

# 有机小分子胶凝剂在准固态染料敏化 太阳能电池中的应用\*

桃 李 霍志鹏\*\* 潘 旭 张昌能 戴松元\*\*

(中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

**摘 要** 染料敏化太阳能电池(DSC)作为一种新型薄膜太阳能电池,因具有价格低廉、高效等特点,受到各界的广泛关注。电解质作为 DSC 的主要组成部分,对电池效率和稳定性等性能有着重要的影响。本文简述了 DSC 工作原理及 DSC 用液态、固态及准固态电解质,从有机溶剂液态电解质和离子液体电解质两个方面,详细评述了有机小分子胶凝剂在准固态染料敏化太阳能电池中的研究进展,并对其在准固态染料敏化太阳能电池中的应用前景进行了展望。

**关键词** 染料敏化 太阳能电池 准固态电解质 有机小分子胶凝剂

中图分类号: O622; O646; TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2013)06-0990-09

## Development and Application of Low Molecular Mass Organogelators in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells

Tao Li Huo Zhipeng\*\* Pan Xu Zhang Changneng Dai Songyuan\*\*

(Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract** The dye sensitized solar cells (DSC) have been regarded as a promising candidate for next generation solar cells and attracted much attention owing to their low cost, low energy consumption, simple fabrication process and high power conversion efficiency. As a major component of the DSC, electrolyte has important impact on the performance and stability of DSC. In this paper, the operating principle of DSC and research progress of electrolyte, including liquid, solid state and quasi-solid-state electrolyte are described briefly. In addition, the application of low molecular mass organogelators (LMOG) in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells is reviewed in details, and the application of LMOG in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells is predicted.

**Key words** dye-sensitized; solar cell; quasi-solid-state electrolyte; low molecular mass organogelator (LMOG)

### Contents

1 Introduction

2 Electrolytes and their category

2.1 Liquid electrolyte

2.2 Solid state electrolyte

2.3 Quasi-solid state electrolyte

3 Application of low molecular mass organogelators in quasi-solid state dye-sensitized solar cells

3.1 Low molecular mass organogelators (LMOG)

收稿: 2012 年 10 月, 收修改稿: 2013 年 3 月

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2011CBA00700)、国家高技术发展计划(863)项目(No. 2011AA050510)和国家自然科学基金项目(No. 21103197 21173227 21273242)资助

\*\* Corresponding author e-mail: zhipenghuo@163.com; sydai@ipp.ac.cn

3.2 Application of LMOG in organic solvent electrolyte

3.3 Application of LMOG in ionic liquid electrolyte

4 Conclusion and outlook

## 1 引言

自1991年Grätzel领导的研究小组制备出第一块光电转换效率为7.1%的二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )纳米多孔薄膜染料敏化太阳能电池(DSC)以来<sup>[1]</sup>,DSC以其原料丰富、价格低廉、制作工艺相对简单、环境友好等特点,受到学术界和商业界的广泛关注。

DSC主要由透明导电玻璃、 $\text{TiO}_2$ 纳米多孔薄膜、染料、铂对电极以及电解质构成。DSC的工作原理为:染料分子受到太阳光的照射,由基态变为激发态,同时将电子注入到 $\text{TiO}_2$ 的导带中,电子在 $\text{TiO}_2$ 纳米多孔薄膜中传输后,在导电基底上富集并通过外电路流向阴极;氧化态的染料分子被电解质 $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ 中的 $\text{I}^-$ 还原为基态,实现染料的再生;同时, $\text{I}^-$ 被氧化成 $\text{I}_3^-$ 后, $\text{I}_3^-$ 在阴极得到电子还原生成 $\text{I}^-$ ,从而完成一个循环过程。电解质作为DSC的重要组成部分,用于还原染料分子和传输电子,同时影响电池中 $\text{TiO}_2$ 纳米多孔薄膜和染料的能级,引起体系的热力学及动力学特性的变化,从而对DSC的光电转换效率及长期稳定性起着关键性的作用。

目前获得电池效率较高的有机溶剂液态电解质,由于溶剂挥发、流动和漏液等问题,导致电池封装难度增大,影响电池稳定性和寿命。为了避免这些问题,固态、准固态电解质应运而生。其中,准固态电解质在有效解决液态电解质泄露问题的同时,提高了电池的长期稳定性,并且组装电池的效率普遍优于固态染料敏化太阳能电池。本文简述了用于DSC的液态、固态、准固态电解质,并对有机小分子胶凝剂在准固态染料敏化太阳能电池中的研究现状进行了详细的论述和总结。

## 2 电解质及其分类

目前DSC中使用的电解质按照其存在的状态,可分为液态电解质、固态电解质及准固态电解质三种。

### 2.1 液态电解质

液态电解质通常由溶剂、氧化还原电对及添加剂组成。凭借扩散速率快、对 $\text{TiO}_2$ 纳米多孔薄膜良好的浸润性、光电转换效率高等特点而被广泛研究。按照液态电解质的组成性质,可以将其分为有机溶

剂液态电解质和离子液体电解质。

虽然目前基于有机溶剂液态电解质的DSC的光电转换效率已超过了11%<sup>[2,3]</sup>,但使用有机溶剂液态电解质存在一些问题,即容易导致 $\text{TiO}_2$ 表面吸附的染料脱落,同时,液态电解质自身不稳定,易发生变化,且有机溶剂易挥发,影响电池的寿命和稳定性,限制了DSC的大规模应用。

离子液体是在低温常压下呈液态的盐,也被称为低温熔融盐,一般由有机阳离子和无机阴离子组成。离子液体因为几乎没有蒸气压、不挥发、具有良好的化学稳定性和较宽的电化学窗口,将其应用于DSC电解质中,可以在一定程度上防止液态电解质的挥发<sup>[4]</sup>。但离子液体电解质仍具有流动性,依然存在电池封装问题。因此,解决这一系列问题的有效途径之一,就是利用固态电解质或准固态电解质来替代有机溶剂液态电解质或离子液体电解质。

