

P(4-VP-co-AN) 共聚物凝胶电解质的性能研究

刘国军, 胡滨, 张桂霞, 胡志强, 刘素花, 李慧连
(大连工业大学化工与材料学院, 辽宁大连 116034)

摘要:采用自由基溶液聚合合法合成出 P(4-VP-co-AN), 通过与交联剂发生化学交联反应固化液体电解质, 制得凝胶电解质, 并将其应用于染料敏化太阳能电池。当 AN 为聚合物质量分数为 25% 时, 制备的凝胶电解质 DSSCs 具有较好的光电性能; 同时, 交联剂含量为 P(4-VP-co-AN) 质量的 1.5% 时, 制备的凝胶电解质 DSSCs 光电性能最佳, 与纯液体电解质 DSSCs 相比, 其光电转换效率和最大输出功率分别达到液体电解质电池的 77.38% 和 78.57%。

关键词: P(4-VP-co-AN); 凝胶电解质; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0065-04

Properties of poly(4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) gel electrolytes

LIU Guo-jun, HU Bin, ZHANG Gui-xia, HU Zhi-qiang, LIU Su-hua, LI Hui-lian

(School of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: An electrolyte gel, P(4-VP-co-AN), is synthesized by radical solution polymerization. The gel electrolytes containing liquid-electrolyte are prepared by chemical cross-linking reaction of P(4-VP-co-AN) with the gelator, and aiming to be used in dye-sensitized solar cells. The DSSCs with gel polymer electrolytes containing a 25% AN and the DSSCs with the gel electrolyte precursor containing 1.5% of gelator both exhibit optimal photo-electric behaviors. The photo-electric conversion efficiency and peak output power of the quasi-solid state dye-sensitized solar cells respectively can reach 77.38% and 78.57%, respectively, compared with that of the liquid electrolyte DSSCs.

Key words: P(4-VP-co-AN); gel electrolyte; dye-sensitized solar cell

染料敏化太阳能电池(DSSCs)^[1]具有光电转换率高、成本低、制作工艺简单等优点,具有由透明导电玻璃、纳米 TiO₂ 多孔薄膜、敏化染料、电解质和对电极构成的“三明治”式结构。电解质是影响 DSSCs 光电性能和长期稳定性的重要因素之一。液体电解质一直被用作 DSSCs 中有效空穴传输材料,但由于电池密封工艺复杂,易漏液,稳定性差,不利于电池实际应用^[2-3]。准固态聚合物凝胶电解质通过化学交联生成三维空间网络结构将液体电解质固化,与液体电解质相比,机械性能较好,电池稳定性提高,使用寿命延长;与固态电解质相比,对纳米 TiO₂ 多孔薄膜浸润性良好,电导率远大于固态电解质,并可进一步降低成本。笔者采用自由基溶液聚合合法合成出 P(4-VP-co-AN),通过与交联剂发生季铵盐化反应将液体电解质固化,制得聚合物凝胶电解质,并应用于染料敏化太阳能电池中,对其光电性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

4-乙烯基吡啶(4-VP), A Johnson Matthey Co.; 偶氮二异丁腈(AIBN), 上海试四赫维化工有限公司;

司;丙烯腈(AN)、甲苯、钛酸四丁酯、乙二醇胺、无水乙醇、乙醚,均为分析纯;1,4-二溴丁烷为化学纯。

1.2 染料敏化 TiO₂ 薄膜电极的制备^[4]

取一定比例的钛酸四丁酯、无水乙醇和乙二醇胺,在磁力搅拌器上搅拌均匀,加入 1 mL 去离子水,用旋转涂膜法制备致密薄膜。再采用丝网印刷法在已制备好的致密薄膜上制备染料敏化 TiO₂ 薄膜电极。

1.3 凝胶电解质及凝胶电解质染料敏化太阳能电池的制备

将一定量的 4-VP(经减压蒸馏)、丙烯腈、AIBN(精制)、甲苯依次加入三口瓶中,抽真空 10 min,放入 70℃ 水浴中反应 7 h,然后经乙醚沉淀,65℃ 下真空干燥 12 h,得到块状共聚物 P(4-VP-co-AN)。将共聚物与纯液体电解质(溶质为 0.5 mol/L KI 与 0.05 mol/L I₂),溶剂为乙腈/乙二醇按一定比例混合(体积比 4:1),待共聚物完全溶解后加入交联剂 1,4-二溴丁烷,此为凝胶电解质前驱体。将其置于 80℃ 水浴中加热固化,即得到凝胶电解质。

