

用于染料敏化太阳能电池的聚醚型 聚氨酯凝胶电解质的研究

栗晓杰^{1,2} 高 健² 王译然² 戴玉华² 杨明山²

(¹北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029
²北京石油化工学院材料科学与工程学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要 以聚乙二醇(PEG)和异氰酸酯为单体, 添加由 1,4-丁内酯溶解(C_4H_9)₄Ni/I₂ 配制的液态电解质, 形成一系列的聚醚型聚氨酯凝胶电解质。通过动态机械热分析(DMTA)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射(XRD)等方法对聚氨酯凝胶电解质结构进行表征, 测试结果表明此类电解质具有良好的热稳定性和非晶相结构。同时, 研究了 PEG 分子量、异氰酸酯单体的改变对聚氨酯凝胶电解质电导率的影响, 发现 PEG 分子量的增大使聚氨酯凝胶电解质的电导率先增加后降低, 当 PEG 分子量为 10000 时, 所合成凝胶电解质的电导率达到最大, 为 6.13 mS/cm, 而异氰酸酯单体的改变对电解质的电导率影响不大。扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明这可能与聚氨酯中形成的不同网状结构有关。在 100 mW/cm² 的入射光强下, 不同分子量 PEG 制备的聚氨酯凝胶电解质组装的染料敏化太阳能电池(DSSCs)的光电性能不同, 其中 PEG 分子量为 10000 合成的聚氨酯凝胶电解质组装的电池的光电转化效率最高, 为 4.29%。

关键词 光学器件; 凝胶电解质; 聚醚型聚氨酯; 电导率; 染料敏化太阳能电池

中图分类号 TM615 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0316001

Study of Polyether Polyurethane Gel Electrolytes For Dye-Sensitized Solar Cells

Li Xiaojie^{1,2} Gao Jian² Wang Yiran² Dai Yuhua² Yang Mingshan²

¹College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
²Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composite Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

Abstract A series of polyether polyurethane (PU) gel electrolytes are prepared with polyethylene glycol (PEG) and isocyanate as monomers, and adding liquid electrolyte formulated by 1,4-butyrolactone (GBL), (C_4H_9)₄Ni and I₂. The structure of the polyurethane gel electrolyte is characterized by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The results show that this type gel electrolyte has a good thermostability and amorphous structure. The influence of PEG molecular weight and isocyanate monomer on the conductivity of PU gel electrolyte is analyzed. It is found that the conductivity of PU gel electrolyte increases firstly and then decreases with the PEG molecular weight increasing. When the PEG molecular weight is 10000, the conductivity of the gel electrolyte reaches a maximum of 6.13 mS/cm. However, change of isocyanate monomer has almost no effect on the conductivity of the electrolyte. That may be related to the formed network of PU gel electrolyte by scanning electron microscope (SEM) characterization. The quasi-solid-state dye-sensitized solar cells (DSSCs) assembled with PU gel electrolyte prepared by different PEG molecular weight show different photovoltaic properties. A high photoelectric conversion efficiency of 4.29% is achieved at 100 mW/cm² when PEG molecular weight is 10000.

收稿日期: 2013-08-05; 收到修改稿日期: 2013-10-01

基金项目: 国家自然科学基金(51103013)、北京市教育委员会科技计划(KM201110017007)、北京市属高等学校人才强教计划(PHR201108359)

作者简介: 栗晓杰(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事染料敏化太阳能电池电解质方面的研究。

E-mail: lixiaojie654321@bipt.edu.cn

导师简介: 戴玉华(1971—), 女, 博士, 副教授, 主要从事高分子功能材料及染料敏化太阳能电池方面的研究。

E-mail: daiyuhua@bipt.edu.cn(通信联系人)

Key words optical devices; gel electrolyte; polyether polyurethane; conductivity; dye-sensitized solar cell

OCIS codes 160.2100; 160.5470; 260.5150; 310.6860; 350.6050

1 引 言

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种新型太阳能电池,由瑞士洛桑高等工业学院(EPFL)Regan等^[1]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%。染料敏化太阳能电池由于其光电转化效率高、环境友好、价格低廉以及制备工艺较简单等优点而受到广泛关注^[2-5]。如今,基于有机液态电解质的DSSC的光电转化效率达到12.3%,已接近目前商业化非晶硅太阳能电池的水平^[6-7]。但由于液体电解质存在诸如容易泄露,不易封装,染料易解析以及具有毒性等诸多问题,制约着DSSC的大规模应用和产业化进程。此外,液体电解质的稳定性问题也越来越受到人们的关注^[8]。固态和凝胶电解质是解决液态电解质的密封和稳定性等问题的有效途径之一。为了提高DSSC的稳定性和实用性,固态和凝胶电解质已经被诸多研究者们进行了大量的实验研究,例如,无机p型空穴传输材料、有机空穴传输材料、室温离子液体、聚合物电解质等^[9]。但由于固态电解质电导率低,而且其与电极界面浸润性也差,从而导致太阳能电池光电转换效率相对较低,因此固态电解质还需进一步深入研究。然而凝胶电解质的研究却可改善前两者的不足,它不仅具有高的电导率和光电转换效率,而且还可以有效防止电解质的泄漏,延长电池使用寿命。目前凝胶电解质的开发已逐渐成为热点^[10]。

