

准固态染料敏化太阳能电池中电解质体系的研究进展

席珍珍¹, 徐婷婷^{1*}, 卫鹏丽¹, 陈立新¹, 宋家乐², 王汝敏¹

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129; 2. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要:染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cells)是新一代将光能转化为电能的重要能源转换装置。它具有低廉的材料和器件制作成本、较高的光电转换效率以及电池制作过程简单等诸多优点, 拥有广阔的应用空间和巨大的潜在商业价值, 因而吸引了广泛的研究关注。染料敏化太阳能电池主要由染料敏化的光阳极、电解质和对电极三个部分组成。其中, 电解质作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 其对离子的传导和扩散, 以及促进染料再生的能力极大地影响着染料敏化太阳能电池的电荷传输和光电性能。本文聚焦于染料敏化太阳能电池准固态电解质体系, 主要从聚合物凝胶电解质、有机小分子凝胶电解质和无机纳米粒子凝胶电解质三大方面综述讨论了该研究领域当前最新研究进展, 并对其未来研究趋势进行了展望。

关键词:染料敏化太阳能电池; 准固态; 电解质; 光电转换效率

引言

太阳能是一种洁净的可再生能源, 具有取之不尽, 用之不竭且无污染等诸多优点。太阳能电池通过将光能转化为电能, 能够在绿色环保的基础上有效利用自然资源, 因此制备具有“高效、低成本”的太阳能电池成为了新一代太阳能行业的发展目标。在这一理念指导下, 近几十年来出现了各种新类型和新结构的太阳能电池, 如染料敏化太阳能电池、量子点敏化太阳能电池、聚合物太阳能电池、柔性太阳能电池、叠层太阳能电池等。其中, 作为前景广阔的第三代光伏器件, 染料敏化太阳能电池获得了广泛的学术研究和商业关注。染料敏化太阳能电池具有成本低廉, 装置简单, 光电转换性能稳定等一系列优点, 有望能够缓解能源消耗和环境污染等突出问题。自从1991年洛桑联邦工学院的Grätzel教授等首次通过钌的联吡啶配合物敏化介孔二氧化钛薄膜光阳极, 得到7%的光电转换效率后^[1], 染料敏化太阳能电池便立即获得了全世界的广泛关注。典型的染料敏化太阳能电池一般由染料敏化的二氧化钛光阳极、铂对电极和含有 I_3^-/I^- 氧化还原电对的电解质组成。其基本的工作原理是: DSSCs受到光照射时, 有机染料会吸收太阳光。染料基态的电子吸收光能跃迁到激发态, 激发态的电子迅速注入到 TiO_2 导带中, 然后在导电玻璃上聚集, 流经外电路, 到达对电极。释放出电子的氧化态的染料分子被电解质 I_3^-/I^- 中的 I^- 还原回到基态, 实现染料的再生。同时 I^- 被氧化为 I_3^- , 生成的 I_3^- 在对电极得到电子, 重新生成 I^- , 从而完成了一个光电循环过程。

电解质作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 其性质直接影响到染料敏化太阳能电池的光电性能和稳定性。电解质中氧化还原电对的扩散速度对染料敏化太阳能电池的性能有重要的影响。目前应用比较广泛的氧化还原电对是 I_3^-/I^- 和 Co^{2+}/Co^{3+} , 基于上述两种氧化还原电对的液态电解质染料敏化太阳能电池的效率分别达到了13%^[2]和12.3%^[3]。选择合适的电解质使得 I_3^-/I^- 能够高效地输运电荷, 对改善电池的性能有着重大意义^[4]。目前, 染料敏化太阳能电池中电解质可分为液态电解质, 准固态电解质和全固态电解质。虽然液态电解质在染料敏化太阳能电池中已取得了较好的转换效率, 但是基于

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.007

收稿: 2015-11-24; 修回: 2016-03-02;

基金项目: 陕西省自然科学基金(2015JQ5128)、中央高校基本科研业务费科研资助项目(3102014JCQ01098)、西北工业大学科研启动项目(14GH0315)、大学生创新训练项目(201510699214);

作者简介: 席珍珍(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为准固态染料敏化太阳能电池;

* 通讯联系人: 徐婷婷, 副教授, E-mail: tingtingxu@nwpu.edu.cn.

液态电解质的 DSSCs 存在着电解质易泄露和溶剂易挥发等突出问题,这些严重影响了染料敏化太阳能电池的长期稳定性和进一步商业化应用。为了解决液态电解质所产生的问题,研究者先后发展了准固态电解质^[5~9]和固态电解质^[10,11]。其中,准固态电解质是一种介于液态电解质与固态电解质之间的凝胶态电解质,它的离子电导率与液态电解质相近且长期稳定性优异,一直是此领域的研究热点。一般根据凝胶种类的不同可以将凝胶态电解质分为聚合物凝胶电解质,有机小分子凝胶电解质和无机纳米粒子凝胶电解质。本文将着重以这三大部分对染料敏化太阳能电池中准固态电解质的发展和研究现状进行简要阐述。