将凝胶电解质前驱体滴加到染料敏化 TiO₂ 薄膜电极上,使其充分透入纳米 TiO₂ 多孔膜中,再将载铂对电极夹在 TiO₂ 薄膜电极上,低温固化,即

收稿日期:2010-03-02

基金项目:国家“863”计划资助项目(2006AA05Z417);辽宁省教育厅重点实验室项目(2008S021);辽宁省教育厅重点实验室项目(2008S017)

作者简介:刘国军(1972-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子、水性涂料和胶粘剂的制备与应用研究,0411-82907076,tysslgj@163.com。

得到凝胶电解质染料敏化太阳能电池。

1.4 性能表征

分别测试计算凝胶电解质的持液率、聚合物溶解时间、凝胶电解质凝胶化时间。采用 TH2512B 型智能直流低电阻测试仪(常州市同惠电子有限公司)测量凝胶电解质的电阻,计算凝胶电解质的电导率。采用 XJCM-8S 型太阳电池测试仪(西安交通大学太阳能研究所)在 100 mW/cm^2 AM1.5 光照下测量太阳能电池的光电性能。用循环伏安法 DF-2002 电化学分析系统工作站(郑州杜甫仪器厂)测量凝胶电解质电化学稳定性。

2 结果与讨论

2.1 AN 含量对凝胶电解质及电池光电性能的影响

2.1.1 AN 含量对凝胶电解质的影响

选用不同 AN 含量的聚合物,在凝胶电解质前驱体中,其用量与交联剂、液体电解质用量一定,且聚合物凝胶电解质中 4-VP 与交联剂完全交联,考察了聚合物中 AN 含量对凝胶电解质性能的影响,结果见表 1。随着共聚物中 AN 含量的增加,聚合物在液体电解质中溶解性增加,但凝胶电解质凝胶化时间延长。当共聚物中 AN 质量分数为 25% 时(相

对于聚合物质量),凝胶电解质的持液率与电导率最佳,分别达到 94.68% 和 $0.67 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。这表明聚合体系中 AN 直接影响聚合物在液体电解质中的溶解性和凝胶电解质的持液能力。AN 的强极性氰基官能团与液体电解质中乙腈溶剂的溶度参数和极性分数相近,并能与液体电解质中乙二醇溶剂形成氢键,使聚合物在液体电解质中易溶;同时 AN 使凝胶体系持有大量的液体电解质,保证了有足够的氧化还原对 I^-/I_3^- 在凝胶体系中进行离子迁移,从而提高凝胶电解质的电导率^[5-7]。

表 1 聚合物中 AN 含量对凝胶电解质性能的影响

电解质	AN 质量 分数/%	电导率/ $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	持液率/ %	凝胶化时 间/min	聚合物溶 解时间/h
GelA ₁	15	0.56	91.45	14	20
GelB ₁	20	0.63	93.98	16	6
GelC ₁	25	0.67	94.68	19	5
GelD ₁	30	0.62	92.97	35	3

2.1.2 凝胶电解质 DSSCs 的光电性能

表 2 是纯液体电解质与凝胶电解质组装 DSSCs 的光电性能指标。凝胶电解质 DSSCs 的光电性能均低于纯液体电解质 DSSCs 的各项指标。凝胶电解质持有液体电解质越少,导致凝胶体系中没有

(上接第 64 页)

3 结语

通过实验可以得出结论:杨木屑水解制备糠醛的最佳工艺参数:乙酸/磷酸/水体积比 3:8:100,液固质量比为 10,反应时间为 2 h,温度为 160°C ,糠醛收率 7.6% 以上。以乙酸/磷酸/水体系在高压反应釜中水解杨木屑制备糠醛,与传统工艺相比,能避免强酸对设备的腐蚀、减少蒸汽用量、提高糠醛收率,且易于综合利用废液和醛渣,具有工业价值和市场前景。

参考文献

- [1] 贺近恪,李启基.林产化学工业全书[M].第2卷.北京:中国林业出版社,2001:890-892.
- [2] 安鑫南.林产化学工艺学[M].北京:中国林业出版社,2002:498-500.
- [3] 王东.糠醛产业现状及其衍生物的生产应用[J].化工中间体,2003(21):16-18.
- [4] Zeitsch K J. The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products[M]. Elsevier,2000.