### 2.2 固态电解质

固态电解质<sup>[5]</sup>是一种空穴传输材料,将电子传输给光激发后处于氧化态的染料分子,同时将产生的空穴传输到对电极,通过外电路完成循环。目前对固态电解质的研究主要集中在无机 $p$ -型半导体<sup>[6,7]</sup>、导电聚合物<sup>[8,9]</sup>和有机空穴传输材料<sup>[10,11]</sup>三个方面。 $p$ -型半导体研究较多的是碘化亚铜( $\text{CuI}$ )、硫氰化亚铜( $\text{CuSCN}$ )。 $\text{CuI}$ 晶体的生长会使其与 $\text{TiO}_2$ 薄膜之间造成松散结构,最终导致DSC的短路电流和开路电压迅速降低。 $\text{CuSCN}$ 作为空穴材料的固态电解质电池,虽比 $\text{CuI}$ 基电池稳定,但 $\text{CuSCN}$ 的空穴电导率比 $\text{CuI}$ 低,用其制备的DSC的光电转换效率也低于 $\text{CuI}$ 的<sup>[12]</sup>。导电聚合物是具有共轭 $\pi$ 键的聚合物通过化学或者电化学掺杂后形成的,具有较高电导率、低成本等优点,但在DSC中不能充分浸润 $\text{TiO}_2$ 纳米多孔薄膜,导致电池效率很低。

固态电解质虽然解决了液态电解质挥发等问题,但由于固态电解质不能有效浸润 $\text{TiO}_2$ 薄膜以及较低的离子导电性,使得电池的光电转换效率相对较低。因此,同样可以解决电解质挥发和封装问题的准固态电解质成为研究的热点。

### 2.3 准固态电解质

准固态电解质<sup>[13]</sup>是指添加到液态电解质中的胶凝剂分子在一定条件下通过物理作用或者化学反应交联,形成空间网络结构,液态电解质作为分散介质填充在该网络结构中,表现呈固态的电解质。其机械强度和力学性能介于液态和固态电解质之间,不流动,外观呈固态,导电机理同液态电解质。目前

用来固化液态电解质的胶凝剂主要包括有机聚合物胶凝剂、无机纳米颗粒以及有机小分子胶凝剂。

聚合物凝胶电解质通常是通过聚丙烯酸 (PAA)<sup>[14]</sup>、聚乙二醇<sup>[15,16]</sup>、聚环氧乙烷<sup>[17]</sup>、聚丙烯酸丁酯<sup>[18]</sup>、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)<sup>[19-21]</sup> 等胶凝剂固化液态电解质而获得,通常具有低蒸气压、机械强度较高和热不可逆性等特点。常用的 PAA 是一种具有三维网络和亲水性基团的超吸水性聚合物,可以吸收和保持大量的液体<sup>[22]</sup>,但单一的 PAA 因具有羧基亲水性官能团,所以对于传统的有机溶剂电解质来说,PAA 并非理想的胶凝剂<sup>[23]</sup>。因此,华侨大学吴季怀研究小组用聚乙二醇<sup>[23]</sup>、两亲性明胶<sup>[24]</sup>、甘油<sup>[25]</sup> 来修饰 PAA,获得了一系列的凝胶电解质。最近,他们又通过先合成 PAA/明胶,再与苯胺进行原位聚合,制备了微孔高吸水性树脂 PAA/明胶/聚苯胺,并将其应用于 DSC,获得了 6.94% 的光电转换效率<sup>[26]</sup>。Searson 等<sup>[27]</sup> 采用聚丙烯腈、碳酸丙烯、碳酸乙烯作为胶凝剂添加到乙腈基液态电解质中,制备成准固态 DSC,获得了 4.4% 的光电转换效率。Yu 等<sup>[28]</sup> 和 Won 等<sup>[29]</sup> 分别利用聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯和三嵌段共聚物[聚(苯乙烯-环氧乙烷-苯乙烯)]作为电解质的胶凝剂,获得了光电转换效率分别为 7.5% 和 5.8% 的 DSC。

上述聚合物本身呈长链状,可在固化电解质过程中形成稳定的三维网络结构。但聚合物凝胶电解质中,离子的迁移主要是通过非晶相或者高分子链的运动进行的,而液态电解质是通过离子扩散来传输的。因此,聚合物凝胶电解质电导率低于液态电解质。将无机纳米颗粒添加到聚合物凝胶电解质中,有的可以作为胶凝剂来制备凝胶电解质,有的则可以提高凝胶电解质的导电性能。

Wang 等<sup>[30,31]</sup> 首次利用纳米二氧化锡 (SnO<sub>2</sub>) 来固化离子液体,之后又用 PVDF-HFP 和 SnO<sub>2</sub> 固化液态电解质,组装的 DSC 的光电转换效率为 6.7%,80 °C 运行 30 d 后,效率可保持初始值的 90%,表现出良好的稳定性。Yanagida 等<sup>[32]</sup> 利用 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ITO、MW-CNT、炭黑等纳米颗粒固化离子液体电解质,大幅度提高了准固态 DSC 的光电转换效率。Yan 等<sup>[33]</sup> 在离子液体中掺入碳纳米管,制备了电导率较高的离子液体凝胶电解质。

虽然纳米颗粒凝胶电解质可以提高电解质的导电性能,但纳米颗粒比表面积大,在一定程度上会发生团聚,导致电池性能不稳定。

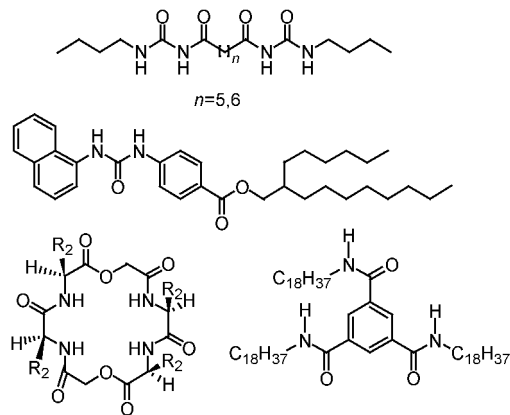
利用有机小分子胶凝剂制备的准固态电解质虽然呈凝胶状,但与液态电解质一样,是依靠离子导电的,因此具有良好的导电性。

