

天然染料敏化太阳能电池的制备 ——一个大学化学综合性实验

兰 章*

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 介绍一个研究探索型的大学化学综合性实验——天然染料敏化太阳能电池的制备。内容包括天然染料的提取, 天然染料及其敏化的光阳极的紫外-可见吸收光谱的测试, 染料敏化太阳能电池的制备以及光电性能测试等。通过本实验的实践, 可以让学生更好地掌握相关专业知识, 提高实验操作技能和专业素质, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养科研探究能力。

关键词: 天然染料; 山竹壳; 葡萄皮; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: G64; O6

Preparation of Natural Dye-Sensitized Solar Cells: A College Comprehensive Chemical Experiment

LAN Zhang*

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: This paper presents a new studying and exploring type of college comprehensive chemical experiment about preparation of natural dye-sensitized solar cells. The contents include extraction of natural dyes, UV-Vis absorption measurement of natural dyes and their sensitized photoelectrodes, preparation of dye-sensitized solar cells, photovoltaic performance measurement of these cells, and so on. With the practice of the experiment, students can better grasp the relevant professional knowledge and improve the experimental skill. It can also stimulate students' interest in scientific research and cultivate their scientific research ability.

Key Words: Natural dye; Mangosteen shell; Grape skin; Dye-sensitized solar cell

随着纳米技术的发展, 以纳米材料为基础的光电器件的研究成为材料和化学学科重要的发展方向, 也是材料和化学相关专业本科毕业生重要的就业和升学方向, 因此在高校本科生中开展该方面的实验教学工作具有重要意义。但是由于该类光电子器件在制备和表征方面的复杂性, 目前国内高校鲜有开展相关实验教学工作。

作为材料和化学领域研究热点的光化学太阳能电池——染料敏化太阳能电池(DSSC)是一种新型的以纳米材料为基础的光电器件, 具有成本低廉、工艺简单、绿色环保及光电转换效率高等优点^[1]。此外, DSSC还可以呈现出与所用染料敏化剂相同的色彩^[2,3]。除了人工合成的染料敏化剂外, 大量天然染料也可以用作DSSC的敏化剂^[4], 可将存在于植物、动物及微生物中的色素提取出来用于

*通讯作者, Email: lanzhang@hqu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(61474047, 51002053); 福建省杰出青年科学基金(2015J0510)

制备色彩斑斓的天然染料敏化DSSC。鉴于DSSC的上述特性,本文拟将DSSC的制备引进大学化学综合性实验中,并用易于获取的天然染料为敏化剂,使实验兼具知识性、可操作性和趣味性^[5]。经过天然染料提取、TiO₂纳米晶光阳极制备、天然染料敏化光阳极制备、DSSC组装、天然染料及光阳极紫外-可见吸收光谱测试、DSSC电流-电压特性曲线(*I-V*曲线)和单色光光电转换效率(IPCE)测试等系列实验操作后,学生能更好地掌握太阳能电池光电性能测试的基本原理和方法,以及DSSC和类似结构光电器件的制备及工作原理。这些知识的掌握和专业实践的积累,也为本科毕业生在相关方向的就业和升学打下良好基础。

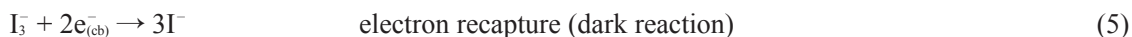
1 教学内容

1.1 实验目的

- 1) 了解DSSC及类似结构光电器件的工作原理、制备方法及光电性能测试方法;
- 2) 熟练掌握紫外-可见吸收光谱仪的基本操作,学会用其筛选天然染料敏化剂;
- 3) 掌握系统分析实验结果和科技论文写作的方法。

1.2 实验原理

图1为DSSC的结构及工作原理示意图,以I⁻/I₃⁻为氧化还原电对,DSSC在光电转换过程中存在如下6个基元反应^[6,7]:



吸附在TiO₂纳米晶上的染料被太阳光激发后跃迁到激发态,激发态染料在皮秒的时间尺度内往TiO₂导带中快速注入光生电子,留下氧化态染料被电解质中I⁻还原到基态,I⁻则被氧化为I₃⁻。随后,I₃⁻往对电极扩散,从对电极中得到电子发生还原反应生成I⁻,实现I⁻/I₃⁻的循环,保证染料的还原再生。DSSC在光电转换过程中也发生(5)和(6)的暗反应,由于这两个暗反应速率与电子注入反应(2)相比低得多,对光电转换不会产生显著影响。

