

## 染料敏化太阳能电池中准固态聚合物电解质的研究进展\*

方悦韵<sup>1,2,3,4</sup>, 黄启章<sup>1,2,3,4</sup>, 朱艳青<sup>1,2,3,4</sup>, 沈成家<sup>1,2,3,5</sup>,  
王雷雷<sup>1,2,3</sup>, 史继富<sup>1,2,3†</sup>, 徐刚<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;  
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院大学, 北京 100049;  
5. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

**摘要:** 染料敏化太阳能电池 (DSSC) 制备工艺简单、制造成本低廉且转换效率高, 是太阳能电池的重要发展方向, 具有广泛的应用前景。目前, 基于液态电解质的 DSSC 的光电转换效率最高已达到 13%, 但液态电解质封装困难、长期稳定性差等问题阻碍了其实际应用。近些年来, 固态和准固态电解质引起了研究学者们的广泛关注。其中准固态聚合物电解质因具有较高的离子电导率、良好的电池界面接触和可加工性能, 成为制备高性能 DSSC 的重要研究方向之一。根据特征、形成机制和电解质的物理状态, 可将准固态聚合物电解质分为四大类: 准固态热塑性聚合物电解质, 准固态热固性聚合物电解质, 准固态复合型聚合物电解质和准固态离子型聚合物电解质。本文分析了基于这几类准固态聚合物电解质的 DSSC 的性能参数, 并对其存在的问题和未来的研究方向进行了探讨。

**关键词:** 染料敏化太阳能电池; 准固态; 电解质; 聚合物电解质

中图分类号: TK514

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.06.008

## Research Progress on Quasi-Solid State Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cell

FANG Yue-yun<sup>1,2,3,4</sup>, HUANG Qi-zhang<sup>1,2,3,4</sup>, ZHU Yan-qing<sup>1,2,3,4</sup>, SHEN Cheng-jia<sup>1,2,3,5</sup>,  
WANG Lei-lei<sup>1,2,3</sup>, SHI Ji-fu<sup>1,2,3</sup>, XU Gang<sup>1,2,3</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;  
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
5. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have triggered great research interests and have a broad application future due to their easy fabrication, low cost and relatively high power conversion efficiency. Although the highest efficiency of 13% for DSSCs has been attained by using liquid electrolytes nowadays, their sealing difficulty and long-term instability are the main obstacles in the path of their practical application. Therefore, in recent years, solid and quasi-solid state electrolytes have been widely investigated to improve the stability of DSSCs. Among them, quasi-solid state polymer electrolytes possess the advantages of high ionic conductivity, favorable battery contact interface, and convenient processing, and thus become an important research direction of DSSCs. In addition, according to the characters, formation mechanism and physical states, quasi-solid state polymer electrolytes can be divided into four species including quasi-solid state thermoplastic polymer electrolytes (QS-TPPE), quasi-solid state thermosetting polymer electrolytes (QS-TSPE), quasi-solid state composite polymer electrolytes (QS-CPE) and quasi-solid state ionic liquid polymer electrolytes (QS-ILPE). In this paper, the performances of DSSCs based on different kinds of quasi-solid state polymer electrolytes are analyzed in detail, while their drawbacks and development prospects are also reviewed.

**Key words:** dye-sensitized solar cell; quasi-solid state; electrolyte; polymer electrolyte

\* 收稿日期: 2016-09-26 修订日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金 (21673243, 51506205); 广东省科技计划项目 (2014A010106018, 2013A011401011); 粤港联合创新项目 (2014B050505015); 广东省特支计划项目 (2014TQ01N610); 太阳能光热先端材料工程技术中心项目 (2014B090904071)

† 通信作者: 史继富, E-mail: shijf@ms.giec.ac.cn

## 0 前 言

1991 年瑞士 GRÄTZEL 教授的研究小组<sup>[1]</sup>首次提出了以羧酸联吡啶钌(III)配合物作为染料,敏化多孔纳米晶 TiO<sub>2</sub> 薄膜,制备出一种新型的太阳能电池,称之为染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC)。DSSC 结构简单、制备工艺简易、成本低廉,而且具有较高的光电转换效率,自问世以来受到了广泛的关注。目前,基于液态电解质的 DSSC 光电转换效率最高已达到 13%<sup>[2]</sup>;然而液态电解质的使用不利于电池的封装,同时有机溶剂的挥发和泄漏容易造成电池的长期稳定性下降和寿命缩短等问题。为此,科研工作者提出了利用固态或准固态电解质代替液态电解质的想法。固态电解质如无机 P 型半导体材料、有机/无机空穴传输材料、导电聚合物材料等,它们虽然能克服液态电解质易挥发和泄漏的缺点,但其电导率及润湿性能却远不如液态电解质,导致 DSSC 电池效率偏低<sup>[3]</sup>。在液态电解质中加入聚合物、有机小分子或者无机纳米材料,可形成一个三维网络结构,使得液态电解质固化,从而得到准固态电解质<sup>[4]</sup>,其电池的稳定性和光电效率都能达到较高的水平。准固态聚合物电解质由于具有相对较高的离子电导率、良好的电池界面接触和可加工性等优势,是制备高性能准固态染料敏化太阳能电池(quasi-solid-state dye-sensitized solar cell, QS-DSSC)的研究热点之一<sup>[5]</sup>。本文对国内外研究学者近几年关于准固态聚合物电解质在染料敏化太阳能电池中应用的研究成果进行综述。

## 1 DSSC 的结构和工作原理

DSSC 的结构是典型的“三明治”结构,一般由结合了染料敏化剂的多孔半导体光阳极、氧化还原电解质和对电极(通常为铂电极)组成,其结构及工作原理如图 1 所示<sup>[6]</sup>。

当太阳光( $h\nu$ )照射到 DSSC 上时,在多孔半导体光阳极上结合的染料分子吸收光能量并受激发从基态(S)跃迁到激发态( $S^*$ ),由于  $S^*$  的能级处于半导体光阳极的导带之上,在能级差的驱动下,激发态的染料分子快速地将电子注入到半导体的导带中并富集到导电基底上,经外电路传输到对电极。染料分子因失去电子变成了氧化态( $S^+$ ),接受电解质溶液中的电子供体( $\Gamma$ )提供的电子而回到基态,染料分子得以再生。 $\Gamma$  提供电子后变成  $I_3^-$ ,扩散到

对电极上得到外电路传输而来的电子而还原。由此完成一个光电化学循环过程,这就是 DSSC 的工作原理。然而在 DSSC 的实际工作过程中,氧化态的染料分子( $S^+$ )、电解质溶液中的  $I_3^-$  容易与注入到半导体导带中的电子发生复合反应(如图 1 中红色虚线所标示),称之为背反应。背反应的发生会在一定程度上影响 DSSC 的光电转换效率,因此要尽量避免背反应的发生<sup>[3,5,7]</sup>。

