

综述

聚合物电解质在染料敏化太阳能电池中的应用进展

范利丹¹, 吕相龙², 秦 刚^{2*}, 张士成², 王方平², 周瑞瑞²

(1. 河南理工大学土木工程学院, 焦作 454000; 2. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘要:染料敏化太阳能电池(DSSC)由于成本低、污染小、制备工艺简单而受到广泛关注。电解质在其中起到桥梁的作用,能促使染料再生、输运空穴,从而完成整个光电循环过程,是 DSSC 重要的组成部分。本文简要介绍了 DSSC 的基本结构和工作原理,指出了传统液态电解质存在的问题,综述了近年来以聚合物为基体制备的新型固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质以及多孔聚合物电解质在 DSSC 中的应用,最后对聚合物电解质在染料敏化太阳能电池中的发展做出了展望。

关键词:染料敏化太阳能电池; 聚合物电解质; 能量转化效率; 离子电导率

引言

1991 年,瑞士 Grätzel 教授的研究小组提出一种新型太阳能电池——染料敏化太阳能电池(DSSC)^[1],因其成本低、污染小、制备工艺简单,受到许多学者的关注,经过 20 多年的发展,能量转化效率(PCE)已基本能达到 12%^[2]。2015 年,Kakiage 实验组更是突破新高,PCE 达到了 14%^[3]。DSSC 是一个典型的三明治结构^[6],如图 1 所示,主要由 FTO 导电基底、TiO₂ 光阳极、染料、含有 I₃⁻/I⁻ 的电解质、Pt 对电极五部分组成。工作原理如图 2 所示^[7]:染料分子受光激发辐射出电子(0),注入到 TiO₂ 导带(2),自身变为激发态(氧化态),电子在导电基底上富集后(4)由外电路流入对电极,产生光电流,氧化态的染料分子在电解质中被 I⁻ 还原为常态(3),实现染料的再生,I₃⁻ 从对电极处得到电子被还原为 I⁻ (7),完成循环。注入 TiO₂ 导带的电子还可与电解质中处于激发态的染料(5)和 I₃⁻ (6)反应,产生暗电流,造成电池的 PCE 降低。

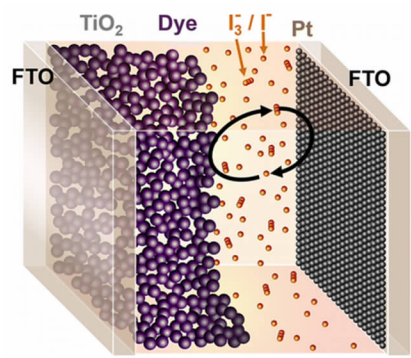


图 1 DSSC 结构图^[4]
Figure 1 Structure of a dye-sensitized solar cell^[4]

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2017. 06. 001
收稿:2016-10-23;修回:2017-03-03;
基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51403056),河南省教育厅科学技术研究重点项目(Z14142),河南省科技厅国际科技合作计划项目(144300510040),河南理工大学博士基金(B2012-052),河南省高校基本科研业务费专项资金(NSFRF140601);
作者简介:范利丹(1982—),女,硕士,讲师,主要从事复合材料、新型建材的研究;
* 通讯联系人:秦刚,主要研究方向为聚合物电解质、复合材料。E-mail:qingang@hpu. edu. cn.

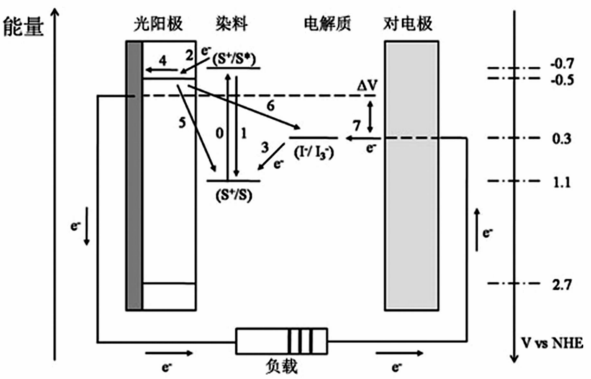


图 2 DSSC 工作原理图^[6]

Figure 2 Working principle of dye-sensitized solar cells^[6]

