

聚偏氟乙烯准固态电解质薄膜的 制备及性能研究

王志涛^{1,2}, 张林森², 金恺², 白庆玲², 司延举³, 董会超², 王力臻²

- (1. 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300;
2. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001;
3. 许继集团河南龙源花木有限责任公司, 河南 许昌 462000)

摘要:以聚偏氟乙烯(PVDF)为凝胶剂、DMF为溶剂,用旋涂法制备了PVDF聚合物薄膜.采用扫描电镜、电化学交流阻抗、线性扫描伏安法分别对PVDF薄膜的微观形貌、准固态电解质的电导率及其组装的染料敏化太阳能电池(DSSCs)的输出电流-电压性能进行表征.测试结果表明:PVDF与DMF的质量比及匀胶机转速,影响PVDF膜的微观形貌及吸液性能,从而影响准固态电解质的电导率及DSSCs的光电性能.当 $m_{\text{PVDF}}:m_{\text{DMF}}=1:8$,匀胶机转速为2500 r/min时,DSSCs的综合性能较好,其开路电压为0.726 V,短路电流密度为 $9.96 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,光电转换效率为3.10%.

关键词:染料敏化太阳能电池;准固态电解质;聚偏氟乙烯

中图分类号:TM914.4⁺;O631 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.002

Preparation and characterization of quasi-solid-state electrolyte films based on poly vinylidene fluoride

WANG Zhi-tao^{1,2}, ZHANG Lin-sen², JIN Kai²,

BAI Qing-ling², SI Yan-ju³, DONG Hui-chao², WANG Li-zhen²

- (1. College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;
2. He'nan Province Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
3. XJ Group He'nan Longyuan Flowers & Trees Co., Ltd., Xuchang 462000, China)

Abstract: The polymeric membranes were prepared via spin coating method, which was synthesized with polyvinylidene fluoride (PVDF) as gel, N,N-dimethyl formamide (DMF) as solvent. The micro-morphology of polymer membranes, and conductivity of quasi-solid-state electrolytes and the output current-voltage (*I-V*) properties of the cells were characterized by scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear sweep voltammetry (LSV). The results showed that the mass ratio of PVDF and DMF, and the rotation rate of spin coating influenced the mesh morphology and the absorbent properties of the polymeric membranes, which influenced the quasi-solid-state electrolyte ionic con-

收稿日期:2014-03-27

基金项目:河南省科技计划项目(122300410297);河南省高校青年骨干教师资助计划项目;郑州轻工业学院校级青年骨干教师培养对象资助计划项目(2011XGGJS005)

作者简介:王志涛(1987—),男,河南省辉县市人,武夷学院助教,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为电极材料.

通信作者:张林森(1979—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为电池材料与表面处理.

ductive performance and the photoelectric performance of the DSSCs. When the rotating speed of spin coating machine was fixed at 2 500 r/min and the mass ratio of PVDF and DMF was 1 : 8, the comprehensive performance of DSSCs was better. The open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (J_{sc}) and conversion efficiency (η) showed the values of 0.726 V, 9.96 mA · cm⁻² and 3.10%, respectively.

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

0 引言

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种新型的太阳能电池,与传统硅太阳能电池相比,具有光电转换效率高、成本低、制备工艺简单等优点,因而受到世界广泛关注。DSSCs的结构主要包括光阳极、电解质和对电极3部分。其中,电解质起着再生染料和传输空穴的作用,同时也是影响电池热力学和动力学特性及光电压性能的重要因素。目前,根据电解质形态的不同,将其分为液态电解质、准固态电解质和固态电解质3类。液态电解质由于具有扩散速率快、电池光电转换效率高和对纳米多孔薄膜浸润性好等优点而被广泛应用。2011年,A. Yella等^[1]研究发现,基于有机液态电解质的DSSCs的光电转化效率可以达到12.3%,这与目前商品化的硅基太阳能电池水平相当。但是,液态电解质存在电解质中溶剂易挥发、电池密封工艺复杂、用于封装的密封剂易与电解质反应、容易出现漏液等缺点^[2],使得DSSCs的实用化受到限制。用固态电解质代替液态电解质作为DSSCs的空穴传输材料,虽然弥补了液态电解质的不足,但由于其电导率低,太阳能电池光电转换效率相对较低^[3]。基于以上两类电解质的不足,可将液态电解质和凝胶剂结合,形成介于液态电解质与固态电解质之间的准固态电解质,从而有效地防止电解液泄露,延长电池使用寿命^[4-7]。