凝胶电解质主要是由离子导体、有机溶剂和基体三部分构成。在电解质中离子导体作为载体来传输离子,其浓度大小对凝胶电解质的电导率有较大的影响。有机溶剂为离子迁移提供通道,基体用于稳定液相组分,起到凝胶骨架的作用。其中聚合物基凝胶电解质是利用高分子聚合物对电解液进行凝胶化处理而得到的凝胶电解质,其虽不具有流动性,但电荷输运机制类似于液态电解质,因此在解决电池的长期使用问题的同时可以获得与液态电解质相近的光电转换效率,且结构稳定,不受温度和时间的影响,已成为研究潜力最大的电解质^[11-12]。近年来,以聚氨酯为基质的凝胶电解质引起研究者的兴趣,在锂离子电池、染料敏化太阳能电池中均有应用^[13-16]。在以聚氨酯为基质的凝胶电解质中形成一个交联网络结构,该结构有利于吸收液态电解质而形成凝胶电解质。但对于如何形成有效的交联结构文献中却少有报道,在本文中通过改变软硬段结

构合成具有不同网络结构的聚醚型聚氨酯(PU)凝胶电解质,并研究其对DSSC光电性能的影响。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

2.1.1 试剂

聚乙二醇[PEG,分子量(M_w)分别取2000,4000,6000,10000,20000,150000,500000,CP,天津市福晨化学试剂厂],甲苯二异氰酸酯(TDI,AR,东京化成工业株式会社),4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,AR,东京化成工业株式会社),六亚甲基二异氰酸酯(HDI,AR,东京化成工业株式会社),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,AR,东京化成工业株式会社),1,4-丁内酯(GBL,AR,北京恒业中远化工有限公司),四丁基碘化铵[(C_4H_9)₄NI,AR,北京百灵威科技有限公司],碘(I_2 ,AR,天津市福晨化学试剂厂),联吡啶染料N719[RuL₂(NCS)₂:2TBA,瑞士Solarnix公司],乙醇(AR,北京化工厂),TiO₂、Pt电极(瑞士Solarnix公司)。

2.1.2 仪器

DDSJ-308A型电导率仪(上海精密科学仪器有限公司),NICOLET6700型红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司产品),DSCQ2000型差示扫描量热(DSC)分析仪(美国TA仪器公司),Physica MCR 301型动态机械热分析仪(DMTA)(奥地利Anton paar有限公司),Super scan SSX-550型扫描电子显微镜(SEM)(日本Shimadzu公司),FD-1A型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司),EG&G Model273型恒电位仪/恒电流仪,DF2101S集热式恒温磁力搅拌器(巩义市英峪京华仪器厂),D8FOCUS型X射线衍射仪,DZF26050型真空干燥箱、DHG29140A型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司)等。

2.2 聚氨酯凝胶电解质的制备及表征

称取一定量的聚乙二醇置于烧瓶中,在110℃~120℃,真空压力为0.13kPa下,脱水2h左右。再降温到40℃~50℃,通入氮气,滴加计量好的异氰酸酯,缓慢升温,待温度升高到(80±5)℃时,密封并在恒温磁力搅拌器上保温反应,待反应产物呈粘稠状态,再加入配制好的液态电解质(有机溶剂1,4-丁内酯(GBL)配制成 $c[(C_4H_9)_4NI]=0.5\text{ mol/L}$,

$c(I_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ 的液态电解质}, 混合均匀以后, 继续搅拌反应一段时间, 待液态电解质全部被吸收, 产物呈凝胶状态, 停止反应, 即可得到聚醚型聚氨酯凝胶电解质。

采用奥地利 Anton paar 有限公司生产的 Physica MCR 301 型动态机械热分析仪 (DMTA) 对聚氨酯凝胶电解质的动态力学性能进行测试。选用平板式测头, 测试温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 测试样品尺寸为 1 mm 厚, 振荡模式, 振幅 5% , 角频率为 $1 \sim 100 \text{ rad/s}$ 。

用 DDS-2308A 型电导率仪对聚氨酯凝胶电解质进行测试, 将铂黑电极和温度传感器插入到聚合物凝胶电解质中, 测得 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的凝胶电解质的电导率值。