1 聚合物凝胶电解质

聚合物凝胶电解质是在聚合物基质中加入一定量的极性有机小分子溶剂后,形成的稳定凝胶结构的电解质。它是准固态染料敏化太阳能电池中的一种常见电解质体系。它可以将液态电解质束缚在交联网络结构中,保持了与液态电解质相似的离子通道,因而具有良好的导电性能。此外,聚合物所形成的凝胶机械性能较好,结构稳定,不受温度和时间的影响。到目前为止,常用的聚合物凝胶电解质主要有聚丙烯腈(PAN)、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)[P(VDF-HFP)]、聚氧乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。常见的聚合物凝胶剂结构简式如图 1 所示。但单一聚合物的导电性和机械性能不太理想,一般需采用交联、共聚和共混三种方式对其进行改性。

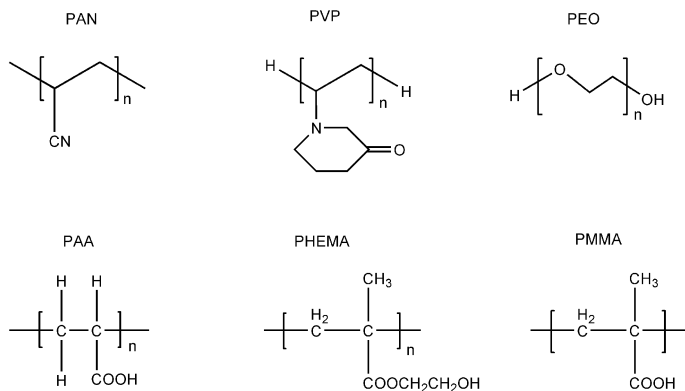


图 1 常见聚合物凝胶剂结构简式

Figure 1 Molecular structure of polymer gels

1.1 聚丙烯腈体系

聚丙烯腈(PAN)是由丙烯腈单体通过自由基反应聚合生成。此聚合物具有合成简单、电化学稳定性高等特点,能够作为基质材料来制备聚合物凝胶电解质。随着研究者对 PAN 微观结构以及界面结构研究的深入,PAN 基聚合物电解质越来越广泛地应用在染料敏化太阳能电池中。

1995 年,Cao 等^[12]首次以 PAN 作为准固态电解质,碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)作为塑化剂制备准固态 DSSCs,获得了 4.44% 的效率。开路电压 V_{oc} 达到 0.58V,与液态电解质的电压相差无几。2011 年,Ileperuma 等^[13]用 N719 染料敏化光阳极,将 EC,PC 以及 PAN 聚合物凝胶以 15:35:50 的组分比例制备电解质基体,并加入一定量四正丁基碘化铵($n\text{-Bu}_4\text{NI}$)和 I_2 获得了性能良好的凝胶电解质。此次尝试将效率提高到了 7.27%,得到的电解质的离子电导率为 $4.33 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。单一 PAN 聚合物电解质虽然合成工艺简单,电化学稳定性好,但是其均聚物结构规整,容易结晶,限制了其进一步发展。于是,对于 PAN 基聚合物电解质进行改性得到了越来越多的研究。Chen 等^[14]合成聚丙烯腈-乙烯醇(PAN-VA)作为凝胶剂吸收液态电解质,并加入 TiO_2 填充剂制备准固态电解质,用钌基类染料 CYC-B11 敏化光阳极,制备准固态电解质染料敏化太阳能电池。在 AM 1.5 的光照条件下,发现当 PAN-VA 浓度为

7%时,电解质的电导率为 $6.76 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,获得的电池的最高光电转换效率为 10.58%,其 I-V 曲线如图 2 所示。比对应液态电解质所得效率(10.23%)有所提高,其光电转换效率也是目前文献已报道的 PAN 基准固态电解质中的最高的电池效率。

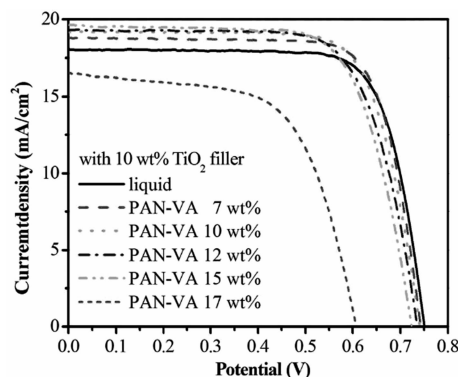


图 2 添加 10%TiO₂ 纳米颗粒的条件下,液态电解质与不同浓度 PAN-VA 制备的凝胶电解质的 I-V 曲线(AM 1.5, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[14]

Figure 2 I-V characteristics of liquid and gel-state DSSCs using PGEs with 10%(wt) TiO₂ filler and various concentrations of PAN-VA. The measurement was done under an illumination of one sun (AM 1.5, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[14]

1.2 聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)体系

聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)[P(VDF-HFP)]是一种被广泛应用的聚合物凝胶电解质。这种凝胶电解质无泄漏,具有很好的长期稳定性,为开发高稳定性 DSSCs 提供了很好的电解质基体材料^[15]。