准固态电解质的制备方法通常是在液态电解质中加入凝胶剂使其凝胶化而获得,用这种方法制备的准固态电解质为布丁状,封装困难^[8]。高分子聚合物是用于制备DSSCs准固态电解质的主要凝胶剂之一,具有空间网络结构稳定、机械性能较好等优点。其中,聚偏氟乙烯(PVDF)具有较高的介电常数,在室温下具有较好的离子导电性,纳米TiO₂和Pt之间具有较好的稳定性^[9-11],因而在DSSCs中得到广泛应用。本文拟用溶胶-凝胶法制备TiO₂多孔薄膜^[12],以PVDF为凝胶剂、DMF为溶剂,用旋涂法制备PVDF薄膜,以期提高准固态电解质的电导率及DSSCs的光电性能。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:PVDF(电池级),法国阿科码公司产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇,均为分析纯,天津市化学试剂一厂产;乙酰丙酮、聚乙二醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产;碘化钾(KI)、碘(I₂),均为分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司产;己腈(分析纯),天津市致远化学试剂有限公司产;纳米TiO₂(10 nm,99.9%),杭州万景新材料有限公司产。

仪器:JSM-6490型扫描电子显微镜,日本JEOL公司产;XQ500W型可调型氙灯电源,上海蓝晟电子有限公司产;101型电热恒温鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂产;4-13型箱式电阻炉,上海双彪仪器设备有限公司产;KW-4A型台式匀胶机,中国微电子研究中心产;CHI600C型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;IM6ex电化学工作站,德国Zahner公司产;KQ-50B型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产。

1.2 PVDF薄膜及准固态电解质的制备

取适量PVDF和DMF,配制 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 分别为1:6,1:8,1:10的混合溶液,超声震荡20 min,取出放入干燥箱中130℃恒温5 min,然后常温下放置3 min。将干净的导电玻璃放置在匀胶机上,取制备好的聚合物电解质快速滴加在导电玻璃上,分别调整转速为2 000 r/min,2 500 r/min,3 000 r/min,匀胶时间均为1 min,制备PVDF薄膜。将PVDF薄膜浸泡在浓度为0.5 mol/L的KI和50 mmol/L的I₂的混合溶液(溶剂为质量百分比1:1的乙氰和乙烯碳酸酯的溶液)中至饱和,取出,即得准固态电解质。

1.3 敏化TiO₂薄膜电极的制备

称取0.5 g TiO₂粉末放入烧杯中,依次加入2.2 mL无水乙醇、0.15 mL乙酰丙酮及0.15 mL聚乙二醇,超声20 min,倒入玛瑙研钵中,研磨60 min,直至成均匀黏胶状,即可得到用于制备TiO₂多孔膜的胶体。将TiO₂胶体滴在导电玻璃并使其均匀地铺

展,在室温下晾干.将 TiO_2 薄膜置于马弗炉中在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 1 h (升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),随炉温冷却后取出.将制得的 TiO_2 薄膜置于干燥箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 30 min ,然后浸入 0.5 mol/L N719 染料的无水乙醇溶液中,浸泡 24 h ,冷却后取出,置于阴暗处自然晾干,即得敏化 TiO_2 多孔薄膜电极.

1.4 表征与测试

1.4.1 PVDF 薄膜的形貌表征 用扫描电子显微镜(SEM)观察 PVDF 薄膜的表面形貌.

1.4.2 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率测量 PVDF 薄膜的吸液量通过吸附液体电解液来测定.吸液前称其质量,同时计算其表面积,然后将其置于液体电解液中浸泡一定时间,取出,除去膜表面的液体电解液,再称其质量.之后根据以下公式计算试样的吸液量:

$$\text{吸液量} = (M_2 - M_1) / S \times 100\%$$

其中, M_1, M_2 分别为吸液前后试样的质量/g; S 为膜的表面积/ mm^2 .

电导率测定^[13]:将准固态电解质夹在 2 个铜片之间,组装成结构为 $\text{Cu}/(\text{PVDF}/\text{KI}/\text{I}_2)/\text{Cu}$ 的蓄电池,室温下,用 IM6ex 电化学工作站,选用电化学交流阻抗(EIS)测量高频电阻.准固态电解质电导率

$$\kappa = d/R \times S$$

其中, R 为电解质的高频电阻.