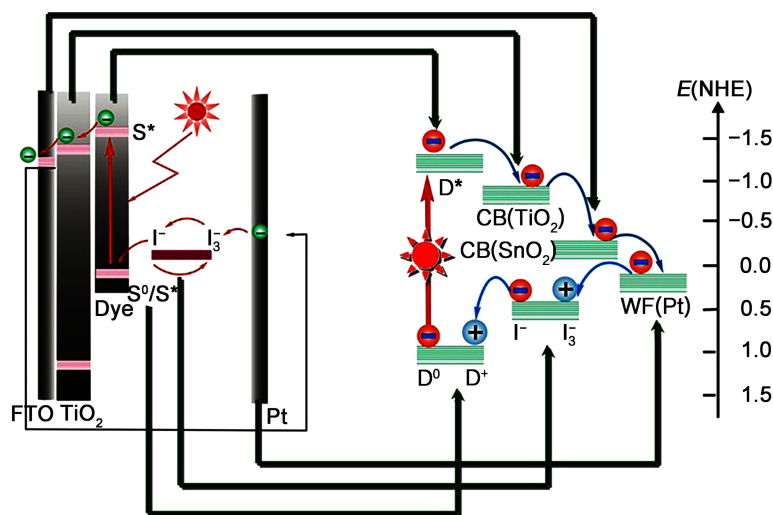


图1 DSSC的结构及工作原理示意图^[6]

可见, DSSC是一个复杂的光电转换系统, 由组成它的各个部分及各种材料明确分工来完成整个光电转换过程。这种分工使各种材料在DSSC中承担的性能得到充分发挥, 也使我们能够替换其中的部分组分, 如染料敏化剂, 来单独研究其对电池光电性能的影响。

1.3 仪器与原料

仪器: 常规玻璃仪器, 玻璃研钵, 控温磁力搅拌器, 超声仪, 循环水泵(郑州长城), 电子分析天平, 红外灯, 烘箱, 马弗炉, 隔热手套, 万用表, 电化学工作站CHI660D(上海辰华), 光强计, 短弧氙灯稳流电源CHF-XM-500W(北京畅拓), 紫外-可见分光光度计UV2550(日本岛津), IPCE测试仪器(美国Newport)。

原料: 无水乙醇、异丙醇、乙腈、碘、碘化锂、四丁基碘化铵、氯铂酸、4-叔丁基吡啶、OP乳化剂(TritonX-100)、聚乙二醇, 均为化学纯; 二氧化钛纳米晶(P25, 德国德固赛), FTO导电玻璃(武汉格奥), 透明胶带。

1.4 实验内容

1.4.1 光阳极的制备

将1.5 cm × 1 cm的10片导电玻璃用50 mL洗涤剂超声清洗10 min, 之后用50 mL蒸馏水冲洗干净, 然后用50 mL异丙醇超声清洗10 min, 再用50 mL蒸馏水冲洗干净, 最后将这些导电玻璃浸泡在20 mL无水乙醇中。使用时, 用干净的镊子小心取出晾干, 防止污染。

将2 g P25, 0.8 g 聚乙二醇, 0.05 g OP乳化剂和10 mL蒸馏水在50 mL广口试剂瓶中混合均匀, 并在100 °C控温磁力搅拌器上搅拌均匀, 当总体积浓缩到5 mL时停止加热, 继续搅拌冷却到室温。

取出1片清洗干净的导电玻璃, 室温晾干后, 用万用表测出导电面, 并将导电面向上放置在操作板上, 用透明胶带在导电玻璃上粘出面积为0.25 cm² (0.5 cm × 0.5 cm), 深度为30 μm的方形凹槽(凹槽深度由胶带层数控制, 3层胶带厚度可达到30 μm)。将1 mL上述浓缩好的TiO₂胶体滴在凹槽内, 用刮片刮平, 室温自然晾干后撕去胶带, 将其转入马弗炉中, 450 °C煅烧30 min, 自然冷却后取出TiO₂光阳极, 并放入所提取的天然染料的无水乙醇溶液中(原料浓度为0.1 g·mL⁻¹), 在60 °C烘箱中浸泡2 h后取出, 用无水乙醇冲洗干净后置于红外灯下烘5 min, 获得天然染料敏化的光阳极。