2008 年, Priya 等^[16]用 P(VDF-HFP)制成的薄膜,吸收由 1-己基-2,3-二甲基咪唑/LiI/I₂/4-叔丁基吡啶/EC/PC 以一定比例混合的有机溶剂,制备聚合物凝胶电解质。将之应用于 DSSCs 中,所得光电转换效率达到 7.3%。之后, Xia 等^[17]尝试将甲基丙烯酸羟基乙酯和乙烯醇作为混合塑化剂,加入到 PEO 与 P(VDF-HFP)中,在 $96.4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下,得到了 6.79% 的光电转换效率。其中,电流密度 J_{sc} 为 $15.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 和 FF 分别为 0.717V 和 0.622。实验表明,混合塑化剂的加入可以降低聚合物组分的结晶性,有效提高电池的电流密度。随着研究的不断深入, Ho 等^[18]以 P(VDF-HFP)为准固态电解质所得 DSSCs 的光电转换效率为 7.48%。在此基础上分别添加 ZnAl-CO₃ LDH 和 ZnAl-Cl LDH 作为填充剂,通过减少碘化物的浓度和增加 E_{redox} 来提高 V_{oc} , 进而提高电解质的性能。此改性将电池效率分别提高到 8.11% 和 8.00%, 电池的结构示意图如图 3 左所示,随着添加剂类型和组分的不同,其电池的光电转换效率变化情况如图 3 右所示。上述两种电池在 504h 后仍分别保有 96% 和 99% 的光电转换效率,具有良好的长期稳定性。

1.3 聚甲基丙烯酸羟基乙酯体系

聚甲基丙烯酸羟基乙酯(PHEMA)属于无毒、环境友好型材料,其分子中含有的大量酯键能够吸收带有两性基团的有机溶剂,且 PHEMA 能够与其它聚合物共聚,形成交联网络结构。这些性质使其成为聚合物凝胶电解质的又一研究热点。

2011 年, Yu 等^[19]用 1,6-乙二醇二丙烯酸酯(HDDA)作为交联剂聚合制备 PHEMA 基准固态电解质,所得凝胶电解质的离子电导率为 $4.54 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。将此电解质应用到 DSSCs 中,电池的封装过程如图 4 所示,在 AM 1.5 光照下,电池的光电转换效率达到 7.46%,其 $J_{\text{sc}}-V_{\text{oc}}$ 曲线如图 5 所示。尽管此方法制得的电池效率较好,但电解质的离子电导率仍有待提高。随后, Qin 等^[20]将聚吡咯接枝聚(甲基丙烯酸羟基乙酯/溴化十六烷三甲基铵)[PPy-聚(HEMA/CTAB)]通过水溶液法来制备聚合物凝胶电解质。尽管聚(HEMA/CTAB)是电绝缘体,但将其与聚吡咯相结合后得到的电解质具有很好的导电性,所得电解质离子电导率达到 $12.72 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。将此电解质应用到染料敏化太阳能电池中,所得到的效率为

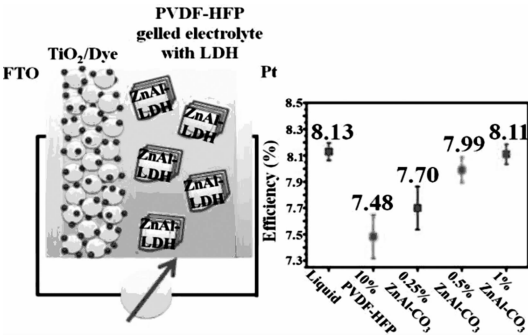


图 3 左图为电池结构示意图,右图为不同组分添加剂下 DSSCs 光电转换效率示意图^[18]

Figure 3 The left is schematic diagram of cell structure, and the right is photoelectric conversion efficiency schematic diagram of DSSCs in different component additives^[18]

6.68%。Li 等^[21]用聚(甲基丙烯酸羟乙酯/甘油)[聚(HEMA/GR)]作为凝胶电解质,对应所得 DSSCs 的光电转换效率为 7.15%。作为一个两性基质,聚(HEMA/GR)能够通过将离子液体存储在内部交联的结构中来形成稳定的凝胶电解质。此电解质的离子电导率可达到 14.29 mS·cm⁻¹。与此同时,Li 等^[22]又尝试将三维网络结构的聚吡咯嵌入到聚甲基丙烯酸羟乙酯/聚乙炔醇中,得到的光电转换效率为 7.02%。其中,所得电解质的离子电导率高达 21.08 mS·cm⁻¹。这是因为电解质内部联通的微孔能够为液态电解质中的氧化还原电对提供空间,具有导电性的聚吡咯的加入,明显提高了电解质的物化性能,从而提高了电解质的离子电导率。

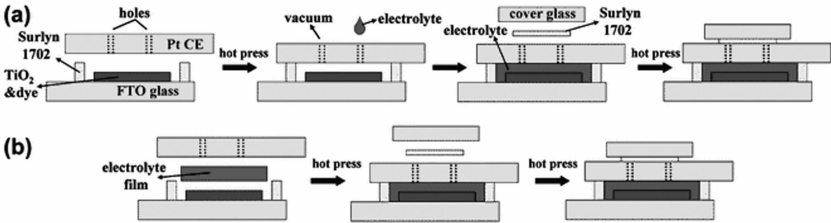


图 4 DSSCs 的封装过程^[19]

(a)液态电解质 DSSCs;(b)聚合物凝胶电解质 DSSCs^[18]