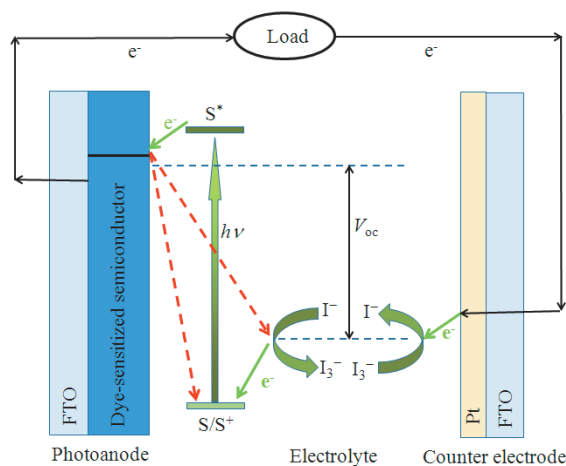


图 1 DSSC 的结构和工作原理

Fig. 1 Structure and operating principle of DSSC

## 2 准固态聚合物电解质

电解质作为电荷传输的载体,对 DSSC 的光电转换效率有十分重要的影响。基于液态电解质的 DSSC 虽然具有较高的转换效率,但是液态电解质的使用也会导致一些实际问题,如溶剂的泄漏和挥发、染料的光降解和解吸、对电极的腐蚀、封装困难及长期稳定性差等。使用固态电解质代替液态电解质虽然克服了溶剂挥发、电解质泄漏、电池寿命短和难封装等问题,但也存在着明显的不足,比如在半导体氧化物和空穴传输材料的界面处电子的复合速率比较高、传导率低等,导致电池效率明显降低<sup>[3]</sup>。

准固态电解质是一种介于固态电解质和液态电解质之间的凝胶态电解质<sup>[8]</sup>,既表现出固态电解质的长期稳定性,又具有液态电解质较高的离子电导率和良好的界面润湿性能,因此具有很大的发展潜力。准固态电解质是在液态电解质的基础上加入有机小分子凝胶剂、无机纳米粒子或聚合物等一种或多种固化剂形成三维空间网络结构,使液态电解质固化而得到的。其中,以聚合物为固化剂的准固态

聚合物电解质，由于其蒸汽压低，可塑性强，并且对多孔光阳极的渗透性好，不仅可以解决常规液态电解质挥发性强、电池使用寿命短的问题，还可以克服一般固态电解质与电极之间界面接触差、电池效率低的缺陷，是 DSSC 中准固态电解质体系的研究热点。

根据特征、形成机制和电解质的物理状态，可将准固态聚合物电解质分为四大类：准固态热塑性聚合物电解质、准固态热固性聚合物电解质、准固态复合型聚合物电解质和准固态离子型聚合物电解质<sup>[6]</sup>。

### 2.1 准固态热塑性聚合物电解质 (QS-TPPE)

一般情况下，准固态聚合物电解质是由聚合物（或低聚物）、有机溶剂、无机盐和添加剂所组成的<sup>[6]</sup>。将聚合物基体与有机溶剂混合后，体系将被固化而形成凝胶状态。在凝胶化的过程中，聚合物基体和溶剂之间存在一种相对较弱的相互作用力，通过凝胶作用、吸附作用及网络缠结得到一种准固态聚合物电解质。这种较弱的相互作用包括氢键、范德华力和静电力等，是一种“物理交联”的作用力，受温度的影响比较大<sup>[9-10]</sup>。因此，这种电解质的状态可以通过温度的变化实现高温下流动状态与低温下凝胶状态之间的可逆转变。根据这个特点，借用聚合物弹性体领域的一个名词，我们称这类准固态聚合物电解质为“准固态热塑性聚合物电解质”（quasi-solid thermoplastic polymer electrolyte, QS-TPPE）<sup>[11]</sup>。由于电解质体系中仍残留了大量溶剂，TPPE 可表现出液态电解质较高的离子导电率和良好的界面润湿性、填充性的特性；同时，由于溶剂在一定的程度上受到三维网络结构的束缚，使得 TPPE 亦具有一些固态电解质稳定性的优点，如较低的液体流动性、较少液体挥发和泄漏等<sup>[10]</sup>。

聚合物固化剂是 QS-TPPE 的一个重要的组成部分，一般采用线性聚合物，包括聚环氧乙烷/聚乙二醇（PEO/PEG）、聚丙烯腈（PAN）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等<sup>[12]</sup>。

CAO 等<sup>[13]</sup>是在 DSSC 中使用 QS-TPPE 的先驱。1995 年，他们将含有碳酸亚乙酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、乙腈（AN）、NaI 和 I<sub>2</sub> 的 PAN 聚合物与液态电解质混合后得到 QS-TPPE，用这种电解质制备的 DSSC 表现出可与液态电解质电池相提并论的

光电性能和稳定性。从此之后，人们开始研究 QS-TPPE 并应用于 DSSC 中。

PEO/PEG 和它的共聚物是制备 QS-TPPE 最常用的固化剂。2007 年，WU 等<sup>[11]</sup>研究了 PEG/PC/KI+I<sub>2</sub> 体系，这是制备 QS-TPPE 的典型例子。以 PEG 作为聚合物基体（质量分数为 40%），PC 作为有机溶剂（质量分数为 60%），KI 和 I<sub>2</sub> 作为离子导体，进行简单的混合后即可得到一种新型的电解质 QS-TPPE，这种电解质的粘度、电导率和相态均可以通过温度和电解质组分的改变而发生可逆的变化。在 50~100℃ 的温度条件下，这种 QS-TPPE 表现出较强的流动性；而在 15~40℃ 的温度下则表现为流动性较差的凝胶状态，如图 2 所示。在组装电池的过程中，将电极、电解质的温度始终维持在 50℃，此时电解质流动性能较好，粘度为 0.76 Pa·s，有利于电解质更好地渗透进多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜中，并能增强电解质和电极间的界面接触。组装完毕后电池冷却至室温，电解质转变为凝胶状态，便于电池的存储和运输。实际应用中，由于太阳光谱中红外波段的热效应，DSSC 的工作温度一般高于 50℃，此时相当于液态电池，表现出较高的转换效率 7.22%。可见，QS-TPPE 这种可逆的热塑性反应对 DSSC 的制备、长期稳定性及实际应用等方面都有很大益处。SHI 等<sup>[14]</sup>用高分子量的 PEO（ $M_w = 2 \times 10^6$ ）作为聚合物基体（质量分数为 10%），固化液态电解质并制备出 QS-TPPE，相应的电池在 100 mW·cm<sup>-2</sup> 和 30 mW·cm<sup>-2</sup> 光照下的光电转换效率分别为 6.12% 和 10.11%。

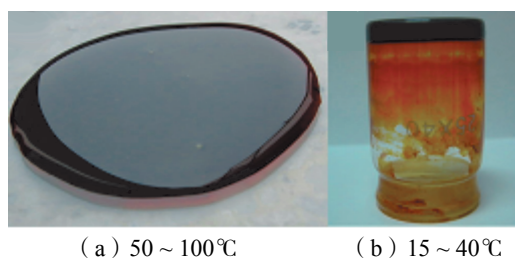


图 2 PEG/PC/KI+I<sub>2</sub> 体系在不同温度下制备得到的 TPPE<sup>[11]</sup>  
Fig. 2 TPPE prepared through PEG/PC/KI+I<sub>2</sub> under different temperatures<sup>[11]</sup>

