

染料敏化太阳能电池中聚合物电解质的优化

张昌能 王 森 周晓文 林 原* 方世璧 李学萍 肖绪瑞 岑 况

(中国科学院化学研究所分子科学中心光化学重点实验室, 北京 100080; 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083. * 联系人, E-mail: a1703@infoc3.iccas.ac.cn)

摘要 用纳晶 TiO_2 及离子液体 1-甲基-3-丙基咪唑碘盐两种功能添加剂对 PEO 聚合物准固态电解质进行优化, 提高了电池的光电性能. 用 $(\text{PEO})_8 : \text{LiI} : \text{TiO}_2 : \text{IE} : \text{I}_2 = 3 : 3 : 3 : 7 : 1$ (摩尔比) 的电解质组装电池, 在 100 mW/cm^2 光强下电池光电转换效率达到 3.2%, 与无功能添加剂的电解质相比, 光电转换效率提高 8 倍. 电解质体系的电导率研究表明, 电池光电性能的提高与体系电导率的增大密切相关.

关键词 染料敏化太阳能电池 聚合物电解质 TiO_2 纳晶颗粒 离子液体 电导率

自 20 世纪 90 年代起, 染料敏化纳晶 TiO_2 太阳能电池一直是国内外研究的热门课题^[1~4]. 近年来液态染料敏化太阳能电池光电转换效率已达到 7%~12%, 但由于液态电池的氧化还原电解质采用液态有机小分子化合物溶剂, 其沸点低, 易挥发, 流动性大, 给电池的密封和长期使用带来困难, 采用聚合物电解质替换液态电解质组装成固态染料敏化太阳能电池, 电池稳定性得到很大提高. 但由于电解质电导率低、与电极界面浸润差等因素造成固态电池的光电转换效率远不及液态电池. Katsaros 等^[5,6]在聚环氧乙烷 (PEO) 电解质中加入纳晶 TiO_2 作为增塑剂, 降低了 PEO 的结晶度, 电池的光电转换效率达到 4.2% (光强 65.6 mW/cm^2). 离子液体具有导电力强、沸点高、不易挥发、物理和化学性质稳定、电化学窗口宽等优点, 将离子液体作为电解质应用于染料敏化太阳能电池^[7~11], 克服了液态电解质易挥发的缺点. Gratzel 等将离子液体用作染料敏化太阳能电池的电解质, 光电转换效率达到 7% (光强 100 mW/cm^2), 但其电解质的流动性很大, 近乎流体, 不利于电池的密封.

聚合物 PEO 是一种常见的高分子材料, 常被用于固体电解质体系; 但室温下 PEO 结晶度高, 离子输运速度慢, 组装成电池的光电转换效率低. 本文报道用无机纳晶 TiO_2 和具有咪唑碘盐的离子液体作为功能添加剂, 对含有 I^-/I_3^- 的 PEO 电解质进行协同优化, 改善了染料敏化太阳能电池的光电性能.

1 实验

() 染料敏化 TiO_2 纳晶多孔薄膜电极及载铂对电极的制备. 采用溶胶-凝胶法并经水热处理制得 TiO_2 胶体^[12], 在导电玻璃 (方块电阻 30Ω) 表面涂敷胶体, 经 450 °C 烧结 30 min 后得到 TiO_2 薄膜电极 (约 7

μm 厚). 电极的敏化通过吸附红染料 (顺二硫氰根-双 (2,2'-联吡啶-4,4'-羧酸) 合钌 ()) 12 h 进行. 载铂对电极采用热分解方法制备^[13].

() 聚合物电解质的制备. PEO ($M_w = 4000000$), TiO_2 (P25, Degussa) 和 LiI (Sigma) 分别在 50, 250, 200 条件下真空干燥 24 h, 乙腈经分子筛处理后使用. 先将一定量的 TiO_2 在搅拌下加入到 50 mL 乙腈中, 然后加入 0.1020 g LiI, 0.0631 g I_2 及一定量的离子液体 1-甲基-3-丙基咪唑碘盐, 最后加入 0.2640 g PEO ($(\text{PEO})_8 : \text{LiI} : \text{I}_2 = 3 : 3 : 1$, 摩尔比), 搅拌过夜, 分散均匀后, 在室温下使溶剂挥发至泥浆状备用.