Figure 4 Sealing procedure of the DSSCs

(a) DSSC using liquid electrolyte; (b)DSSC using polymer gel electrolyte

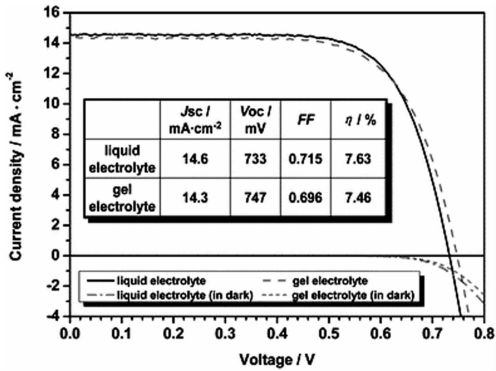


图 5 液态电解质与凝胶电解质 DSSCs 在 AM 1.5(100 mW·cm⁻²)与暗光条件下的 J-V 曲线

Figure 5 J-V curves of the DSSCs fabricated with polymer gel electrolyte as well as liquid electrolyte under AM 1.5 (100 mW·cm⁻²) and in dark

1.4 聚丙烯酸体系

聚丙烯酸(PAA)是一种具有三维网络结构和亲水性基团的聚合物,具有较好的吸收倍率,能够吸收液体形成稳定的水凝胶,使离子能够在网络结构中快速迁移。但是单一的 PAA 因具有羧基,所以在含有有机溶剂的染料敏化太阳能电池中,一般都通过对其改性来制备准固态电解质。

Yuan 等^[23]合成了微孔的聚丙烯酸-聚乙烯醇(PAA-PEG),分别加入石墨烯,氧化石墨烯和石墨制备凝胶电解质。这些导电物质加入到绝缘性的微孔 PAA-PEG 基质中,能够形成内部连接的通道,在一定程度上提高了电池的效率。相同条件下,相比纯粹 PAA-PEG 凝胶电解质(效率为 5.02%),改性后的电解质所得到的光电转换效率分别达到了 7.74%、6.49%、5.63%,具体如下表 1 所示。其中,加入石墨烯的凝胶电解质室温下的离子电导率达到 11.60 mS·cm⁻¹。同时,Yuan 等^[24]分别合成导电性的聚丙烯酸-溴化十六烷三甲基铵/聚苯胺(PAA-CTAB/PANi)和聚丙烯酸-溴化十六烷三甲基铵/聚吡咯(PAA-CTAB/PPy)来制备聚合物凝胶电解质,分别获得了 7.11%和 6.39%的电池效率。除共聚改性外,Tang 等^[25]采用两步溶液法合成了 PAA/Gel/PANI 杂化聚合物,所得的电池光电转换效率为 6.94%,电解质的离子电导率达到 14.38 mS·cm⁻¹。电池对应 J_{SC} 、 V_{oc} 、FF 分别为 14.7 mA·cm⁻²、0.696 V、0.676。

表 1 不同凝胶电解质 DSSCs 的光电性能
Table 1 The photovoltaic performance of different gel electrolytes DSSCs

凝胶电解质	电压 V_{oc} /V	电流密度 J_{sc} /(mA·cm ⁻²)	填充因子 FF	光电转换效率 η /%
PAA-PEG/石墨烯	0.731	15.0	0.68	7.74
PAA-PEG/氧化石墨烯	0.696	15.0	0.69	6.49
PAA-PEG/石墨	0.675	12.2	0.60	5.63
PAA-PEG	0.663	11.3	0.66	5.02

1.5 聚氧化乙烯体系

聚氧化乙烯(PEO)是最早研究的一种聚合物基体材料,具有极性及良好的化学稳定性,能够与锂离子形成稳定的络合物。除此之外,它具有较高的电导率,通过引入塑化剂可使其电导率提高到 10⁻³ S·cm⁻¹,近年来逐渐被应用于染料敏化太阳能电池中。

2002 年,Ren 等^[26]分别采用分子量为 2000 和 1500 的 PEO 作为聚合物基体,制备准固态电解质 DSSCs,对应所得光电转换效率分别为 3.6%和 2.9%。其中,PEO₂₀₀₀对应的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 分别为 0.58 V、2.8 mA·cm⁻²、0.60。经过近几年的发展,通过不同方式对 PEO 基电解质进行改性,已经取得了不错的发展。Bella 等^[27]将 PEO 和羧甲基纤维素钠盐(CMC)相混合作为电解质,在 AM 1.5 下,得到光电转换效率为 5.18%的准固态电解质 DSSCs。Zhu 等^[28]使用四氟硼酸四乙基铵(Et₄NBF₄)改性 PEO 和 P(VDF-HFP)共混聚合物电解质,在 96.17 mW·cm⁻²光照下,得到电池效率为 6.243%。Dissanayake 等^[29]以四丙基碘化铵(Pr₄NI)和碘化钾(KI)作为塑化剂,制备 PEO 基聚合物凝胶电解质。在 AM1.5 光照下,当 KI 含量为 66.7%(wt)时,获得 4.44%的光电转换效率。Lee 等^[30]将 PEO 与双马来酰亚胺共混制备凝胶电解质,当 15%(wt)PEO 与 3%(wt)双马来酰亚胺结合时,得到最大光电转换效率(6.39%)。对应的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 分别是 0.75V、11.40 mA·cm⁻²、0.727,电解质的离子电导率为 10.28 mS·cm⁻¹。同时,此实验所得结果也是目前所知 PEO 基准固态电解质 DSSCs 所获得的最高效率。

1.6 聚甲基丙烯酸甲酯体系

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有良好的电化学性能、热稳定性和优异的吸液能力。它原料丰富,制备简单,价格低廉,是一种较为理想的聚合物基质材料。但由于 PMMA 在室温体系下离子电导率较低,通常通过掺杂无机纳米粒子、加入有机溶剂等来提高其离子电导率。

