

文章编号: 1007-4627(2011)04-0474-05

# 电子辐照改性 PAN/PEO 基体凝胶电解质对染料敏化 太阳电池性能的提高\*

马艺准<sup>1,2</sup>, 朱亚滨<sup>1,2</sup>, 王志光<sup>1, #</sup>, 申铁龙<sup>1,2</sup>, 庞立龙<sup>1,2</sup>, 宋银<sup>1</sup>, 孙建荣<sup>1</sup>,  
姚存峰<sup>1,2</sup>, 魏孔芳<sup>1</sup>, 周明<sup>1</sup>, 李远飞<sup>1,2</sup>, 缙洁<sup>1</sup>, 盛彦斌<sup>1</sup>

(1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用电子束(EB)对聚丙烯腈/聚氧化乙烯(PAN/PEO)凝胶电解质进行了剂量为 13~260 kGy 的辐照, 并对辐照改性的电解质组装的染料敏化太阳电池(DSSC)进行了性能测量。结果表明, 改性后的 DSSC 的光电转化效率比改性前的高; 并且随 EB 辐照剂量的增加, DSSC 效率先迅速增加(0~65 kGy), 然后缓慢减小(65~130 kGy)直至趋于一个平衡值(130~260 kGy)。提升 DSSC 效率的最佳辐照剂量为 65 kGy, 此时效率提高了约 36%。对比 DSSC 短路电流、开路电压和填充因子随辐照剂量的变化, 发现 DSSC 效率的提高主要是由短路电流的提高引起的。测量表明, 辐照改性后的 DSSC 时间稳定性得到了改善, 并且辐照剂量越高, 稳定性的改善越明显。

**关键词:** 聚丙烯腈; 聚氧化乙烯; 电子束辐照; 染料敏化太阳电池

**中图分类号:** O571.33; TM914.4

**文献标志码:** A

## 1 引言

1991 年, 瑞士洛桑高等工业学院的 O'Regan 和 Gratzel<sup>[1]</sup>报道了氧化钛多孔纳米晶染料敏化太阳电池(DSSC), 其低廉的成本和较高的光电转化效率引人注目。自此, 世界各地的科学家对 DSSC 进行了广泛的研究。研究发现, 尽管这种液态电解质的 DSSC 效率较高, 但由于电解液容易泄露和挥发, 使得 DSSC 的稳定性下降, 进而限制了它的应用。为了解决这个问题, 科学家们研发了准固态和固态电解质的 DSSC。由于固态电解质与多孔电极之间的界面结合性较差, 载流子在其中的迁移率很低, 使得 DSSC 的光电转化效率偏低, 难以达到实际应用的要求<sup>[2]</sup>。而准固态电解质 DSSC 具有两者之间的特性, 其较高的效率和较好的稳定性使得它的应用前景可观<sup>[3-5]</sup>。

目前关于准固态电解质的研究主要是通过往电

解质中搭配不同的添加物来尝试获得高效率的 DSSC<sup>[6-7]</sup>, 很少有对原电解质直接改性的报道。

电子束(EB)辐照是一种很好的改性方法。与传统的化学合成方法比较, 电子辐照产生的电离辐射可在受照射物中生成自由基或离子, 从而引发辐射聚合、辐射接枝与辐射交联或降解反应, 方法较为简单、方便和条件易于控制; 在辐射合成和加工中无需任何引发剂或添加剂, 使得产物纯净; 加工或改性可在室温和甚至低温下进行, 对热敏性材料是十分有利的<sup>[8-12]</sup>。

鉴于以上优点, 本工作采用了工业电子加速器对聚丙烯腈/聚氧化乙烯(PAN/PEO)凝胶态电解质进行了 EB 辐照, 并对辐照改性的电解质组装成的 DSSC 在标准光源下进行了性能测试, 比较了辐照改性前后 DSSC 的性能变化, 并讨论了辐照剂量对 DSSC 性能的影响。