除了将聚合物固化剂与液态电解质进行简单的混合，也有其他一些方法制备 QS-TPPE。LEE 等<sup>[15]</sup>将 PS 纳米微粒涂覆在 Pt 对电极的表面，当将液态电解质填充到组装好的 DSSC 中时，PS 将会溶解并作为固化剂使液态电解质转变为准固态电



解质。用这种 QS-TPPE 制备的 DSSC 转换效率为 7.59%，而液态电解质 DSSC 的效率为 7.54%，且这种电池的长期稳定性得到了一定的提升。SEO 等<sup>[16]</sup>把溴化的聚 2,6-二甲基-1,4-苯醌 (BPPO) 纳米纤维置于光电阳极的表面，BPPO 会溶解在液态电解质中并进行固化，形成 QS-TPPE，相应的 DSSC 与传统的液态电解质的效率相近，并且能表现出优良的长期稳定性。

## 2.2 准固态热固性聚合物电解质 (QS-TSPE)

另一种准固态聚合物电解质是热固性聚合物电解质。这种电解质是通过有机小分子的化学交联或共价交联作用形成三维聚合物网络结构，固化液态电解质而得到的<sup>[9,17-18]</sup>。在温度变化情况下，这种电解质不能进行可逆的热转换，因此称之为准固态热固性聚合物电解质 (quasi-solid thermosetting polymer electrolyte, QS-TSPE)<sup>[19]</sup>。QS-TSPE 虽然从外观上看是固态的，但由于在其体系中仍然残留了一些液态电解质，我们仍把它归为准固态电解质的范畴。QS-TPPE 和 QS-TSPE 的主要区别在于，QS-TPPE 是物理交联形成的，而 QS-TSPE 是化学交联形成的。尽管 QS-TSPE 的离子电导率比 QS-TPPE 和液态电解质的要低，但它的物理性能、化学性能、热稳定性都比其他两种电解质要好，因此，QS-TSPE 是能

得到具有良好光电性能和长期稳定性 DSSC 的一种优质的电解质<sup>[20-21]</sup>。

制备 QS-TSPE 有三种常用的方法，如图 3 所示。第一种制备方法是光引发原位聚合，将未交联的单体或低聚物溶解在液态电解质中，然后注入到组装好的 DSSC 中，DSSC 的液态电解质或对电极中已含有交联剂，在光照的条件下，将引发原位聚合并发生交联反应，形成准固态化学交联电解质 QS-TSPE。2001 年，MATSUMOTO 等<sup>[22]</sup>首次多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜上通过光引发  $\alpha$ -甲基丙烯酸酯- $\omega$ -甲氧基八聚环氧乙烷 [ $\alpha$ -methacryloyl- $\omega$ -methoxyocta(oxyethylene), MMO] 发生原位聚合，固化液态电解质，从而制备出 QS-TSPE。用这种电解质制得的 DSSC 的离子电导率为 2.67 mS·cm<sup>-1</sup>，光电转换效率为 2.62%，能达到液态电解质的 86.4%。在这之后，HAYASE 小组<sup>[23-29]</sup>系统地研究了能用于 DSSC 的光引发原位聚合的化学交联电解质 QS-TSPE。2011 年，PARVEZ 等<sup>[30]</sup>在 DSSC 的 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜中注入含 PEG 和双官能团的 PEGDA (聚乙二醇二丙烯酸酯) 单体的电解质溶液；在 100 mW·cm<sup>-2</sup> 的紫外光下照射 20 min，PEG 和 PEGDA 形成交联结构，DSSC 的转换效率从 2.58% 升高到 4.18%，并且表现出比纯 PEG 液态电解质更好的长期稳定性。

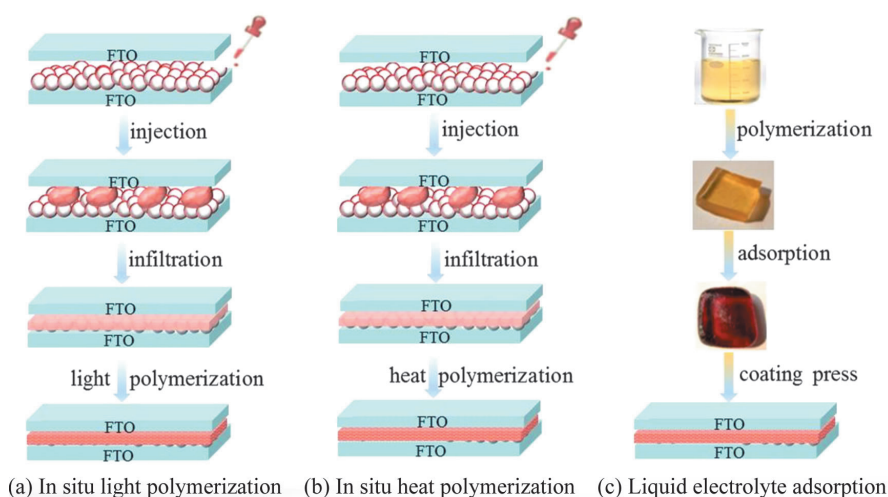


图 3 QS-TSPE 的制备方法<sup>[6]</sup>

Fig. 3 Preparation of QS-TSPE<sup>[6]</sup>

第二种制备方法与第一种方法类似，是热引发原位聚合<sup>[22,30-31]</sup>。KOMIYA 等<sup>[32]</sup>使用聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)三甲基丙烯酸酯[poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) trimethacrylate]作为制备准固态电解质的前驱体，注入到组装好的电池中，

在 90℃ 下加热 90 min，形成三维网络结构。也许是由于三维网络结构的作用抑制了反向电流，用这种 QS-TSPE 制得的 DSSC 与液态电解质相比，具有更高的  $V_{oc}$  和较高的光电效率，为 8.1%。WANG 等<sup>[33]</sup>制备出一种隐含了化学交联凝胶电解质前驱体的

项链状准固态聚合物电解质,并将其注入组装好的 DSSC 中,加热到 80℃后产生凝胶化,引发了原位聚合形成三维共价交联聚合物网络,最终形成 QS-TSPE。该 DSSC 的电流密度为 13~17 mA·cm<sup>-2</sup>,光电效率为 7.72%。

第三种制备方法是液态电解质吸附法<sup>[19,21,34-43]</sup>,采用已化学交联的大分子聚合物作为基质吸附液态电解质或将其在液态电解质中溶胀。梁桂杰等<sup>[44]</sup>合成聚柠檬酸-乙二醇(PCE)交联聚合物作为基体吸收液态电解质,制备出 PCE/LiI/I<sub>2</sub> 交联聚合物电解质,其形成示意图如图 4 所示。WU 等<sup>[19-21]</sup>通过典型的 PAA-PEG/NMP+GBL/NaI+I<sub>2</sub>(PAA:聚丙烯酸, NMP: N-甲基吡咯烷酮, GBL: γ-羟基丁酸内酯)体系制备出一种 QS-TSPE,经过两亲性 PEG 改性后, PAA-PEG 表现出高水平的有机溶剂吸收能力,能吸收自重 8~10 倍的液态电解质。将 PAA-PEG 浸泡在液态电解质中,由实验现象可见其浸泡前是黄色的,