### 3 有机小分子胶凝剂应用于准固态 DSC

#### 3.1 有机小分子胶凝剂

有机小分子胶凝剂 (low molecular mass organogelators, LMOG) 是指在相对较低含量下将有机溶剂凝胶化的一类有机小分子化合物,具有加热溶解性好、在凝胶过程中形成三维网络超分子结构的特点<sup>[34-36]</sup>。LMOG 通常含有酰胺键、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,形成均一且热可逆的凝胶<sup>[36-38]</sup>。LMOG 可以分为酰胺(脲)氨基酸多肽衍生物、脂肪酸衍生物、糖类衍生物、甾类衍生物、类固醇衍生物、卟啉和酞菁类、有机金属类以及其他小分子胶凝剂几类。

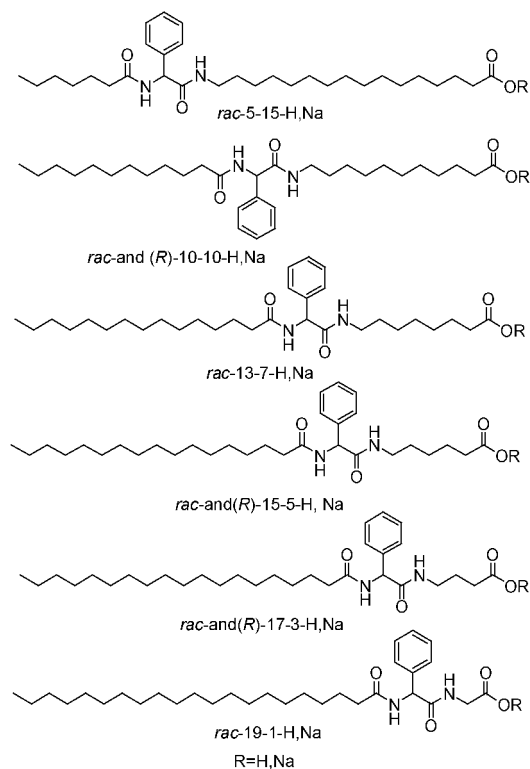
在有机溶剂中,酰胺(脲)类胶凝剂(图式 1)通过非共价键使分子聚集成一维纤维状结构后进一步形成网络结构,从而使溶液凝胶化。Zentel 等<sup>[39]</sup> 研究了一系列二脲衍生物的胶凝剂对有机溶剂的凝胶性能及凝胶微观形貌的影响,研究表明有机溶剂的极性在凝胶过程中是关键的影响因素之一。



图式 1 酰胺脲及氨基酸类小分子胶凝剂分子结构  
Scheme 1 Molecular structure of amino acid-based low molecular mass organogelators

氨基酸能够提供氢键的结合位点,因此常被作为功能嵌段引入胶凝剂分子结构中,来增强胶凝剂自组装的取向性<sup>[40]</sup>。此类小分子胶凝剂可以固化苯、环己烷、汽油等有机溶剂,且制备方法简单,具有广泛的应用前景。

脂肪酸衍生物是一类含有酰胺基团或者脲基,以及长烷基链的胶凝剂。这类凝胶分子主要是通过氢键或者范德华力作用,可以将烷烃、四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )以及苯等芳香性类的有机溶剂凝胶化。Žinić 等<sup>[41]</sup>、Rogers 等<sup>[42]</sup>分别系统地研究了脂肪酸小分子胶凝剂(图式 2)结构对凝胶性能的影响。



图式 2 不同末端长链和羧酸亚甲基数量的含苯基脂肪酸胶凝剂的分子结构<sup>[41]</sup>

**Scheme 2** Molecular structure of positionally isomeric carboxylic acid gelators with varying numbers of methylene units in their terminal and carboxylic acid alkyl chains, respectively<sup>[41]</sup>

糖作为自然界中广泛存在的一类有机化合物,含有众多羟基,依靠疏水基团和多重氢键相互作用,成为一类重要的含有单糖和芳香环的胶凝分子<sup>[43-46]</sup>。类固醇及其衍生物与糖苷化合物一样,都是广泛存在于自然界中的有机分子,其中,胆固醇是最为常见的一种<sup>[47]</sup>。卟啉和酞菁类分子具有共轭体系,因此分子间可以通过 $\pi-\pi$ 堆积和范德华力将有机溶剂形成凝胶<sup>[48-50]</sup>。甾类衍生物作为小分子胶凝剂,可以使烷烃、醇、酯类等多种有机溶剂凝胶化,这主要是依靠 $\pi-\pi$ 堆积作用<sup>[51,52]</sup>。近年来,一些金属茂合物也被引入到胶凝分子结构中<sup>[53-56]</sup>,在凝胶领域得到了应用。

有机小分子胶凝剂还包括树枝状大分子<sup>[57]</sup>、葱

衍生物<sup>[34,58,59]</sup>、双组分凝胶<sup>[60]</sup>、环己基类、聚苯乙烯类。此外还有一些冠醚衍生物<sup>[61]</sup>、环糊精衍生物<sup>[62]</sup>等,这些小分子胶凝剂都可以使不同的有机溶剂形成凝胶。

由于有机小分子胶凝剂可以在低含量下固化有机溶剂,形成的凝胶宏观兼具固体和液体的特征,微观结构具均一性和热可逆性,并且制备的凝胶电解质具有较高的电导率等特点,得到各国 DSC 研究者的关注。