Dissanayake 等^[31]以 PMMA 为聚合物凝胶,当分别加入 KI 和 Pr₄NI 时所获得准固态电解质 DSSCs

的效率分别为 3.39%和 3.21%。当将两种盐以 22.2:77.8 的比例加入聚合物后,所得电池效率提高到 3.99%,其对应的最大电流密度达到 10.70 mA·cm⁻²。虽然单一 PMMA 电解质在电池中表现出了好的性能,但效率依然有待提高。许多研究者试图通过共聚来对其进行改性。Lan 等^[32]合成 P(MMA-CO-AN)共聚物制备准固态电解质,所得电池光电转换效率为 6.634%,明显高于 PMMA 和 PAN 单一体系所得效率(分别为 3.551%、5.001%)。Wang 等^[33]利用聚(醋酸乙烯-甲基丙烯酸甲酯)(P(VAc-MMA))作为电解质基体材料,分别以乙腈(ACN)和 3-甲氧基丙腈(MPN)为有机溶剂,通过一系列优化实验,在标准光照下所得电池的最大光电转换效率分别为 9.10%和 8.61%。在实验基础上,又将适量的 TiO₂ 纳米颗粒分别加入到两种体系的电解质中后,其效率分别提高到了 9.40%和 8.98%,其光电性能如表 2 所示。所制电池置于模拟光照下 1000 h 后,效率维持在之前的 96.7%,表现出了优异的长期稳定性。

表 2 不同体系下电解质的光电性能
Table 2 The photovoltaic performance of various electrolyte

电解质	离子电导率 $\sigma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	电压 V_{oc}/V	电流密度 $J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	填充因子 FF	光电转换效率 $\eta/\%$
ACN-liquid	8.79	0.75	17.27	0.74	9.59
ACN-PGE	7.18	0.74	16.66	0.74	9.1
ACN-PGE + TiO ₂	7.52	0.75	16.93	0.74	9.4
MPN-liquid	3.4	0.74	17.4	0.71	9.14
MPN-PGE	2.6	0.71	17.32	0.7	8.61
MPN-PGE + TiO ₂	2.62	0.73	17.58	0.7	8.98

2 有机小分子凝胶电解质

有机小分子凝胶电解质是通过在液态电解液中,加入有机小分子凝胶剂(Low molecular mass organic gelator,LMOG)制备而成。有机小分子凝胶剂溶解性好,在凝胶过程中能够形成三维网络结构,因此制备的准固态电解质具有较好的电化学性能。一般 LMOG 含有酰胺键、羟基、具有共轭 π 键的苯环或者长脂肪链。通过氢键、 π - π 键、静电引力、范德华力或者疏水作用力组装成棒状、纤维状、碟状聚集体等一维结构,并进一步形成三位网络结构,从而实现对溶剂的凝胶化,形成均一旦热可逆的凝胶^[34, 35]。目前常用的有机小分子凝胶剂均为油凝剂,如氨基酸类、酰胺类。部分小分子凝胶剂结构如图 6 所示。

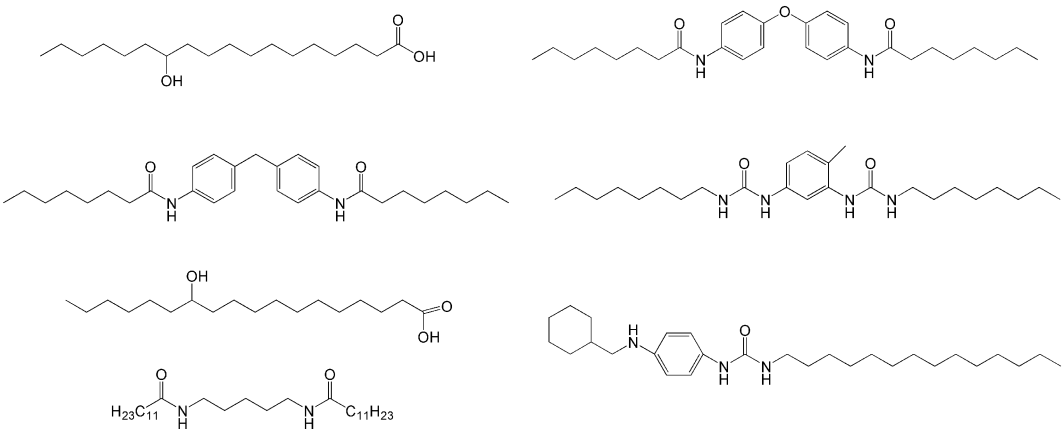


图 6 部分小分子凝胶剂结构简式
Figure 6 Molecular structural formula of some representation LMOG

1997 年,Terech 等^[36]系统地报道了小分子凝胶剂。之后,不同的 LMOG 逐渐被应用于染料敏化太

阳能电池电解质的制备中。Tan 等^[37]使用二(4-辛酰基氨基苯基)醚(BODE),二(4-辛酰基氨基苯基)甲烷(BODM)和 2'-二(辛脲苯)(BOUT)作为胶凝剂来固化离子液体,得到的这种凝胶电解质的导电性略低于离子液体电解质。Voss 等^[38]通过使用少量的十二羟基硬脂酸来固化离子液体 1-己基-3-甲基咪唑鎓二-(三氟甲基磺酰)亚胺来制备准固态电解质。Li 等^[39]合成 *N,N*-亚甲基双月桂酰胺来胶凝 1-甲基-3-己基咪唑碘(HMII)作为离子凝胶电解质,获得电池效率为 3.38%。除此之外,可用作电解质的其它一些小分子凝胶剂的光电性能如表 3 所示。到目前为止,所知道的 LMOG 作为准固态电解质 DSSCs 最高光电转换效率为 9.61%,且经过不断的研究,以 LMOG 为基础的准固态电解质 DSSCs 在老化测试后长期稳定性也从 77%~91%提高到了 95%~100%^[40]。