电解质对 DSSC 的性能有着重要的影响,在 DSSC 中起着桥梁的作用,能促使染料再生,输运空穴,从而完成整个光电循环过程。液态电解质离子电导率高,能与对电极紧密接触,DSSC 可获得较高的 PCE,但依然存在一些问题:(1)密封困难、易泄露,存在安全隐患;(2)易造成染料分子脱附,降低电池稳定性;(3)会腐蚀对电极且其溶剂易挥发,降解染料,造成电池寿命下降。以聚合物材料和盐类复合制备的聚合物电解质不易流动,具有良好的机械性能,安全、稳定,可有效解决以上问题。本文将聚合物电解质按其体系形态分为固态聚合物电解质(SPE)、凝胶聚合物电解质(GPE)以及多孔聚合物电解质(MPE),对其在 DSSC 中的应用进行了综述,并对发展前景做出了展望。

1 固态聚合物电解质(SPE)

SPE 有效克服了液态电解质易泄露、挥发、缺乏长期稳定性的问题,而且在结构设计方面具有很大的灵活性,可根据电池结构制备成不同的形状。SPE 一般由聚合物基体与碱金属盐复合制备而成,解离后的金属阳离子与聚合物链上的基团不断发生络合-解络合反应,通过链段运动,实现离子迁移(如图 3 所示)。因此,要求聚合物基体不能有太高的结晶度、对金属盐有良好的溶解性及优良的链柔顺性等。聚氧化乙烯(PEO)对盐具有良好的溶解性因而应用较多,但是 PEO 结晶度高,可用于离子传输的非晶区域比例低,从而电导率也就低。常用其它聚合物基体与 PEO 共聚、共混,添加无机纳米填料等方法以降低其结晶度,增强聚合物链段的运动能力,提高电导率。

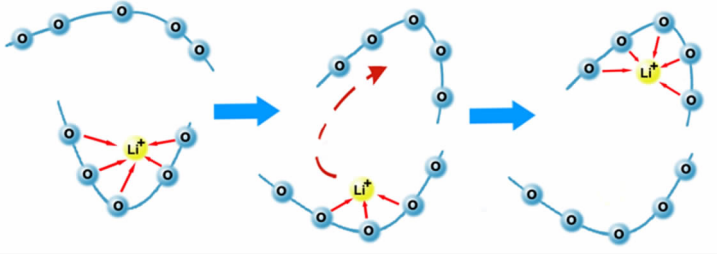


图 3 SPE 离子传输过程

Figure 3 The ionic transport in SPE

Zhang 等^[8]在聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)链中引入乙烯基咪唑碘(VImI)链段,制备了共聚物 poly(VImI-co-PEGMA)(结构式如图 4 所示),与聚氧化乙烯(PEO)共混制备 SPE,在 21℃测得其离子电导率为 $7.40 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,高于纯 poly(VImI-co-PEGMA)体系的 $5.13 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和纯 PEO 体系的 $2.88 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,得到 DSSC 的 PCE 为 3.46%。该共混体系中,PEGMA 不仅能降低 PEO 的结晶度,

还可改善体系的混合效果,促进 SPE 与 TiO₂ 光阳极的接触,PEO 的引入,也有效减少了咪唑阳离子与 PEGMA 链段上氧原子的反应,增加体系的离子迁移率,因而离子电导率有所提高。

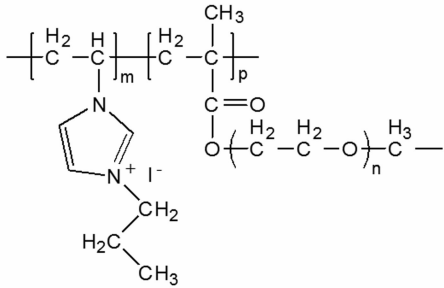


图 4 Poly(VImI-co-PEGMA)结构图
Figure 4 Structure of Poly(VImI-co-PEGMA)

Zhao 等^[9]将 SiO₂ 纳米纤维作为填料加入到混合聚合物基质 PEO/聚偏二氟乙烯(PVDF)-六氟丙烯(HFP)中制备 SPE。按(SiO₂)₁(PEO/PVDF-HFP)₄₀的质量比(以下如未特别说明,此类形式均表示质量比)添加 SiO₂,室温离子电导率由 $3.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $9.90 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,组装的 DSSC 的 PCE 也增加了 24%,达到 4.85%。加入 SiO₂ 填料,可以降低聚合物基体的结晶度,同时其分布于聚合物基体周围,与基体相互交联[如图 5(a)所示],加强了基体的混溶性,其末端还可以深入 TiO₂ 薄膜[如图 5(b)所示],形成电荷传输通道,提高离子电导率,从而提高 PCE。