### 3.2 有机小分子胶凝剂应用于有机溶剂液态电解质

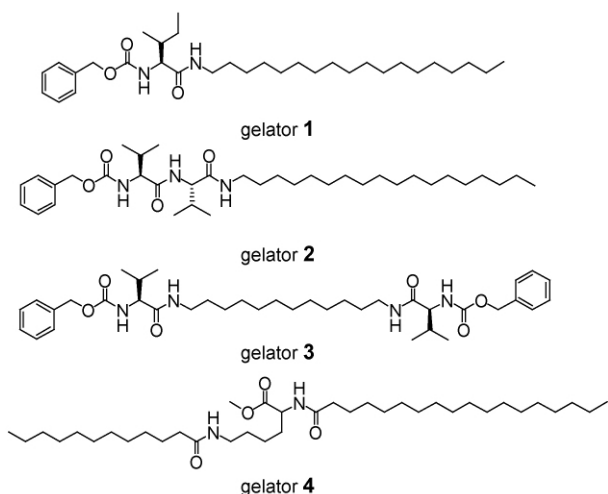
2001 年, Yanagida 等<sup>[63]</sup>利用 4 种氨基酸类化合物作为胶凝剂(图式 3)固化 3-甲氧基丙腈(MPN)液态电解质,比较了不同烷基链长及不同酰胺键数量对凝胶性能的影响。胶凝剂(gelator 1—gelator 4)固化的电解质相转变温度( $T_{\text{gel}}$ )分别为 61—63 °C、85—87 °C、47—49 °C、58—60 °C。制备的几种准固态 DSC 的光电转换效率没有明显的区别,且均与对应的液态电解质 DSC 相近,如表 1 所示。此外,他们通过对凝胶电解质的电化学性能(包括电导率、活化能)的研究表明,电荷在凝胶电解质中的传输方式与在液态电解质中一样,并没有因为小分子胶凝剂的自组装而改变。他们研究了  $\text{I}_2$  浓度对准固态电解质电导率的影响,随着  $\text{I}_2$  浓度的增加,准固态电解质的电导率也随之增大,即碘浓度的增加,电解质中形成了多碘化合物,根据 Grotthuss 电荷传输机理,多碘化合物的生成可以明显提高电荷在胶凝剂形成的网络结构中的传输。之后, Huo 等<sup>[65]</sup>也利用相似的方法,再一次证实了多碘化合物的形成有助于准固态电解质电导率的提升。电池运行 1080 h 后,准固态 DSC 的效率基本保持不变(gelator 1 和 2),或者略有增加(gelator 3),但液态电解质 DSC 的效率却下降为初始值的 50%。因此,小分子胶凝剂的使用,可以有效抑制低沸点有机溶剂的挥发,有助于解决 DSC 的封装和稳定性问题。

表 1 几种不同准固态 DSC 的性能参数<sup>[63]</sup>

**Table 1** Properties of quasi-solid-state solar cells<sup>[63]</sup>

electrolyte	$V_{\text{oc}}/\text{V}$	$J_{\text{sc}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$FF$	$\eta/\%$
liquid	0.622	11.1	0.674	4.66
gelator 1	0.625	10.9	0.658	4.46
gelator 2	0.632	11.1	0.658	4.62
gelator 3	0.640	11.1	0.634	4.49
gelator 4	0.623	11.2	0.664	4.67

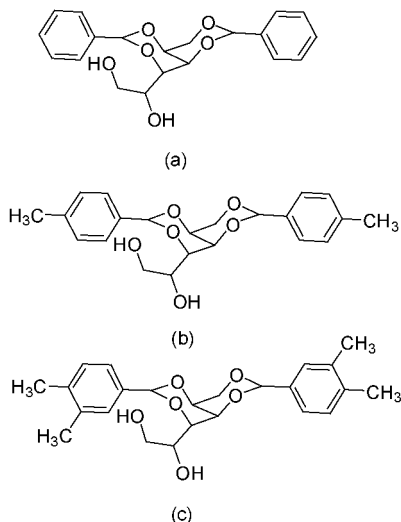
2004 年, Grätzel 小组<sup>[64]</sup>分别用 1,3:2,4-二-O-苄基-D-山梨糖醇(DBS)、1,3:2,4-二-O-甲基苄基-



图式 3 4 种有机小分子胶凝剂的分子结构<sup>[63]</sup>

Scheme 3 Molecular structure of four low molecular mass organic gelators<sup>[63]</sup>

D-山梨糖醇 (MDBS)、1,3:2,4-二-O-二甲基亚苄基-D-山梨糖醇 (DMDBS) 三种山梨糖醇的衍生物 (图式 4) 胶凝 MPN, 并将凝胶电解质应用于使用两性 Ru 基染料 (Z-907) 的 DSC 中, 获得了 6.1% 的光电转换效率。同时指出胶凝剂的熔点和极性在很大程度上影响凝胶的形成和凝胶强度, 如 DMDBS 在 *p*-二甲苯和正癸醇中沉淀, 却能使  $\gamma$ -丁内酯形成弱凝胶, 使戊腈和 MPN 形成很好的凝胶体系。表 2 列出了三种胶凝剂对不同溶剂的凝胶能力。



图式 4 (a) DBS; (b) MDBS; (c) DMDBS 的分子结构<sup>[64]</sup>

Scheme 4 Molecular structure of (a) DBS; (b) MDBS; (c) DMDBS<sup>[64]</sup>

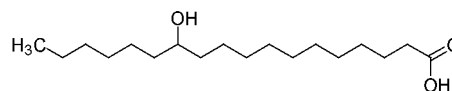
2008 年, 中国科学院等离子体物理研究所戴松元研究小组<sup>[65]</sup>首次将十二羟基硬脂酸 (图式 5)

表 2 DBS, MDBS, DMDBS 对不同溶剂的凝胶性质<sup>[64]</sup>

Table 2 Properties of DBS, MDBS and DMDBS at a concentration of 1 wt% in various solvents<sup>[64]</sup>

solvent	DBS	MDBS	DMDBS
<i>p</i> -xylene	weak gel	gel	insolution
1-decanol	gel	weak gel	insolution
valeronitrile	weak gel	weak gel	gel
3-methoxypropionitrile	gel particles	gel	gel
$\gamma$ -butyrolactone	solution	weak gel	weak gel

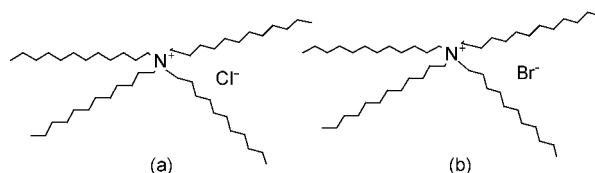
引入 DSC 电解质中。在 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘 (DMPII) 作为碘源, MPN 作为溶剂的液态电解质中添加 5 wt% 的十二羟基硬脂酸制备了相转变温度为 66 °C 的凝胶电解质并组装成电池。研究了凝胶电解质电池的光电性能以及凝胶电解质中 I<sub>2</sub> 含量和多碘离子的形成对电导率的影响。凝胶电解质电池的光电转换效率为 5.36%, 略低于液态电解质电池的 (6.26%)。在 60 °C 条件下老化 1000 h 后, 凝胶电池的效率仍能保持初始值的 97%; 在 50 °C 及一个太阳的光照条件下持续老化 1000 h 后, 凝胶电池效率仍没有明显降低, 表现出良好的稳定性。



