

染料敏化太阳能电池中凝胶电解质的研究进展

胡 滨, 刘国军, 胡志强, 张桂霞, 王 晶, 李慧连
(大连工业大学化工与材料学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 简单介绍了凝胶电解质的概念、分类以及凝胶电解质染料敏化太阳能电池制作过程, 着重对有机小分子凝胶电解质、聚合物凝胶电解质和无机纳米粒子凝胶电解质 3 种不同凝胶电解质研究进展进行了综述。

关键词: 凝胶电解质; 染料敏化; 太阳能电池; 聚合物; 凝胶剂

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0031-04

Advances in gel electrolytes of dye-sensitized solar cells

HU Bin, LIU Guo-jun, HU Zhi-qiang, ZHANG Gui-xia, WANG Jing, LI Hui-lian

(School of Chemical & Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: In this paper, the conception, sort and process for fabrication of gel electrolyte in dye-sensitized solar cells are introduced, and the research advances in three different gel electrolytes including low molecular weight organic gel electrolyte, polymer gel electrolyte and gel electrolyte with nanoparticles are summarized.

Key words: gel electrolyte; dye-sensitization; solar cells; polymer; gelator

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种新型太阳能电池,与传统硅太阳能电池相比具有光电转换率高、成本低、制作工艺简单等优点。染料敏化太阳能电池是由瑞士洛桑高等工业学院(EPFL)Gratzel教授领导的研究小组在1991年首次提出,其在AM1.5模拟日光光照下电池光电转换效率达到7.1%^[1]。目前电池光电转换效率已提高到10%~11%^[2-3],寿命达到20年以上,因此成为近年来国内外研究的热点。染料敏化太阳能电池主要由透明导电玻璃、纳米TiO₂多孔薄膜、敏化染料、电解质和对电极组成^[4]。其中,电解质起着再生染料和传输空穴的作用,同时也是影响电池热力学和动力学特性以及光电压性能的重要因素。优化电解质,进一步提高光电转换效率,已成为各国科学家关注的课题。目前根据形态不同,电解质分为液态电解质、凝胶电解质和固态电解质。

长期以来,液态电解质一直作为染料敏化太阳能电池有效的空穴传输材料。由于具有扩散速率快、电池光电转换效率高和对纳米TiO₂多孔薄膜浸润好等优点而广泛应用。液态电解质通常选用I⁻/I₃⁻为氧化还原对,常用有机溶剂为腈类(如乙腈、甲

氧基丙腈等)或碳酸酯类(如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等),通常还在液态电解质中添加小分子阳离子、4-叔丁基吡啶、*N*-甲基苯并咪唑等添加剂以提高光电转换效率^[1-2]。虽然液态电解质太阳能电池光电转换率高,但它也产生了一系列问题^[5-6]:①液态电解质电池密封工艺复杂,用于封装的密封剂易与电解质反应,发生漏液;②液态电解质的有机溶剂一般常有挥发性,易挥发,与吸附在TiO₂多孔薄膜上的染料发生反应导致染料降解,影响电池稳定性,不利于电池实际应用,可能对环境造成影响;③液态电解质本身不稳定,易发生化学变化,导致太阳能电池失效;④载流子迁移率慢,在强光下光电流不稳定;⑤除了氧化还原循环反应外,液态电解质还存在不可逆反应;⑥太阳能电池的形状设计受限。这些都导致了太阳能电池的不稳定性、使用寿命缩短,使染料敏化太阳能电池的实用化受到限制。

为了克服这些问题,研究者们提出了用固态电解质或凝胶电解质来代替液态电解质作为染料敏化太阳能电池的空穴传输材料。目前,固态电解质主要有P型半导体、导电聚合物和空穴传输有机分子,尤其以空穴传输有机分子的研究较为活跃^[7-9]。虽

收稿日期:2007-10-09

基金项目:国家“863”计划资助项目(2006AA05Z417)

作者简介:胡滨(1981-),男,硕士生;刘国军(1972-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事功能高分子方面的研究,通讯联系人,0411-82907076,tyxlgj@163.com。

然固态电解质克服了液态电解质的不足,但由于电导率低,导致太阳能电池光电转换效率相对较低,以及电解质与电极界面浸润性差等问题,使得固态电解质有待进一步研究。与固态电解质相比,凝胶电解质不仅具有高的电导率和光电转换效率,而且还克服了液态电解质的不足,有效防止了电解质的泄漏,延长电池使用寿命。凝胶电解质的开发成为今后研究的热点。本文主要对凝胶电解质的研究进展进行综述。