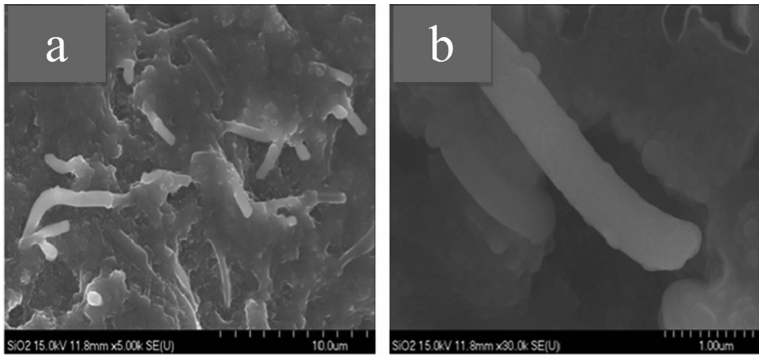


图 5 添加 SiO₂ 纳米纤维的 SPE 表面形态^[11]
Figure 5 The surface morphology of the SPE containing SiO₂ nanofiber filler^[11]

但是,纯的无机纳米填料在聚合物基体[见图 6(a)]中分布不够均匀,容易发生团聚[如图 6(b)所示],从而影响电荷运输,造成离子电导率降低。通过对纳米填料改性,可以解决此类问题,常用的改性剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等,也有研究证明^[10],1,2-二甲基-3-丙基碘化咪唑鎓(DMPIImI)(结构式如图 7 所示)可以较容易地吸附在纳米填料的表面,实现对其的改性,促进电荷运输。Hu 等^[13]将经 DMPIImI 修饰的 SiO₂ (SiO₂-ImI)与 PEO/PVDF 混合制备了纳米复合 SPE。当 SiO₂-ImI 含量为 8% (wt)时,测得最高离子电导率 $1.07 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其制备的 DSSC 最高 PCE 为 3.83%。该复合 SPE 微观结构如图 6(c)所示,SiO₂-ImI 在聚合物基体中分布更加均匀,有效解决了 SiO₂ 团聚的问题。

PVDF 因具有强的吸电子基团—C—F,能促进盐的解离,加强离子传输而受到广泛关注,也常作为聚合物基体用于 DSSC 中,Venkatesan 等^[12]发现,以 (PVDF-HFP)₃(聚丙烯腈(PAN)-乙酸乙烯酯(VA))₁的比例混合制备 SPE 时,组装的 DSSC 最大 PCE 为 4.88%。加入 TiO₂ 改性后,PCE 提高到 5.34%。Chen 等^[13]用共聚物 PAN-VA 作为基体,加入 TiO₂ 改性,得到了 PCE 为 8.65%的 DSSC。

Senthil 等^[14]以硫代二苯胺(PTZ)作为填料,加入到 PVDF/KI/I₂ 体系中,其含量达到 20%(wt)时,

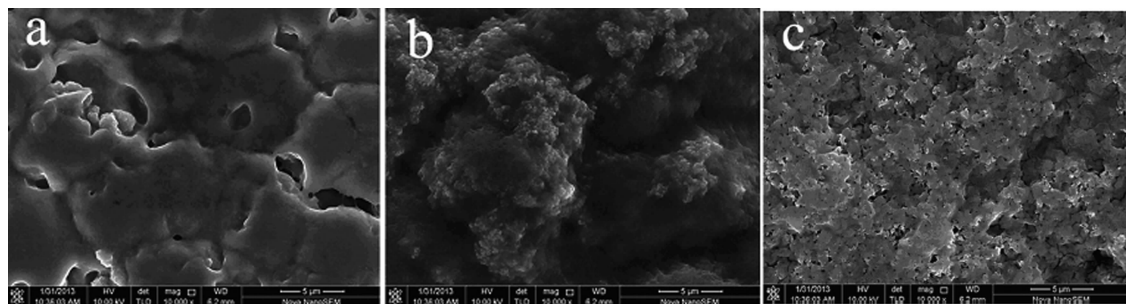


图 6 SPE 表面形态

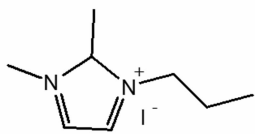
(a) 纯 SPE; (b) 6% SiO₂ SPE; (c) 6% SiO₂-ImI SPE^[11]Figure 6 The surface morphologies of SPE (a) pure SPE; (b) 6% SiO₂ SPE; (c) 6% SiO₂-ImI SPE^[11]

