

## 聚乙烯醇缩醛基准固态电解质及其 在染料敏化太阳能电池中的应用\*

史继富<sup>1\*\*</sup> 黄启章<sup>1,2</sup> 沈成家<sup>1,3</sup> 朱艳青<sup>1,2</sup> 徐刚<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室  
广东省新能源与可再生能源重点实验室 广州 510640)

(<sup>2</sup> 中国科学院大学 北京 100049) (<sup>3</sup> 中国科技大学 合肥 230026)

**摘 要** 采用聚乙烯醇缩甲醛 (PVF) 与聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 2 种聚乙烯醇缩醛类聚合物制作了准固态电解质并应用在了染料敏化太阳能电池上. 利用红外光谱, 热力学及电化学的方法对聚合物及聚合物电解质进行了表征, 结果表明聚合物中 C=O 及 O—C—O 基团可以通过氧原子与锂离子相互作用促进 LiI 的电离. PVB 中丙基侧链对其热力学及电化学性能有显著的影响. 通过对电解质组成进行优化, PVF 和 PVB 基电解质的电导率分别达到  $2.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  及  $4.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 极限扩散电流分别为  $10.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (扩散系数为  $1.84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和  $17.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (扩散系数为  $3.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). PVF 及 PVB 基准固态染料敏化太阳能电池分别达到了 4.18% 和 6.06% 的光电转化效率, 并展现了良好的稳定性.

**关键词** 聚乙烯醇缩甲醛, 聚乙烯醇缩丁醛, 电解质, 电导率, 染料敏化太阳能电池

染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cell, DSC) 由于具有廉价高效的优点在过去的二十几年一直受到人们的广泛关注<sup>[1~6]</sup>. 对 DSC 而言, 电解质对电池的效率 and 稳定性起着关键的作用<sup>[7,8]</sup>. 为了得到高效率和高稳定性的电池, 一般要求电解质具有较高的电导率并且不挥发泄露<sup>[9]</sup>. 目前高效率 (11% ~ 13%) 的 DSC 多采用乙腈戊腈等有机溶剂基的液态电解质<sup>[10~12]</sup>, 然而这种电解质在长期使用过程中不可避免的会存在挥发泄露的问题, 影响了电池的稳定性.

采用聚合物将液态电解质固化制作成准固态电解质可以改善电解质的稳定性, 而且可用做固化剂的聚合物取材广泛, 价格低廉, 具有良好的应用前景. 第一个用于 DSC 的聚合物基准固态电解质是 1995 年报道的<sup>[13]</sup>, 所采用的固化剂为聚丙烯腈, 用该电解质制作的 DSCs 达到 3% ~ 5% 的光电转化效率. 随后一系列聚合物电解质被报道, 例如: PVDF-HFP<sup>[14]</sup>, 聚丙烯酸甲酯 (PMA)<sup>[15]</sup>, 聚丙烯酸/聚乙二醇 (PAA/PEG)<sup>[16]</sup>, 聚丙烯酰胺/聚乙二醇等<sup>[17]</sup>. 对于聚合物基的准

固态电解质而言, 聚合物的结构对电解质的性能有直接的影响. 用于准固态电解质的聚合物应当满足如下要求: 聚合物应当含有 O, N, X (X = F, Cl, Br) 等杂原子, 这些杂原子一般以羰基, 醚链, 氰基, 酯基, 酰胺, C—X 等极性基团存在, 这些极性基团可以与碘盐中的阳离子形成弱的化学作用, 促进碘盐电离, 这有助于提高电导率; 聚合物对液态电解质有良好的固化能力, 在能固化的前提下, 聚合物的用量越低, 电解质电导率越高 (一般聚合物的质量分数不应超过 30%); 聚合物具有良好的化学稳定性及电化学稳定性; 聚合物对太阳光透明, 不影响染料对光的吸收; 考虑到 DSC 产业化的要求, 聚合物应当廉价易得且无毒.

聚乙烯醇缩醛类聚合物是通过聚乙烯醇与相应的醛类化合物通过缩醛反应得到的, 聚乙烯醇缩甲醛 (polyvinyl formal, PVF) 与聚乙烯醇缩丁醛 (polyvinyl butyral, PVB) 是常见的 2 个代表 (其结构见图 1). PVF 与 PVB 具有良好的化学及电化学稳定性, 无色透明, 无毒且成本低等优点,

\* 2016-06-02 收稿, 2016-07-15 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21673243, 51506205)、广东省科技计划项目 (项目号 2014A010106018, 2013A011401011)、粤港联合创新项目 (项目号 2014B050505015)、广东省特支计划项目 (项目号 2014TQ01N610) 和太阳能光热先端材料工程技术中心项目 (项目号 2014B090904071) 资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: shijf@ms.giec.ac.cn; xugang@ms.giec.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2016.16188