表 3 部分小分子凝胶剂光电性能
Table 3 The photovoltaic performance of various LMOG

有机小分子胶凝剂 LMOG	效率 $\eta/\%$	电流密度 $J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	电压 V_{oc}/V	填充 因子 FF	面积 A/cm ²	参考 文献
十二羟基硬脂酸	5.36	12.125	0.678	0.652	0.16	2008 ^[42]
环己烷甲酸-[4-(3-十八烷基脲基)苯基]酰胺	9.1	15.96	0.779	0.73	0.283	2012 ^[43]
环己烷甲酸[4-(3-十四烷基脲)苯基]酰胺	6.3	12.7	0.706	0.70	NA	2006 ^[44]
四(十二烷基)溴化铵	5.35	13.219	0.662	0.611	0.16	2010 ^[45]
<i>N,N'</i> -1,5-戊二基双月桂酰胺	9.61	17.36	0.741	0.75	0.16	2015 ^[40]
2-(1-氧化十二烷基)酰肼	7.05	14.60	0.69	0.70	0.16	2014 ^[46]
<i>N,N'</i> -1,5-戊二基双月桂酰胺和 4-(Boc-氨基甲基)吡啶作为共凝胶剂	6.59	15.37	0.681	0.63	0.16	2015 ^[47]

尽管有机小分子胶凝剂种类繁多,来源广泛,能够在较低含量下凝胶液态电解质。但目前小分子凝胶剂的凝胶机理、热力学性质等还尚不明确,且这种凝胶体系稳定性并不如聚合物电解质^[41]。除此之外,LMOG 对电解质溶液的原料有较高选择性,这些均限制了 LMOG 在染料敏化太阳能电池中的广泛应用。

3 无机纳米粒子凝胶电解质

无机纳米粒子凝胶电解质是纳米颗粒凭借本身的特性通过化学或物理交联与凝胶剂共同构成的准固态电解质,具有稳定性强、溶剂挥发小等诸多优点。无机纳米粒子的加入不仅能提高电解质的机械性能,而且能提高电解质的离子电导率。这是因为这些无机纳米粒子能够在电解质中形成许多孔道,类似聚合物凝胶的网络结构,这些孔道能够在很大程度上提高电解质的离子迁移速率,进而提高离子电导率^[48]。目前,准固态电解质 DSSCs 可添加的纳米粒子包括纳米 TiO₂、纳米 SiO₂、纳米 Al₂O₃、碳纳米管、ZnO 等^[49~51]。

2003 年,Wang 等^[52, 53]首次将非结晶性的硅纳米颗粒添加到离子液体中来制备凝胶电解质,在 AM 1.5 光照下,得到近 7%的光电转换效率。对比液态电解质,尽管制备的凝胶电解质粘度比较高,但是两者性能上基本相同。之后,Tsui 等^[54]用修饰过的直径为 2.19 nm 的纳米黏土来固化液态电解质,得到电池的光电转换效率为 7.66%,高于液态电解质 DSSCs 的效率(7.55%)。除了单独添加纳米颗粒来制备准固态电解质外,一些研究开始将琼脂糖和纳米颗粒相结合来制备凝胶电解质。琼脂糖是一种环境友好型的能够替代准固态电解质的物质,它能够减少溶剂挥发并增强电池的长期稳定性。Yang 等^[55]将 TiO₂ 纳米颗粒加入到琼脂糖中制备电解质,发现最开始当琼脂糖和 TiO₂ 纳米颗粒在聚合物电解质中的的含量增大时,聚合物电解质的电导率也随之增加,当琼脂糖的含量为 2%,TiO₂ 纳米颗粒的含量为 2.5%时,电池效率达到最大值(4.74%)。除此之外,Lue 等^[56]将琼脂糖和 TiO₂ 纳米颗粒加入到 1-甲基-2-吡

咯烷酮(NMP)和 3-甲氧基丙腈(MPN)的混合物中制备电解质。研究发现,当没有加入琼脂糖和 TiO_2 纳米颗粒时,电池效率在 2400 h 之后下降了 50% 左右,但加入 1% 的琼脂糖和 0.5% 的 TiO_2 纳米颗粒后,电池效率在 2400 h 后从最初的 5.08% 增加到了 6.48%。

尽管纳米粒子的添加可以提高电解质的导电性和机械性能,但纳米颗粒比表面积大,表面能大,易发生表面效应而产生团聚^[48]。这会在一定程度上影响电池的长期稳定性。因此,无机纳米粒子凝胶电解质的研究仍有待于进一步深入。