图 7 DMPImI 结构图

Figure 7 Structure of DMPImI

电导率由最初的 $4.68 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 升到 $7.43 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 组装的 DSSC 的 PCE 由 1.41% 增长到 2.92%。PTZ 中的 N、S 原子都含有孤对电子, 可以与 I₂ 作用形成电荷转移复合物, 促进电荷转移, PTZ 的加入, 还可有效降低 SPE 的结晶度, 提高聚合物链的运动能力, 增大自由体积, 从而提高体系的电导率。

可以看到, SPE 总体上 PCE 仍然较低, 一方面是由于电导率低, 尽管改性后电导率有所提高, 但仍旧达不到商业化的要求; 另一方面是由于 SPE 与光阳极间存在接触界面, 电荷在该界面处复合严重, 造成 PCE 的降低。

2 凝胶聚合物电解质(GPE)

凝胶电解质是一种介于液态和固态之间的电解质, 常在液态电解质中加入有机小分子物质(琼脂糖^[15, 16]、氨基酸类衍生物^[17]等)或高分子聚合物通过物理或化学交联, 形成三维网络结构制备而成。其中, 加入高分子聚合物形成的 GPE 发展潜力巨大。除上述方法外, GPE 还可通过在聚合物膜上引入液态电解质制备而成。GPE 一般由聚合物基体、有机溶剂、碱金属盐组成, 聚合物基体在 GPE 体系中起骨架支撑作用, 将液态电解质包裹其中, 实现离子传输, 因此相比 SPE 有着更高的离子电导率, 此外还能有效解决液态电解质易挥发的问题, 提高稳定性, 同时还具有良好的机械性能。目前常用的聚合物基体有 PEO、聚乙烯醇(PVA)、PAN、PVDF-HFP 等。

2.1 均聚物基体

在众多聚合物材料中, PEO 具有良好的化学稳定性、对盐有较好的溶解性, 是一种理想的应用于 DSSC 电解质的聚合物^[18]。Bandara^[19]等以 PEO 为基质, 加入碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、四己基碘化铵(Hex₄N⁺I⁻)制备 GPE。当 Hex₄N⁺I⁻ 含量相对于 PEO 的质量达到 120% 时, 在 30℃ 时测得最高电导率 $2.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 组装的准固态 DSSC, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下, 短路电流(I_{sc})、开路电压(V_{oc})、PCE 分别为 $9.37 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、696mV、2.8%。Dissanayake 等^[20]发现, 在 PEO/Pr₄N⁺I⁻/PC/I₂/KI 体系中, 以 (Pr₄N⁺I⁻)₁(KI)₃ 比例制备 GPE, 构成的 DSSC 最高 PCE 为 4.12%。加入 2.5% (wt) TiO₂ 后, PCE 升高到 5.31%。TiO₂ 的加入在降低 PEO 结晶度的同时, 还能够与电解质中的阳离子发生

路易斯酸碱反应,提高离子迁移率,从而提高电解质的离子电导率,达到增加 PCE 的目的。

PVA 基 GPE 有着和液态电解质相近的离子电导率,并且还具有良好的机械性能^[21],适合应用于 DSSC 中。Aziz 等^[22]以 (PVA)_{14.5}(EC)_{21.7}(PC)_{28.7}(KI)_{30.4}(I₂)_{4.7} 的比例得到了最高电导率为 $12.92 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 GPE。Arof^[23]实验组以 PVA 为基质,加入 PC、EC 作为有机溶剂,I₃⁻/I⁻ 为氧化还原电对,按 (PVA)_{9.9}(EC)_{39.6}(PC)_{39.6}(KI)_{6.5}(Pr₄N⁺I⁻)_{4.4}(+I₂) 的比例制备 GPE。在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下,PCE 达到 3.27%, $54 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下,PCE 提高到 4.59%。

PAN 耐热性好、稳定性高,适合作为聚合物基体。2014 年,Bandara 等^[24]以 PAN 为基体,将 CsI、LiI 等质量比混合制备 GPE,最高离子电导率为 $2.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,组装的 DSSC 的 PCE 为 4.8%。此后,他们^[25]改变盐的种类,用 LiI、1-丁基-3-甲基咪唑碘(BMII)、Pr₄N⁺I⁻ 与 PAN 按一定比例制备 GPE,离子电导率提高到 $3.93 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,PCE 达到 5.41%。