\* 收稿日期: 2011-02-08; 修改日期: 2011-03-09

\* 基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973 计划)(2010CB832902); 国家自然科学基金重点项目(10835010); 中国科学院知识创新工程重方向性项目(KJJCX2-YW-N35)

作者简介: 马艺准(1979-), 男, 山西夏县人, 从事功能材料辐照改性及应用研究; E-mail: sakkima@impcas.ac.cn

# 通讯联系人: 王志光, zhgwang@impcas.ac.cn

## 2 实验

### 2.1 主要试剂与仪器

(1) 药品和试剂。FTO 透明导电玻璃(美国 PILKINGTON 公司), 碳酸乙烯酯(EC)(山东禹王事业有限公司化工分公司), 碳酸丙烯酯(PC)(山东禹王事业有限公司化工分公司), 二甲基甲酰胺(DMF)(天津市滑雪试剂六厂三分厂), PAN(西安融森商贸有限公司), PEO(上海宇昂化工科技发展有限公司), 碘(华东师范大学化工厂), 碘化锂(上海三友化学试剂厂), PEG400(天津市百世化工有限公司), 钌配合物 N719 染料(大连七色光太阳能科技开发有限公司), 高纯石墨(兰州碳素厂), 激光切割 Surlyn 热封薄膜(大连七色光太阳能科技开发有限公司), 乙醇。

(2) 仪器设备。RCEX 电阻炉(苏州电炉设备厂), CH-1-S 薄膜测厚仪(江苏无锡市前洲测量仪器厂), 电化学分析仪(上海辰华仪器厂), 红外光谱分析仪(PerkinElmer), 电子加速器(中国科学院近代物理研究所), 模拟光源(长春量子仪器有限公司), 电导率测试仪(上海雷磁仪器厂), 封装机(大连七色光太阳能科技开发有限公司)

### 2.2 实验过程

(1) 电解质的制备。将 6.65 g PAN 加进 100 mL 混合有机溶剂(EC 和 PC 各 50 mL)中。在 80 °C 搅拌至 PAN 溶解后, 加入 6.65 g PEO, 并再次搅拌至混合均匀。此时分别加入碘 1.27 g, 碘化锂 6.69 g。搅拌均匀后, 得到(PAN/PEO)凝胶态电解质。此凝胶电解质中 PAN 和 PEO 的质量分数均为 5%。

(2) DSSC 的制备。采用手术刀法, 将 P25 与适量的乙醇及 PEG 混合, 调整黏度, 刮涂在 1.5 cm<sup>2</sup> 导电玻璃上, 缓慢升温到 450 °C 并烘烤 1 h 得到约 10 μm 厚的多孔薄膜(厚度用 CH-1-S 薄膜测厚仪测试), 膜面积为 1.0 cm<sup>2</sup>。用 N719 敏化 24 h, 并用乙醇冲洗, 烘干得到光阳极。随后均匀压制凝胶态电解质成薄膜并分割, 添加到光阳极上用于辐照。辐照后, 将它与均匀刮涂得到的高纯石墨对电极一起夹好, 封装可得到 DSSC。

(3) 电子辐照试验。利用中国科学院近代物理研究所电子加速器提供的 1.0 MeV 电子束对涂敷凝胶态电解质的光阳极进行辐照, 辐照剂量为 13~

260 kGy (扫描速度为 0.15 m<sup>2</sup>/s, 扫描电流为 15.25 mA, 辐照效率为 80%)。

(4) DSSC 的伏安特性测试。组装 DSSC 后, 采用电化学分析仪在 AM1.5 和 150 mW/cm<sup>2</sup> 太阳模拟光源下测量, 光斑为直径 15 mm 圆形, 光强不均匀度小于 5%。测量时, 工作电极接高纯石墨碳电极, 参比电极和对电极接二氧化钛电极, 用 LSV 模式, 初次扫描宽度选择 0~1 V, 采样间隔 0.001 V, 扫描速度 0.04 V/s。