1 凝胶电解质

凝胶电解质又称准固态电解质或溶胶-凝胶电解质,通过物理或化学交联使液态电解质固化,形成一个三维空间网络宏观固态微观液态的结构,和纳米 TiO_2 多孔薄膜充分接触,机械性能介于液态与固态电解质之间。凝胶电解质通常选用 I^-/I_3^- 为氧化还原对,导电机理与液态电解质相同,不同之处是它在局部给导电离子提供相互连通自由空间完成一个光路循环^[10-11]。凝胶电解质染料敏化太阳能电池的制作过程与液态和固态电解质也不同^[12],它是将含有凝胶剂和液态电解质的凝胶电解质前驱体注入到电池中,经加热在电池内完成凝胶化。

凝胶电解质根据结构不同分为非交联和交联 2 种。非交联型凝胶电解质机械稳定性能差,基本不能应用于染料敏化太阳能电池。交联型凝胶电解质又有 2 种形式:物理交联和化学交联。凝胶电解质根据凝胶剂不同分为有机小分子凝胶电解质、聚合物凝胶电解质和无机纳米粒子凝胶电解质。

2 凝胶电解质的研究进展

2.1 有机小分子凝胶电解质

向液态电解质中加入有机小分子凝胶剂形成凝胶网络结构,使电解质固化得到有机小分子凝胶电解质。有机小分子凝胶剂与高聚物相比相对分子质量低,主要是一些氨基酸类、酰胺类、联苯类等化合物以及糖类衍生物^[12-16]。有机小分子凝胶剂主要含有酰胺键和长脂肪链,通过酰胺键之间的氢键和长脂肪链之间的范德华力使液态电解质固化^[17]。有机小分子凝胶剂在电池内部完成凝胶化过程,能使电解质与 TiO_2 多孔薄膜紧密接触,制备简单,具有良好的开发前景。

Kubo 等^[13]最早将氨基酸类化合物小分子凝胶剂固化液态电解质,制得的 DSSCs 在 100 mW/cm^2 (AM1.5) 光强下光电转换效率超过 3%。在 2001

年,他们进一步研究了氨基酸类小分子凝胶剂固化液态电解质的染料敏化太阳能电池,得到的电池在 AM1.5 光强下短路电流、开路电压、光电转换效率分别为 12.8 mA/cm^2 、 670 mV 、 5.91% ^[14]。随后,他们用离子液体代替液态电解质,用一种氨基酸类小分子凝胶剂将其固化得到凝胶电解质,制得的电池在 AM1.5 光强下光电转换效率为 5.0% ^[15]。Mohmeyer 等^[16]用双(3,4-二甲基-二苯亚甲基山梨醇)固化液态电解质,制得的电池在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率达到 6.1% 。

2.2 聚合物凝胶电解质

聚合物凝胶电解质是发展潜力最大的电解质。聚合物凝胶剂在液态电解质中由化学键交联形成凝胶三维网络结构达到固化的目的,结构稳定,机械性能较好,不受时间和温度的影响。目前,常见的聚合物有聚氧乙烯醚(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]等^[18-25]。聚合物凝胶电解质的制备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。人们通常将 2 种或多种高分子单体共聚以及在制备时加入交联剂或增塑剂以提高聚合物凝胶电解质的电导率和机械性能。目前,各国科学家将目光聚焦在聚合物凝胶电解质的研究与开发上。

Wang 等^[18]用 P(VDF-HFP) 固化离子液体电解质 1-甲基-3-丙基咪唑碘得到凝胶电解质,制得的 DSSCs 在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率达到 5.3% 。Kim 等^[19]将甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯腈(AN)共聚物 P(MMA-AN) 制备成凝胶电解质,制得的电池在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率为 2.4% 。Komiyama 等^[20]用一种环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物(低聚物)制成凝胶电解质,制得的 DSSCs 在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率高达 8.1% 。戴松元等^[21]制备的 P(VDF-HFP) 基凝胶电解质染料敏化纳米 TiO_2 薄膜太阳能电池在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率达到 6.6% ,短路电流密度仅比液态电解质电池低 $0.3 \sim 0.4 \text{ mA/cm}^2$,电池效率也仅低约 0.6% 。林原等使用聚环氧乙烷(PEO)内增塑侧链聚硅氧烷聚合物在液态电解质中与交联剂反应制备了一种新型凝胶电解质,聚合物结构如图 1。随后,他们在聚合物主链上引入季铵碘盐侧链,用 PEO 内增塑侧链和季铵盐侧链并存的聚硅氧烷聚合物制备的凝胶染料敏化太阳能电池在 60 mW/cm^2 光强下短路电流、开路电压、填充因子、光电转换效率分别