图式 5 十二羟基硬脂酸的分子结构<sup>[65]</sup>

Scheme 5 Molecular structure of 12-hydroxystearic acid<sup>[65]</sup>

随后, 该小组又先后利用 10 wt% 的四(十二烷基)氯化铵<sup>[66]</sup>、四(十二烷基)溴化铵<sup>[67]</sup> 固化 DMPII/MPN 基液态电解质。表 3 为四(十二烷基)氯化铵 (图式 6a) 和四(十二烷基)溴化铵 (图式 6b) 对有机溶剂 MPN 的凝胶能力的比较。通过这两种小分子胶凝剂制备的凝胶电解质电池在 50 °C 和一个太阳的光照下持续老化 1000 h 后, 均能保持较高的效率, 分别为初始值的 85% 和 93%, 而对应的液态电解质的光电转换效率均下降到初始值的 80%



图式 6 (a) 四(十二烷基)氯化铵和 (b) 四(十二烷基)溴化铵的分子结构

Scheme 6 Molecular structure of (a) tetradodecylammonium chloride and (b) tetradodecylammonium bromide

以下。表4为四(十二烷基)氯化铵和四(十二烷基)溴化铵凝胶电解质电池光伏性能的比较。

表3 四(十二烷基)氯化铵和四(十二烷基)溴化铵对MPN的凝胶能力<sup>[66,67]</sup>

Table 3 Properties of tetradecylammonium chloride and tetradecylammonium bromide in MPN<sup>[66,67]</sup>

gelator	content( wt% )	$T_{gel}$ ( °C )
tetradecylammonium chloride	10	74
tetradecylammonium bromide	10	75

表4 (a)四(十二烷基)氯化铵和(b)四(十二烷基)溴化铵的凝胶电解质电池性能的比较<sup>[66,67]</sup>

Table 4 Comparison of photovoltaic performance parameters of DSC with (a) tetradecylammonium chloride and (b) tetradecylammonium bromide<sup>[66,67]</sup>

cell	$J_{sc}$ / mA·cm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ / V	FF	$\eta$ / %
liquid electrolyte	13.59	0.70	0.67	6.35
(a)	11.53	0.68	0.64	5.04
(b)	13.22	0.66	0.61	5.35

最近,Wu等<sup>[68]</sup>在MPN基电解质中添加小分子胶凝剂苯胺和AlI<sub>3</sub>制备了准固态电解质。苯胺和AlI<sub>3</sub>通过路易斯酸碱相互作用,同时起到胶凝剂和传导离子的作用。同其他准固态太阳能电池一样,AlI<sub>3</sub>-苯胺/MPN准固态太阳能电池具有良好的稳定性,且苯胺的加入有效地提高了电池的光电转换效率。

Yu等<sup>[69]</sup>用环己烷甲酸-[4-(3-十八烷基脲基)苯基]酰胺固化MPN基液态电解质,同时使用C105染料,获得了光电转换效率为9.1%的DSC。

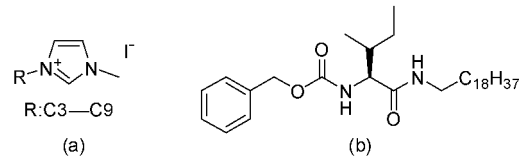
Zhao等<sup>[70]</sup>利用琼脂糖聚合物基体,1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,TiO<sub>2</sub>纳米颗粒作为填料,LiI/I<sub>2</sub>为氧化还原电对,制备了新型多糖凝胶电解质。当凝胶电解质中含2wt%的琼脂糖量、2.5wt%的TiO<sub>2</sub>时,DSC的光电转换效率为4.74%。

### 3.3 有机小分子胶凝剂应用于离子液体电解质

2001年,Kimizuka等<sup>[71]</sup>利用糖的衍生物: $\beta$ -D-葡萄糖、 $\alpha$ -环糊精、淀粉糖、琼脂糖、葡萄糖氧化酶、糖化蛋白质作为小分子胶凝剂来固化具有醚结构的离子液体Me-Im-C<sub>2</sub>OC<sub>1</sub>和Me-Im-C<sub>1</sub>OC<sub>1</sub>,是第一个碳水化合物通过自组装固化离子液体的例子。

2002年,Kubo小组<sup>[72]</sup>比较了一系列不同链长的1-烷基-3-甲基咪唑碘(烷基链长为C3-C9)的离子液体电解质(图式7a)电池性能,选用了1-己基-3-甲基咪唑碘及苄氧基胶凝剂(图式7b)制备了凝胶电解质电池。结果表明,使用凝胶电解质制备的

DSC的光电转换效率(5.01%)略高于对应的离子液体电解质DSC的光电转换效率(5.00%)。85℃老化1000h后,凝胶电解质电池的光电转换效率基本没有变化,相比离子液体电解质而言,表现出优良的热稳定性能。

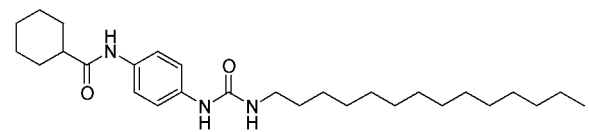


图式7 (a)烷基咪唑碘和(b)胶凝剂的分子结构<sup>[72]</sup>

Scheme 7 Molecular structure of (a) alkylimidazolium iodide and (b) gelators<sup>[72]</sup>

随后,Kubo等<sup>[32]</sup>又对液态电解质、离子液体电解质、液体凝胶电解质、离子液体凝胶电解质的光电流变化进行了对比。研究表明,随离子液体烷基链的增长,I<sub>3</sub><sup>-</sup>在电解质中的传导性能下降,但电子复合时间也随之增加;在电池运行过程中,由于I<sub>2</sub>的升华,造成I<sub>3</sub><sup>-</sup>减少,从而降低了电池的稳定性。