(5) 凝胶电解质的导电性能测试。测试前, 用 0.01 mol/L KCl 水溶液校正仪器。然后, 将不同辐照剂量下的凝胶电解质分别放置测量。每次测量后都对进行仪器的清洗, 得到不同辐照剂量下的电导率曲线, 并对空白样进行测试, 进行比较。

## 3 结果和讨论

### 3.1 电子辐照对 DSSC 效率的影响

从图 1 可以看出, PAN/PEO 电解质辐照后制备的 DSSC, 与用未辐照的 PAN/PEO 电解质(辐照剂量为 0 的点)制备的 DSSC 相比, 光电转化效率得到提升。提高最多的辐照剂量为 65 kGy 的点, 转化效率从 2.03 提高到了 2.76, 增加了 35.96%。根据图 1 所示, 可以把 DSSC 的光电转化效率随辐照剂量变化的过程分成 3 个明显的区域, 即效率的快速提升区(小于 65 kGy)、效率的缓慢下降区(65~130 kGy)和效率的平稳区(大于 130 kGy), 并且在快速上升区和缓慢下降区的交点位置可以得到效率最高的辐照剂量点位, 此时对应的辐照剂量为最佳辐照剂量(65 kGy)。

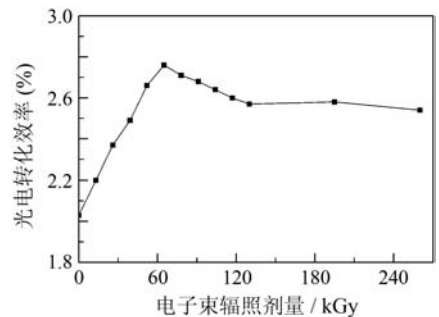


图 1 光电转化效率-辐照剂量的变化关系

### 3.2 对 DSSC 短路电流的影响

从图 2 同样发现, 与使用未辐照电解质制备的 DSSC(0 kGy)相比, 电子辐照提高了 DSSC 的短路

电流。这个变化过程可分为 3 个区域，即短路电流的快速提升区、短路电流的缓慢下降区及短路电流的平衡区。

图 2 和图 1 这种类似的变化趋势表明，电子辐照对 DSSC 转化效率的提高主要是提高了 DSSC 的短路电流，而短路电流的提高可以归因于电子辐照引起了 PAN/PEO 凝胶电解质的离子传导率的提高<sup>[13]</sup>。参考赵兴中等申请的专利<sup>[14]</sup>，我们认为，电子辐照同时改良了凝胶电解质与 TiO<sub>2</sub> 电极的接触，使得改性后的凝胶电解质能够更充分地进入纳米晶多孔膜，减小了 DSSC 的内阻。