GPE 的电导率主要包括两部分:聚合物基体本身的电导及吸附的液态电解质的电导,因此降低基体的结晶度、促进液态电解质的吸附、提高液态电解质中载流子的数目均能有效提高 GPE 的电导率。上述几种均聚物单体中,PEO 结晶度高,PAN 结构规整、易结晶,机械性能差,而 PVA 玻璃化转变温度高,都在一定程度上影响到电解质体系的性能。因此,学者们尝试通过共聚、共混等方式改善 GPE 性能。

2.2 共聚物基体

聚合物共聚可以有效降低电解质体系的结晶度,增加非晶区域含量,提高电解质的离子电导率,且共聚物依然保持良好的机械性能。Shen 等^[26]在 PEO 主链中引入酰胺和酰亚胺链段制备 PEO-PAI 基体(结构如图 8 所示),引入的酰胺、酰亚胺与 PEO 分子链通过氢键相互交联,形成稳定的三维网络结构,为离子传输提供通道,同时促进液态电解质的吸附,有效提高体系的离子电导率,分别以 PC、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺为溶剂负载 LiI 和 I₂ 与 PEO-PAI 基体制备 GPE。当有机溶剂为 PC,含量为 23.3% (wt)时,PCE 最高,为 8.31%。此时,V_{OC}、I_{SC} 分别为 760mV、17.35mA·cm⁻²。该电池老化 1000h 后,其 PCE 相比初始值仅减少 5%,具有良好的稳定性。

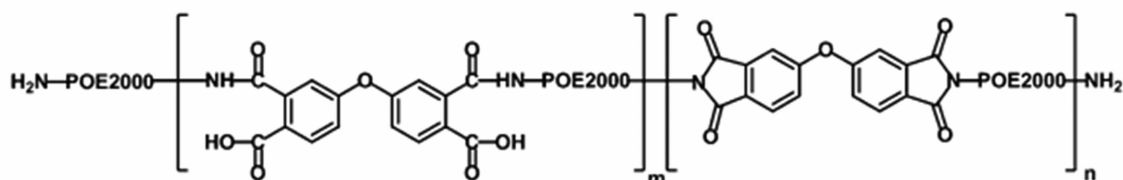


图 8 PEO-PAI 结构图

Figure 8 Structure of PEO-PAI

Rong 等^[27]以共聚物 PEO-PVDF-HFP 为基体,乙腈作为有机溶剂,加入离子液体 DMPIImI 作为电荷运输介质和氧化还原电对给体,与 LiI、N-甲基苯并咪唑(NMBI)混合制备 GPE。当 DMPIImI 浓度由 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,离子电导率由 $5.54 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $2.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,再加入 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NMBI 后,得到最高为 6.97% 的 PCE。DMPI⁺ 与 PEO 链段中的氧原子可发生络合反应,增加自由运动的 I⁻ 浓度,引入 LiI、NMBI 则为体系增了载流子的数目,同时 NMBI 又能与体系中 Li⁺、I₃⁻ 相互作用,减少电解质与 TiO₂ 光阳极的界面处发生的电子复合反应,这些都是体系具有较高电导率和 PCE 的关键所在。

Anantharaja 等^[28]在 PEO 主链上引入聚乙二醇(PEG)链段,通过分子间氢键作用,打乱 PEO 链的规整性,降低其结晶度,同时形成稳定的三维网络结构,吸附乙腈负载的 NaI、LiI 和 KI 液态电解质制备 GPE。使用 NaI 时,组装的 DSSC 得到最大 PCE 5.4%,加入 TiO₂ 改性,PCE 提高到 6.3%,在室温下老化 600h 后,其 PCE 基本与初始值相同,说明该 GPE 具有良好的稳定性。