1.4.3 DSSCs 的组装及光电性能测试 以敏化的 TiO_2 薄膜电极作光阳极(其有效面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)、镀铂电极作阴极(面积为 $2.0\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$),中间为制备的准固态电解质,组装成有效面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 DSSCs 电池.

模拟太阳光光源为北京畅拓生产的 CHF-500XM 氙灯,入射光强为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$,采用上海辰华 CHI600C 型电化学工作站,在室温条件下,光从 TiO_2 薄膜导电玻璃基底方向入射,选用线性扫描伏安法(LSV)测定 DSSCs 的 $I-V$ 曲线.电池的有效面积为 1 cm^2 ,电位扫描范围为 $0 \sim 0.8\text{ V}$,扫描速率为 0.01 V/s ;电化学交流阻抗(EIS)采用 IM6ex 电化学工作站,测试频率为 $10\text{ mHz} \sim 1\text{ MHz}$,振幅为 10 mV .

2 结果与讨论

2.1 PVDF 薄膜的形貌分析

图 1 是在 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} = 1 : 8$,转速为 $2\ 500\text{ r}/\text{min}$ 的条件下制备的 PVDF 薄膜的 SEM 图.

从图 1 可以看出,PVDF 作为用胶凝剂制备出的薄膜呈层状的网络交联结构,孔的大小分布比较均匀,孔径尺寸在 $1 \sim 8\ \mu\text{m}$ 之间,大孔有利于电解液的吸收,而小孔又可以更有效地保持所吸收的电解液,减少电解液的挥发,从而延长电池的使用寿命.

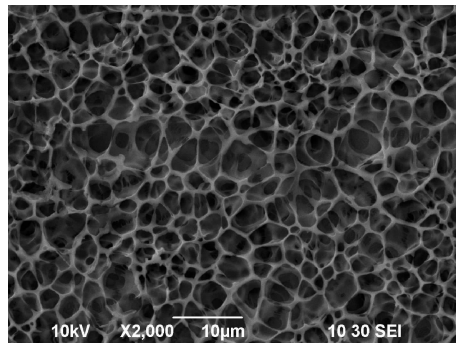


图 1 PVDF 薄膜的 SEM 图

2.2 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率分析

表 1 为不同条件下制备的 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率.从表 1 可以看出,在 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} < 1 : 10$ 条件下,聚合物基体的相对吸液量,随着匀搅机转速的加快呈先下降后升高的趋势;在相同转速下,随着 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$ 的升高 ($< 1 : 10$),相对吸液量呈下降的趋势;当 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} = 1 : 10$ 时,则出现先升高后下降的趋势.上述现象可以从基体结构变化来解释:转速升高,一方面膜的孔隙增大容易吸收电解液,而另一方面膜的孔隙增大导致电解液挥发速度加快,保持电解液能力下降.综上,选择适宜的 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$ 及转速,对制备高性能聚合物膜至关重要.

图 2 为不同条件制备的 PVDF 薄膜交流阻抗测试情况图.从图 2 可以看出,制备 PVDF 薄膜时

表 1 不同条件下制备的 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率

$m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$	转速 $/(r \cdot \text{min}^{-1})$	吸液量 $\times 10^{-3}$ $/(g \cdot \text{cm}^{-2})$	电导率 $\kappa/(S \cdot \text{m}^{-1})$
1 : 6	2 000	6.467	0.031 4
	2 500	2.767	0.469 2
	3 000	6.500	0.036 1
1 : 8	2 000	4.852	1.242 2
	2 500	1.354	0.120 2
	3 000	5.107	1.248 3
1 : 10	2 000	3.933	2.721 0
	2 500	4.967	0.368 9
	3 000	0.877	2.472 5

$m_{PVDF} : m_{DMF}$ 及匀胶机的转速对准固态电解质的电导率影响较大. 在 $m_{PVDF} : m_{DMF} > 1 : 6$ 时,准固态电解质的电导率随着转速的增大呈先减小后增大趋势. 其原因可能是转速越大,凝胶剂越易分散开,形成的网络结构薄膜的孔越大,从而越容易吸收液体电解液. 当转速增大到一定程度时,形成的孔过大,此时吸收的电解液增多,同时其挥发的速度也变得很快,因此实际吸液量相应减少,准固态电解质的电导率也随之减小. 在转速一定(2 000 r/min, 3 000 r/min)时,随着 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 增大,即原料中 PVDF 含量的增加,凝胶的速度变快,薄膜的结构变得相对致密、规整,从而有利于固化液态电解液. 当 PVDF 的含量过大时,薄膜的结构过于致密,孔太小,其吸收液态电解液的量相应减少,准固态电解质的电导率降低. 当转速为 2 500 r/min 时,随着 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 增大,电导率先减小后增大趋势,可能是由于转速为 2 500 r/min,而 $m_{PVDF} : m_{DMF} = 1 : 8$ 时,薄膜固化液态电解液的性能较差,从而使准固态电解质的电导率降低.