2006年,Grätzel小组<sup>[73]</sup>利用含量小于1wt%的环己烷甲酸[4-(3-十四烷基脲)苯基]酰胺(图式8)能够使 $\gamma$ -丁内酯及戊腈等极性溶剂凝胶化<sup>[74]</sup>的性质,将其引入到1-甲基-3-丙基咪唑碘和1-乙基-3-甲基咪唑硫酸盐二元离子液体中,以2wt%的胶凝剂含量,制备了二元离子液体凝胶电解质,其相变温度达119℃,进一步组装的凝胶电解质电池获得6.3%的光电转换效率,与对应离子液态电解质电池一致。



图式8 环己烷甲酸[4-(3-十四烷基脲)苯基]酰胺分子结构<sup>[73]</sup>

Scheme 8 Chemical structure of cyclohexanecarboxylic acid-[4-(3-tetradecylureido) phenyl] amide<sup>[73]</sup>

2007年,戴松元研究小组<sup>[75]</sup>制备了一种新型高效的准固态电解质。电解质组成为1-甲基-3-丙基咪唑碘、苯并咪唑、碘和碘化锂,其中苯并咪唑作为添加剂的同时,又起到了胶凝剂的作用,制备的准固态太阳能电池未优化的效率为3.07%。研究还对不同含量的苯并咪唑固化电解质的时间进行了比较,同时发现由于苯并咪唑在电解质凝胶过程中是沿玻璃壁呈线性生长,这种性质有利于凝胶电解质

浸润 TiO<sub>2</sub> 纳米多孔薄膜。

2009 年, Voss 等<sup>[76]</sup> 通过含量为 1.5wt% 的 12-羟基硬脂酸固化 1-己基-3-甲基咪唑鎓二-(三氟甲基磺酰)亚胺离子液体, 制备了性能良好的准固态电解质。Li 等<sup>[77]</sup> 以 1-甲基-3-丁基咪唑碘 ([Bmim]I) 为反应介质, 通过原位聚合的方法将纤维素接枝到丙烯酸上, 并将这种接枝纤维素作为胶凝剂, 制备了具有 7.33 mS·cm<sup>-1</sup> 高电导率的凝胶电解质, 获得了光电转换效率为 5.51% 的 DSC。Tan 等<sup>[78]</sup> 采用二(4-辛酰基氨基苯基)醚 (BODE)、二(4-辛酰基氨基苯基)甲烷 (BODM) 和 2,4-二(辛脲苯) (BOUT) 作为胶凝剂制备了基于 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 的离子液体的凝胶电解质, 并研究了其电化学性能。通过循环伏安测试表明, 凝胶电解质在 -3.0—3.0 V 范围内, 具有良好的电化学稳定性; 利用阻抗谱分析得到凝胶电解质的电导率与温度呈线性关系, 符合 Arrhenius 公式。同时发现, 离子液体的凝胶电解质的电导率略低于离子液体电解质, 这可能因为部分咪唑阳离子与胶凝剂形成了氢键所致。

最近, Shan 等<sup>[79]</sup> 将 DMBS (图式 9) 作为小分子胶凝剂, 用于固化离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bumim]BF<sub>4</sub>)。制备的凝胶电解质在室

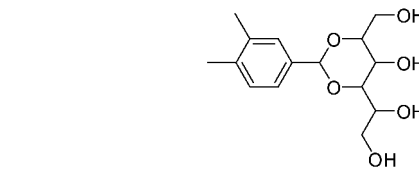
Table 5 Photovoltaic performance of quasi-solid-state DSC with different low molecular mass organogelators

composition	LMOG	$\eta$ /%	ref
I <sub>2</sub> , DMPII, NMBI, MPN	1,3:2,4-di-O-dimethylbenzylidene-D-sorbitol (DMBS)	6.1	64
I <sub>2</sub> , DMPII, NMBI, MPN	12-hydroxystearic acid	5.36	65
I <sub>2</sub> , DMPII, NMBI, MPN	tetradodecylammonium chloride	5.04	66
I <sub>2</sub> , DMPII, NMBI, MPN	tetradodecylammonium bromide	5.35	67
I <sub>2</sub> , AlI <sub>3</sub> , MPN, et al	aniline	5.18	68
I <sub>2</sub> , DMII, NBB, MPN	cyclohexanecarboxylic acid-[4-(3-octadecylureido)phenyl]amide	9.1	69
I <sub>2</sub> , LiI, TiO <sub>2</sub> , NMP	agarose	4.74	70
I <sub>2</sub> , DMPII, NMBI, PMII, EMINCS, guanidinium thiocyanate	cyclohexanecarboxylic acid-[4-(3-tetradecylureido)phenyl]amide	6.3	73
MPII, I <sub>2</sub> , LiI	BI	3.07	75
Bmim, I <sub>2</sub> , et al	cellulose	5.51	77
[Bumim]BF <sub>4</sub> , I <sub>2</sub> , LiI, et al.	DMBS	3.63	79

#### 4 总结与展望

染料敏化太阳电池具有成本低廉、制备工艺简单等优点, 作为一种低耗、环境友好型技术, 具有广阔的发展前景。但由于染料敏化太阳电池中普遍使用的液态电解质中的有机溶剂易挥发, 对电池密封技术要求较高, 使电池在长期工作过程中有性能下降和使用寿命缩短的风险。为解决上述问题, 固态

和准固态电解质被广大学者所研究。其中, 准固态电解质在解决液态电解质挥发和封装问题的同时, 其制备的准固态 DSC 可以获得与液态电解质 DSC 相近的光电转换效率。因此, 准固态电解质成为 DSC 电解质的一个重要研究和发展方向。



图式 9 DMBS 的分子结构<sup>[79]</sup>

Scheme 9 Molecular structure of DMBS<sup>[79]</sup>

通常情况下, 电解质的性能随胶凝剂含量的增加而降低。2002 年, Mikoshiba 等<sup>[80]</sup> 却发现四(溴甲基)苯固化的电解质中, 随四(溴甲基)苯含量的增加, 电池的光电流也增加。作者认为这可能是由于凝胶电解质和电极之间的界面传输电阻减小而引起的。