2.3 共混物基体

共混聚合物基体制备工艺简单,且可以兼具多种聚合物材料的性质,充分改善电解质的电化学性能和机械性能。通过共混,能够降低体系结晶度,使聚合物链的分布更加无序,提高链段运动能力,从而提高基体离子电导率。Cui 等^[29]用四乙基四氟硼酸铵(Et_4NBF_4)改进 PEO/PVDF-HFP/LiI/I₂ 体系,降低体系结晶度、增加 I₃⁻ 扩散系数。 Et_4N^+ 同时可与 I⁻ 发生络合,促进 I⁻ 在电解质中的运输,从而提高电解质的电导率。当比例为 $(\text{Et}_4\text{NBF}_4)_3(\text{PEO/PVDF-HFP})_4$ 时,在光照 $96\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,PCE 达到 6.24%。Aram 等^[30]将 PEO 与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混,与 EC、PC、碳酸二甲酯、4-叔丁基吡啶、LiI、I₂ 按一定比例制备 GPE。共混引入的非晶 PMMA 不仅能降低体系结晶度,其中含有的酯基还可促进基体对溶剂的吸附,当以 $(\text{PEO})_{10}(\text{PMMA})_{90}$ 的比例混合时,得到了 PCE 为 4.9% 的 DSSC。Tiong^[31]将 PEO 与 PVA 共混,与 EC、二甲基亚砜(DMSO)、四丁基碘化铵(TBAI)、I₂ 按 $(\text{PVA})_{7.02}(\text{PEO})_{7.02}(\text{EC})_{30.11}(\text{DMSO})_{30.11}(\text{TBAI})_{24.08}(\text{I}_2)_{1.66}$ 比例制备 GPE,其离子电导率为 $5.5 \times 10^{-3} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,在 $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下,PCE 最高达到 5.36%。

3 多孔聚合物电解质(MPE)

GPE 与对电极间接触性较差,在界面处会造成大量回流电子(从外电路流向对电极的电子)损失,从而影响 DSSC 的性能^[32]。MPE 的聚合物膜具有微孔结构(如图 9 所示),液体电解质吸附其中,可有效阻止液相泄露,还能够增加电解质与电极间的接触面积,克服上述缺点。微孔中液态电解质的存在,也能促进离子传输,增加离子电导率,液态电解质含量越多,对离子传输越有利。同时,聚合物膜也保证了 MPE 具有一定的机械性能。聚合物膜的制备方法主要有浸没沉淀法、相转化法、静电纺丝法、热相分离法等。

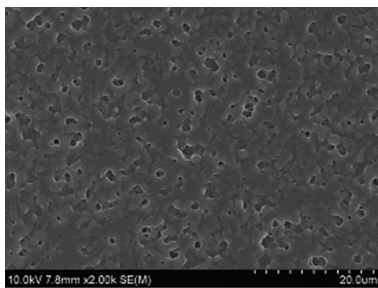


图 9 MPE 膜表面形态^[33]

Figure 9 The surface morphologies of MPE membrane^[33]

Yuan^[32]实验组通过浸没沉淀法制备了多孔聚丙烯酸(PAA)-PEG 膜,并引入聚苯胺(PANi)、聚吡咯(PPy)及液态电解质,在 65°C 时,PAA-PEG/PANi 体系离子电导率为 $19.18 \times 10^{-3} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,非常接近于纯液态电解质的 $19.22 \times 10^{-3} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,制备的 DSSC 其 PCE 达到 7.12%;基于 PAA-PEG/PPy 体系 DSSC 的 PCE 达到 6.53%,都要高于纯 PAA-PEG 体系的 5.02%。在多孔膜中引入导电聚合物 PANi、PPy 及液态电解质,扩展了 I₃⁻ 与回流电子的反应区域,使反应不仅能在电解质与 Pt 对电极接触面处发生,同时也能在 MPE 的三维网状空间内部发生,有效解决了 GPE 与电极接触不紧密的问题,从而提高 PCE。此后,他们^[34]在多孔 PAA-十六烷基三甲溴化铵(CTAB)膜中引入 PANi、PPy 分别得到了 PCE 为 7.11%、6.39% 的 DSSC,同样高于纯 PAA-CTAB 基 MPE 的 6.02%。

聚合物膜的孔隙率、孔径以及孔的分布对于 MPE 性能有重要影响。Kim 等^[35]采用相转化法制备了 PEO-聚环氧丙烷-PEO(P123)/PVDF-HFP MPE 膜,负载乙腈为有机溶剂,组成为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiI、 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ I₂、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-叔丁基吡啶的液态电解质制成 MPE,探究了 P123 含量对 MPE 膜性能的影响,发现随着 P123 含量的增加,膜上孔隙率、孔径以及分布范围都有增加,当 P123 与 PVDF-HFP 等质量比混合时,形成的 $5\mu\text{m}$ 微孔遍布于整个膜中,此时得到的电解质体系最高离子电导率达到 $2.05 \times$

$10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 组装的 DSSC 最高 PCE 为 2.98%。