1.4.2 对电极的制备

配20 mg·mL⁻¹氯铂酸的异丙醇溶液1 mL, 取0.1 mL滴到清洗干净的导电玻璃上, 让其自然铺展开并在室温下晾干, 之后放入马弗炉中350 °C处理30 min, 冷却后用20 mL无水乙醇冲洗干净, 并浸泡在20 mL无水乙醇中备用, 可重复使用。

1.4.3 电解质的配制

配制I⁻/I₃⁻电解质溶液, 称取2.216 g四丁基碘化铵、0.134 g碘化锂、0.127 g碘和0.676 g 4-叔丁基吡啶溶解在10 mL乙腈中, 充分搅拌溶解备用。

1.4.4 天然染料的提取

以山竹壳和葡萄皮为例来提取天然染料, 可用类似方法提取其他种类天然染料。将自然晾干或红外灯烘干的山竹壳与葡萄皮用玻璃研钵充分碾碎, 之后取1 g分散在50 mL无水乙醇中, 倒入棕色广口试剂瓶中, 盖紧瓶盖, 用控温磁力搅拌器60 °C下加热搅拌1 h, 之后超声30 min, 抽滤, 滤渣用10 mL乙醇重复提取一次, 将两次滤液合并后浓缩至10 mL体积, 保存备用。测天然染料的紫外-可见吸收光谱时, 将上述提取的染料用无水乙醇稀释100倍后再拿去测试, 波长范围为350–800 nm。

1.4.5 DSSC的组装与性能测试

将制备好的光阳极与对电极用夹子夹住, 光阳极膜与铂对电极相对, 从边缘的缝隙中注入0.1 mL电解质, 组装成夹心结构的染料敏化太阳能电池, 如图2所示。

光源采用短弧氙灯模拟太阳光或户外太阳光, 用光强计调节模拟光入射强度(P_m)为

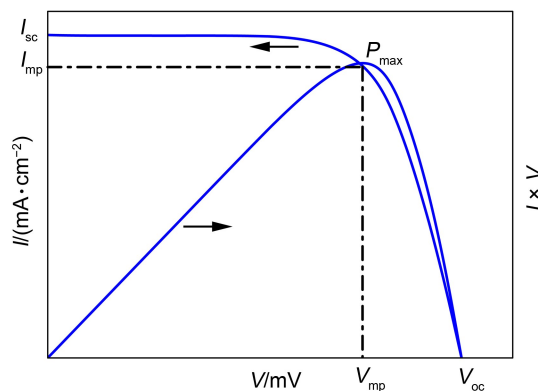


图2 夹心结构的DSSC示意图

$100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 或测出户外太阳光实际光强, 用电化学工作站以 $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 扫速测得如图3所示的 I - V 曲线。从图中读出短路电流(I_{sc})和开路电压(V_{oc}), 依据电流与电压乘积画出输出功率曲线, 电流与电压乘积的最大值即为电池最大输出功率(P_{max}), P_{max} 对应的电流和电压分别为 I_{mp} 和 V_{mp} 。再按照下列式(7)和式(8)计算出填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)。电池 IPCE 曲线用 Newport 公司生产的 IPCE 系统测试。

$$FF = P_{\text{max}} / (I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}) = I_{\text{mp}} \times V_{\text{mp}} / (I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}) \quad (7)$$

$$PCE = P_{\text{max}} / P_{\text{in}} = I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times FF / P_{\text{in}} \quad (8)$$

图3 DSSC的 I - V 曲线

1.5 注意事项

电池制备过程注意事项: ① 提取天然染料前, 需要把晾干的原料充分碾碎, 破坏细胞组织, 使无水乙醇渗透入细胞中溶解天然染料; ② 光阳极和对电极的制备均需要置于马弗炉中高温处理, 操作过程要戴上隔热手套以免烫伤。