2.3 准固态电解质 DSSCs 的光电性能

图 3 为不同准固态电解质组装的 DSSCs 的 $I - V$

曲线,表 2 为图 3 所得的 DSSCs 的性能参数. 由图 3 看出,不同聚合物薄膜对 DSSCs 光电性能有较大影响,结合表 2 数据可知,在 $m_{PVDF} : m_{DMF} > 1 : 6$ 时,电池的开路电位随着转速增大呈先减小后增大的趋势,原因可能是转速越大,凝胶剂越容易分散开,形成的薄膜越容易吸收液体电解液,电导率越大;当转速过大时,形成的薄膜所吸收的电解液增多,挥发的速度也相应变快,电解质的电导率随之减小;当转速相同时,电池的开路电位随 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 增大呈先增大后减小的趋势,原因是 DMF 的含量增加使薄膜的结构孔隙增加,多孔性薄膜有利于固化液态电解液,当 DMF 的含量过大时,薄膜的孔隙过大,吸收液态电解液的挥发量增大,准固态电解质的电导率降低.

图 4 为两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的 $I - V$ 曲线,图 4b) 中准固态电解质的制备条件为 $m_{PVDF} : m_{DMF} = 1 : 8, r = 2\ 500$ r/min. 表 3 为两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的光电性能参数. 由图 4 可以看出,放置 5 h 后两类 DSSCs 的短路电流和开路电位相差不大;放置 72 h 后液态电解质组装的 DSSCs 的短路电流由 $10.01\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 衰减至 $5.16\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,