已经广泛的应用在了防腐涂料、夹胶玻璃、食品包装、黏合剂等领域。通过其结构式可知, PVF 与 PVB 含有大量的 C=O 及 O—C—O 等极性基团, 这些极性基团可以促进碘盐的电离。因此 PVF 与 PVB 满足上述用于准固态电解质聚合物的基本要求, 是非常有前景的一类准固态电解质固化材料。目前采用 PVB 做固化剂的准固态染料敏化太阳能电池已有为数不多的几篇报道<sup>[18~20]</sup>, 然而这些报道都缺少对电解质的系统优化, 使得电导率较低(1.1~2.6 mS·cm<sup>-1</sup>), 进而影响了 DSC 的光电转化效率(~5%)。因此, 采用热力学及电化学的方法对 PVB 基准态电解质的组成进行系统优化与表征以得到高电导率电解质并提高 DSC 的光电转化效率是必要的。同时可以看到, PVB 与 PVF 相比, 多了丙基侧链, 对于聚乙烯醇缩醛类聚合物而言, 侧链的存在对电解质的导电性能及 DSC 光电性能有怎样的影响, 目前还没有研究。而深入研究这一问题, 对于设计高性能的聚乙烯醇缩醛类准固态电解质及提高 DSC 性能有重要的指导意义。因此在本文中, 我们首先对聚乙烯醇缩醛基准态电解质进行了优化, 得到了较高的电导率(4.2 mS·cm<sup>-1</sup>), 并详细研究了侧链对聚乙烯醇缩醛基准态电解质及 DSC 性能的影响, 最终 DSC 达到了 6.06% 的光电转化效率。

## 1 实验部分

### 1.1 PVF 与 PVB 准固态电解质的制备

本实验所用试剂除特别指出外, 均购自阿拉丁化学品公司。

准固态电解质的制备是将碳酸乙烯酯与碳酸丙烯酯按照质量比 4/1 组成混合溶剂, 然后将一定量的 LiI 和 I<sub>2</sub> 加入到上述混合溶剂中, 其中碘的摩尔数为碘化锂的 1/10, 并加入 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 叔丁基吡啶得到液态电解质。将 10 wt% 的 PVF 与 PVB (PVF 及 PVB 结构式中 x:y:z 约为 6:1:3) 分别加入上述液态电解质, 加热到 90 °C 并剧烈搅拌, 直到看不到固体的存在, 冷却到室温得到准固态电解质。聚合物的质量分数小于 10 wt%, 不能将电解质固化, 因此 10 wt% 为实现电解质固化的最小用量。已有文献报道<sup>[21]</sup>, 聚合物电解质的电导率随着聚合物分子量的增大而减小, 这主要是由于聚合物分子量增加会降低聚合物链的热运动, 进而降低了离子迁移的动力。本实验选

择的聚合物 PVF 与 PVB, 分子量分布均为 4 × 10<sup>4</sup> ~ 7 × 10<sup>4</sup>, 这是可以直接购买到的较小分子量的聚合物。

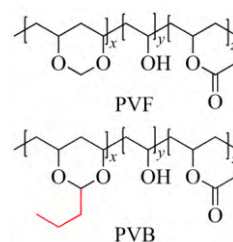


Fig. 1 Structure of PVF and PVB

### 1.2 DSC 的制作

#### 1.2.1 光阳极的制作

将导电玻璃放入 50 mmol·L<sup>-1</sup> TiCl<sub>4</sub> 溶液中, 在 70 °C 处理 30 min, 以沉积二氧化钛紧密层。将二氧化钛浆料用丝网印刷的方法涂覆在处理过的导电玻璃上, 刷 4 次, 此时二氧化钛膜的厚度约为 8 μm<sup>[22, 23]</sup>。二氧化钛浆料含有质量百分比为 16.2% 的 P25, 购自德固赛, 4.5% 的乙基纤维素, 79.3% 的松油醇。将刷好的二氧化钛膜在 450 °C 下煅烧 30 min 后, 将其浸泡于 di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) (N719, 购自 Dyesol) 染料溶液中 24 h, 取出并用乙腈清洗 3 次晾干, 得到光阳极。

#### 1.2.2 光阴极的制作

采用旋转涂膜法将 50 mmol·L<sup>-1</sup> 氯铂酸的异丙醇溶液均匀的旋涂在洗净的导电玻璃的表面 (导电玻璃预先打有小孔), 然后在 390 °C 下加热 0.5 h 得到光阴极<sup>[24]</sup>。

#### 1.2.3 电池封装

首先将光阳极和光阴极通过热熔离子聚合物膜 (Surlyn, 购自七色光公司) 在 100 °C 下加压进行 4 周密封, 密封时间为 10 min, 此时光阳极和光阴极之间为中空腔体。将准固态电解质加热到 100 °C 使其具有一定的流动性, 然后采用真空回灌的方法将电解质通过光阴极上的小孔注入到中空腔室中, 最后用薄的载玻片把 Surlyn 膜热压在封在小孔上将其密封, 得到密封良好的 DSC。

### 1.3 测试和仪器

红外光谱采用 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪进行测试。热重曲线及示差扫描量热曲线分别用德国 NETZSCH 公司的 STA409C/PC 及 DSC 204F1 进

进行测试,扫速为  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . 交流阻抗的测试通过 Autolab 电化学工作站进行,阻抗的测试频率范围为  $10 \text{ mHz}$  到  $1 \text{ MHz}$ ,并加了  $10 \text{ mV}$  的扰动电压. 电导率通过阻抗的方法进行测量<sup>[22-23]</sup>,所用的电化学装置为两个不锈钢片,中间夹有聚四氟环. 通过测量电解质的本体电阻 ( $R$ ) 并结合  $\sigma = K_{\text{cell}}/R$  可求得电解质的电导率. 其中  $K_{\text{cell}}$  为电池常数,可以通过标准氯化钾水溶液测得. 极限扩散电流同样是通过 Autolab 电化学工作站进行测试,电压的扫描速率为  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 计时电流与计时电位通过 Autolab 电化学工作站进行测试. DSC 的光电性能测试是在模拟太阳光下进行,太阳模拟器为 ABET 公司的 Sun 3000 型号的 3A 级模拟器,并用标准硅电池对光强进行校正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVF 与 PVB 的表征