综上所述, 将目前应用于准固态 DSC 中的主要有机小分子胶凝剂及其制备的电池的电解质组成和光电转换效率列于表 5 中。

准固态电解质的制备可以通过聚合物胶凝剂、无机纳米颗粒以及有机小分子胶凝剂实现。其中有有机小分子胶凝剂种类众多、来源丰富, 可以在较低含

量下固化电解质,制备的凝胶电解质具有较好的电化学性能,可获得具有良好光伏性能的DSC。

目前,主要使用含有苯环、羟基、酰胺基以及长烷烃链结构的有机小分子胶凝剂对液态电解质进行固化。虽然学者们对一些有机小分子胶凝剂的化学成分和物理性质进行了研究,但目前所见文献中,可以固化电解质的有机小分子胶凝剂的选择大多是经过尝试与试验而得,并没有明确的规律可循,一些问题仍没有得到解决:一个可以固化有机溶剂的胶凝剂应该具有怎样的分子结构;胶凝剂在凝胶过程中的组装与其自身结晶状态有何关系;胶凝剂自组装形式如何影响凝胶的成胶机制、热力学以及其他性质。因此,进一步研究在凝胶过程中,胶凝剂的极性和分子结构与有机溶剂极性的相关性及其凝胶机理,有助于深化有机小分子胶凝剂在DSC中的应用研究。此外,设计合成功能性的有机小分子胶凝剂,对提高DSC的光电转换效率及促进DSC的产业化发展有一定的积极意义。

#### 参考文献

- [1] Oregan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353: 737—740
- [2] Nazeeruddin M K, Baranoff E, Grätzel M. *Sol. Energy*, 2011, 85: 1172—1178
- [3] Grätzel M. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 2004, 168: 235—235
- [4] 陈人杰(Chen R J), 张海琴(Zhang H Q), 吴峰(Wu F). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2011, 23(2/3): 366—373
- [5] 秦达(Qin D), 郭晓枝(Guo X Z), 孙惠成(Sun H C), 罗艳红(Luo Y H), 孟庆波(Meng Q B), 李冬梅(Li D M). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2011, 23(2/3): 557—568
- [6] Kumara G R A, Konno A, Shiratsuchi K, Tsukahara J, Tennakone K. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 954—955
- [7] Meng Q B, Takahashi K, Zhang X T, Sutanto I, Rao T N, Sato O, Fujishima A, Watanabe H, Nakamori T, Urugami M. *Langmuir*, 2003, 19: 3572—3574
- [8] Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Katsaros G, Falaras P. *Nano Lett.*, 2002, 2: 1259—1261
- [9] Han H W, Liu W, Zhang J, Zhao X Z. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15: 1940—1944
- [10] Zafer C, Karapire C, Sariciftci N S, Icli S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, 88: 11—21
- [11] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissortel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M. *Nature*, 1998, 395: 583—585
- [12] O'Regan B, Lenzmann F, Muis R, Wienke J. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 5023—5029
- [13] 郭磊(Guo L), 潘旭(Pan X), 戴松元(Dai S Y). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2008, 20(10): 1595—1605
- [14] Wu J H, Lin J M, Zhou M, Wei C R. *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21: 1032—1034
- [15] Gong J, Sumathy K, Liang J. *Renew. Energy*, 2012, 39: 419—423
- [16] Kim Y J, Kim J H, Kang M S, Lee M J, Won J, Lee J C, Kang Y S. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 1753—1757
- [17] Liu Y, Lee J Y, Hong L. *J. Power Sources*, 2004, 129: 303—311
- [18] Kim J H, Kang M S, Kim Y J, Won J, Kang Y S. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 579—584
- [19] Wang P, Zakeeruddin S M, Exnar I, Grätzel M. *Chem. Commun.*, 2002, 2972—2973
- [20] Scully S R, Lloyd M T, Herrera R, Giannelis E P, Malliaras G. *Synth. Met.*, 2004, 144: 291—296
- [21] Ho A W Y, Wenham S R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, 91: 1234—1242
- [22] Lee W F, Chen Y C. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41: 1605—1612
- [23] Wu J H, Lan Z, Lin J M, Huang M L, Hao S C, Sato T, Yin S. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 4006—4011
- [24] Li Q H, Wu J H, Tang Z Y, Xiao Y M, Huang M L, Lin J M. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 2777—2781
- [25] Tang Z Y, Wu J H, Li Q H, Lan Z, Fan L G, Lin J M, Huang M L. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 4883—4888
- [26] Tang Z Y, Wu J H, Liu Q, Zheng M, Tang Q W, Lan Z, Lin J M. *J. Power Sources*, 2012, 203: 282—287
- [27] Cao F, Oskam G, Searson P C. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 17071—17073
- [28] Yu Z X, Qin D, Zhang Y D, Sun H C, Luo Y H, Meng Q B, Li D M. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 1298—1305
- [29] Yoon J, Kang D K, Won J, Park J Y, Kang Y S. *J. Power Sources*, 2012, 201: 395—401
- [30] Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, Exnar I, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 1166—1167
- [31] Wang P, Zakeeruddin S M, Grätzel M. *J. Fluorine Chem.*, 2004, 125: 1241—1245
- [32] Kubo W, Kambe S, Nakade S, Kitamura T, Hanabusa K, Wada Y, Yanagida S. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 4374—4381
- [33] Zhang Y G, Zhao J, Sun B Q, Chen X J, Li Q, Qiu L H, Yan F. *Electrochim. Acta*, 2012, 61: 185—190
- [34] Terech P, Weiss R G. *Chem. Rev.*, 1997, 97: 3133—3159
- [35] Hanabusa K, Hiratsuka K, Kimura M, Shirai H. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 649—655
- [36] Placin F, Desvergne J P, Lassegues J C. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 117—121
- [37] Sangeetha N M, Maitra U. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34: 821—836
- [38] Wang C, Zhang D Q, Zhu D B. *Langmuir*, 2007, 23: 1478—1482
- [39] Davis R, Berger R, Zentel R. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 3878—3881
- [40] Fernandes S A, Natalino R, Rodrigues P A, da Silva G M J, Jham G N. *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53: 1630—1633
- [41] Caplar V, Frkanec L, Vujicic N S, Zinic M. *Chem.-Eur. J.*, 2010, 16: 3066—3082