测试过程注意事项: ① 测试天然染料的紫外-可见吸收光谱时需要适当稀释溶液以获得最佳曲线, 按上述实验方法提取的天然染料溶液稀释 100 倍后可以获得较好曲线; ② 敏化后的光阳极须用无水乙醇冲洗以去除物理吸附在二氧化钛纳米晶表面的天然染料, 以免在光阳极进行紫外-可见吸收光谱测试时造成误差, 同时这部分物理吸附的天然染料会增大电池暗反应, 影响电池的光电性能; ③ 测试 DSSC I - V 曲线时, 扫描速率不高于 $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$, 过快的扫描速率会引起较大的误差; 测 IPCE 过程中, 要将电池置于暗箱中避免室内光线干扰引起误差。

2 实验组织运行安排

本实验是针对高年级本科生(大三上学期或下学期)开设的研究探索型大学化学综合实验。我们从2010级功能材料专业本科生开始,在大三下学期开设了该综合实验,经过4个学期的实验教学,总结出如下可行的运行安排方法。

首先,提前两周要求学生做好预习工作,查阅相关资料,充分了解纳米材料基光电器件特别是DSSC的工作原理,太阳能电池光电性能测试原理和方法,天然染料种类及提取方法,DSSC的制备方法等,写出详细预习报告,并在预习报告中写明拟选用的天然染料及提取方法,供任课教师判断可行性。

其次,任课教师须提前一周审阅完预习报告,并确认拟用的天然染料及提取方法是否可行,然后安排学生采集原料,尽量采用易于获取的原料,如植物叶子、花卉、果皮等,洗净后要充分晾干,必要时用红外灯烘干;所采集的天然染料颜色要多样化,不仅可以增加实验趣味性,也易于相互比较和分析讨论,获得更好的教学效果。

再次,由于实验内容较多,宜分组进行,每组4-5人,总组数控制在6-8组;同组学生以分工协作为主,一部分学生负责原料的采集及天然染料的提取,另一部分学生负责光阳极和对电极的制备,然后共同完成电池的组装及相关测试。

最后,在实验时间安排上,宜分两轮进行,每轮4学时,总计8学时。第一轮,任课教师进行实验原理和方法的讲授,指导学生完成天然染料的提取, I^-/I_3^- 电解质溶液的配制,以及光阳极、对电极和天然染料敏化光阳极的制备;第二轮,完成相关测试工作。由于第一轮实验内容较多,同组学生要分工才能完成。两轮实验最好安排在同一天,这种连续完整的实验操作能使获得充分锻炼,更好地掌握相关知识和技能。

3 结果与讨论

图4为从山竹壳和葡萄皮中提取的染料和所敏化的光阳极的紫外-可见吸收光谱。由图可知两染料在近紫外和可见光波段都有一定吸收,其中从山竹壳提取的染料在350 nm到400 nm波段的吸收性能优于从葡萄皮提取的染料,但是前者在500 nm到600 nm波段的吸收峰小于后者,这是由于山竹壳外皮虽然为黑色但是内部是黄色,提取液为黄色,因此在短波段吸收强;而葡萄皮中富含花青素,其在540 nm附近吸收较强。

由这两种天然染料敏化的光阳极在可见光波段的吸收峰与原溶液相比都发生了蓝移,其中含山竹壳提取的染料敏化的光阳极吸收峰蓝移了78 nm,且吸收强度增大,而含葡萄皮提取的染料敏化的光