图 2 中的曲线 a 是 PVF 聚合物的红外光谱,在  $3756$  和  $3450 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应的是 PVF 及吸附水的 OH 伸缩振动. 在  $2990$ ,  $2850$ ,  $2743$  和  $1385 \text{ cm}^{-1}$  的峰是由  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}$  基团引起. 在  $1750$ ,  $1625$ ,  $1471$  和  $1257 \text{ cm}^{-1}$  处的峰与  $\text{C}=\text{O}$  振动有关. 而  $1198$ ,  $1130$  及  $1000 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是由  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  引起. 同时也检测到  $812$  及  $669 \text{ cm}^{-1}$  2 个与醚环中的  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  相关的峰. 可以看出,红外光谱与其化学结构有很好的对应<sup>[25]</sup>. 由于 PVB 与 PVF 具有相似的结构,因此,图 2 中曲线 c (PVB 的红外光谱图) 与曲线 a 基本相似. 图 2 中曲线 b 是向 PVF 中加入 LiI 后的红外光谱,可以发现  $1750 \text{ cm}^{-1}$  处的峰向低波数移动,并被  $1625 \text{ cm}^{-1}$  处的峰覆盖,而  $669 \text{ cm}^{-1}$  处的峰也较大幅度的向低波数移动. 而 PVB 中加入 LiI 后,类似的峰的运动也可以观察到,比如在曲线 d 中, $\text{C}=\text{O}$  峰由  $1750 \text{ cm}^{-1}$  移至  $1708 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  在  $669 \text{ cm}^{-1}$  的峰移至  $604 \text{ cm}^{-1}$ . 这是因为锂离子与 PVF 和 PVB 的  $\text{C}=\text{O}$  及  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  基团中的氧原子发生了相互作用导致的<sup>[26-27]</sup>. 这一结果说明了 PVF 和 PVB 中的氧原子可以促进 LiI 电离,这对于得到高电导率的电解质是有利的.

图 3 (a) 是 PVF 与 PVB 的热重曲线 (TGA), PVF 与 PVB 的热分解温度分别为  $250$  和  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . 一般而言太阳能电池的工作温度不会超过  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (阳光照射下电池温度会升高),从热重结果可以

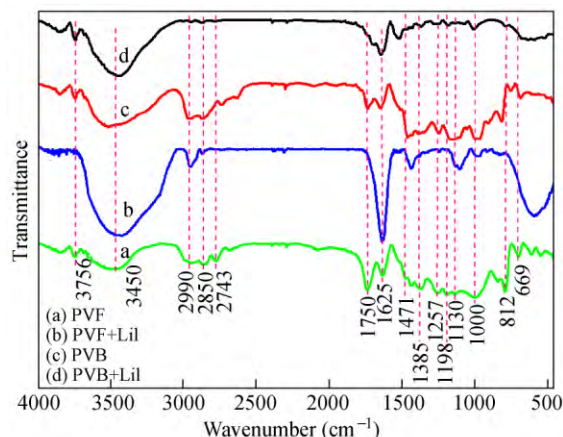


Fig. 2 FTIR spectra of (a) PVF, (b) PVF + LiI, (c) PVB and (d) PVB + LiI

看出这 2 种聚合物的热稳定性都可以满足染料敏化太阳能电池的要求,而 PVB 的热分解温度比 PVF 高  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,这主要是 2 种聚合物不同的化学结构引起的. 而结构的不同对聚合物的熔点也有明显的影响,从图 3 (b) 可以看出, PVF 的熔点为  $67 \text{ }^\circ\text{C}$ ,而 PVB 的熔点为  $61 \text{ }^\circ\text{C}$ . 这主要是由于 PVB 中丙基侧链的热运动使得 PVB 在较低的温度下即可融化造成的.

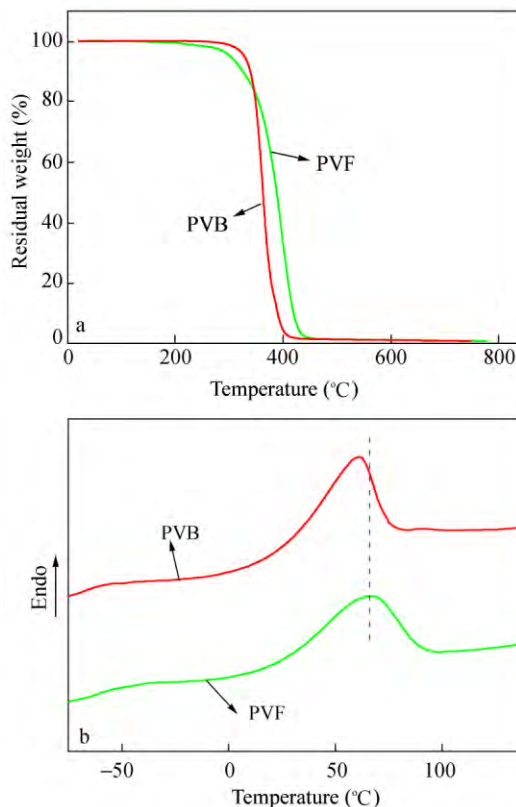


Fig. 3 (a) TGA curves and (b) DSC thermograms of PVF and PVB

通过红外光谱的分析可知, 2 种聚合物能够较好的促进 LiI 的电离, 具备了制作准固态电解质的可能. 而热分析的结果又表明, 两者结构的不同对其性能又会有一定的影响, 进而有可能影响其电化学性能. 在下一部分将采用电化学的方法详细研究两种准固态电解质的电化学性能.