黄先威等^[36]采用静电纺丝法制备 PAN/TiO₂ 杂化纳米纤维微孔膜, 吸附液态电解质后与 N719 染料组装 DSSC, PCE 达到了 7.79%, 高于 PAN 纳米纤维膜电解质的 6.40%。这是因为杂化体系对液态电解质的浸润扩散性更好, 其孔隙率、吸液率分别为 85%、751%, 均高于纯 PAN 体系的 68%、570%, 从而增加离子电导率, 使 PCE 得以提高。

MPE 虽具有较高的离子电导率, 且较好解决了 SPE 及 GPE 与对电极接触性差的问题, 但是由于孔状结构的存在及所吸附的液态电解质, 使得机械性能有所下降。寻找最佳的孔隙率及吸液率, 使其在保持一定机械性能的前提下, 仍然具有较高的离子电导率, 将会是 MPE 发展的重点。

4 结语与展望

DSSC 因其成本低廉、制备工艺简单、生产过程污染小等优点, 应用前景广阔, 经过 20 多年的发展, DSSC 已取得重大突破, 向商业化应用迈出了扎实的一步。但是其所使用的传统液态电解质存在封装困难、易泄露等问题, 影响了 DSSC 的长期稳定性, 严重限制了它的应用, 因此聚合物电解质受到了学者的大量研究, 但是仍然存在离子电导率低、与电极接触性差等问题, 所以笔者认为未来将主要从以下几点改进聚合物电解质体系:

(1) 继续改进共混共聚体系, 通过两种甚至两种以上的聚合物的共聚或者共混降低体系结晶度, 提高离子电导率;

(2) 对加入电解质体系中的纳米填料改性, 寻找合适的改性剂或者改性方法加强改性效果, 抑制纳米填料团聚, 从而增加离子电导率;

(3) 探究多孔聚合物膜的制备方法, 寻找最佳的孔隙率和孔径, 改善孔的分布状况, 在加强聚合物膜对液态电解质的吸附, 扩大电解质与电极接触面积的同时, 还能保持良好的机械性能;

(4) 将离子液体引入多孔聚合物膜, 获得较高离子电导率的同时, 改善电解质与电极间的接触效果, 此外由于离子液体流动性差, 还能较好解决液态电解质易泄露的问题。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353(6346): 737~739.
- [2] Jeon I Y, Kim H M, Kweon D H, Jung S M, Seo J M, Shin S H, Choi I T, Eom Y K, Kang S H, Kim H K, Ju M J, Baek J B. *Nano Energy*, 2016, 30: 867~876.
- [3] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, Oya K, Fujisawa J I, Hanaya M. *Chem Commun*, 2015, 51(88): 15894~15897.
- [4] Roy-Mayhew J D, Aksay I A. *Chem Rev*, 2014, 114(12): 6323~6348.
- [5] Liu G H, Wang H, Rong Y G, Ku Z L, Xu M, Liu L F, Hu M, Yang Y, Xiang P, Shu T, Han H W. *Electrochim Acta*, 2012, 69: 334~339.
- [6] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. *Chem Rev*, 2010, 110(11): 6595~6663.
- [7] Wu J, Zhang L, Lin J M, Huang M L, Huang Y F, Fan L Q, Luo G G. *Chem Rev*, 2015, 115(5): 2136~2173.
- [8] Zhang R K, Sun Z, Xie H H, Wu X, Liang M, Xue S. *Solar Energy*, 2012, 86(9): 2346~2353.
- [9] Zhao X G, Jin E M, Park J Y, Gu H B. *Compos Sci Technol*, 2014, 103: 100~105.
- [10] Shi J F, Wang L, Liang Y L, Peng S G, Cheng F Y, Chen J. *J Phys Chem C*, 2010, 114(14): 6814~6821.
- [11] Hu M, Sun J Z, Rong Y G, Yang Y, Liu L F, Li X, Forsyth M, MacFarlane D R, Han H W. *J Power Sources*, 2014, 248: 283~288.
- [12] Venkatesan S, Obadja N, Chang T W, Chen L T, Lee Y L. *J Power Sources*, 2014, 268: 77~81.
- [13] Chen C L, Chang T W, Su S C, Teng H S, Lee Y L. *J Power Sources*, 2014, 247: 406~411.
- [14] Senthil R A, Theerthagiri j, Madhavan j. *J Phys Chem Solids*, 2016, 89: 78~83.
- [15] 郭学益, 易鹏飞, 王惟嘉, 杨英. *物理化学学报*, 2012, 28(3): 585~590.
- [16] 杨英, 崔嘉瑞, 易鹏飞, 肖思, 郭学益. *无机化学学报*, 2013, 29(5): 1007~1012.
- [17] 殷晓, 王大鹏, 金岫, 贾亮, 王传胜. *辽宁大学学报*, 2013, 40(3): 237~242.