用赛默飞世尔科技公司的 6700 傅里叶红外光谱仪 (扫描分辨率) 测试聚乙二醇、异氰酸酯及所合成的聚氨酯预聚体与聚氨酯凝胶电解质的红外光谱。

DSC 采用美国 TA 仪器公司的 Q 2000 型 DSC 分析仪, 样品 $5 \sim 10 \text{ mg}$, 氮气保护, 气流速率 30 mL/min , 温度范围 $-70 \text{ }^\circ\text{C} \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 。聚氨酯凝胶电解质样品以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率进行升温测量。

将制备的聚氨酯凝胶电解质置于冷冻干燥机 (FD-1A, 北京博医康实验仪器有限公司) 中 48 h , 待电解质升华完全后得到凝胶电解质基体的冻干膜, 采用 SEM (super scan SSX-550, Shimadzu) 观察膜的表面形貌, 测试加速电压为 15 kV , 测试前样品经过干燥和蒸镀喷金处理。

采用德国 BRUKER 生产的 D8FOCUS 型 X 射线衍射仪进行扫描, 测试条件 $\text{CuK}\alpha$ (波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 辐射, 后单色器, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$, 衍射角 $2^\circ \sim 60^\circ$ 。

2.3 DSSC 的组装及光电性能测试

本实验采用了先合成聚氨酯凝胶电解质, 再组装染料敏化太阳能电池的方法。先按 2.2 节的方法合成聚醚型聚氨酯凝胶电解质, 后将纳米多孔 TiO_2 薄膜电极浸入 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 联吡啶钌染料 N719 [$\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBA}$] 的无水乙醇溶液中, 室温避光 12 h 后取出, 用无水乙醇冲洗干燥, 再将 TiO_2 电极膜面朝上放在干净的实验台上, 把已经合成好的聚氨酯凝胶电解质涂覆到纳米晶 TiO_2 多孔电极膜面上, 再将干净修饰有铂的对电极面朝下与 TiO_2 电极夹住凝胶电解质, 两片玻璃微微错开, 留出约 4 mm 宽的导电部分作为电池测试用, 用力压紧, 以确保电解质能完全渗入到多孔薄膜中, 用夹子把电池夹住。在烘箱内 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下放置 15 min , 然后用热封装薄膜封住四周, 待晾干后即组装成染料敏化太

阳能电池^[17]。

电池的光电性能测试采用恒电位仪/恒电流仪 (EG&G Model273) 在室温下测量, 测量时用 250 W 的氙灯为光源, 调节入射光强为 100 mW/cm^2 , 光照有效面积为 0.2 cm^2 , 即可测量光电流-光电压的特性曲线。

3 结果与讨论

3.1 凝胶电解质的流变性能

凝胶电解质具有宏观固态、微观液态的特点, 具有一定的粘弹性。图 1 和图 2 分别给出了不同 PEG 分子量合成的聚氨酯凝胶电解质的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 随频率变化的情况。储能模量 G' 反映了凝胶电解质的弹性大小, 而损耗模量 G'' 与凝胶电解质的黏性相关。从图中可以看出, 在实验的频率范围内, 凝胶电解质的储存模量 G' 和损耗模量 G'' 均随角频率的升高而有不同程度的升高, 储能模量 G' 大于损耗模量 G'' , 且相差不大, 是标准的凝胶

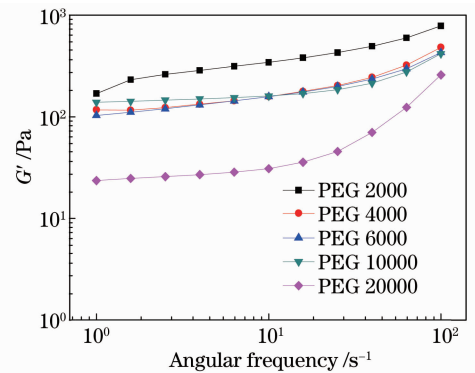


图 1 凝胶电解质的储能模量随频率的变化
Fig. 1 Influence of angular frequency on storage modulus G' of PU gel electrolyte

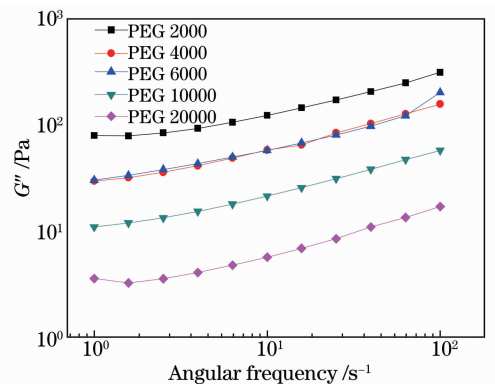


图 2 凝胶电解质的损耗模量随频率的变化
Fig. 2 Influence of angular frequency on loss modulus G'' of PU gel electrolyte