为 5.0 mA/cm^2 、 680 mV 、 0.60 、 3.4% ^[22], 聚合物结构如图 2。林原等^[23]又向含有 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 DSSCs 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。他们用聚环氧乙烷卤代物和聚酰胺胺(PAMAM)的衍生物反应固化液态电解质, 制得的 DSSCs 在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率达到 7.72% ^[24]。他们又用一种新型的含有低聚环氧乙烷链梳状熔盐型聚合物(MOEMIImTFSI)固化含有不同有机溶剂(*N*-甲基咪唑烷二酮、3-甲氧基丙腈、碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯混合)的液态电解质, 得到凝胶电解质, 聚合物单体分子结构如图 3。其中用含有碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的有机溶剂制备的凝胶电解质组装成电池后光电性能最好, 在 100 mW/cm^2 光强下光电转换效率达到 6.58% 。在室温放置 50 天后电池的光电转换效率仍能达到 4% ^[25]。

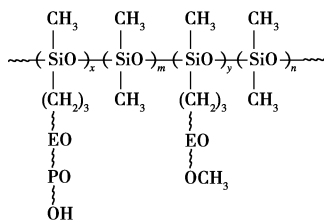


图 1 PEO 内增塑侧链聚硅氧烷聚合物结构

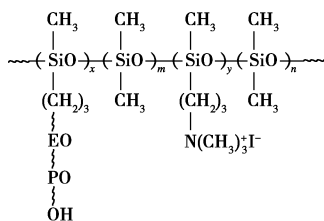


图 2 PEO 内增塑链和季铵盐侧链并存的聚硅氧烷聚合物结构

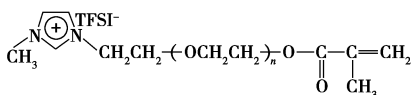


图 3 MOEMIImTFSI 单体分子结构

2.3 无机纳米粒子凝胶电解质

在不降低染料敏化太阳能电池光电性能的前提下, 人们采用向电解质中加入无机纳米粒子以提高体系的导电性和机械性能。无机纳米粒子在液态电解质中易于分散, 在凝胶体系中形成更多的孔穴, 进一步提高凝胶电解质的电导率。最常用的无机纳米

粒子有纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、碳黑、碳纳米管等^[26-30]。无机纳米粒子凝胶剂可单独使用, 也可与其他胶凝剂共同使用。通常将无机纳米粒子凝胶剂与有机小分子或聚合物凝胶剂通过物理或化学交联共同构成凝胶电解质。近年来, 世界各国的科学家们对无机纳米粒子凝胶电解质做了大量研究。

Wang 等^[26]首次将一定质量的纳米 SiO_2 (粒径为 12 nm) 添加到离子液体电解质 [将 0.5 mol/L 碘和 0.45 mol/L *N*-甲基苯并咪唑加入到体积比 $13:7$ 的 1-甲基-3-丙基咪唑碘 (MPII) 和 3-甲氧基丙腈混合液中] 中获得凝胶电解质, 组装的 DSSCs 光电转换效率为 7.0% 。他们又利用纳米 SiO_2 和 P(VDF-HFP) 固化 3-甲氧基丙腈基液态电解质, 制得的电池短路电流、开路电压、填充因子、光电转换效率分别为 13.6 mA/cm^2 、 721 mV 、 0.692 、 6.7% ^[27]。Yanagida 等^[28]用不同的无机纳米粒子分别制备凝胶电解质, 所得电池光电转换效率达到 $4.57\% \sim 5.00\%$, 其中纳米 TiO_2 凝胶电解质太阳能电池光电转换效率最高。安洪力等^[29]以一定质量比将纳米 SiO_2 添加到碘化锂/乙醇基液态电解质中制得凝胶电解质, 组装的电池光电转换效率达到 6.1% 。Kato 等^[30]用修饰后的纳米 TiO_2 作为凝胶剂固化液态电解质, 制得的凝胶电解质太阳能电池光电性能比较稳定。

综上所述, 凝胶电解质在一定程度上解决了液态电解质和固态电解质的不足, 并取得很大的研究进展。虽然用凝胶电解质制得的 DSSCs 短路电流、开路电压、填充因子、光电转换效率不及液态电解质, 但远大于固态电解质。由于凝胶电解质具有三维空间网络结构, 与液态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 TiO_2 多孔薄膜具有良好的浸润性, 电解质的电导率远远大于固态电解质。并且凝胶电解质还可通过多种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。

3 结语

凝胶电解质虽然缓解了液态电解质的泄漏和有机溶剂的挥发等问题, 制作的染料敏化太阳能电池也具有良好的光电性能和较高的光电转换效率, 但它还存在如下缺陷: ①有机小分子凝胶电解质依靠的是物理交联, 若温度升高或长时间放置作用力减弱, 机械性能降低, 电池稳定性下降; ②聚合物凝胶电解质黏度大, 不同方法制作的聚合物凝胶电解质以及交联剂或增塑剂的加入量与加入方式都对电极