## 2.2 PVF 与 PVB 基准固态电解质的表征

对于聚合物基的准固态电解质而言, 碘盐的浓度决定了电解质中载流子的数量, 对电导率有直接的影响, 因此, 优化 LiI 的浓度是必要的. 从图 4 (a) 中可以看出, 两种电解质的电导率随 LiI 浓度的增加都出现了先增大后减小的趋势, 并且都在 LiI 的浓度为  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最大. 当碘化锂的浓度低于  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 增加碘化锂的浓度可以提高载流子的数目, 因而其电导率增加. 当浓度大于  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 碘化锂不能完全被电离, 形成了紧密离子对, 不利于离子的导通, 结果使得电导率降低<sup>[28]</sup>. PVB 基准固态电解质的最优电导率为  $4.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 高于 PVF 基准固态电解质的电导率  $2.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 这与 PVB 的结构有关. 与 PVF 相比, PVB 含有丙基侧链, 侧链的热运动可以提高离子的迁移速率, 因此有助于电解质电导率的提高. 另外, 目前报道的 PVB 基准固态电解质的电导率为  $1.1 \sim 2.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 采用的 LiI 浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[18, 49]</sup>, 这一数值远低于本论文报道的  $4.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  的电导率. 从图 4 (a) 的结果来看, LiI 的浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时还没有达到 PVB 的电离极限, 由此可见, 对电解质的关键组分进行系统优化十分必要.

图 4 (b) 为 PVF 与 PVB 基准固态电解质的电导率随温度变化的结果. 可以看到这 2 种准固态电解质的电导率都随着温度的升高而增大, 这是因为当温度升高时, 离子的传输变得容易. 这 2 种电解质电导率随温度的变化趋势可以通过 Arrhenius 公式来拟合<sup>[29]</sup>:

$$\sigma(T) = A \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (1)$$

式中,  $A$  为常数,  $E_a$  为活化能,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为温度. 通过上式计算得到的 PVB 与 PVF 基电解质的活化能分别为  $17.9$  和  $26.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这个数值和以前报道的聚合物电解质的活化能相近<sup>[8, 30]</sup>. 另外, PVB 基准固态电解质的活化能低于 PVF 基准固态电解质的活化能, 小的活化能意味着离子传输所需要的能量比较小, 对离子的传

输有利. 很明显, PVB 中丙基侧链的热运动是其活化能小的主要原因.

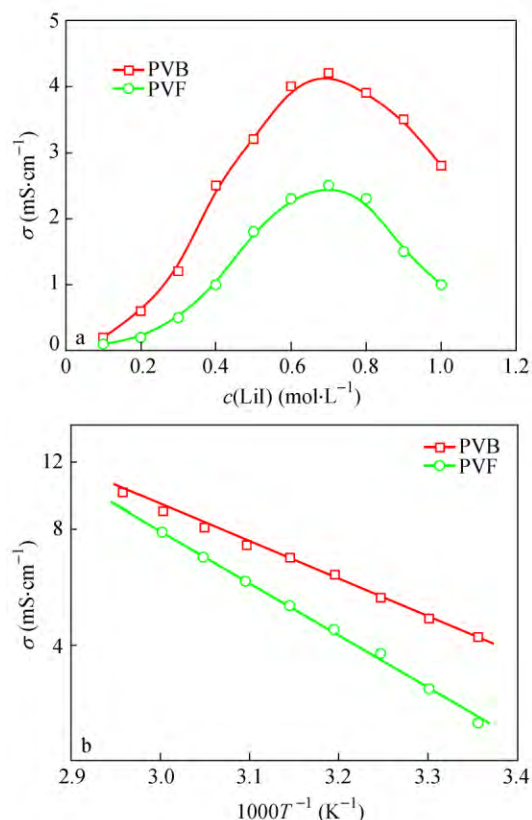


Fig. 4 Effect of (a) LiI concentration and (b) temperature on the ionic conductivity of the electrolytes

图 5 为 PVF 与 PVB 基准固态电解质的循环伏安图, 在慢扫的情况下可以得到极限扩散电流, 反映在图中是在较高正电位和较高负电位下的平台, 该平台的形成和离子的扩散有关. 极限扩散电流  $J_{lim}$  正比于电解质中  $I_3^-$  的扩散系数 ( $D_{app}$ )<sup>[8]</sup>:

$$J_{lim} = \frac{2nFc_0D_{app}}{d} \quad (2)$$

其中,  $n=2$ , 表示  $I_3^-$  还原为  $I^-$  所需要的电子数;  $c_0$  为  $I_3^-$  的浓度;  $d$  为 2 个电极之间的距离;  $F$  为法拉第常数. 由于电解质中碘离子的浓度远大于  $I_3^-$ , 因此只有  $I_3^-$  的扩散限制了极限电流<sup>[8]</sup>. 考虑到加入电解质中的碘完全转化为  $I_3^-$  ( $c_0 = 0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>, 且两电极之间的距离  $d = 50 \mu\text{m}$ , 从图 5 可以看出 PVF 与 PVB 基准固态电解质的极限扩散电流值分别为  $10.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $17.89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 可算得  $I_3^-$  在室温下的扩散系数分别为  $1.84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  和  $3.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . 极限扩散电流的数值明显高于之前报道的 PVB

基准固态电解质的极限扩散电流 ( $5 \sim 6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )<sup>[19]</sup>, 这一结果进一步说明了对电解质的组成进行优化是十分必要的. 另外, 通过上述电导率及扩散系数的比较可以看出, PVB 中侧链的存在可以提高电解质的导电性能, 而电解质导电性能对于电池性能尤其是短路电流有决定性的作用.