() 准固态染料敏化 TiO_2 纳晶电池的制备. 在 70 °C 下将上述电解质涂敷在 TiO_2 薄膜电极表面, 溶剂挥发完全后, 将载铂对电极覆于上面, 得到准固态电池.

() 测量. 电池的光电性能采用循环伏安法于室温下测量, 测量仪器为恒电位/恒电流仪 (Model 273). 光源为 250 W 卤钨灯, 入射光强为 100 mW/cm^2 , 光照面积为 0.2 cm^2 . 电解质电导率采用阻抗法在 Solartron (1287 (恒电位仪)/1255B (频率分析仪)) 上测量, 测量频率为 1000 Hz.

2 结果与讨论

2.1 聚合物 PEO 电解质体系的电导率

图 1 为 PEO 电解质的电导率 σ -温度曲线. 当测量温度从 30 °C 至 80 °C 变化时, PEO 电解质体系的电导率 (曲线 1) 逐渐增大, 但 $\log \sigma$ 与 $1/T$ 并不成直线, 表明高分子 PEO 电解质的导电机理不同于一般液态电解质中的离子传输机制. 随温度的升高, 高分子体系由晶态向非晶态转化, 这种转化对增大 σ 有较大贡献. 经过升温处理的 PEO/LiI- I_2 体系 (曲线 2) 仍能在一定的时间内保持非晶态, 从而使得其电导率在低于 PEO

的熔融温度(65 °C)的温度范围内比未经升温处理的PEO/LiI+I₂体系的高。向PEO/LiI+I₂体系中添加纳晶TiO₂(曲线3), TiO₂颗粒嵌入PEO长链间使高分子PEO的分形维度降低,体系的表面粗糙度增加,抑制了PEO的结晶,从而增大了体系的电导率^[5,6,14,15],在高于PEO熔融温度时, TiO₂的加入仍可增大体系的电导率,表明纳晶TiO₂的加入,不仅抑制PEO结晶,而且TiO₂颗粒与PEO长链形成的三维网络结构^[5,6]为离子的迁移提供了更大的运动空间,促进了离子的输运。离子液体1-甲基-3-丙基咪唑碘盐本身是一种电解质,它的加入为PEO/LiI + I₂体系提供了附加的导电载流子,从而使体系的电导率大大增加,见曲线4;而且在温度较低时,载流子数目增加对其电导的影响更为显著。向有离子液体的电解质中再加入TiO₂还能进一步改善电解质的电导率(曲线5),表现出离子液体和纳晶TiO₂对高分子电解质体系电导率的协同优化作用。

2.2 纳晶TiO₂添加剂对电解质电导率及电池光电性能的优化

图2显示了聚合物电解质PEO/TiO₂体系中TiO₂含量对其电导率及电池光电性能的影响。从图中可以看出,适量的TiO₂使电解质的电导率、电池的短路光电流(J_{sc})和光电转换效率(η)均得到提高。当TiO₂含量为10%即P(EO)₈: TiO₂ = 1 : 1时,短路光电流、光电转换效率与电解质体系的电导率均达到最大;继续增加TiO₂含量,由于TiO₂的绝缘作用,电解质的电导率逐渐减小,短路光电流和光电转换效率也