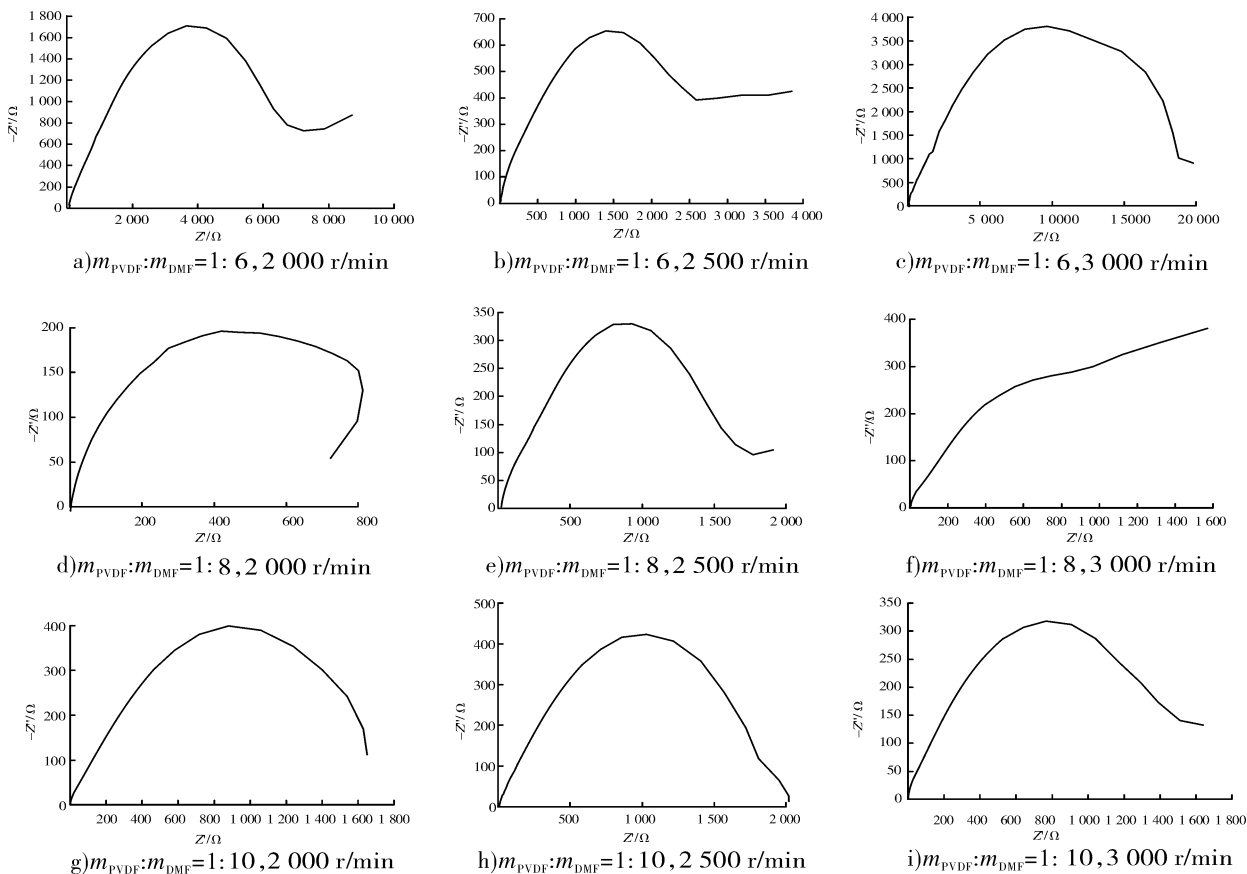


图 2 不同条件制备的 PVDF 薄膜交流阻抗测试情况图

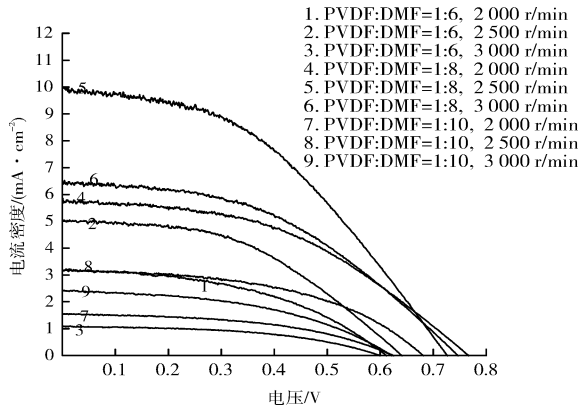


图3 不同准固态电解质组装的 DSSCs 的 $I-V$ 曲线

表2 在 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光照条件下的 TiO_2 薄膜组装 DSSCs 的性能数据

$\frac{m_{\text{PVDF}}}{m_{\text{DMF}}}$	转速 $/(r \cdot \text{min}^{-1})$	I_{sc} $/(mA \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} $/\text{mV}$	FF	$\eta/\%$
1:6	2 000	5.03	641	0.45	1.47
	2 500	3.17	611	0.45	0.88
	3 000	1.10	599	0.48	0.32
1:8	2 000	5.85	766	0.44	1.98
	2 500	9.96	726	0.43	3.10
	3 000	6.45	746	0.44	2.12
1:10	2 000	1.55	624	0.48	0.46
	2 500	2.43	621	0.45	0.68
	3 000	3.17	681	0.49	1.05

表3 两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的性能参数

电解质类型	t/h	短路电流 J_{sc} $/(mA \cdot \text{cm}^{-2})$	开路电位 V_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
液态电解质	5	9.99	746	0.43	3.20
	72	5.23	683	0.53	1.88
	120	2.80	661	0.52	0.96
准固态电解质	5	9.96	726	0.43	3.10
	72	5.68	615	0.39	1.36
	120	4.90	598	0.39	1.14

相对于准固态电解质组装的 DSSCs 的短路电流由 $9.99 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减小至 $5.63 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 变化较大; 放置 120 h, 两类 DSSCs 的短路电流变化更为明显, 液态电解质 DSSCs 的短路电流衰减到 $2.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远小于 $4.99 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 此外, 还可以看出准固态电解质组装 DSSCs 放置 120 h 的光电转化效率明显高于液态电解质组装 DSSCs. 因此, 准固态电解质组装的 DSSCs 稳定性较高.