状态,具有弹性体行为,表明凝胶电解质中分子链相互缠结作用较强,已处于聚集状态。图1中, G' 随频率变化的斜率较小,尤其 PEG 4000、PEG 6000、PEG 10000 在低频区斜率几乎为零,表明聚氨酯凝胶电解质具有典型的交联网络结构^[18]。

3.2 电导率及微观结构分析

3.2.1 PEG 分子量对聚氨酯凝胶电解质的影响

聚氨酯凝胶电解质的离子电导率主要取决于凝胶电解质中自由载流子数目和聚氨酯链段的运动性。凝胶电解质虽不具有流动性,但电荷运输机制类似于液态电解质,聚氨酯吸收液态电解质越多,其形成的凝胶电解质的电导率越大。另外,聚氨酯链段的运动性对凝胶电解质的电导率也有影响,聚氨酯的柔性链段可以与碱金属盐发生溶剂化作用,随着高分子链的运动,聚醚链段中的醚氧基团可与碱金属离子发生“络合-解络合”,从而促进带电离子在 高分子基质中的传输。

聚氨酯的柔性链段主要由 PEG 来提供,PEG 分子量的改变影响聚氨酯微观三维网络结构的疏松程度,并进一步对聚氨酯凝胶电解质的电导率造成相应的影响。图3为PEG分子量对形成的聚氨酯

凝胶电解质电导率的影响。从图中可看出,随 PEG 分子量的增大,得到的凝胶电解质的电导率先增大后减小,在 PEG 分子量为 10000 时,凝胶电解质的电导率达到最大值 6.13 mS/cm。原因主要与聚氨酯形成的三维网状结构有关。由图4中给出的不同 PEG 分子量形成的聚氨酯凝胶电解质的 SEM 图片明显可以看出,聚氨酯凝胶电解质微观结构呈三维网络结构,且随 PEG 分子量的增大,网状结构由紧密逐渐变得较为疏松,从而影响液态电解质的吸收与锁定。

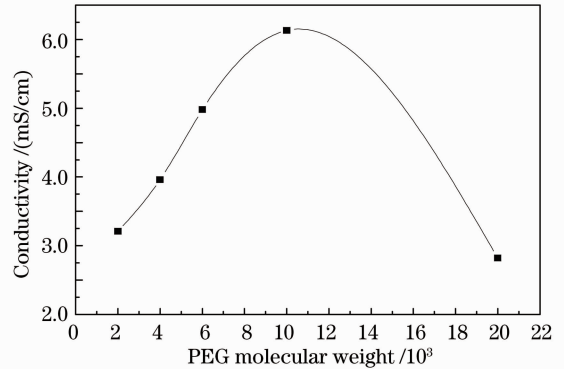


图3 PEG分子量对聚氨酯凝胶电解质电导率的影响

Fig. 3 Influence of PEG molecular weight on conductivity of PU gel electrolyte

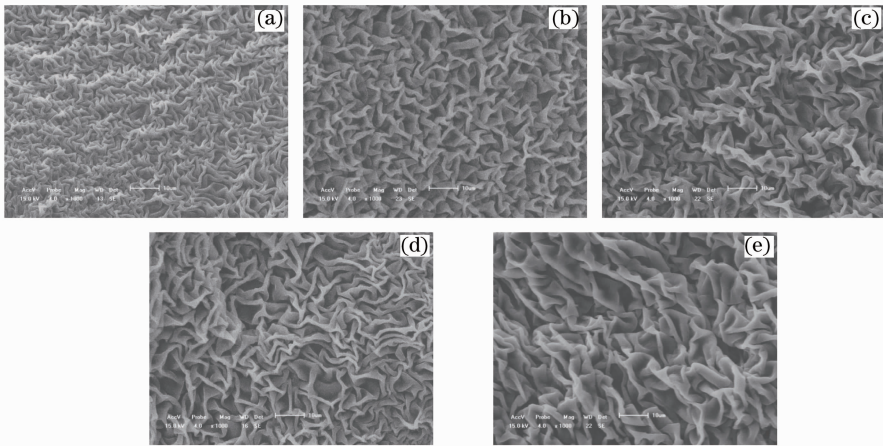


图4 不同 PEG 分子量聚氨酯凝胶电解质冻干膜的截面 SEM 图。(a) PEG 2000; (b) PEG 4000;

(c) PEG 6000; (d) PEG 10000; (e) PEG 20000

Fig. 4 SEM images of the cross section of the freeze-drying PU gel electrolyte membranes based on different PEG molecular weight. (a) PEG 2000; (b) PEG 4000; (c) PEG 6000; (d) PEG 10000; (e) PEG 20000