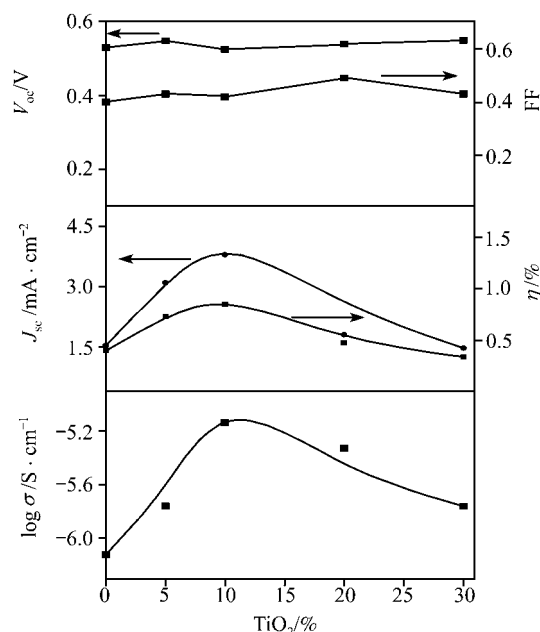


图2 TiO₂含量与电解质电导率及电池光电参数的关系
P(EO)₈: LiI: I₂ = 3 : 3 : 1, 摩尔比

随之下降。染料敏化纳晶电池中,电解质中的导电离子I⁻/I₃⁻起着在TiO₂工作电极和铂对电极间输运电荷的作用;适量纳晶TiO₂的加入提高了电解质的电导率,使离子运动速度增加,并且提高电解质与电极界面的稳定性,从而使电池的光电性能得到提高。但加入TiO₂的聚合物电解质体系的电导率仍然较小,使得电池内阻较大,造成电池的填充因子FF较小。因此纳晶TiO₂的加入对电池光电性能虽有改善但仍不够理想。

2.3 离子液体添加剂对PEO/TiO₂电解质电导率及电池光电性能的优化

图3显示了聚合物电解质PEO/ TiO₂ + IE体系中不同离子液体IE含量条件下电池的I-V曲线,表明随离子液体含量的增加,电池的短路光电流(J_{sc})、开路光电压(V_{oc})及填充因子(FF)均逐渐增大。对电池的光电性能和电解质体系电导率受离子液体添加剂的影响进行比较(见图4)发现,电池光电性能的提高与电解质体系电导率随离子液体含量的增加而增大的趋势是一致的。短路光电流的提高主要是由于电解质的电导率增大使I₃⁻扩散速度增加及电解质/电极界面浸润性改善等;填充因子的增加则是由于电解质的电导率提高使得电池内阻降低,电池的*iR*降减少;而开路光电压的改善原因可能是离子液体改变了TiO₂能级结构。因此在PEO/TiO₂体系中加入离子液

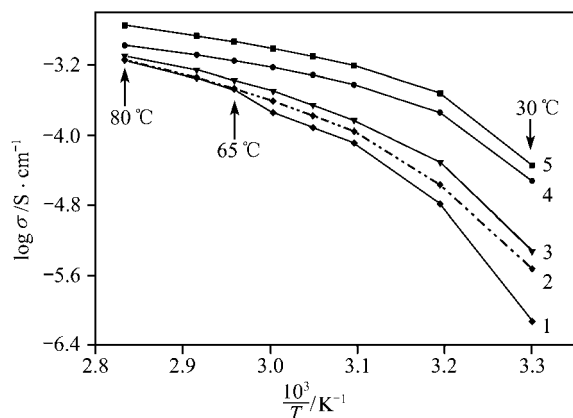


图1 不同聚合物电解质体系电导率随温度变化曲线
电解质配方均采用摩尔比,曲线1和2: P(EO)₈: LiI: I₂ = 3 : 3 : 1; 曲线3: P(EO)₈: LiI: TiO₂: I₂ = 3 : 3 : 3 : 1, 曲线4: P(EO)₈: LiI: IE: I₂ = 3 : 3 : 4.7 : 1; 曲线5: P(EO)₈: LiI: TiO₂: IE: I₂ = 3 : 3 : 3 : 4.7 : 1. 曲线2为先升温至80 °C后降至室温再次测量的结果

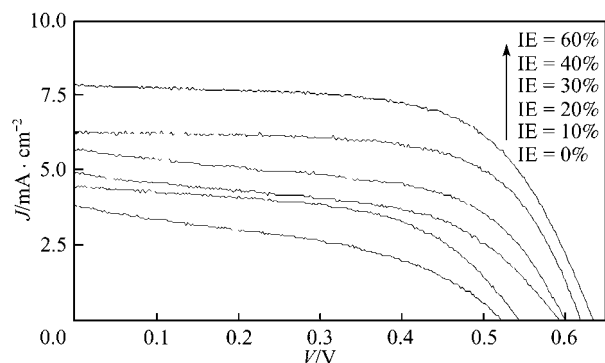


图 3 电解质中不同离子液体含量条件下电池 $I-V$ 曲线图
 $P(\text{EO})_8 : \text{LiI} : \text{TiO}_2 : \text{I}_2 = 3 : 3 : 3 : 1$, 摩尔比