4 前景展望

染料敏化太阳能电池具有环境污染小,成本低廉,光电转换率高等优势,具有很好的研究前景和开发潜力。但由于液态电解质 DSSCs 溶剂易挥发,长期稳定性差等缺点,越来越多的研究集中于准固态电解质的开发。近年来,准固态电解质的制备与种类趋于多元化,基于准固态电解质的 DSSCs 效率也已达到 10% 左右,十分接近于液态电解质 DSSCs 的效率。目前,准固态电解质 DSSCs 在效率以及长期稳定性上有了很大的进展,但作为新一代的能源产业,其光电效率的进一步提高决定其能否最终实现产业化。因此,准固态电解质体系 DSSCs 的研究将需继续着眼于简化电池制备工艺,提高电池效率,提高电池长期稳定性,降低电池成本,逐步进行大规模的开发与测试,并考察其环境适应性测试性能。相信在不久的将来,准固态电解质 DSSCs 的研究会更趋于成熟化,多元化,届时其商业化应用将会成为能源产业的一大亮点。

致谢 感谢陕西省自然科学基金(2015JQ5128)、中央高校基本科研业务费科研资助项目(3102014JCQ01098)、西北工业大学科研启动项目(14GH0315)以及大学生创新训练项目(201510699214)对本研究的资金支持。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353(6346): 737~740.
- [2] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod B F, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Gratzel M. *Nature Chem*, 2014, 6(3): 242~247.
- [3] Aswani Y, Hsuan-Wei L, Hoi Nok T, Chenyi Y, Aravind K C, Md. Khaja N, Eric Wei-Guang D, Chen-Yu Y, Shaik M Z, Grätzel M. *Science*, 2011, 334(6056): 629.
- [4] 张耀红,朱俊,戴松元. *化学通报*, 2010, 73(12): 1059~1065.
- [5] Benedetti J E, Goncalves A D, Formiga A L B, De Paoli M, Li X, Durrant J R, Nogueira A F. *J. Power Sources*, 2010, 195(4SI): 1246~1255.
- [6] Liu Q, Wu J, Lan Z, Zheng M, Yue G, Lin J, Huang M. *Polym Eng Sci*, 2015, 55(2): 322~326.
- [7] Yang Y, Hu H, Zhou C, Xu S, Sebo B, Zhao X. *J Power Sources*, 2011, 196(4SI): 2410~2415.
- [8] Guo X, Yi P, Yang Y, Cui J, Xiao S, Wang W. *Electrochim Acta*, 2013, 90: 524~529.
- [9] Bandara T M W J, Jayasundara W J M J, Fernando H D N S, Dissanayake M A K L, De Silva L A A, Albinsson I, Furlani M, Mellander B E. *J Appl Electrochem*, 2015, 45(4): 289~298.
- [10] Duan Y, Tang Q, Chen Y, Zhao Z, Lv Y, Hou M, Yang P, He B, Yu L. *J Mater Chem A*, 2015, 3(10): 5368~5374.
- [11] Aulakh R K, Sandhu S, Tanvi, Kumar S, Mahajan A, Bedi R K, Kumar S. *Synth Met*, 2015, 205: 92~97.
- [12] Cao F, Oskam G, Searson P C. *J Phys Chem*, 1995, 99(47): 17071~17073.
- [13] Ileperuma O A, Kumara G R A, Yang H, Murakami K. *J Photochem Photobiol . A*, 2011, 217(2/3): 308~312.
- [14] Chen C L, Chang T W, Teng H, Wu C G, Chen C Y, Yang Y M, Lee Y L. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(10): 3640~3645.
- [15] 王惟嘉,杨英,郭学益,田庆华. *化学通报*, 2011(2): 144~149.
- [16] Priya A R, Subramania A, Jung Y S, Kim K J. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9816~9819.
- [17] Xia K, Peng Z, Hu Z, Zhang J, Hu Z, Zhu Y. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 28~32.
- [18] Ho H W, Cheng W Y, Lo Y C, Wei T C, Lu S Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(20): 17518~17525.
- [19] Yu Z, Qin D, Zhang Y D, Sun H C, Luo Y H, Meng Q B, Li Q M. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1298~1305.
- [20] Qin Y, Chen X, Tang Q, Li Q, He B, Chen K, Jin S, Dai W, Li M, Xie Y, Gao Y. *Polym Eng Sci*, 2014, 54(11): 2531~2535.