界面浸润性造成一定影响,降低电池的稳定性;③纳米粒子比表面积大,容易发生团聚和沉降,降低电池的稳定性;④当温度升高时,准固态电解质仍存在挥发、封装等问题。以上问题的解决成为各国科学家今后工作研究的重点。在染料敏化太阳能电池研究开发上,凝胶电解质潜力很大,使染料敏化太阳能电池具有十分广阔的实用化与产业化前景。随着我国经济的不断发展以及对新能源开发的大力投入,我国在染料敏化太阳能电池开发研究上取得了一定成果,为我国解决能源短缺和环境恶化提供了有力武器。相信在不久的将来,染料敏化太阳能电池将以崭新的姿态出现。

参考文献

- [1] Regan O, Gratzel M. A low cost and high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. *Nature*, 1991, 353: 737 - 740.
- [2] Nazeeruddin M K, Gratzel M. Conversion of light to electricity by cis-X2Bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium charge-transfer sensitizes (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(14): 6382 - 6390.
- [3] Barbe C J, Arendse F, Comte P, *et al.* Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(12): 3157 - 3171.
- [4] Gratzel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics*, 2000, 8(1): 27 - 35.
- [5] 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.
- [6] 康志敏, 郝彦忠, 王庆飞, 等. 固态 TiO₂ 纳米太阳电池研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(1): 31 - 36.
- [7] 林红, 李鑫, 王宁, 等. 染料敏化太阳电池用电解质的研究进展[J]. *世界科技研究与发展*, 2006, 28(4): 41 - 45.
- [8] 叶宏伟, 陈红征, 汪茫. 染料敏化太阳电池中固态电解质的研究进展[J]. *太阳能学报*, 2002, 23(5): 543 - 549.
- [9] O'Regan B, Schwartz D T. Efficient photo-hole injection from adsorbed cyanine dyes into electrodeposited copper(I) thiocyanate thin films[J]. *Chem Mater*, 1995, 7(7): 1349 - 1354.
- [10] Nogueira A F, Longo C, *et al.* Polymers in dye-sensitized solar cells: Overview and perspectives[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248: 1455 - 1468.
- [11] 史彦涛, 孙晓丹, 翁端, 等. 准固态电解质在染料敏化太阳电池中的应用[J]. *世界科技研究与发展*, 2006, 28(3): 45 - 50.
- [12] Murai S, Mikoshiba S, Sumino H, *et al.* Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing chemically cross-linked gel how to make gels with a small amount of gelator[J]. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2002, 148: 33 - 39.
- [13] Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, *et al.* Fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells using low molecular weight gelators[J]. *Chem Lett*, 1998, 12: 1241 - 1242.
- [14] Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, *et al.* Quasi-solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells: Effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodide[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 12809 - 12815.
- [15] Kubo W, Kambe S, Nakade S, *et al.* Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 4374 - 4381.
- [16] Mohmeyer N, Wang Peng, Schmidt H-W, *et al.* Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with 1, 3, 2, 4-di-obenzylidene-D-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators[J]. *J Mater Chem*, 2004, 14(12): 1905 - 1909.
- [17] 史成武, 戴松元, 王孔嘉, 等. 染料敏化纳米薄膜太阳电池中电解质的研究进展[J]. *化学通报*, 2005, 68: w001.
- [18] 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, 2(24): 2972 - 2973.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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 TiO₂ 太阳电池[J]. *科学通报*, 2003, 48(2): 129 - 131.
- [23] 张昌能, 王森, 周晓文, 等. 染料敏化太阳电池中聚合物电解质的优化[J]. *科学通报*, 2004, 49(13): 1241 - 1243.
- [24] 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.
- [25] 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电池中的应用[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1011 - 1015.
- [26] Wang Peng, Zakeeruddin S M, *et al.* Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(5): 1166 - 1167.
- [27] Wang Peng, Zakeeruddin S M, Gratzel M. Solidifying liquid electrolytes with fluorine polymer and silica nanoparticles for quasi-solid dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2004, 125: 1241 - 1245.
- [28] Usui H, Matsui H, Tanabe N, *et al.* Improved dye-sensitized solar cells using ionic nanocomposite gel electrolytes[J]. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2004, 164: 97 - 101.
- [29] An Hongli, Xue Bofei, Li Dongmei, *et al.* Environmentally friendly LiI/ethanol based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(1): 170 - 172.
- [30] Kato T, Kado T, Tanaka S, *et al.* Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing nanoparticles modified with ionic liquid-type molecules[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): A626 - A630. ■