浸泡后变为棕色,表明含碘电解质已被吸收,最终得到 QS-TSPE,如图 5 所示。这种 QS-TSPE 具有较高的离子电导率,为 6.12 mS·cm<sup>-1</sup>,相应的 DSSC 表现出卓越的长期稳定性,且转换效率为 6.10%。此外,当在 PAA-PEG 体系中引入第三种组分聚吡咯(PPY),可形成 PAA-PEG-PPY 聚合物基质,相应的 DSSC 的效率可达 7.0%。ILEPERUMA 等<sup>[45]</sup>用制备的超薄多孔聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)共聚物薄膜吸收有机液体电解质后制得超薄多孔 PVDF-HFP 薄膜电解质,相应的 DSSC 效率为 8.35%,而液态电解质 DSSC 的效率为 7.9%。HO 小组<sup>[46]</sup>用聚氧化乙烯嵌段的多官能团共聚物、氨基酸交联剂、酰胺交联剂来制备 3D 网络纳米通道并吸收液态电解质制得 QS-TSPE。这种电解质相应的 DSSC 的效率为 9.48%,比液态电解质 DSSC 的 8.84%要高,这可能是由于 QS-TSPE 的存在能够有效地抑制暗反应。

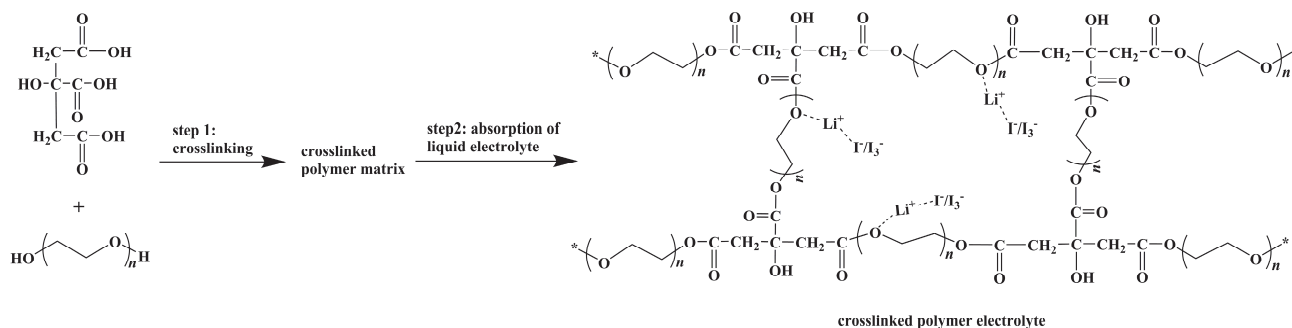


图 4 PCE/LiI/I<sub>2</sub> 交联聚合物电解质的形成示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 4 Formation of the PCE/LiI/I<sub>2</sub> crosslinked polymer electrolyte<sup>[44]</sup>

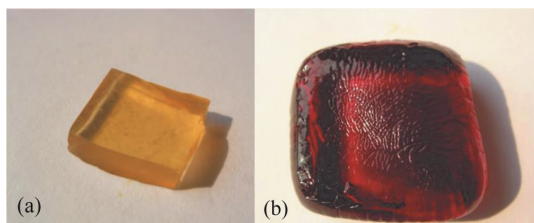


图 5 PAA-PEG 在含碘液体电解质中浸泡前 (a) 和浸泡后 (b) 的对比<sup>[19]</sup>

Fig. 5 PAA-PEG before (a) and after (b) being soaked in iodide/triiodide liquid electrolyte<sup>[19]</sup>

PARK 等<sup>[47-49]</sup>2012 年发明了一种引发表面原位聚合的方法制备 QS-TSPE。其研究表明,在纳米晶 TiO<sub>2</sub> 表面引发的交联聚合作用将会导致 TiO<sub>2</sub> 粒子密封,这种密封效果会提高 DSSC 的稳定性和光电性能,其光电效率从 7.6% 提高到 8.1%。2013 年,他们在纳米晶 TiO<sub>2</sub> 颗粒的表面通过引发甲基丙烯酸甲

酯(MMA)和 1,6-己二醇二丙烯酸盐(HDDA)发生交联聚合反应,合成了纳米多孔网状聚合物。这种纳米多孔结构能够有选择的运输碘离子,显著地抑制暗电流,相应 DSSC 的转换效率为 10.6%,比液态电解质 DSSC 高出 20%。

### 2.3 准固态复合型聚合物电解质

在液态聚合物电解质中加入无机材料,如 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、碳等作为固化剂制备得到准固态复合型聚合物电解质(quasi-solid composite polymer electrolyte)<sup>[50-51]</sup>。众所周知,许多聚合物电解质由于其严格的结晶性导致其表现出较低的离子电导率。在 DSSC 中,添加无机纳米粒子可以固化液态电解质转变为准固态电解质,进而提高电解质的离子电导率和长期稳定性<sup>[52-59]</sup>。同时,在电解质中掺杂无机纳米粒子会形成有机和/或有机-无机

网络结构,  $\Gamma/\Gamma_3^-$  离子能有序排列并在无机纳米粒子网络中运输, 将加快电荷传输速度<sup>[60-63]</sup>。

掺杂  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  无机纳米粒子是制备准固态复合型聚合物电解质常用的固化剂。1998 年前后, CLEMENTE 等<sup>[64]</sup>和 CROCE 等<sup>[65-66]</sup>提出在聚合物电解质中加入无机纳米粒子来改变电解质的物理状态和电导率。其研究显示, 在电解质中加入  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉末后, 由于增大了电解质的非晶度, PEO- $\text{LiClO}_4$  电解质的电导率有所上升。KATSAROS 等<sup>[67-68]</sup>在含聚环氧乙烷 (PEO)、 $\text{LiI}$  和  $\text{I}_2$  的聚合物电解质中加入  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒, 相应 QS-DSSC 在  $65.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的光强下效率为 4.2%。HUO 等<sup>[61]</sup>用  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒作固化剂固化 PVDF-HFP 液态电解质 (如图 6 所示), 这种纳米  $\text{TiO}_2$  聚合物电解质所制得的 QS-DSSC 的光电转换效率为 7.18%, 而液态电解质 DSSC 的效率为 7.01%。其电阻抗谱图显示, 加入  $\text{TiO}_2$  纳米粒子能减少电解质与电极间的电荷复合, 而且这种 DSSC 在  $60^\circ\text{C}$  下加热 1 000 h 后仍能保持其 90% 的光电性能。MENG 小组<sup>[69-71]</sup>将  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒加入到  $\text{LiI}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  液态电解质中, 电解质从溶胶状态转变为准固态, 制备出一种环境友好型的复合型聚合物电解质。这种  $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  复合型聚合物电解质所制得的 QS-DSSC 的光电转换效率为 6.1%。ZHANG 等<sup>[72]</sup>将用 PEG 嫁接后的  $\text{ZnO}$  纳米颗粒分散在液态电解质中形成准固态复合型聚合物电解质 ( $\text{ZnO}-\text{PEG} : \text{PEG} : \text{KI} : \text{I}_2 = 19.3 : 73.3 : 6.7 : 0.67$ ), 相应的 QS-DSSC 的效率为 3.1%。在电解质中再加入 4-叔丁基吡啶 (TBP) 组分后, 电池的效率增加到 5.0%。