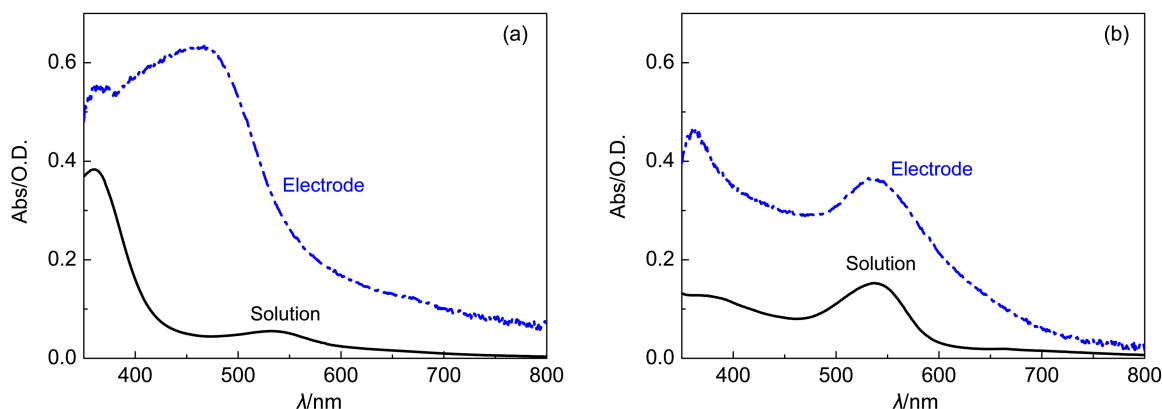


图4 山竹壳(a)与葡萄皮(b)提取的染料及所敏化光阳极的紫外-可见吸收光谱

阳极吸收峰仅蓝移了 4 nm, 同时吸收强度弱于前者, 说明从山竹壳提取的染料易于吸附到二氧化钛纳米晶上, 且与二氧化钛纳米晶相互作用较强。

图 5 为含山竹壳与葡萄皮提取的染料敏化的 DSSC 的 IPCE 及其积分电流(I_{cal})曲线。从图可知, IPCE 数值的变化趋势基本上与图 4 光阳极的紫外-可见吸收光谱一致, 其中含山竹壳提取的染料敏化的 DSSC 在 350 nm 到 500 nm 波段的光电响应性能明显优于含葡萄皮提取的染料敏化的 DSSC 性能, 前者的 I_{cal} 为 $1.36 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于后者 $0.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明从山竹壳提取的天然染料敏化效果更好。

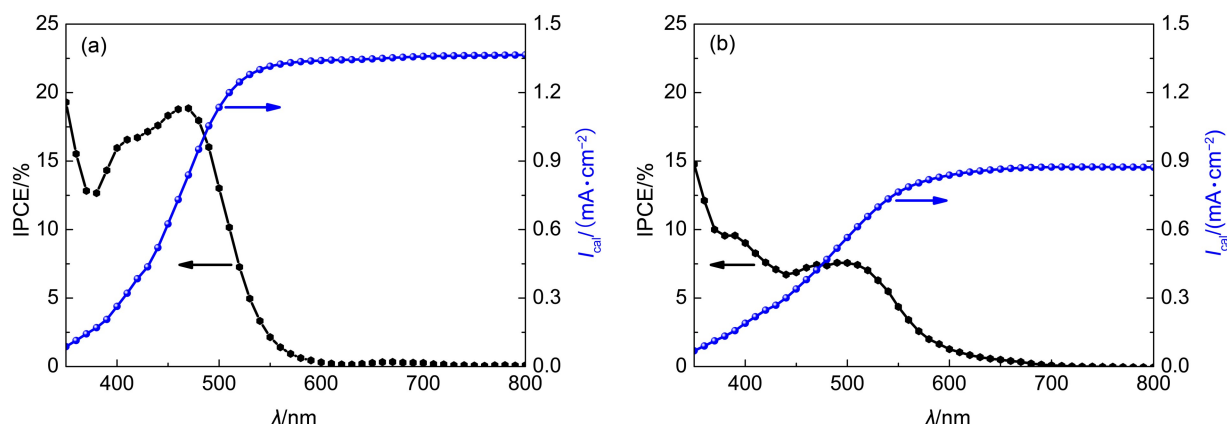


图 5 含山竹壳(a)与葡萄皮(b)提取的染料敏化的 DSSC 的 IPCE 及 I_{cal} 曲线

图 6 为含山竹壳与葡萄皮提取的染料敏化的 DSSC I - V 曲线, 相关光电性能参数列于表 1 中。从图 6 及表 1 数据可知, 含山竹壳提取的染料敏化的 DSSC 表现出较好的光电性能, 各光电性能参数均优于含葡萄皮提取的染料敏化的 DSSC。两电池从 I - V 曲线读取的 I_{sc} 数值均大于 I_{cal} , 这与 I - V 曲线测试时扫描滞后有关, 但是两数值误差较小, 在允许的误差范围内。