结合图3、图4,可以认为在 PEG 分子量较低时,链段较短,柔顺性较差,形成凝胶电解质的交联网络较为紧密,使可以扩散进入凝胶网络的溶剂分子较少,而且聚氨酯柔性链段的运动性较差,不能有效的促进碱金属离子的传输,故而电导率偏低。当 PEG 分子量达到 10000 时,能形成比较理想的三维网状结构,可以吸收较多的液态电解质并能容纳、锁

定,平衡含液量较高,同时软段的柔顺性也较好,链段的活动能力增强,有利于离子的迁移,此时的电导率达到最高。当 PEG 分子量继续增大时,聚氨酯柔性链段更加柔顺,虽然链段柔顺有助于碱金属阳离子的迁移,但是聚氨酯中柔性链段所占的比例增大,而硬段所占的比例减少,硬段间的氢键密度降低,致使由硬段间氢键形成的网络结构较为疏松,液态电

解质易进、易出,不能有效吸收、锁定液态溶剂分子,凝胶结构中的液态电解质含量降低,其电导率也随之下降。此外,实验发现当使用分子量为 150000 和 500000 的 PEG 合成聚氨酯后,加入液态电解质较难形成凝胶状态,而与液态电解质相似,说明较长的软段影响了硬段的聚集,不能形成网状结构。

3.2.2 异氰酸酯单体对聚氨酯凝胶电解质的影响

聚氨酯凝胶电解质中强烈的氢键作用会使硬段的聚集,产生物理交联点,保证了聚氨酯凝胶电解质具有良好的力学性能和吸液性。聚氨酯的硬段由异氰酸酯来提供,异氰酸酯单体的改变也会导致聚氨酯结构发生改变。

图 5 是 PEG 2000 分别与六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯聚合形成凝胶电解质的电导率。从图中可见,由不同异氰酸酯制备的聚氨酯凝胶电解质的电导率在 3.06~3.80 mS/cm 之间,从 HDI 到 MDI,虽然异氰酸酯链段结构的柔顺性逐渐下降,但其所合成的聚氨酯凝胶电解质的电导率变化不大。由此说明 4 种异氰酸酯均能在聚氨酯分子中有效聚集,使软段形成网状结构,而该网状结构的吸液性能基本不受硬段结构的影响。但在实验过程中发现 TDI 相较于另外 3 种异氰酸酯活性较高,反应时间较短(4 h 左右),且形成的凝胶电解质弹性较好,是较为理想的反应单体。

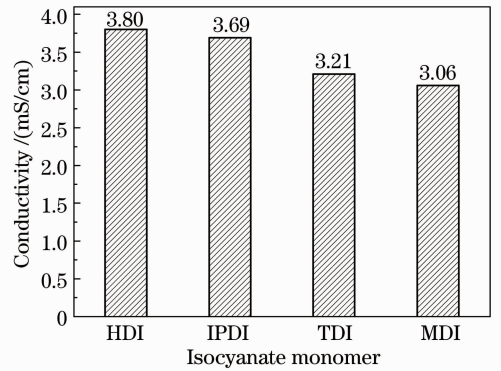


图 5 异氰酸酯对聚氨酯凝胶电解质电导率的影响
Fig. 5 Influence of isocyanate monomer on conductivity of PU gel electrolyte

3.3 红外光谱分析

图 6 是 TDI、PEG 2000 以及二者形成的聚氨酯预聚体 PU 和加入液态电解质形成的聚氨酯凝胶电解质的红外谱图。从 TDI 的红外谱图中可以看到在 2263 cm^{-1} 处的特征峰归属于 -NCO 的不对称伸缩振动峰,从 PEG 2000 的红外谱图中可以看到羟基中 O-H 的伸缩振动吸收峰在 3479 cm^{-1} 处,而在两者形成的聚氨酯预聚体的红外图中发现 3479 cm^{-1} 处的羟基峰和 2263 cm^{-1} 处的 -NCO 基特征峰消失,同时在 3353 cm^{-1} 处出现了氨基 N-H 的吸收峰, 1727 cm^{-1} 处出现了氨基基 C=O 的强吸收峰, 1537 cm^{-1} 处出现 N-H 的变形振动峰,而 1240 cm^{-1} 处为氨基基中 C-O-C 的伸缩振动峰,这些特征峰