图 6 液态电解质、凝胶电解质 (倒置)、添加  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的复合凝胶电解质 (倒置) 的图示 (从左到右)<sup>[61]</sup>

Fig. 6 Electrolyte photos, from left to right, of liquid, normal gel (bottle upside down) and titania nanoparticles composite gel (bottle upside down)<sup>[61]</sup>

此外, 介孔颗粒 (MCM-41)、纳米黏土、碳纳米材料等也可作为固化剂制备准固态复合型聚合物电解质。介孔二氧化硅 MCM-41 纳米颗粒由于其独特的介孔结构和较大比表面积, 为氧化还原电对提供了传输的纳米通道, 掺杂介孔颗粒的聚合物电解质相应的 DSSC 的效率为  $4.65\%$  ( $30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )<sup>[73]</sup>。最近, MHAISALKAR 和 UCHIDA 小组<sup>[74-75]</sup>通过合成的硝酸盐-铝碳酸镁纳米黏土固化液态电解质制备出一种准固态复合型聚合物电解质, 相应的 DSSC 的效率为 10.1%。

## 2.4 准固态离子型聚合物电解质

离子液体是指在室温下呈现液体状态的离子化合物, 也称之为室温融盐, 一般由有机杂环阳离子和无机阴离子组成, 其中阴离子是碘离子的离子液体较多地应用于 DSSC 领域。相对于有机溶剂电解质, 离子液体电解质的蒸汽压低, 基本不挥发, 并且化学性质稳定, 具有较大的温度范围, 电化学窗口宽, 电导率较高。在离子液体溶液中加入高分子聚合物、小分子交联剂或无机纳米颗粒等进行固化能得到准固态离子型电解质。将聚合物作为固化剂, 引入离子液体, 得到的准固态离子型聚合物电解质 (quasi-solid ionic liquid polymer electrolytes), 同时兼备了离子液体和聚合物的优点, 所组成 DSSC 的热稳定性和化学稳定性都得到了提高, 因此受到了一定的关注<sup>[8,76]</sup>。

2002 年, WANG 等<sup>[77]</sup>首次利用聚合物作为固化剂制备 DSSC 的准固态离子型聚合物电解质。首先用离子液体 1-甲基-3-丙基咪唑碘 (MPII) 与 P(VDF-HFP) 结合形成聚合物凝胶电解质, 然后用染料 Z907 敏化光阳极, 制得 DSSC。该电池在  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的光强下, 电池的  $J_{\text{sc}}$ 、 $V_{\text{oc}}$ 、 $FF$  分别为  $11.29 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.665 \text{ V}$ 、 $0.712$ , 光电转换效率达到 5.3%, 与液态电解质 DSSC 很接近, 而且其体系比较稳定, 经过长时间照射后电池的效率无明显下降, 这一点对 DSSC 的实用化是非常重要的。

LI 等<sup>[78]</sup>采用氯化 (1-丁基-3-甲基咪唑) ( $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ ) 为溶剂、碘化-1-甲基-3-丙基咪唑 (MPII) 为碘源、聚 (甲基丙烯酸羟乙酯/丙三醇)  $[\text{P}(\text{HEMA}/\text{GR})]$  为凝胶剂, 制备了一种吸附离子液体的准固态聚合物电解质。由于两亲性的  $\text{P}(\text{HEMA}/\text{GR})$  具有超凡的吸收能力, 离子液体电



质能被吸收并与 P(HEMA/GR)进行相互作用。这种准固态聚合物离子液体电解质表现出较高的离子电导率 ( $14.29 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 和良好的耐久性能, 相应的 DSSC 的效率为 7.15%。

2014 年, CHANG 等<sup>[79]</sup>合成了一种新型的聚合物离子液体 POEI-II, 用于制备 DSSC 的凝胶电解质, 如图 7 所示。这种 POEI-II 凝胶电解质相应的 QS-DSSC 达到较高的光电转换效率 7.19%。此外, 在 POEI-II 凝胶电解质中添加多壁碳纳米管 (MWCNT) 后 (如图 8 所示), 由于扩展传输材料 (EETM) 的影响, 能进一步提升电池的性能。这种

POEI-II/MWCNT 凝胶电解质的 DSSC 得到的最高转换效率为 7.65%, 且在 50°C 下存放超过 1 000 h 后仍保持稳定。

离子液体与传统的有机溶剂相比有很多优点, 离子型电解质在 DSSC 中的应用受到越来越多的重视。但它同时也存在着一些不足, 由于离子液体的粘度较大, 会影响碘离子的扩散, 进而降低了电池的光电转换效率。因此, 采用低粘度离子液体、使用两种或两种以上的离子液体混合使其性能互补, 能进一步推动此类离子型电解质的实用化, 将会是今后研究的重点<sup>[8,76]</sup>。

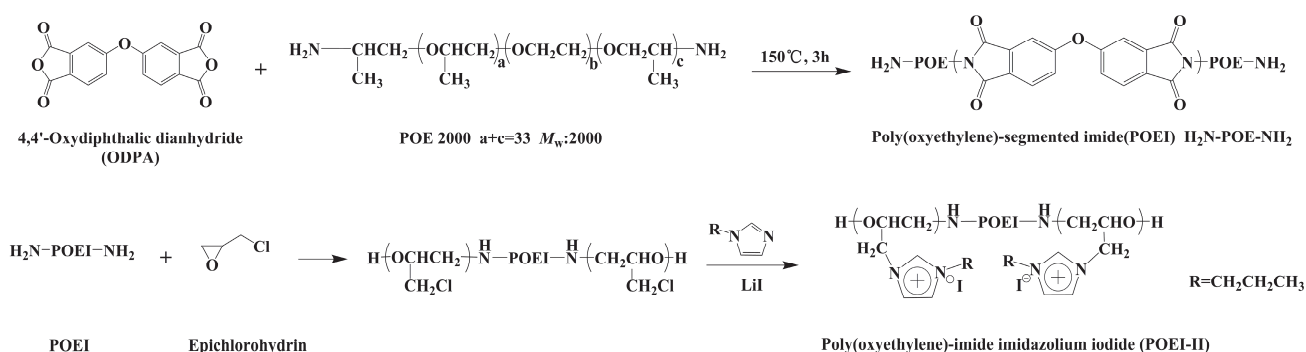


图 7 POE-II 的合成路径<sup>[79]</sup>

Fig. 7 Synthetic pathway to poly(oxyethylene)-imide imidazolium iodide (POE-II)<sup>[79]</sup>