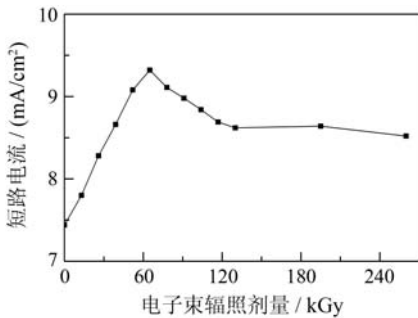


图 2 短路电流-辐照剂量的变化关系

### 3.3 对开路电压的影响

对比图 3 和图 1，可以发现与短路电流随辐照剂量的变化不同，辐照剂量对开路电压的影响并不

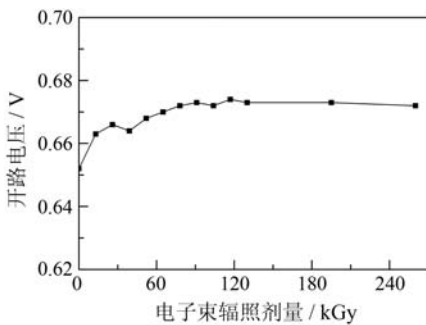


图 3 开路电压-辐照剂量的变化关系

明显。总的来说，辐照后，DSSC 开路电压比用未辐照电解质制备的 DSSC 的开路电压要略高一点，大约提高了 1.69%~3.22%。

一般来说，DSSC 短路电流的提高会使 DSSC 的内阻减小而带来开路电压的下降；同样，开路电压的提高会使得 DSSC 内阻增大而导致短路电流下降。而在本工作中，电压却也增加了，这很可能是辐照改性使得聚合物凝胶电解质生成了少量的类似

TBP<sup>[15]</sup> 的物质，可以提高开路电压。

### 3.4 对 DSSC 填充因子的影响

如图 4 所示，辐照剂量使得填充因子增加了 1.27%~6.04%。可以看到，填充因子随辐照剂量的上升也在提升，只不过提升的幅度很小。对比 Zhang Xiao 等<sup>[16]</sup> 和 Lee Chuanpei 等<sup>[17]</sup> 的研究工作，我们认为这是由电子辐照导致电解质中固体部分含量的少量增加引起的。

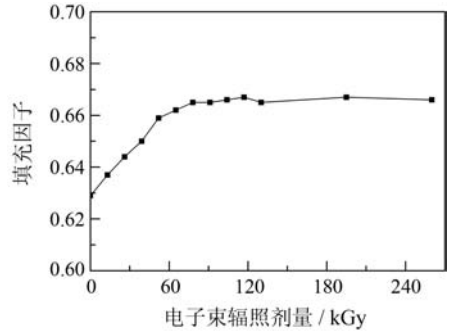


图 4 填充因子-辐照剂量的变化关系

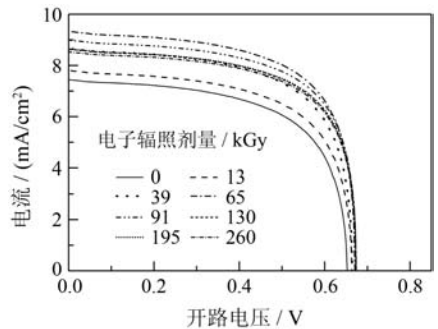


图 5 电子辐照前后伏安特性对比变化关系

图 5 给出了用不同辐照剂量的凝胶电解质制作的 DSSC 的伏安特性曲线，从中可以直观地看到电池性能的变化。

### 3.5 对 DSSC 稳定性的影响

图 6(a)给出了几种辐照剂量下 DSSC 的光电转化效率随时间的变化关系。可以看出，随着时间的推移，DSSC 的光电转化效率在逐渐降低。图 6(b)详细列举了放置某段时间后 DSSC 效率随辐照剂量的变化关系。我们发现，在某个时间点，随着辐照剂量的增加，DSSC 效率的减少量越来越少。这表明，DSSC 的稳定性随辐照剂量的增加而变好了。对比不同时间的 3 条曲线可以发现，DSSC 的短期效率下降曲线平缓些。参考电子辐照改性某些高分子的

研究<sup>[18-21]</sup>以及高分子凝胶网络提高 DSSC 稳定性的研究<sup>[22]</sup>, 我们认为电子辐照引发了 PAN/PEO 凝胶电解质的交联, 促使电解质中形成了大分子网络, 进而降低了电解质中液体成分的挥发性, 使得 DSSC 稳定性提高。