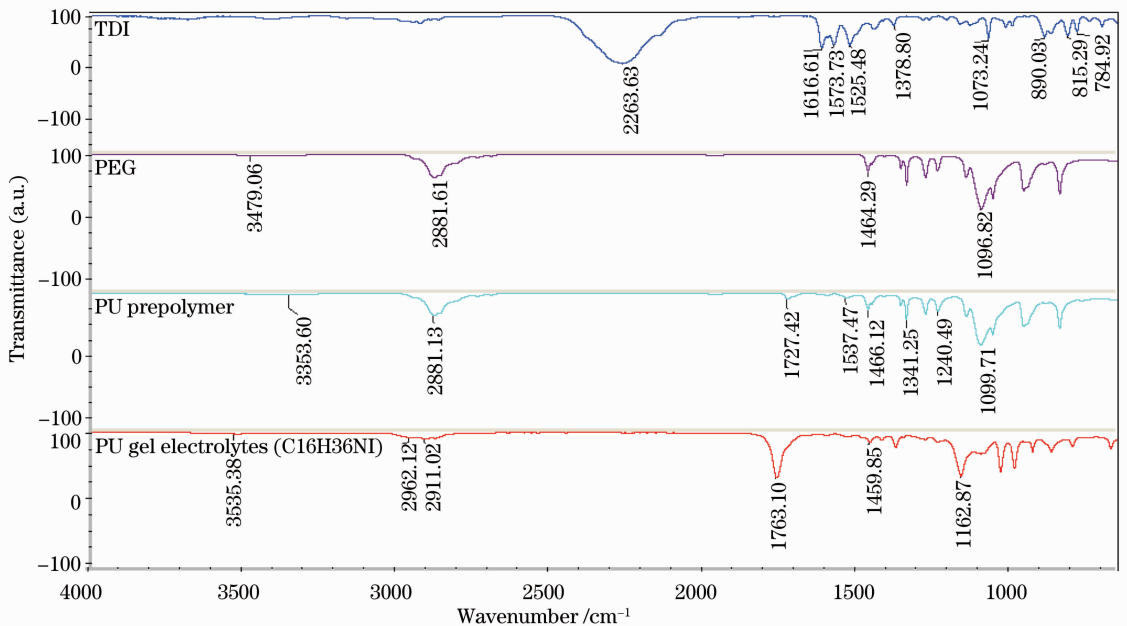


图 6 TDI、PEG 2000、聚氨酯预聚体以及聚氨酯凝胶电解质的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of TDI, PEG 2000, PU prepolymer and PU gel electrolyte

说明氨基键的存在,表明—NCO基与羟基反应并生成氨基甲酸酯基。红外光谱分析表明 PEG 的羟基和异氰酸酯全部参与了反应。由聚醚型聚氨酯凝胶电解质红外谱图可见,当在聚氨酯预聚体中加入液态电解质[1,4-丁内酯溶解(C_4H_9)₄Ni/I₂],发现在 1763 cm^{-1} 处有强吸收峰,这可能与体系中含有大量的 1,4-丁内酯 GBL 有关(GBL 的酯基特征峰在 1770 cm^{-1} 处)。PU 中的氨基 N—H 与 GBL 的酯基之间可形成氢键,使 GBL 的酯基吸收峰向低波数方向移动。此氢键的存在有利于液态电解质的吸收与锁定。

3.4 差示扫描量热分析

用于染料敏化太阳能电池的凝胶电解质需要在一定温度范围内可以使用,具有较好的耐热性。图 7 是采用示差扫描量热法对不同分子量 PEG 合成的聚氨酯类凝胶电解质进行的耐热性分析。由 DSC 谱图可以看出,在实验范围内,制备的 PU 凝胶电解质在 $-6.2\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 9.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内有一较小的熔融峰,这是由 PEG 软段形成的结晶所致,且随 PEG 分子量增加,结晶熔融温度升高。但当 PEG 分子量为 20000 时,分子间的缠绕增多,结晶度有所降低,使熔融温度也降低了^[19]。同时也可看出在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内所有聚氨酯凝胶电解质样品均处于无定形状态,并具有良好的耐热性。

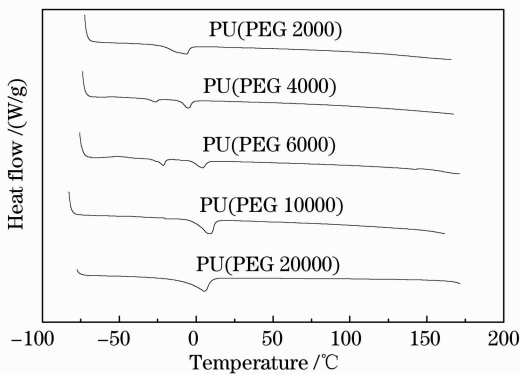


图 7 不同分子量 PEG 制备的聚氨酯凝胶电解质的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of PU gel electrolyte prepared with different PEG molecular weights

3.5 X 射线衍射分析

由耐热性曲线分析可见,在 $-6.2\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 9.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围出现了一个较小的软段结晶熔融峰,为进一步了解聚氨酯凝胶电解质的结晶性,在室温下对聚氨酯凝胶电解质进行了 X 射线衍射(XRD)分析。图 8