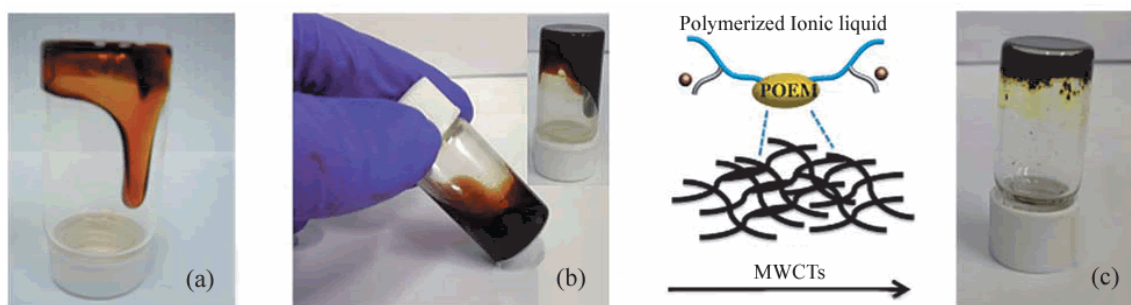


图 8 (a) 原始 POEI-II, (b) POEI-II 凝胶电解质, (c) POEI-II/MWCNT 凝胶电解质的图示<sup>[79]</sup>

Fig. 8 Electrolyte photographs of (a) pristine POEI-II, (b) POEI-II gel, and (c) POEI-II/MWCNT gel<sup>[79]</sup>

### 3 展 望

采用准固态聚合物电解质代替传统的液态电解质组装而成的染料敏化太阳能电池, 在弥补液态电解质易挥发和泄漏等不足的同时能提高电池的稳定性, 然而其光电转换效率仍低于液态电解质电池。我们分析认为主要是由于以下几个原因: (1) 准固态聚合物电解质体系的粘度大, 电导率与液态电解质相比相对较低; (2) 具有高结晶性的聚合物在低温下易析出, 不利于电解质与电极的界面接触并降低

其润湿性能; (3) 当温度升高时, 仍然存在挥发、稳定性下降等问题。为了克服上述缺点, 目前的研究主要采取以下措施改进聚合物电解质: (1) 添加增塑剂, 提高高分子链段的移动能力, 降低体系粘度进而增加离子电导率; (2) 添加交联剂, 在提高机械强度的同时抑制高分子结晶; (3) 采用两种或以上的聚合物共混或共聚, 降低电解质内部的结晶度, 提高电导率; (4) 合成超支化聚合物电解质等<sup>[80-84]</sup>。

目前, 准固态聚合物电解质在染料敏化太阳能电池中的应用中虽然已经取得了一定的进展, 但是

研究进程仍处于初级阶段,还有很多问题没有解决,仍有很大的发展潜力。相信在我们广大科研工作者的共同努力下,染料敏化太阳能电池的光电转换效率将得到进一步的提高,产业化指日可待。

## 参考文献

- [1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films[J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740. DOI: 10.1038/353737a0.
- [2] MATHEW S, YELLA A, GAO P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. *Nature chemistry*, 2014, 6(3): 242-247. DOI: 10.1038/nchem.1861.
- [3] 孙旭辉, 包塔娜, 张凌云, 等. 染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(1): 47-52. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2012.01.003.
- [4] 林琳, 林建明, 康世杰, 等. 染料敏化太阳能电池中电解质的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(IX): 292-294, 298.
- [5] 王惟嘉, 杨英, 郭学益, 等. 准固态聚合物电解质在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *化学通报*, 2011, 74(2): 144-149. DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2011.02.013.
- [6] WU J H, LAN Z, LIN J M, et al. Electrolytes in dye-sensitized solar cells[J]. *Chemical reviews*, 2015, 115(5): 2136-2173. DOI: 10.1021/cr400675m.
- [7] 陈炜, 孙晓丹, 李恒德, 等. 染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. *世界科技研究与发展*, 2004, 26(5): 27-35. DOI: 10.16507/j.issn.1006-6055.2004.05.006.
- [8] 刘雨欣, 唐宏哲. 染料敏化太阳能电池研究进展[J]. *现代制造技术与装备*, 2015(5): 27-30. DOI: 10.16107/j.cnki.mmte.2015.0274.
- [9] NOGUEIRA A F, LONGO C, DE PAOLI M-A. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2004, 248(13/14): 1455-1468. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.05.018.
- [10] WU J H, LAN Z, HAO S C, et al. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells[J]. *Pure and applied chemistry*, 2008, 80(11): 2241-2258. DOI: 10.1351/pac200880112241.
- [11] WU J H, HAO S C, LAN Z, et al. A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced functional materials*, 2007, 17(15): 2645-2652. DOI: 10.1002/adfm.200600621.
- [12] SONG D, CHO W, LEE J H, et al. Toward higher energy conversion efficiency for solid polymer electrolyte dye-sensitized solar cells: ionic conductivity and TiO<sub>2</sub> pore-filling[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5(7): 1249-1258. DOI: 10.1021/jz5002727.
- [13] CAO F, OSKAM G, SEARSON P C. A solid state, dye sensitized photoelectrochemical cell[J]. *The journal of physical chemistry*, 1995, 99(47): 17071-17073. DOI: 10.1021/j100047a003.
- [14] SHI Y T, ZHAN C, WANG L D, et al. The electrically conductive function of high-molecular weight poly(ethylene oxide) in polymer gel electrolytes used for dye-sensitized solar cells[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2009, 11(21): 4230-4235. DOI: 10.1039/B901003C.
- [15] LEE K S, JUN Y, PARK J H. Controlled dissolution of polystyrene nanobeads: transition from liquid electrolyte to gel electrolyte[J]. *Nano letters*, 2012, 12(5): 2233-2237. DOI: 10.1021/nl204287w.
- [16] SEO S-J, YUN S-H, WOO J-J, et al. Preparation and characterization of quasi-solid-state electrolytes using a brominated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) electrospun nanofiber mat for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochemistry communications*, 2011, 13(12): 1391-1394. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.08.018.
- [17] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A new silicon P-N junction photocell for converting solar radiation into electrical power[J]. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25(5): 676-677. DOI: 10.1063/1.1721711.
- [18] LISKA P, VLACHOPOULOS N, NAZEERUDDIN M K, et al. cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate ruthenium(II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible[J]. *Journal of the american chemical society*, 1988, 110(11): 3686-3687. DOI: 10.1021/ja00219a068.
- [19] WU J H, LAN Z, LIN J M, et al. A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced materials*, 2007, 19(22): 4006-4011. DOI: 10.1002/adma.200602886.
- [20] KANG M-S, AHN K-S, LEE J-W. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing ternary component polymer-gel electrolytes[J]. *Journal of power sources*, 2008, 180(2): 896-901. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.087.
- [21] LAN Z, WU J H, HAO S C, et al. Template-free synthesis of closed-microporous hybrid and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Energy & environmental science*, 2009, 2(5): 524-528. DOI: 10.1039/B821908G.
- [22] MATSUMOTO M, WADA Y, KITAMURA T, et al. Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell using polymer electrolyte[J]. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 2001, 74(2): 387-393. DOI: 10.1246/bcsj.74.387.
- [23] KATO T, OKAZAKI A, HAYASE S. Latent gel electrolyte precursors for quasi-solid dye sensitized solar cells[J]. *Chemical communications*, 2005(3): 363-365. DOI: 10.1039/b412462f.
- [24] MIKOSHIBA S, MURAI S, SUMINO H, et al. Anomalous increase in photocurrent density for quasi-solid dye sensitized solar cells by addition of Tetra(bromomethyl)benzene[J]. *Chemistry letters*, 2002, 31(9): 918-919. DOI: 10.1246/cl.2002.918.
- [25] MIKOSHIBA S, MURAI S, SUMINO H, et al. Ionic liquid type dye-sensitized solar cells: increases in photovoltaic performances by adding a small amount of water[J]. *Current applied physics*, 2005, 5(2): 152-158. DOI: 10.1016/j.cap.2004.06.023.
- [26] MURAI S, MIKOSHIBA S, SUMINO H, et al. Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing chemically cross-linked gel: How to make gels with a small amount of gelator[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2002, 148(1/3): 33-39. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00046-1.
- [27] MURAI S, MIKOSHIBA S, SUMINO H, et al. Quasi-solid dye sensitised solar cells filled with phase-separated chemically cross-linked ionic gels[J].