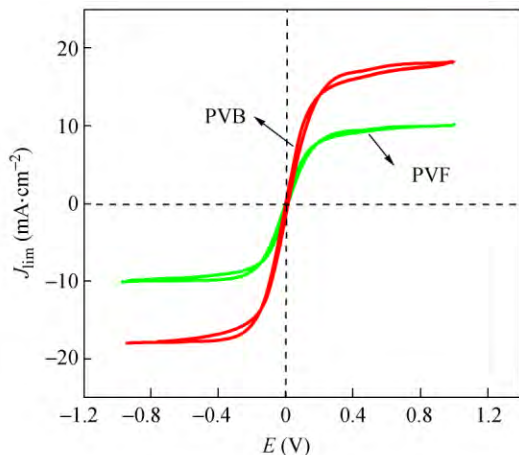


Fig. 5 Diffusion-limiting currents of the PVF and PVB-based quasi-solid-state electrolytes

通过上述电解质的优化及表征可知, PVF 与 PVB 基准固态电解质具有优异的电导性能, 因此进一步将其组装成 DSC, 并研究电池的光电性能.

### 2.3 电池性能表征

PVF 与 PVB 基准固态染料敏化太阳能电池的光电压-电流曲线如图 6 (a) 所示, 相应的参数总结在表 1 中. PVB 基 DSC (电池 B) 具有较好的性能, 其短路电流 ( $J_{sc}$ ), 开路电压 ( $V_{oc}$ ), 填充因子 (FF) 分别为  $12.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $0.746 \text{ V}$ ,  $0.660$ , 达到了  $6.06\%$  的转化效率 ( $\eta$ ), 该效率也优于之前报道的 PVB 基准固态电解质  $\sim 5\%$  的转化效率.<sup>[18-20]</sup> 另外, PVF 基 DSC (电池 A) 的转化效率为  $4.18\%$ , 其  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  和 FF 分别为  $8.65 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $0.713 \text{ V}$  和  $0.677$ . 可以看出, 电池 B 的短路电流与开路电压均高于电池 A, 这是电池 B 效率高于电池 A 的主要原因.

Table 1 Parameters of photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells and the impedance data

Cell	$J_{sc}$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$\tau$ (s)
A	8.65	0.713	0.677	4.18	49.57	0.023
B	12.3	0.746	0.660	6.06	118.9	0.041

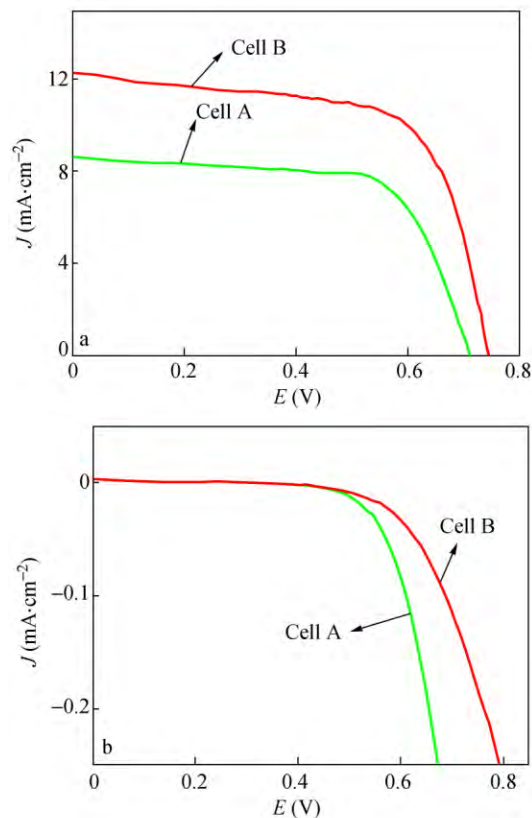


Fig. 6 (a) Photocurrent-voltage curves and (b) dark currents of cell A and cell B

电池 A 与电池 B 的光阳极与光阴极相同, 因此短路电流的差异主要来自电解质的电导性能的不同. 由于 PVB 电解质具有较高的电导率及扩散系数, 因此染料吸收太阳光将电子注入到  $\text{TiO}_2$  的导带后, 可以及时的再生, 然后继续吸收太阳光进行光电转化. 而 PVF 电解质的电导性能与 PVB 相比较差, 使得光阴极生成的  $\text{I}^-$  不能及时扩散到光阳极, 不利于氧化态的染料再生, 因此电池 A 的短路电流密度低于电池 B 的.

DSC 的开路电压取决于二氧化钛中电子的费米能级和电解质中氧化还原电对的电势差. 从图 6 (b) 可以看出, 电池 B 具有较小的暗电流, 这有助于提高二氧化钛中电子的费米能级, 因此电池 B 的开路电压高于电池 A 的. 这也可以进一步由电化学阻抗进行说明.