- [42] Rogers M A , Kontogiorgos V. *Food Biophys.* , 2012 , 7: 132—137
- [43] Luboradzki R , Gronwald O , Ikeda M , Shinkai S , Reinhoudt D N. *Tetrahedron* , 2000 , 56: 9595—9599
- [44] Gronwald O , Shinkai S. *Chem. -Eur. J.* , 2001 , 7: 4328—4334
- [45] Jung J H , Amaike M , Nakashima K , Shinkai S. *J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2* , 2001 , 1938—1943
- [46] Hasegawa M , Enozawa H , Kawabata Y , Iyoda M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2007 , 129: 3072—3073
- [47] George M , Weiss R G. *Acc. Chem. Res.* , 2006 , 39: 489—497
- [48] Kimura M , Mukai R , Tanigawa N , Tanaka S , Tamaru Y. *Tetrahedron* , 2003 , 59: 7767—7777
- [49] Shirakawa M , Kawano S , Fujita N , Sada K , Shinkai S. *J. Org. Chem.* , 2003 , 68: 5037—5044
- [50] Kimura M , Muto T , Takimoto H , Wada K , Ohta K , Hanabusa K , Shirai H , Kobayashi N. *Langmuir* , 2000 , 16: 2078—2082
- [51] Sun R D , Nakajima A , Fujishima A , Watanabe T , Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B* , 2001 , 105: 1984—1990
- [52] Shi F , Chen X X , Wang L Y , Niu J , Yu J H , Wang Z Q , Zhang X. *Chem. Mater.* , 2005 , 17: 6177—6180
- [53] Tsuchiya K , Orihara Y , Kondo Y , Yoshino N , Ohkubo T , Sakai H , Abe M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2004 , 126: 12282—12283
- [54] Gansauer A , Franke D , Lauterbach T , Nieger M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2005 , 127: 11622—11623
- [55] Gansauer A , Winkler I , Klawonn T , Nolte R J M , Feiters M C , Boerner H G , Hentschel J , Dotz K H. *Organometallics* , 2009 , 28: 1377—1382
- [56] Klawonn T , Gansauer A , Winkler I , Lauterbach T , Franke D , Nolte R J M , Feiters M C , Borner H , Hentschel J , Dotz K H. *Chem. Commun.* , 2007 , 1894—1895
- [57] Smith D K. *Adv. Mater.* , 2006 , 18: 2773—2778
- [58] Llusar M , Monros G , Roux C , Pozzo J L , Sanchez C. *J. Mater. Chem.* , 2003 , 13: 2505—2514
- [59] Placin F , Desvergne J P , Belin C , Buffeteau T , Desbat B , Ducasse L , Lassegues J C. *Langmuir* , 2003 , 19: 4563—4572
- [60] Hirst A R , Smith D K. *Chem. -Eur. J.* , 2005 , 11: 5496—5508
- [61] Langford S J , Latter M J , Lau V L , Martin L L , Mechler A. *Org. Lett.* , 2006 , 8: 1371—1373
- [62] Derango C , Charpin P , Navaza J , Keller N , Nicolis I , Villain F , Coleman A W. *J. Am. Chem. Soc.* , 1992 , 114: 5475—5476
- [63] Kubo W , Murakoshi K , Kitamura T , Yoshida S , Haruki M , Hanabusa K , Shirai H , Wada Y , Yanagida S. *J. Phys. Chem. B* , 2001 , 105: 12809—12815
- [64] Mohmeyer N , Wang P , Schmidt H W , Zakeeruddin S M , Grätzel M. *J. Mater. Chem.* , 2004 , 14: 1905—1909
- [65] Huo Z P , Dai S Y , Zhang C G , Kong F T , Fang X Q , Guo L , Liu W Q , Hu L H , Pan X , Wang K. *J. Phys. Chem. B* , 2008 , 112: 12927—12933
- [66] 霍志鹏 (Huo Z P) , 戴松元 (Dai S Y) , 张昌能 (Zhang C N) , 刘伟庆 (Liu W Q) , 方霞琴 (Fang X Q) , 蔡墨朗 (Cai M L) , 郭磊 (Guo L) , 王孔嘉 (Wang K J) , 姜年权 (Jiang N Q) , 郑亦庄 (Zheng Y Z). *高等学校化学学报 (Chem. J. Chinese Universities)* , 2009 , 30(6): 1214—1218
- [67] Huo Z P , Zhang C N , Fang X Q , Cai M L , Dai S Y , Wang J K. *J. Power Sources* , 2010 , 195: 4384—4390
- [68] Lan Z , Wu J H , Un J M , Huang M L. *Sci. China-Chem.* , 2012 , 55: 242—246
- [69] Yu Q J , Yu C L , Guo F Y , Wang J Z , Jiao S J , Gao S Y , Li H T , Zhao L C. *Energy Environ. Sci.* , 2012 , 5: 6151—6155
- [70] Yang Y , Hu H , Zhou C H , Xu S , Sebo B , Zhao X Z. *J. Power Sources* , 2011 , 196: 2410—2415
- [71] Kimizuka N , Nakashima T. *Langmuir* , 2001 , 17: 6759—6761
- [72] Kubo W , Kitamura T , Hanabusa K , Wada Y , Yanagida S. *Chem. Commun.* , 2002 , 374—375
- [73] Mohmeyer N , Kuang D B , Wang P , Schmidt H W , Zakeeruddin S M , Grätzel M. *J. Mater. Chem.* , 2006 , 16: 2978—2983
- [74] Mohmeyer N , Schmidt H W. *Chem. -Eur. J.* , 2005 , 11: 863—872
- [75] Pan X , Dai S Y , Wang K J. *Chin. J. Chem.* , 2007 , 25: 1601—1603
- [76] Voss B A , Bara J E , Gin D L , Noble R D. *Chem. Mater.* , 2009 , 21: 3027—3029
- [77] Li P J , Zhang Y G , Fa W J , Zhang Y D , Huang B. *J. Carbohydr. Polym.* , 2011 , 86: 1216—1220
- [78] Tan L , Dong X L , Wang H , Yang Y J. *Electrochem. Commun.* , 2009 , 11: 933—936
- [79] Sun S , Song J , Feng R , Shan Z. *Electrochim. Acta* , 2012 , 69: 51—55
- [80] Mikoshiba S , Murai S , Sumino H , Hayase S. *Chem. Lett.* , 2002 , 918—919