- Chemical communications, 2003(13): 1534-1535. DOI: 10.1039/b302793g.
- [28] SAKAGUCHI S, UEKI H, KATO T, et al. Quasi-solid dye sensitized solar cells solidified with chemically cross-linked gelators: Control of TiO<sub>2</sub>/gel electrolytes and counter Pt/gel electrolytes interfaces[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2004, 164(1/3): 117-122. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2003.11.014.
- [29] SHIBATA Y, KATO T, KADO T, et al. Quasi-solid dye sensitized solar cells filled with ionic liquid—increase in efficiencies by specific interaction between conductive polymers and gelators[J]. Chemical communications, 2003(21): 2730-2731. DOI: 10.1039/b305368g.
- [30] PARVEZ M K, IN I, PARK J M, et al. Long-term stable dye-sensitized solar cells based on UV photo-crosslinkable poly(ethylene glycol) and poly(ethylene glycol) diacrylate based electrolytes[J]. Solar energy materials and solar cells, 2011, 95(1): 318-322. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.018.
- [31] BELLA F, BONGIOVANNI R. Photoinduced polymerization: an innovative, powerful and environmentally friendly technique for the preparation of polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 2013, 16: 1-21. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.03.002.
- [32] KOMIYA R, HAN L, YAMANAKA R, et al. Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2004, 164(1/3): 123-127. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2003.11.015.
- [33] WANG L, FANG S B, LIN Y, et al. A 7.72% efficient dye sensitized solar cell based on novel necklace-like polymer gel electrolyte containing latent chemically cross-linked gel electrolyte precursors[J]. Chemical communications, 2005(45): 5687-5689. DOI: 10.1039/b510335e.
- [34] LAN Z, WU J H, LIN J M, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with a novel efficient absorbent for liquid electrolyte based on PAA-PEG hybrid[J]. Journal of power sources, 2007, 164(2): 921-925. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.011.
- [35] LAN Z, WU J H, LIN J M, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells containing P(MMA-co-AN)-based polymeric gel electrolyte[J]. Polymers for advanced technologies, 2011, 22(12): 1812-1815. DOI: 10.1002/pat.1675.
- [36] LAN Z, WU J H, LIN J M, et al. Influence of molecular weight of PEG on the property of polymer gel electrolyte and performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica acta, 2007, 52(24): 6673-6678. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.04.076.
- [37] LI P, WU J H, HAO S C, et al. Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on the cross-linked poly(ethylene glycol) electrolyte with tetraethoxysilane[J]. Journal of applied polymer science, 2011, 120(3): 1752-1757. DOI: 10.1002/app.33369.
- [38] LI P J, WU J H, HUANG M L, et al. The application of P(MMA-co-MAA)/PEG polyblend gel electrolyte in quasi-solid state dye-sensitized solar cell at higher temperature[J]. Electrochimica acta, 2007, 53(2): 903-908. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.068.
- [39] TANG Z Y, LIU Q, TANG Q W, et al. Preparation of PAA-g-CTAB/PANI polymer based gel-electrolyte and the application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica acta, 2011, 58: 52-57. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.074.
- [40] TANG Z Y, WU J H, LI Q H, et al. The preparation of poly(glycidyl acrylate)-polypyrrole gel-electrolyte and its application in dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(17): 4883-4888. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.03.081.
- [41] TANG Z Y, WU J H, LIU Q, et al. Preparation of poly(acrylic acid)/gelatin/polyaniline gel-electrolyte and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Journal of power sources, 2012, 203: 282-287. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.039.
- [42] WU J H, LAN Z, WANG D B, et al. Quasi-solid state dye-sensitized solar cells-based gel polymer electrolytes with poly(acrylamide)-poly(ethylene glycol) composite[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2006, 181(2/3): 333-337. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.12.015.
- [43] ZHOU Y, LIN G, SHIH A J, et al. Assembly pressure and membrane swelling in PEM fuel cells[J]. Journal of power sources, 2009, 192(2): 544-551. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.085.
- [44] 梁桂杰, 钟志成, 许杰, 等. 基于新型交联聚合物电解质的准固态染料敏化太阳能电池[J]. 物理化学学报, 2012, 28(12): 2852-2860. DOI: 10.3866/PKU.WHXB.201210091.
- [45] YANG H S, ILPERUMA OA, SHIMOMURA M, et al. Effect of ultra-thin polymer membrane electrolytes on dye-sensitized solar cells[J]. Solar energy materials and solar cells, 2009, 93(6/7): 1083-1086. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.019.
- [46] DONG R-X, SHEN S-Y, CHEN H-W, et al. A novel polymer gel electrolyte for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 1(29): 8471-8478. DOI: 10.1039/c3ta11331k.
- [47] PARK S-H, LIM J, KWON Y S, et al. Tunable nanoporous network polymer nanocomposites having size-selective ion transfer for dye-sensitized solar cells[J]. Advanced energy materials, 2013, 3(2): 184-192. DOI: 10.1002/aenm.201200437.
- [48] PARK S-H, LIM J, SONG I Y, et al. Stable dye-sensitized solar cells by encapsulation of N719-sensitized TiO<sub>2</sub> electrodes using surface-induced cross-linking polymerization[J]. Advanced energy materials, 2012, 2(2): 219-224. DOI: 10.1002/aenm.201100533.
- [49] PARK S-H, SONG I Y, LIM J, et al. A novel quasi-solid state dye-sensitized solar cell fabricated using a multifunctional network polymer membrane electrolyte[J]. Energy & environmental science, 2013, 6(5): 1559-1564. DOI: 10.1039/c3ee24496b.
- [50] DI NOTO V, LAVINA S, GIFFIN G A, et al. Polymer electrolytes: Present, past and future[J]. Electrochimica acta, 2011, 57: 4-13. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.048.
- [51] LI B, WANG L D, KANG B N, et al. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Solar energy materials and solar cells, 2006, 90(5): 549-573. DOI: 10.1016/j.solmat.2005.04.039.
- [52] CHEN C-L, TENG H S, LEE Y-L. In situ gelation of electrolytes for highly efficient gel-state dye-sensitized