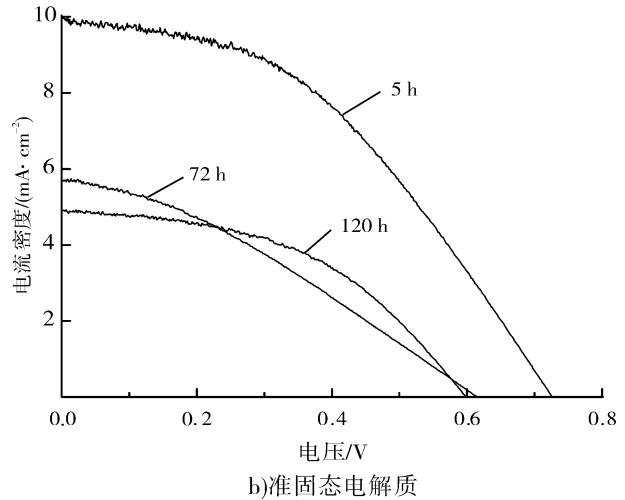
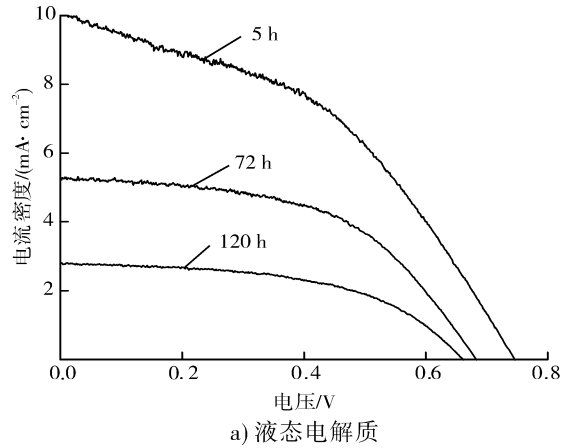


图4 两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的 $I-V$ 曲线

3 结论

本文利用旋涂法制备了 PVDF 薄膜. 采用 SEM, EIS 和 LSV 分别对 PVDF 薄膜的微观形貌、准固态电解质的电导率及其所组装的 DSSCs 的输出 $I-V$ 性能进行表征. 测试结果表明: $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$ 及匀胶机转速影响 PVDF 膜的微观形貌及吸液性能, 从而影响聚合物电解质的电导率及 DSSCs 的光电性能. 当 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} = 1 : 8$, 匀胶机的转速为 $2\,500 \text{ r}/\text{min}$ 时, 得到的准固态电解质组装的 DSSCs 的综合性能较好, 稳定性能相比于采用液态电解质的 DSSCs 有很大提高.

参考文献:

- [1] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-Based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. Science, 2011, 334 (6056): 629.

- [2] Tennakone K, Perera V P S, Kottegoda I R M, et al. Dye-sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide/tin (IV) oxide films[J]. *Journal of Physics (D): Applied Physics*, 1999, 32(4):374.
- [3] 陈振宁, 赵慨, 吴晓宏, 等. 染料敏化太阳能电池中凝胶电解质的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2011, 19(1):95.
- [4] Tan S X, Zhai J, Wan M X, et al. Influence of small molecules in conducting polyaniline on the photovoltaic properties of solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry (B)*, 2004, 108(48):18693.
- [5] Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. Influence of solvent on the poly (acrylic acid)-oligo-(ethylene glycol) polymer gel electrolyte and the performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(24):7128.
- [6] Saikia D, Han C C, Chen-Yang Y W. Influence of polymer concentration and dyes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell with P (VdF-HFP)—Based gel polymer electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1):570.
- [7] Zhang Y X, Huo Z P, Zhang C N, et al. Research on the dye-sensitized solar cells based on P (VDF-HFP)-type polymer gel electrolyte[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(19):2253.
- [8] 周伟, 黄其煜, 王晓晨, 等. 聚乙烯醇缩丁醛准固态电解质薄膜的制备和性能表征[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(5):1134.
- [9] Sathiyapriya A R, Subramania A, Jung Y S, et al. High-performance quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on an electrospun PVdF-HFP membrane electrolyte [J]. *Langmuir*, 2008, 24(17):9816.
- [10] Asano T, Kubo T, Nishikitani Y. Electrochemical properties of dye-sensitized solar cells fabricated with PVDF-type polymeric solid electrolytes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology (A): Chemistry*, 2004, 164(1):111.
- [11] Huang X Z, Zhang X, Jiang H R. Energy storage via polyvinylidene fluoride dielectric on the counterelectrode of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248:434.
- [12] 张林森, 白庆玲, 宋铁峰, 等. 染料敏化太阳能电池中 TiO₂ 和 ZnO 薄膜阳极制备方法述评[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2013, 28(6):48.
- [13] Liang G J, Xu J, Xu W L, et al. Nonisothermal crystallization behaviors and conductive properties of PEO—Based solid polymer electrolytes containing yttrium oxide nanoparticles[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51(12):2526.