- [5] 沈文星,金刚.江苏杨树产业发展对策研究(3)[J].林业经济问题,2002,22(2):73-76.
- [6] 王美一,贺文静,王师丹.人工林杨木木材研究发展的现状及前景[J].中国科技信息,2009(4):91-92.
- [7] 马军强,冯贵颖.稻壳制备糠醛的研究[J].安徽农业科学,2007,35(16):4738-4739.
- [8] 余锡孟,俞力家,龚彦文,等.花生壳常压水解制糠醛工艺研究[J].化学工程师,2009(7):13-15.
- [9] 申烨华,秦振平,李聪,等.利用扁桃壳制备糠醛和活性炭的研究[J].食品科学,2006,27(10):307-310.
- [10] 项东升,王军,张馨,等.杨木加工剩余物化学水解制备糠醛的研究[J].林业科技开发,2009,23(6):82-84.
- [11] Gravits J, Vedemikov N, Zandersons J, et al. Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes [C]//Bozell J J. ACS Symposium Series United Nations University Institute of Advanced Studies. Tokyo, 2001.
- [12] 刘天成,卫民,蒋剑春.杨木屑硫酸水解的研究[J].纤维素科学与技术,2009,17(2):46-49.
- [13] 贾金莲,尤红星,沈伯荣.磷酸-催化剂法生产活性炭的工艺研究[J].林产化学与工业,2001,21(1):61-64.
- [14] 刘源,金玲,刘俊峰.1,2-二氯乙烷萃取分离糠醛工艺研究[J].湘潭师范学院学报:自然科学版,2008,30(1):24-26. ■

表2 纯液体电解质与凝胶电解质组装的DSSCs光电性能

电解质	AN 质量分数/%	I_{sc}/mA	U_{oc}/V	FF	$\eta/\%$	P_m/mW
纯液体电解质	0	1.65	0.63	0.65	1.36	0.68
GelA ₁	15	0.67	0.56	0.50	0.38	0.19
GelB ₁	20	1.12	0.60	0.54	0.73	0.36
GelC ₁	25	1.23	0.55	0.61	0.81	0.41
GelD ₁	30	1.07	0.54	0.58	0.67	0.33

注: I_{sc} 为短路电流, U_{oc} 为开路电压, η 为光电转换效率, P_m 为最大输出功率。

足够离子进行有效传输,而且通过化学交联形成三维网络结构并非理想平行通道,使氧化还原对 I^-/I_3^- 在传输过程中受阻,迁移能力降低^[8-9]。而不同AN含量制备的凝胶电解质DSSCs光电性能各项指标差异较大。当共聚物中AN质量分数为25%时,组装的凝胶电解质DSSCs具有较好的光电性能。

图1是液体电解质和凝胶电解质在室温(25℃)下的循环伏安曲线。液体电解质在20周次循环内,稳定性很差,电化学窗口发生明显变化;而凝胶电解质在100周次循环内,其电化学窗口未发生显著变化,可见该凝胶电解质具有较好的电化学稳定性。

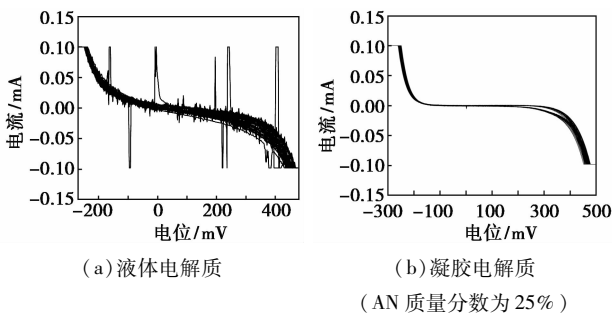


图1 液体电解质和凝胶电解质在室温(25℃)下的循环伏安曲线

2.2 交联密度对凝胶电解质及DSSCs光电性能的影响

2.2.1 交联密度对凝胶电解质性能的影响

在凝胶电解质前驱体中,固定聚合物和液体电解质用量,考察体系中交联剂含量(即为凝胶电解质中聚合物网络交联密度的大小)对凝胶电解质性能的影响,结果见表3。随着凝胶电解质前驱体中交联剂含量的增加,凝胶电解质固化液体电解质的时间缩短,凝胶电解质的电导率和持液率也随之降低。其中,当凝胶电解质前驱体中交联剂质量分数为1.5%时,制得的凝胶电解质电导率和持液率最佳。因为交联剂含量减少,体系聚合物网络交联密