图 7 是测试的电池 A 和电池 B 在  $-0.75 \text{ V}$  偏压下暗态的阻抗谱图. 图 7 (b) 中大的半圆主要归结于电子在二氧化钛和电解质之间的转移 (暗反应)<sup>[31]</sup>. 可以看到电池 B 的半圆大于电池 A 的, 说明电池 B 暗反应不容易发生. 用图 7 所示的等效电路对测试的阻抗图进行拟合. 在等效

电路中,  $R_{ct}$  为电子在二氧化钛电解质之间的界面转移电阻<sup>[31]</sup>.  $C_{\mu 1}$  为电子在二氧化钛膜内聚集引起的化学电容.  $R_{pt}$  为电子在铂电极转移的电阻,  $C_{\mu 2}$  为铂电极和电解液之间的双电层电容.  $R_{ct}$  的拟合结果列在表 1 中, 电池 A 的  $R_{ct}$  值为 49.57  $\Omega$ , 而电池 B 的  $R_{ct}$  值为 118.9  $\Omega$ , 远远大于前者, 说明在电池 B 中, 染料注入二氧化钛中的电子更难和电解质中的  $I_3^-$  离子发生暗反应, 这与暗电流的测试结果一致. 电子在二氧化钛膜中的寿命  $\tau$  (电子从注入二氧化钛到与  $I_3^-$  反应的时间) 可以通过  $R_{ct} \times C_{\mu 1}$  计算. 电池 B 的电子寿命为 0.041 s, 大于电池 A 的电子寿命 0.023 s, 进一步说明了电池 B 中的暗反应速率小于电池 A 的. 因此, 暗电流与阻抗结果共同说明电池 B 较小的暗反应是导致电池 B 具有较高开路电压的原因. 从 PVF 与 PVB 的分子结构来看, 在二氧化钛膜

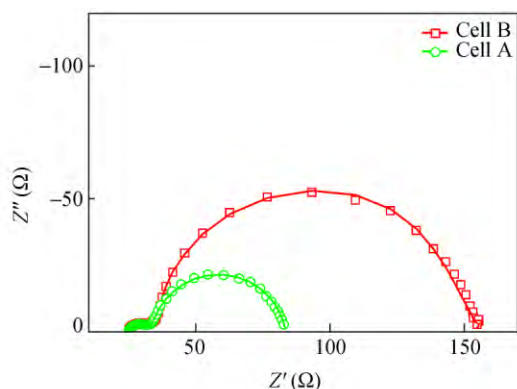
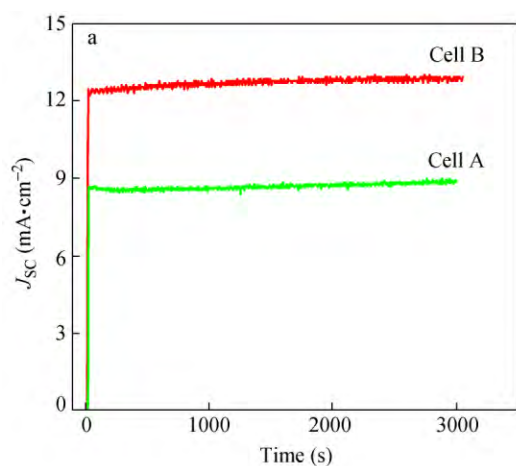


Fig. 7 Impedance plots and equivalent circuit of cell A and cell B



附近, PVB 丙基侧链的位阻效应导致  $I_3^-$  比较难于接近二氧化钛的表面态可能是电池 B 具有较小暗反应的主要原因.

采用计时电流(图 8(a))与计时电位(图 8(b))的方法表征了电池 A 与电池 B 的短路电流与开路电压随时间的连续变化情况. 总体来看, 电池 A 和 B 的短路电流与开路电压在测试的时间段内基本稳定, 但略有变化, 且电流与电压变化的趋势也有所不同. 从图 8(a) 可以看出电池 A 和 B 的短路电流在测试的时间段内略有升高, 这主要是由于在光的持续照射下, 电池温度升高, 导致电解质电导率升高所致. 这也进一步证明了对于本文研究的体系, 电解质的电导性能对电池的短路电流有至关重要的影响. 图 8(b) 是电池的开路电压随照射时间的变化情况. 可以看到在测试的时间段内, 开路电压略有降低, 这主要是由于电池温度升高导致暗反应增加引起的. 短路电流的升高与开路电压的降低相抵消, 最终电池的光电转化效率展现了良好的稳定性. 将封装好的电池 A 与电池 B 在 60  $^{\circ}\text{C}$  下放置 1000 h, 测试电池的效率变化情况, 这是研究染料敏化太阳能电池稳定性的一个普遍的测试条件<sup>[8, 32, 33]</sup>. 从图 9(a) 可以看到, 电池 A 与电池 B 都展现了良好的稳定性, 从图 9(b) 归一化的结果来看, 1000 h 老化后, 2 个电池的效率都保持在初始值的 90% 以上. 这一优异的稳定性展示了聚乙烯醇缩醛类准固态染料敏化太阳能电池良好的应用前景.