- solar cells[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(36): 4199-4204. DOI: 10.1002/adma.201101448.
- [53] CHEN J N, XIA J B, FAN K, et al. A novel CuI-based iodine-free gel electrolyte for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(16): 5554-5560. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.109.
- [54] KAWANO R, WATANABE M. Equilibrium potentials and charge transport of an  $I_3^-/I^-$  redox couple in an ionic liquid[J]. *Chemical communications*, 2003(3): 330-331. DOI: 10.1039/b208388b.
- [55] KIM J H, KANG M S, KIM Y J, et al. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles[J]. *Chemical communications*, 2004(14): 1662-1663. DOI: 10.1039/b405215c.
- [56] LEE C-P, CHEN P-Y, VITTAL R, et al. Iodine-free high efficient quasi solid-state dye-sensitized solar cell containing ionic liquid and polyaniline-loaded carbon black[J]. *Journal of materials chemistry*, 2010, 20(12): 2356-2361. DOI: 10.1039/b922350a.
- [57] LIM S J, CHOI Y J, SONG K S, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells assembled by in-situ chemical cross-linking at ambient temperature[J]. *Electrochemistry communications*, 2011, 13(11): 1284-1287. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.08.020.
- [58] USUI H, MATSUI H, TANABE N, et al. Improved dye-sensitized solar cells using ionic nanocomposite gel electrolytes[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2004, 164(1/3): 97-101. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2003.12.020.
- [59] WANG H X, LI H, XUE B F, et al. Solid-state composite electrolyte  $LiI/3$ -hydroxypropionitrile/ $SiO_2$  for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American chemical society*, 2005, 127(17): 6394-6401. DOI: 10.1021/ja043268p.
- [60] BERGINC M, HOČEVAR M, KRAŠOVEC U O, et al. Ionic liquid-based electrolyte solidified with  $SiO_2$  nanoparticles for dye-sensitized solar cells[J]. *Thin solid films*, 2008, 516(14): 4645-4650. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.079.
- [61] HUO Z P, DAI S Y, WANG K J, et al. Nanocomposite gel electrolyte with large enhanced charge transport properties of an  $I_3^-/I^-$  redox couple for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2007, 91(20): 1959-1965. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.08.003.
- [62] KUBO W, KITAMURA T, HANABUSA K, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator[J]. *Chemical communications*, 2002(4): 374-375. DOI: 10.1039/b110019j.
- [63] STATHATOS E, LIANOS P, ZAKEERUDDIN S M, et al. A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid[J]. *Chemistry of materials*, 2003, 15(9): 1825-1829. DOI: 10.1021/cm0213568.
- [64] CLEMENTE A, PANERO S, SPILA E, et al. Solid-state, polymer-based, redox capacitors[J]. *Solid state ionics*, 1996, 85(1/4): 273-277. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00070-7.
- [65] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394(6692): 456-458. DOI: 10.1038/28818.
- [66] CROCE F, PERSI L, RONCI F, et al. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1/4): 47-52. DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00329-5.
- [67] KATSAROS G, STERGIPOULOS T, ARABATZIS I M, et al. A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2002, 149(1/3): 191-198. DOI: 10.1016/s1010-6030(02)00027-8.
- [68] STERGIPOULOS T, ARABATZIS I M, KATSAROS G, et al. Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline  $TiO_2$  photoelectrochemical cells[J]. *Nano letters*, 2002, 2(11): 1259-1261. DOI: 10.1021/nl025798u.
- [69] AN H L, XUE B F, LI D M, et al. Environmentally friendly  $LiI$ /ethanol based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochemistry communications*, 2006, 8(1): 170-172. DOI: 10.1016/j.elecom.2005.11.012.
- [70] LI D M, QIN D, DENG M H, et al. Optimization the solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells[J]. *Energy & environmental science*, 2009, 2(3): 283-291. DOI: 10.1039/b813378f.
- [71] XUE B F, WANG H X, HU Y S, et al. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells[J]. *Photochemical & photobiological sciences*, 2004, 3(10): 918-919. DOI: 10.1039/b412647e.
- [72] ZHANG X, YANG H, XIONG H-M, et al. A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on the stable polymer-grafted nanoparticle composite electrolyte[J]. *Journal of power sources*, 2006, 160(2): 1451-1455. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.008.
- [73] GENG Y, SUN X, CAI Q, et al. Gel electrolytes containing several kinds of particles used in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Rare metals*, 2006, 25(6): 201-206. DOI: 10.1016/s1001-0521(07)60074-6.
- [74] WANG X, DENG R, KULKARNI S A, et al. Investigation of the role of anions in hydrotalcite for quasi-solid state dye-sensitized solar cells application[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2013, 1(13): 4345-4351. DOI: 10.1039/c3ta01581e.
- [75] WANG X, KULKARNI S A, ITO B I, et al. Nanoclay gelation approach toward improved dye-sensitized solar cell efficiencies: an investigation of charge transport and shift in the  $TiO_2$  conduction band[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(2): 444-450. DOI: 10.1021/am3025454.
- [76] 秦达, 郭晓枝, 孙惠成, 等. 染料敏化太阳能电池固态电解质[J]. *化学进展*, 2011, 23(2/3): 557-568.
- [77] WANG P, ZAKEERUDDIN S M, EXNAR I, et al. High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte[J]. *Chemical communications*, 2002(24): 2972-2973. DOI: 10.1039/b209322g.
- [78] LI Q H, TANG Q W, DU N, et al. Employment of ionic liquid-imbibed polymer gel electrolyte for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of power sources*, 2014, 248: 816-821. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.027.
- [79] CHANG L-Y, LEE C-P, LI C-T, et al. Synthesis of a novel amphiphilic polymeric ionic liquid and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(48): 20814-20822. DOI: 10.1039/c4ta05436a.

- [80] 史彦涛, 孙晓丹, 翁端, 等. 准固态电解质在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 世界科技研究与发展, 2006, 28(3): 45-50, 19. DOI: 10.16507/j.issn.1006-6055.2006.03.009.
- [81] 陈就斌, 徐雪青, 史继富, 等. 准固态电解质在染料敏化太阳能电池中的应用和发展[J]. 新能源进展, 2013, 1(2): 137-144. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2013.02.003.
- [82] 胡滨, 刘国军, 胡志强, 等. 染料敏化太阳能电池中凝胶电解质的研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(1): 31-34. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2008.01.022.
- [83] 周娴, 潘华锦, 张莉, 等. 高分子聚合物在太阳能电池电解质中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(3): 31-34, 36. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2010.03.019.
- [84] 崔艳峥. 染料敏化太阳能电池准固态聚合物电解质研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2013.

### 作者简介:

方悦韵(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事染料敏化太阳能电池准固态电解质的研究与开发。

黄启章(1990-), 男, 博士研究生, 主要从事染料敏化太阳能电池电解质的研究与开发。

史继富(1982-), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事染料敏化太阳能电池、太阳能光热利用的研究。

徐刚(1970-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 中国科学院“百人计划”项目引进人才, 主要从事太阳能光热、光电纳米复合材料的研究与开发。