- [18] Agarwala S, Thummalakunta L N S A, Cook C A, Peh C K N, Wong A S W, Ke L, Ho G W. J Power Sources, 2011, 196(3): 1651~1656.
- [19] Bandara T M W J, Svensson T, Dissanayake M A K L, Furlani M, Jayasundara W J M J S R, Mellander B E. Energy Procedia, 2012, 14: 1607~1612.
- [20] Dissanayake M A K L, Rupasinghe W N S, Seneviratne V A, Thotawatthage C A, Senadeera C K R. Electrochim Acta, 2014, 145: 319~326.
- [21] Bhad S N, Sangawar V S. Chem Sci Trans, 2012, 1(3): 653~657.
- [22] Aziz M F, Noor I M, Sahraoui B, Arof A K. Opt Quant Electron, 2014, 46(1): 133~141.
- [23] Arof A K, Naeem M, Hameed F, Jayasundara W J M J S R, Careem M A, Teo L P, Buraidah M H. Opt Quant Electron, 2014, 46(1): 43~154.
- [24] Bandara T M W J, Jayasundara W J M J S R, Fernando H D N S, Dissanayake M A K L, Silva L A A, Fernando P S L, Furlani M, Mellander B E. J Appl Electrochem, 2014, 44(8): 917~926.
- [25] Bandara T M W J, Aziz M F, Fernando H D N S, Careem M A, Arof A K, Mellander B E. J Solid State Electrochem, 2015, 19(8): 2353~2359.
- [26] Shen S Y, Dong R X, Shih P T, Ramamurthy V, Lin J J, Ho K C. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(21): 18489~18496.
- [27] Rong Y G, Li X, Liu G H, Wang H, Ku Z L, Xu M, Liu L F, Hu M, Yang Y, Zhang M L, Liu T G, Han H W. J Power Sources, 2013, 235: 243~250.
- [28] Anantharaja G, Joseph J, Selvaraj M, Jeyakumar D. Electrochim Acta, 2015, 176: 1403~1409.
- [29] Cui Y Z, Zhang X N, Feng J W, Zhang J, Zhu Y J. Electrochim Acta, 2013, 108: 757~762.
- [30] Arama E, Ehsani M, Khonakdar H A. Thermochim Acta, 2015, 615: 61~67.
- [31] Tiong T S, Buraidah M H, Teo L P, Arof A K. Ionics, 2016: 1~10.
- [32] Yuan S S, Tang Q W, He B L, Yang P Z. J Power Sources, 2014, 254: 98~105.
- [33] Yan P, Huang Z, Lin Z, Wu X Y, Yang Y, Wang D, Chen F L, Zhang C M, He D N. Ionics, 2015, 21(2): 593~599.
- [34] Yuan S S, Tang Q W, He B L, Yu L M. J Power Sources, 2015, 273: 1148~1155.
- [35] Kim J H, Jung H S, Park C H, Kang T J. J Phys Chem Solids, 2014, 75(1): 31~37.
- [36] 黄先威, 邓继勇, 许律, 沈平, 赵斌, 谭松庭. 化学学报, 2012, 70(15): 1604~1610.

Progress in Application of Polymer Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells

FAN Li-dan¹, LÜ Xiang-long², QIN Gang^{2*}, ZHANG Shi-cheng²,
WANG Fang-ping², ZHOU Rui-rui²

(1. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Dye-sensitized solar cells(DSSC) have been paid extensive attention because of its low cost, less pollution and easy fabrication. The electrolyte is an important part of DSSC for the regeneration of dye and the hole transportation. In this paper, a brief introduction about the structure and working principle of DSSC were given, and the problems existing in conventional liquid electrolyte were pointed out. The application of novel solid polymer electrolyte, gel polymer electrolyte and microporous polymer electrolyte in DSSC were reviewed. The development of polymer electrolyte in DSSC was discussed at last.

Key words: Dye-sensitized solar cells; Polymer electrolyte; Power conversion efficiency; Ionic conductivity