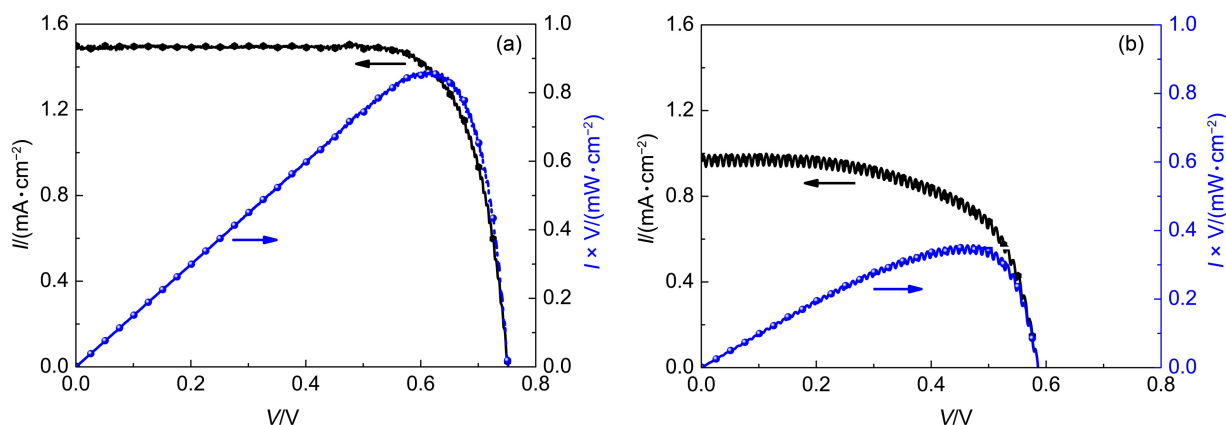


图 6 山竹壳(a)与葡萄皮(b)敏化的 DSSC I - V 曲线

表 1 图 6 所示 DSSC 的光电性能参数

DSSC	V_{oc}/V	$I_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$PCE/\%$	$I_{\text{cal}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_{\text{sc}}/I_{\text{cal}}$
a	0.752	1.49	0.768	0.861	1.36	1.096
b	0.586	0.98	0.622	0.357	0.87	1.126

4 教学效果及反思

通过对四届大三学生的实验效果观察及这些毕业生就业和升学后反馈的信息评估, 该实验的开设完全达到了让学生更好掌握相关专业知识, 提高实验操作技能和专业素质, 激发学生对科学研究的兴趣及培育科研探究能力的教学目标。

开设该实验课班级的学生普遍反映该实验比传统大学化学综合实验有趣, 能激发他们的求知欲、积极性和主动性。通过该实验操作, 他们能更好地掌握太阳能电池及相关器件的工作原理和测试方法。这些学生在相关专业课程如新能源材料中太阳能电池、纳米光电器件等章节的考试成绩明显优于未开设该实验班级的学生。从毕业设计环节和毕业生反馈的信息可知, 该实验确实激发了他们对功能器件就业或研究的兴趣, 在毕业设计环节、就业或继续攻读研究生时选择太阳能电池、发光二极管、锂离子电池等方向的人数明显增多, 且这些学生在毕业设计环节获得优秀的比率及相关专业就业面试时通过率明显提高。

此外, 指导教师普遍认为该实验使学生表现出更大的积极性和主动性, 学生不再机械地重复教科书限定的实验内容和方案, 而是根据自己查阅的相关知识来设计实验。具体表现为: 这些学生能很好地完成预习报告, 做充分的文献查阅与相关知识收集整理工作, 并精心挑选天然染料的原料, 认真操作实验, 在同一批次实验中力争制备出具有最佳光电性能的天然染料敏化 DSSC。这种体验潜移默化中激发了学生对科学研究的兴趣, 并培养了他们科研探究的能力。这说明在大学化学实验课程中, 开设学生能自主设计, 具有很强知识性、实用性和操作性的新型综合化学实验能收到事半功倍的教学效果。

参 考 文 献

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [2] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- [3] Pang, A. Y.; Xia, L. C.; Luo, H. Y.; Li, Y. F.; Wei, M. D. *Electrochim Acta* **2013**, 94, 92.
- [4] Hao, S. C.; Wu, J. H.; Huang, Y. F.; Lin, J. M. *Solar Energy* **2006**, 80, 209.
- [5] 张 卉, 周益明, 李晓东, 蔡称心. 大学化学, **2016**, 31 (12), 36.
- [6] Gratzel, M. J. *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, 4, 145.
- [7] 戴松元, 李兆乾, 桃 李, 胡林华. 安徽师范大学学报(自然科学版), **2015**, 38 (4), 307.