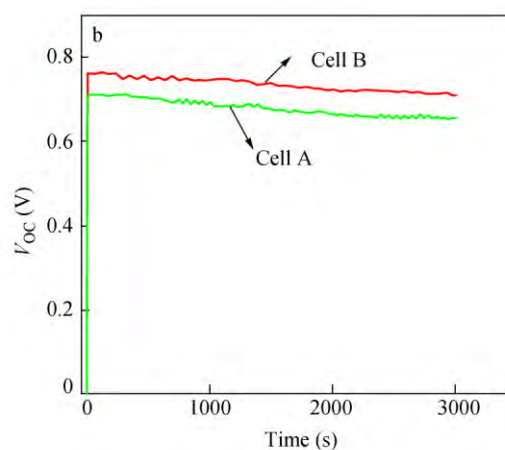


Fig. 8 (a) Chronoamperometry and (b) chronopotentiogram of cell A and cell B

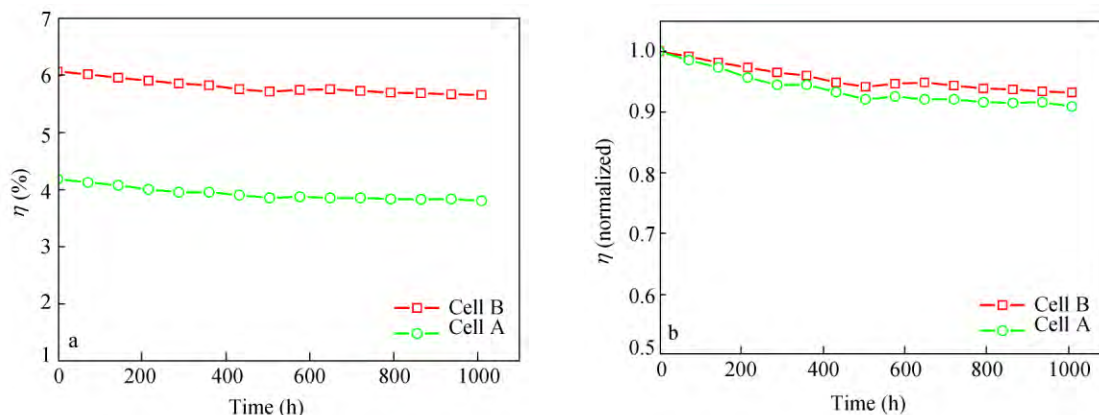


Fig. 9 Evolution of (a) conversion efficiency and (b) normalized conversion efficiency of cell A and cell B

### 3 结论

本文利用 PVF 与 PVB 2 个代表性的聚乙烯醇缩醛类聚合物制作了准固态电解质, 并应用在了染料敏化太阳能电池上. 通过对电解质组成的优化, PVB 基电解质的电导性能及电池

性能均优于之前报道的结果. 通过热力学及电化学的研究表明, PVB 的丙基侧链对于其热力学性能和电化学性能有明显的影响, 这一结果也说明, 要得到高性能的聚乙烯醇缩醛类准固态电解质, 可以通过引入并优化侧链结构的方法实现.

### REFERENCES

- O' Regan B, Grätzel M. *Nature* 1991, 353: 737 - 940
- Ding Yutian(丁雨田), Shang Xingji(尚兴记), Wang Jing(王璟), Hu Yong(胡勇), Zhang Zengming(张增明), Xie Rongyan(谢荣艳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2014, 4(6): 844 - 850
- Liu J, Wei A, Zhao Y, Lin K, Luo F. *J Mater Sci: Mater Electron* 2014, 25: 1122 - 1126
- Liu J, Li C, Zhao Y, Wei A, Liu Z. *Mater Lett* 2016, 166: 154 - 160
- Fang Shibi(方世璧), Lin Yuan(林原), Zhou Xiaowen(周晓文), Zhang Jingbo(张敬波), Li Xueping(李学萍), Xiao Xurui(肖绪瑞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2008, 4(6): 507 - 516
- Dai P, Yang L, Liang M, Dong H, Wang P, Zhang C, Sun Z, Xue S. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015, 7: 22436 - 22447
- Huang Z, Liu X, Li K, Li D, Luo Y, Li H, Song W, Chen L, Meng Q. *Electrochem Commun* 2007, 9: 596 - 600
- Shi J, Peng S, Pei J, Liang Y, Cheng F, Chen J. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009, 1: 944 - 950
- Wang M, Pan X, Fang X, Guo L, Liu W, Zhang C, Huang Y, Hu L, Dai S. *Adv Mater* 2010, 22: 5526 - 5531
- Yu Q, Wang Y, Yi Z, Zu N, Zhang J, Zhang M, Wang P. *ACS Nano* 2010, 4: 6032 - 6039
- Grätzel M. *J Photochem Photobiol A* 2004, 164: 3 - 14
- Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod B, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin M, Gratzel M. *Nature Chemistry* 2014, 6: 242 - 247
- Cao F, Oskam G, Searson P. *J Phys Chem* 1995, 99: 17071 - 17073
- Wang P, Zakeeruddin S, Moser J, Nazeeruddin M, Sekiguchi T, Grätzel M. *Nat Mater* 2003, 2: 402 - 407
- Tu C, Liu K, Chien A. *Eur Polym J* 2008, 44: 608 - 614
- Wu J, Lan Z, Lin J, Huang M, Hao S, Sato T, Yin S. *Adv Mater* 2007, 19: 4006 - 4011
- Wu J, Lan Z, Wang D, Hao S, Lin J, Wei Y, Yin S, Sato T. *J Photochem Photobiol A* 2006, 181: 333 - 337
- Chen K, Liu C, Huang H, Tsai C, Chen F. *Int J Electrochem Sci* 2013, 8: 3524 - 3529
- Chen K, Liu C, Hsieh C, Lin C, Huang H, Tsai C, Chen F. *J Power Sources* 2014, 168: 939 - 946
- Zhou Wei(周伟), Huang Qiyu(黄其煜), Wang Xiaochen(王晓晨), Qi Fangyi(齐芳艺), Jiao Fang(焦方), Zheng Yizhou(郑一胄). *Acta Phys Chim Sin(物理化学学报)* 2012, 28: 1134 - 1138
- Park J, Choi K, Kim J, Kang Y, Lee S. *J Power Sources* 2007, 173: 1029 - 1033
- Shi J, Chen J, Li Y, Zhu Y, Xu G, Xu J. *J Power Sources* 2015, 282: 51 - 57
- Wang Hai(王海), Xu Xueqing(徐雪青), Shi Jifu(史继富), Xu Gang(徐刚). *Acta Phys Chim Sin(物理化学学报)* 2013, 29: 525 - 530