度变小,而三维网络结构的每个网格体积随之增大,使得 I^-/I_3^- 受到的阻力随之减小。但如果凝胶电解质中三维网络结构的网格体积过大将使凝胶三维网络结构不稳定,致使凝胶电解质中聚合物与液体电解质发生相分离,凝胶体系中 I^-/I_3^- 含量减少,导致凝胶电解质电导率和持液率下降^[5-7,10]。

表3 交联剂含量对凝胶电解质性能的影响

电解质	交联剂质量分数/%	4-VP/交联剂摩尔比	电导率/ $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$	持液率/%	凝胶化时间/min
GelA ₂	1.3	5.78:1	0.71	94.90	19
GelB ₂	1.5	5.01:1	0.74	95.02	17
GelC ₂	1.8	4.17:1	0.61	93.61	13
GelD ₂	2.0	3.74:1	0.59	92.72	10

2.2.2 凝胶电解质DSSCs的光电性能

表4是纯液体电解质与凝胶电解质组装DSSCs的光电性能指标。凝胶体系中交联剂质量分数为1.5%(相对于前驱体质量)时制备的准固态DSSCs具有较好的光电性能,且指标均高于其他交联剂用量下制备的准固态DSSCs,进一步证明交联密度对凝胶电解质电导率及电池光电性能有很大影响。此时其循环伏安曲线显示,在100周次循环内电化学窗口未发生显著变化,具有较好的电化学稳定性。

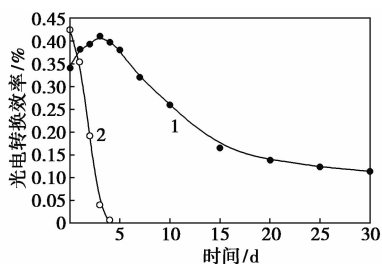
表4 纯液体电解质与凝胶电解质组装的DSSCs光电性能

电解质	聚合物质量分数/%	4-VP/交联剂摩尔比	I_{sc}/mA	U_{oc}/V	FF	$\eta/\%$	P_m/mW
纯液体电解质	0	0	1.76	0.58	0.41	0.84	0.42
GelA ₂	1.3	5.78:1	0.84	0.62	0.61	0.63	0.32
GelB ₂	1.5	5.01:1	1.04	0.61	0.51	0.65	0.33
GelC ₂	1.8	4.17:1	0.69	0.50	0.50	0.34	0.17
GelD ₂	2.0	3.74:1	0.50	0.55	0.46	0.25	0.13

2.3 液体电解质与凝胶电解质DSSCs稳定性的比较

考察了液体电解质和凝胶电解质DSSCs在室温(25℃)下在未密封的条件下的稳定性,图2是其光电转换效率随时间变化的曲线。由液体电解质DSSCs光电转换效率随时间延长而急剧下降,不到5d其光电转换效率已趋近于0;准固态DSSCs光电转换效率30d后光电转换效率保持了初始的54.55%。这是由于凝胶电解质中有机溶剂的挥发受到抑制的缘故,而且凝胶固化后的液体电解质在

最初一段时间会慢慢浸入到多孔 TiO_2 薄膜中,提高了填充率,从而使准固态 DSSCs 光电转换效率在最初一段时间有小幅上升^[9,11]。



1—准固态 DSSCs; 2—纯液体电解质 DSSCs

图 2 DSSCs 室温(25℃)下光电转换效率与时间的关系

3 结语

采用自由基溶液聚合法合成出 P(4-VP-co-AN), 通过与交联剂发生化学交联反应将液体电解质固化制得聚合物凝胶电解质。AN 含量为聚合物质量 25% 时, 组装的聚合物凝胶电解质 DSSCs 性能和电化学稳定性较好; 以及交联剂含量为凝胶电解质前驱体质量的 1.5% 时, 制备的凝胶电解质 DSSCs 光电性能最佳, 与纯液体电解质电池相比, 其光电转换效率与最大输出功率分别达到纯液体电解质电池的 70% 以上, 并具有较好的电化学稳定性, 且电池的长期稳定性较好。

