- [23] Wang P, Zakeeruddin S M, Grätzel M. Solidifying liquid electrolytes with fluorine polymer and silica nanoparticles for quasi-solid dye-sensitized solar cells [J]. *J Fluorine Chem*, 2004, 125(8): 1241 - 1245.

木聚糖的化学改性和酶法改性提供了各种可能的机会。木聚糖的羟基可与许多化合物发生酯化反应(如图 1)^[23],如硫酸化试剂、酰氯、酸酐、异氰酸苯酯等。

2 木聚糖的羧酸酯化

2.1 木聚糖羧酸酯化衍生物的合成

木聚糖的羧酸酯化改性^[24]是多糖羧酸酯化改性中的典型,即活化的羧酸衍生物分别在不同条件下与聚合物发生反应。通常,这类反应可在多相介质或均相介质中完成,生成相应不同取代度的产物。

乙酰基比羟基更加疏水,因此乙酰化是一种改善聚合物疏水性能最广泛的方法。木聚糖的乙酰化反应一般采用酸酐或酰基氯在叔胺(如吡啶和 4-二甲氨基吡啶)催化剂存在的条件下进行。Fang 等^[25]认为,木聚糖的均相乙酰化反应大多是在 DMF/LiCl 均相体系中进行的。在温和的反应条件下,白杨木木聚糖(MGX)和小麦木聚糖^[24](AGX)的乙酰化产物的取代度在 0.18 ~ 1.71。DMF/LiCl 溶剂也用于从小麦和白杨中分离乙酰化木聚糖片段^[26-27]。SEC 检测表明聚合物降解温度低于反应温度,低于 80℃。

各种催化剂被用于加快小麦麦秆和甘蔗木聚糖的乙酰化、琥珀酰化和油酰化^[28-29]。如 Sun^[24]在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/氯化锂均相体系中,以 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)为催化剂对从蔗渣中分离的木聚糖进行了乙酰化,发现 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)不仅是一种快速高效的乙酰化催化剂,可在接近中性的温和反应条件下催化反应,而且还具有价格便宜、容易获得等优点。通过热分析发现,乙酰化的木聚糖随着取代度(*DS*)的增加,热稳定性也增

加;还发现使用 NBS 作催化剂得到的木聚糖乙酸酯取代度较低,一般在 0.41 ~ 0.82^[30]。以甲磺酸为催化剂,木聚糖与乙酸酐、丙酸酐和丁二酸酐等反应制备玉米纤维阿拉伯木聚糖酯^[31],所得衍生物分子质量高,不溶于水。其玻璃态转化温度由 *DS* 和取代方式确定,在 61 ~ 138℃。产物在 200℃ 以下热稳定性良好,200℃ 以上稳定性迅速下降。

小麦秆木聚糖和甘蔗木聚糖与琥珀酰酐在碱溶液中反应生成含酰基的衍生物,*DS* < 0.26^[27]。Thiebaud 等^[26]研究发现,橡木木屑和小麦麸木聚糖与过量辛酰氯可在无溶剂条件下发生非均相酯化反应。Liu 等^[32]发现木聚糖可以与马来酸酐在吡啶中发生马来酰化反应,反应前后显示出的热稳定性均为 200℃。反应温度高于 90℃ 时不利于反应的进行。

2.2 木聚糖羧酸酯化衍生物的活性及应用

用乙酸酐对木聚糖进行乙酰化反应,能够增强其抗水性能;木聚糖也可与长链酰氯类酯化剂反应,以赋予其抗水性能。相反,木聚糖与丁二酸反应可赋予木聚糖亲水性能。另外,木聚糖侧链高密度的羧基能够表现出优良的性能,如金属螯合作用等^[33-34]。

木聚糖羟基基团的羧酸酯化作用,可以增加木聚糖的疏水性,减少木聚糖形成强氢键结合网络的倾向,提高木聚糖膜的柔韧性,赋予木聚糖羧酸酯化衍生物适当的表面活性、热塑性和生物降解性,进而提高羧酸酯化木聚糖在塑料生产中的应用潜力,特别是用于生产食品工业中的生物降解塑料、环境降解塑料、树脂、薄膜和涂料等,还可以作为金属螯合剂和除油剂等应用于工业生产中^[35]。

(上接第 34 页)

[24] 孙颢,何向明,王莉,等. 离子液体电解质的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2005,15:162-166.
 [25] 王森,林原,肖绪瑞. 离子液体在 TiO₂ 纳晶染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 化学通报,2004,67(4):266-270.
 [26] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. Non-haloalaurinate room-temperature ionic liquids in electrochemistry: A Review[J]. Chem Phys Chem,2004,5(8):1107-1120.
 [27] Li B, Wang L D, Kang B N, et al. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2006,90(5):549-573.

[28] Nogueira A F, Durrant J R, De Paoli M A. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte[J]. Adv Mater, 2001,13(11):826-830.
 [29] Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Katsaros G, et al. Binary polyethylene oxide/Titanic solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells[J]. Nano Letters, 2002,2(11):1259-1261.
 [30] Chatzivasiloglou E, Stergiopoulos T, Spyrellis N, et al. Solid-state sensitized solar cells, using [Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂]·2H₂O as the dye and PEO/titania/I⁻/I₃⁻ as the redox electrolyte[J]. Journal of Materials Processing Technology,2005,161(1/2):234-240. ■