- [21] Li Q, Tang Q, Du N, Qin Y, Xiao J, He B, Chen H, Chu L. *J Power Sources*, 2014, 248: 816~821.
- [22] Li Q, Chen X, Tang Q, Cai H, Qin Y, He B, Li M, Jin S, Liu Z. *J Power Sources*, 2014, 248: 923~930.
- [23] Yuan S, Tang Q, Hu B, Ma C, Duan J, He B. *J Mater Chem A*, 2014, 2(8): 2814~2821.
- [24] Yuan S, Tang Q, He B L, Yu L. *J Power Sources*, 2015, 273: 1148~1155.
- [25] Tang Z, Wu J, Liu Q, Zheng M, Tang Q, Lan Z, Lin J. *J Power Sources*, 2012, 203: 282~287.
- [26] Ren Y, Zhang Z, Fang S, Yang M, Cai S. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2002, 71(2): 253~259.
- [27] Bella F, Nair J R, Gerbaldi C. *RSC Adv*, 2013, 3: 15993~16001.
- [28] Cui Y, Zhang X, Feng J, Zhang J, Zhu Y. *Electrochim Acta*, 2013, 108(10): 757~762.
- [29] Dissanayake M A K L, Ekanayake E M B S, Bandara L R A K, Seneviratne V A, Thotawatthage C A, Jayaratne S L, Senadeera G K R. *J Solid State Electrochem*, 2015: 1~9.
- [30] Dong H L, Sun K C, Qadir M B, Jeong S H. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 9377~9382.
- [31] Dissanayake M A K L, Jayathissa R, Seneviratne V A, Thotawatthage C A, Senadeera G K R, Mellander B E. *Solid State Ionics*, 2014, 265: 85~91.
- [32] Lan Z, Wu J, Lin J, Huang M. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12): 1812~1815.
- [33] Wang C, Wang L, Shi Y, Zhang H, Ma T. *Electrochim Acta*, 2013, 91: 302~306.
- [34] Sangeetha N M, Maitra U. *Chem Soc Rev*, 2005, 34(10): 821~836.
- [35] Wang C, Zhang D, Zhu D. *Langmuir*, 2007, 23(3): 1478~1482.
- [36] Terech P, Weiss R G. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 3133~3159.
- [37] Tan L, Dong X, Wang H, Yang Y. *Electrochem Commun*, 2009, 11(5): 933~936.
- [38] Voss B A, Bara J E, Gin D L, Noble R D. *Chem Mater*, 2009, 21(14): 3027~3029.
- [39] Tao L, Huo Z, Dai S, Zhu J, Zhang C, Pan X, Huang Y, Yang S, Zhang B, Yao J. *Mater Chem Phys*, 2015, 152: 62~68.
- [40] Tao L, Huo Z, Ding Y, Li Y, Dai S, Wang L, Zhu J, Pan X, Zhang B, Yao J, Nazeeruddin M K, Graetzel M. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 2344~2352.
- [41] 桃李, 霍志鹏, 潘旭, 张昌能, 戴松元. *化学进展*, 2013(06): 990~998.
- [42] Huo Z, Dai S, Zhang C, Kong F, Fang X, Guo L, Liu W, Hu L, Pan X, Wang K. *J Phys Chem B*, 2008, 112(41): 12927~12933.
- [43] Yu Q, Yu C, Guo F, Wang J, Jiao S, Gao S, Li H, Zhao L. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(3): 6151~6155.
- [44] Mohmeyer N, Kuang D, Wang P, Schmidt H, Zakeeruddin S M, Graetzel M. *J Mater Chem*, 2006, 16(29): 2978~2983.
- [45] Huo Z, Zhang C, Fang X, Cai M, Dai S, Wang K. *J Power Sources*, 2010, 195(13SI): 4384~4390.
- [46] Tao L, Huo Z, Dai S, Zhu J, Zhang C, Huang Y, Zhang B, Yao J. *J Power Sources*, 2014, 262: 444~450.
- [47] Huo Z, Tao L, Dai S, Zhu J, Zhang C, Chen S, Zhang B. *Sci China Mater*, 2015, 58.
- [48] 陈就斌, 徐雪青, 史继富, 徐刚, 许家友. *新能源进展*, 2013(02): 137~144.
- [49] Xia J, Li F, Yang H, Li X, Huang C. *J Mater Sci*, 2007, 42(15): 6412~6416.
- [50] Wang X, Xi M, Zheng F, Ding B, Fong H, Zhu Z. *Nano Energy*, 2015, 12: 794~800.
- [51] Sacco A, Lamberti A, Gerosa M, Bisio C, Gatti G, Carniato F, Shahzad N, Chiodoni A, Tresso E, Marchese L. *Sol Energy*, 2015, 111: 125~134.
- [52] Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, Exnar I, Gratzel M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(5): 1166~1167.
- [53] Wang P, Zakeeruddin S M, Gratzel M. *J Fluorine Chem*, 2004, 125(8): 1241~1245.
- [54] Tsui M, Tung Y, Tsai S, Lan C. *J Sol Energ-T Asme*, 2011, 133(0110021).
- [55] Yang Y, Hu H, Zhou C, Xu S, Sebo B, Zhao X. *J Power Sources*, 2011, 196(4SI): 2410~2415.
- [56] Lue S J, Wu Y, Tung Y, Shih C, Wang Y, Li J. *J Power Sources*, 2015, 274: 1283~1291.

Research Progress of Electrolyte in Quasi-solid-state Dye Sensitized Solar Cells

XI Zhen-zhen¹, XU Ting-ting^{1*}, WEI Peng-li¹, CHEN Li-xin¹, SONG Jia-le², WANG Ru-min¹

(1. *Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China*)

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are attractive candidates for the next generation of solar energy conversion. Owing to their low-cost materials, simple fabrication process and high energy conversion efficiencies and so on, dye-sensitized solar cells possess broad research interests and great potentially commercial applications. A DSSC typically consists of a dye-adsorbed photoelectrode layer, a counter electrode, and electrolyte. The electrolyte, as one of the key component in DSSCs, would have a significant influence on ions diffusion, charge transport and dye regeneration, thus affecting photovoltaic performance of DSSCs. In this review, we mainly focus on recent research developments of quasi-solid-state dye sensitized solar cells. Three aspects including polymer gel electrolytes, low molecular mass organic gelator and inorganic nano-particle gel electrolytes are highlighted. Finally, the future research trend of quasi-solid-state electrolyte for enhanced DSSCs is also prospected.

Key words: Dye sensitized solar cell; Quasi-solid-state; Electrolyte; Power conversion efficiency