凝胶电解质中的有机溶剂仍易挥发, 是影响凝胶电解质电导率低的重要因素。选用不挥发性的离子液体来取代有机溶剂制备准固态 DSSCs, 进一步优化凝胶电解质/染料/纳米 TiO_2 电极的接触界面,

提高准固态 DSSCs 的光电性能, 将是今后一段时间内研究的重点。

参考文献

- [1] O' Regan B, Grätzel M. A low cost and high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353:737-740.
- [2] 孟庆波, 林原, 戴松元. 染料敏化纳米薄膜太阳能电池[J]. *物理*, 2004, 33(3):171-181.
- [3] Tennakone K, Perera V P S, Kottegoda I R M, et al. Dye-sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide/tin(IV) oxide films[J]. *J Phys D*, 1999, 32:347-349.
- [4] 胡滨, 刘国军, 胡志强, 等. PVP 及其共聚物凝胶电解质的制备与应用[J]. *电源技术*, 2008, 132(10):684-686.
- [5] Li Minyu, Feng Shujing, Fang Shibi, et al. The use of poly(vinylpyridine-co-acrylonitrile) in polymer electrolytes for quasi-solid dye-sensitized solar[J]. *Electrochimica Acta: Chemistry*, 2007, 52:4858-4863.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [7] 李学萍, 张正诚, 李维盈, 等. TiO_2 纳晶多孔薄膜固态太阳能电池[J]. *太阳能学报*, 2002, 23(3):281-284.
- [8] 郭力, 戴松元, 王孔嘉, 等. P(VDF-HFP) 基凝胶电解质染料敏化纳米 TiO_2 薄膜太阳能电池[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(10):1934-1937.
- [9] 康世杰, 吴季怀, 黄妙良, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑碘对液体、凝胶电解质及染料敏化太阳能电池性能的影响[J]. *功能材料*, 2007, 38:1566-1569.
- [10] 魏月琳, 黄昀昉, 吴季怀, 等. 聚丙烯酸电解质准固态染料敏化 TiO_2 太阳能电池[J]. *人工晶体学报*, 2005, 34(3):412-416.
- [11] 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. ■

吉利汽车选定阿克苏诺贝尔汽车修补漆为其全球供应商及伙伴

中国第四大本土汽车生产商吉利汽车宣布, 该公司选定阿克苏诺贝尔汽车修补漆作为其全球修补漆供应商及维修服务的合作伙伴。吉利汽车生产 3 个品牌的多种型号汽车, 产品行销世界 40 多个国家, 它将授权所有吉利经销商和代理商的油漆部门使用阿克苏诺贝尔旗下的“新劲”(Sikkens)和“莱顺”(Lesonal)品牌汽车修补漆。阿克苏诺贝尔汽车修补漆也将在其上海指导中心为吉利的海外维修专家提供有关培训。

吉利汽车服务部服务经理宋喆表示:“阿克苏诺贝尔是一家经验丰富的涂料公司, 在修补漆技术方面声誉卓著, 它在所有重要国家市场都设有销售办事处, 能提供卓越的支持服务”。

阿克苏诺贝尔汽车修补漆亚太区管理董事 Keith Power 表示:“吉利汽车正迅速发展成为一家举足轻重的汽车制造商, 它在迅猛发展的中国市场以及世界许多国家都已经崭露头角。有鉴于此吉利汽车准备进军欧洲和美国市场, 阿克苏诺贝尔汽车修补漆作为其全球供应商及伙伴将是一个重要契机, 使得彼此能携手并肩、共同发展”。

吉利汽车公司于 1997 年开始生产汽车, 现在其年产能超过 30 万辆。在本年初, 吉利宣布有意收购福特(Ford)旗下著名瑞典汽车制造商沃尔沃(Volvo), 令它成为业界瞩目的焦点。吉利汽车是中国首家以及规模最大的独立汽车制造商。(刘仲)