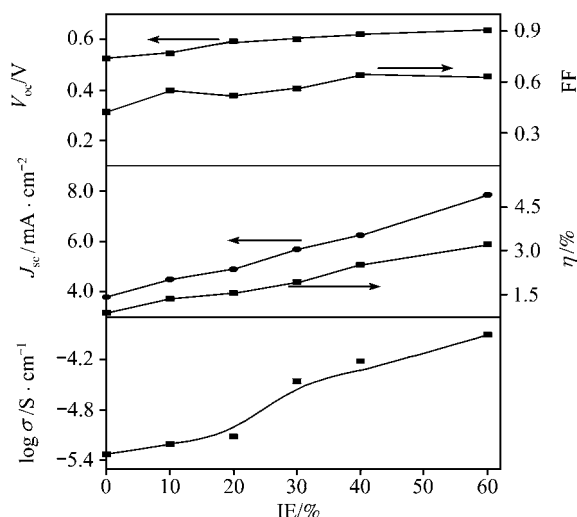


图 4 $\text{PEO} / \text{TiO}_2 + \text{IE}$ 电解质中离子液体含量对电导率及电池光电性能的影响
 $P(\text{EO})_8 : \text{LiI} : \text{TiO}_2 : \text{I}_2 = 3 : 3 : 3 : 1$, 摩尔比

体, 全面改善了电池的光电性能。用 $P(\text{EO})_8 : \text{LiI} : \text{TiO}_2 : \text{IE} : \text{I}_2 = 3 : 3 : 3 : 7 : 1$ (摩尔比) 的电解质组装电池, 在 100 mW/cm^2 光强下电池光电转换效率达到 3.2% , 与无功能添加剂的电解质相比, 电池的光电转换效率提高 8 倍。并且在不做任何密封状态下, 电池的光电转换效率 15 天内基本不变。

用无机纳米 TiO_2 和不挥发、导电能力强的离子液体作为添加剂, 对含有 I^-/I_3^- 聚合物 PEO 电解质进行协同优化, 发现在电解质中添加适量纳米 TiO_2 和进一步加入离子液体可显著改善电池光电性能; 并且电池光电性能的提高与电解质体系导电性的增大密切相关。

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028205)、中国科学院知识创新工程(批准号:

KGCX2-303)、国家高技术研究发展计划(863 计划)(批准号: 2002AA302403)和国家自然科学基金创新群体(批准号: 50221201)资助项目。

参 考 文 献

- O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, 353: 737~739[DOI]
- Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of light to electricity by *cis*- $\text{X}_2\text{bis}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate})$ ruthenium () charge-transfer sensitizers ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(14): 6382~6390
- Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, 414: 338~344[DOI]
- Petra J C, Laurence M P. Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 14394~14400[DOI]
- Katsaros G, Stergiopoulos T, Arabatzis I M, et al. A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2002, 149: 191~198[DOI]
- Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Katsaros G, et al. Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO_2 photoelectrochemical cells. *Nano Letters*, 2002, 2: 1259~1261[DOI]
- Wang P, Zakeeruddin S M, Exnar I, et al. High efficiency dyed-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte. *Chem comm*, 2002, 2972~2973
- Papageorgiou N, Athanassov Y, Armand M, et al. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 3099~3108
- Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, et al. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1166~1167[DOI]
- Wang P, Shaik M Z, Robin H, et al. Molecular-scale interface engineering of TiO_2 nanocrystals: improving the efficiency and stability of dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 2003 15: 2101~2103[DOI]
- Wataru K, Shingo K, shogo N, et al. Photocurrent-determining processes in Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 4374~4381[DOI]
- Zaban A, Ferrere S, Sprague J, et al. PH-dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO_2 . *J Phys Chem*, 1997, 101: 55~57
- 李维盈, 康俊杰, 李学萍, 等. 聚硅氧烷凝胶网络电解质准固态 TiO_2 纳米晶太阳电池. *科学通报*, 2003, 48(2): 129~131
- Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 1998, 394: 456~458[DOI]
- Croce F, Curini R, Persi M L, et al. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 10632~10638[DOI]

(2003-12-23 收稿, 2004-04-09 收修改稿)