是不同分子量 PEG 合成的聚氨酯类凝胶电解质 XRD 谱图。由图可见不同分子量 PEG 作为软段合成的聚氨酯凝胶电解质,其 XRD 均有一个漫散射峰,衍射角 2θ 大约在 20° ,而且漫反射峰的峰强都较弱,表明聚氨酯凝胶电解质中仅有微晶存在,且微晶尺寸较小,不对入射 X 射线产生相干的散射,表现出非晶态聚合物的特征^[20]。因此,尽管聚氨酯凝胶电解质在 DSC 曲线中出现了较小的结晶熔融峰,但其尺寸都在纳米级甚至更低,对聚氨酯凝胶电解质的结构和导电性能影响很小。

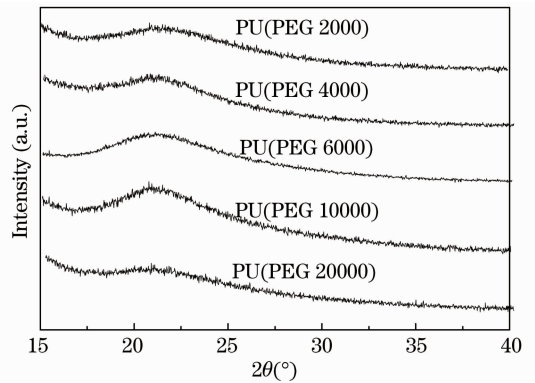


图 8 不同分子量 PEG 制备的聚氨酯凝胶电解质的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD spectra of PU gel electrolyte prepared with different PEG molecular weights

3.6 光电性能

图 9 是聚醚型聚氨酯凝胶电解质组装成染料敏化太阳能电池的 $I-V$ 曲线。由图 9 可以看出,在实验范围内,随聚氨酯聚合物中的 PEG 分子量的变化,由 2000~20000,其组装的 DSSC 的光电转化效率呈先增加后降低的变化趋势,与形成的聚氨酯凝胶电解质的电导率的变化相似。在 PEG 分子量为 10000 时,电池光电转化效率达到最高,为 4.29%,电池的短路电流、开路电压和填充因子分别为 13.04 mA/cm^2 、695 mV 和 0.4731。由此说明聚氨

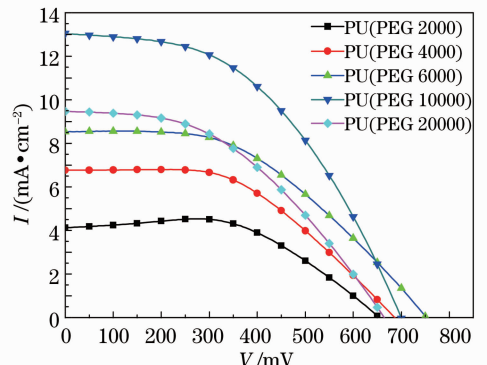


图 9 聚氨酯凝胶电解质 DSSC 的 $I-V$ 曲线

Fig. 9 $I-V$ curves of DSSCs based on PU gel electrolyte

酯软段 PEG 分子量的变化会影响其吸收和锁定液态电解质的能力,从而引起凝胶电解质电导率的变化,并进一步影响电池的光电性能。

4 结 论

以不同分子量 PEG 和不同结构异氰酸酯为单体制备聚氨酯预聚体,通过添加 GBL 与 $(C_4H_9)_4NI/I_2$ 配制的液态电解质,形成了系列聚氨酯凝胶电解质,并采用 IR、DSC 和 XRD 对其进行表征,IR 测试表明聚氨酯与 GBL 之间存在氢键作用,而 DSC 和 XRD 测试表明该系列电解质在 $10\text{ }^\circ\text{C}\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 具有良好的耐热性和非晶态结构。分析了 PEG 分子量对合成的聚氨酯凝胶电解质的影响,发现在研究范围内 PEG 分子量的变化会使聚氨酯凝胶电解质的电导率先增加后降低,PEG 分子量为 10000 时,凝胶电解质的电导率达到最大,为 6.13 mS/cm 。由 SEM 表征可看出这是由于 PEG 分子量不同,形成的交联网状结构不同,从而影响其吸收、锁定液态电解质的能力。而 HDI、IPDI、TDI 与 MDI 4 种异氰酸酯与 PEG 2000 反应形成的凝胶电解质其电导率变化并不明显,说明聚氨酯中硬段只要能够有效聚集,产生物理交联点,其结构的改变对凝胶电解质电导率的影响并不大。以不同分子量 PEG 制备的 PU 凝胶电解质组装的 DSSCs 的光电性能表明,凝胶电解质电导率越高,电池的光电性能越好,PEG 分子量为 10000 时,电池的光电转化效率最高,为 4.29% 。