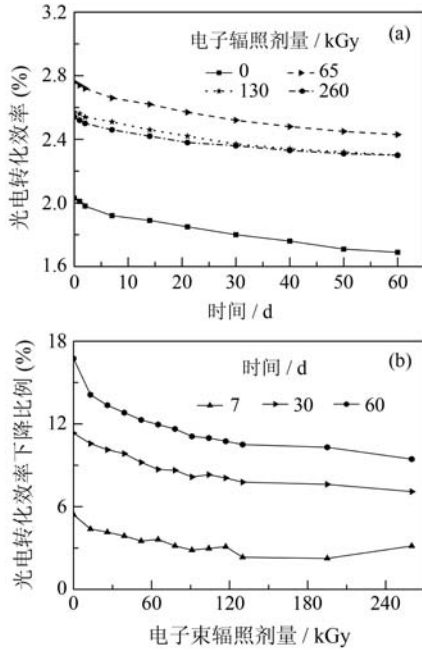


图 6 DSSC 效率的稳定性测量结果

## 4 结论

根据文中的讨论, 可以得到以下几个结论:

(1) 在 EB 辐照剂量为 13~260 kGy 时, 以聚丙烯腈/聚氧化乙烯 (PAN/PEO) 为基体的凝胶电解质所组装的 DSSC 效率比用未经过辐照的电解质组装的 DSSC 的光电转化效率要高, 并且存在一个最佳辐照剂量——65 kGy, 此时 DSSC 的转化效率提高了 35.96%。

(2) 辐照对改性凝胶 DSSC 的开路电压、填充因子的影响很小, 但对其短路电流影响很大。同时短路电流和 DSSC 效率相对应, 随着辐照剂量的增加可分为 3 个阶段, 快速增加阶段、缓慢下降阶段和平衡基本不变的阶段。

(3) 稳定性的测量表明, 辐照改性后的 DSSC 时间稳定性得到了改善; 并且辐照剂量越高, DSSC 效率下降越小, 对稳定性的改善越明显。

从以上结论可以看出, 电子辐照改性 PAN/PEO 凝胶电解质不仅提高了 DSSC 的光电转化效

率, 最高约 36%, 而且提高了 DSSC 的稳定性。因而, 电子辐照技术是一种改性准固态 DSSC 的优良方法。

## 参考文献 (References):

- [1] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, **353**: 737.
- [2] Wang Yanmin. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, **93**: 1167.
- [3] Chen Poyen, Lee Chuanpei, Vittal R, *et al.* *J Power Sources*, 2010, **195**: 3933.
- [4] Jun Youngkim, Tae Hokim, Dong Youngkim, *et al.* *J Power Sources*, 2008, **175**: 692.
- [5] John A M, Minas M S, Roy M S, *et al.* *J Power Sources*, 2009, **194**: 1171.
- [6] Huang Kuanchieh, Chen Poyen, Vittal R, *et al.* *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, **95**(8): 1990.
- [7] Su Junglim, Yong Sookang, Dong Wonkim. *Electrochim Acta*, 2010, **56**(5): 2031.
- [8] Zhai Maolin, Yi Min, Ha Hongfei. *Irradiation Process Technology and Development of Polymers*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 103-104 (in Chinese). (翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004, 103-104.)
- [9] Zhou Yong. *Nuclear Physics Review*, 1989, **6**(4): 41 (in Chinese). (周永. 原子核物理评论, 1989, **6**(4): 41.)
- [10] Wang Yanli, Zhang Xiaolan, Zhang Guoqing. *Nuclear Physics Review*, 2006, **23**(1): 73 (in Chinese). (王彦丽, 张小安, 肖国青. 原子核物理评论, 2006, **23**(1): 73.)
- [11] Wu Zhenhua, Zhang Hong, Zhao Pingwei, *et al.* *Nuclear Physics Review*, 2009, **26**(1): 80 (in Chinese). (武振华, 张红, 赵卫平, 等. 原子核物理评论, 2009, **26**(1): 80.)
- [12] Wang Jianguo, Teng Renrui. *Nuclear Physics Review*, 2000, **17**(4): 243 (in Chinese). (王建国, 滕人瑞. 原子核物理评论, 2000, **17**(4): 243.)
- [13] Ma Yizhun, Pang Lilong, Zhu Yabin, *et al.* *Chinese Physics B*, 2011, **20**: 078104-1.
- [14] Zhao Xingzhong, Zhang Jing, Wu Sujuan. *Dye-sensitized Solar Cell Made by Ultrasonic Irradiated Polymer Electrolyte*; China, 200710051508.4[P], 2007-08-08 (in Chinese). (赵兴中, 张京, 吴素娟. 超声辐照改性聚合物电解质染料敏化纳米晶太阳能电池的制备: 中国, 200710051508.4[P], 2007-08-08.)
- [15] Balraju P, Suresh P, Kumar Manish, *et al.* *J Photochem and Photobiol*, 2009, **A206**: 53.
- [16] Zhang Xiao, Yang Hong, Xiong Huanming, *et al.* *J Power*