- 24 Huang Q ,Shi J ,Wang L ,Li Y ,Zhong L ,Xu G. *Thin Solid Films* 2016 ,610: 19 – 25
- 25 Zhang Y ,Ding Y ,Li Y ,Gao J ,Yang J. *J Sol-Gel Sci Techn* 2009 ,49: 385 – 390
- 26 Choi N ,Park J. *Solid State Ion* 2009 ,180: 1204 – 1208
- 27 Guan H ,Lian F ,Xi K ,Ren Y ,Sun J ,Kumar R. *J Power Sources* 2014 ,245: 95 – 100
- 28 Wu J ,Hao S ,Lan Z ,Lin J ,Huang M ,Huang Y ,Li P ,Yin S ,Sato T. *J Am Chem Soc* 2008 ,130: 11568 – 11569
- 29 Shi Jifu( 史继富) ,Wan Qingcui( 万青翠) ,Xu Gang( 徐刚) ,Xu Xueqing( 徐雪青) ,Fan Ye( 樊晔) . *Acta Phys Chim Sin( 物理化学学报)* , 2011 ,27: 2360 – 2365
- 30 Choe H ,Carroll B ,Pasquariello D ,Abraham K. *Chem Mater* ,1997 ,9: 369 – 379
- 31 Fabregat-Santiago F ,Bisquet J ,Palomares E ,Otero L ,Kuang D ,Zakeeruddin S ,Grätzel M. *J Phys Chem C* 2007 ,111: 6550 – 6560
- 32 Chen Y ,Liu J ,Huang J ,Tan L ,Shen Y ,Xiao L ,Kuang D ,Su C. *J Mater Chem A* 2015 ,3: 8083 – 8090
- 33 Mishra A ,Pootrakulchote N ,Wang M ,Moon S ,Zakeeruddin S ,Gratzel M ,Bauerle P. *Adv Funct Mater* 2011 ,21: 963 – 970

## Polyvinyl Acetal-based Quasi-Solid-Sate Electrolytes and Their Application in Dye-sensitized Solar Cells

Ji-fu Shi<sup>1\*</sup> , Qi-zhang Huang<sup>1,2</sup> , Cheng-jia Shen<sup>1,3</sup> , Yan-qing Zhu<sup>1,2</sup> , Gang Xu<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Guangzhou Institute of Energy Conversion , Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate ,

Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development ,

Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640)

(<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049)

(<sup>3</sup>University of Sciences and Technology of China , Hefei 230026)

**Abstract** Polyvinyl formal ( PVF) and polyvinyl butyral ( PVB) as polymer frameworks are used to prepare quasi-solid-state electrolytes loaded with I<sub>2</sub> and LiI , which are further applied in dye-sensitized solar cells ( DSCs) to improve the stability of DSCs. FTIR spectra , thermodynamic and electrochemical methods are used to characterize the functional group of the polymers and the conductivity of the quasi-solid-state electrolytes. These results show that the oxygen atoms of C = O and O—C—O in the polymers ( PVF and PVB) can interact with Li<sup>+</sup> of LiI by coordination effect , promoting the ionization of LiI and facilitating the charge transport. Through the comparison between PVF and PVB , it can be also found that the propyl side chain of PVB has positive influence on the thermodynamic and electrochemical performance , where the DSCs with PVB exhibit better photovoltaic performance. By optimizing the composition of electrolytes , the ionic conductivity of PVF and PVB-based quasi-solid-state electrolytes can reach the maximum ionic conductivity of 2.5 mS·cm<sup>-1</sup> ( PVF) and 4.2 mS·cm<sup>-1</sup> ( PVB) , with the concentration of LiI at 0.7 mol·L<sup>-1</sup>. Under this condition , the diffusion-limiting current density of PVF and PVB-based quasi-solid-state electrolytes can achieve 10.05 mA·cm<sup>-2</sup> ( triiodide ionic diffusion constant = 1.84 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) and 17.89 mA·cm<sup>-2</sup> ( triiodide ionic diffusion constant = 3.23 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) , respectively. Impedance plots of the quasi-solid-state DSCs reflect that the PVB-based DSCs have a higher charge-transport resistance ( R<sub>ct</sub> = 118.9 Ω) than that of PVF-based DSCs ( R<sub>ct</sub> = 49.57 Ω) and effectively suppress the dark reaction due to the steric hindrance of the propyl side chain. Eventually , the dye-sensitized solar cells based on these two electrolytes attain satisfactory energy conversion efficiency of 4.18% ( PVF) and 6.06% ( PVB) and excellent long-term stability , which renders only a tiny decline of the efficiency of DSCs and maintain the efficiency of DSCs at above 90% of the original values.

**Keywords** Polyvinyl formal , Polyvinyl butyral , Electrolyte , Conductivity , Dye-sensitized solar cell

\* Corresponding authors: Ji-fu Shi , E-mail: shjif@ms.giec.ac.cn

Gang Xu , E-mail: xugang@ms.giec.ac.cn