参 考 文 献

- 1 O Regan, M Grätzel. A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737—740.
- 2 K Y Ju, J M Cho, S J Cho, *et al.*. Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells with novel Synthesized TiO_2 [J]. *Journal of Nanoscience and Nano Technology*, 2010, 10 (5): 3623—3627.
- 3 J T Hong, H Seo, D G Lee, *et al.*. A nanoporous TiO_2 thin film coating method for dye sensitized solar (DSSCs) using electrostatic spraying with dye solution [J]. *Journal of Electrostatics*, 2010, 68(3): 205—211.
- 4 Dai Yuhua, Li Xiaojie, Fang Yanyan, *et al.*. Influence of polymer gel electrolyte on the performance of dye-sensitized solar cells analyzed by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Acta Physica Chim Sinica*, 2012, 28(11): 2669—2675.
- 5 Wang Song, Yu Zhongchen, Liu Jiwei, *et al.*. Research progress of flexible electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(7): 073101.
- 王松,于忠臣,刘继伟,等.染料敏化太阳能电池柔性 TiO_2 电极的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(7): 073101.
- 6 Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, *et al.*

- Porphyryn-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. *Science*, 2011, 334 (6056): 629—634.
- 7 Liang Guijie, Zhong Zhicheng, Xu Jie, *et al.*. Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on the novel crosslinked polymer electrolyte [J]. *Acta Physica Chim Sinica*, 2012, 28(12): 2852—2860.
- 梁桂杰,钟志成,许杰,等.染料敏化太阳能电池中电解质的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(12): 2852—2860.
- 8 Li Qinghua, Wang Yingmin, Li Wenjie, *et al.*. Application of the novel porous gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32 (5): 0516001.
- 李清华,王应民,李文杰,等.新型多孔凝胶电解质的制备及其在准固态柔性基染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0516001.
- 9 Jilian Nei de Freitas, Agnaldo de Souza Goncalves, Marco Aurelio De Paoli, *et al.*. The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(24): 7166—7172.
- 10 S Ramesh, Chiam-Wen Liew, K Ramesh. Evaluation and investigation on the effect of ionic liquid onto PMMA-PVC gel polymer blend electrolytes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(10): 2132—2138.
- 11 S N Asmara, M Z Kufian, S R Majid, *et al.*. Preparation and characterization of magnesium ion gel polymer electrolytes for application in electrical double layer capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 57: 91—97.
- 12 T C Wei, C C Wan, Y Y Wang. Preparation and characterization of a micro-porous polymer electrolyte with cross-linking network structure for dye-sensitized solar cell [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91(20): 1892—1897.
- 13 Nobuko Yoshimoto, Hanako Nomura, Takahiro Shirai, *et al.*. Ionic conductance of gel electrolyte using a polyurethane matrix for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2): 275—279.
- 14 Shanshan Wang, Soondeuk Jeung, Kyonsuku Min. The effects of anion structure of lithium salts on the properties of in-situ polymerized thermoplastic polyurethane electrolytes [J]. *Polymer*, 2010, 51(3): 2864—2871.
- 15 Hak-Soo Lee, Chi-Hwan Han, Youl-Moon Sung, *et al.*. Gel electrolyte based on UV-cured polyurethane for dye-sensitized solar cells [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(1): S158—S162.
- 16 Yanfang Zhou, Wanchun Xiang, Shen Chen, *et al.*. Influences of poly(ether urethane) introduction on poly(ethylene oxide) based polymer electrolyte for solvent-free dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6645—6650.
- 17 Shi Qiufei, Fang Yanyan, Zheng Yongjie, *et al.*. A polymer gel electrolyte based on P(HEMA-NVP) for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Materials Review*, 2010, 24(2): 23—25.
- 史秋飞,方艳艳,郑永杰,等.适用于准固态染料敏化太阳能电池的聚合物凝胶电解质 P(HEMA-NVP)的研究[J]. *材料导报*, 2010, 24(2): 23—25.
- 18 Bai Yu, Li Chengpeng, Zhang Liming. Rheology and swelling dynamics of pH-sensitive GG/PAA hydrogels [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2007, 37(6): 57—64.
- 白羽,李程鹏,张黎明. pH 敏感瓜胶-聚丙烯酸水凝胶的流变和溶胀性能研究[J]. *精细化工中间体*, 2007, 37(6): 57—64.
- 19 Su Jincang, Liu Pengsheng. Effect of hard and soft segments on the heat storage properties of polyethylene glycol-based polyurethanes [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007, (2): 97—102.
- 栗劲苍,刘朋生.聚乙二醇型聚氨酯软硬段对其相变储热性能的影响[J]. *高分子学报*, 2007, (2): 97—102.
- 20 Zhang Xiaohua, Cao Ya. Effect of soft segments on microphase structure and properties of IPDI based transparent polyurethane elastomers [J]. *China Plastics*, 2005, 19(8): 27—31.
- 张晓华,曹亚.软段对 IPDI 基透明聚氨酯弹性体微相结构与性能的影响[J]. *中国塑料*, 2005, 19(8): 27—31.