- Sources, 2006, **160**: 1451.
- [17] Lee Chuanpei, Lee Kunmu, Chen Poyen, *et al.* Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, **93**: 1411.
- [18] Yoshii F, Zhanshan Y, Isobe K, *et al.* Radiat Phys Chem, 1999, **55**: 133.
- [19] Sina Burkert, Thomas Schmidt, Uwe Gohs, *et al.* Radiat Phys Chem, 2007, **76**: 1324.
- [20] Zhao Long, Hiroshi Mitomo, Zhai Maolin, *et al.* Carbohydr Polym, 2003, **53**: 439.
- [21] Vesely D, Finch D S, Cooley G E. Polymer, 1988, **29**: 1402.
- [22] Xia Jiangbin, Li Fuyou, Huang Chunhui, *et al.* Sol Energy Mater Sol Cells, 2006, **90**: 944.

## Performance Improvements of DSSC with EB Irradiated PAN/PEO-based Gel Electrolyte<sup>\*</sup>

MA Yi-zhun<sup>1,2</sup>, ZHU Ya-bin<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-guang<sup>1,#</sup>, SHEN Tie-long<sup>1,2</sup>, PANG Li-long<sup>1,2</sup>, SONG Yin<sup>1</sup>,  
SUN Jian-rong<sup>1</sup>, YAO Cun-feng<sup>1,2</sup>, WEI Kong-fang<sup>1</sup>, ZHOU Ming<sup>1</sup>,  
LI Yuan-fei<sup>1,2</sup>, GOU Jie<sup>1</sup>, SHENG Yan-bin<sup>1</sup>

(1. *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** In this work, PAN/PEO (polyacrylonitrile/polyethylene oxide)-based gel electrolyte was irradiated by electron beam (EB) with dose from 13 to 260 kGy. Then, DSSC (dye-sensitized solar cell) was fabricated by the irradiated electrolyte and characterized. The results show that the efficiency of the DSSC fabricated by irradiated electrolyte is promoted comparing with DSSC fabricated by un-irradiated electrolyte. And with irradiation dose increasing, the DSSC efficiency increases rapidly at first (0~65 kGy), then, drops down slowly (65~130 kGy), finally trends to a stable value (130~260 kGy). It indicates that there is an optimal irradiation dose, at which the promotion of DSSC efficiency is the highest, approximate 36%. Observed from the change of short-circuit current, open-circuit voltage and fill factor, short-circuit current promotion by EB irradiation is found to be the main reason of DSSC performance promotion. The time stability measurement of the DSSC indicates that EB irradiation on PAN/PEO electrolyte reduces the loss of efficiency and the limiting-effects become more apparent as the irradiation dose increases.

**Key words:** polyacrylonitrile; polyethylene oxide; electron beam irradiation; dye-sensitized solar cell

\* **Received date:** 8 Feb. 2011; **Revised date:** 9 Mar. 2011

\* **Foundation item:** National Basic Research Program of China(973 Program)(2010CB832902); Key Program of National Natural Science Foundation of China(10835010); Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (KJ CX2-YW-N35)

# **Corresponding author:** Wang Zhi-guang, E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn