

# 一项展示电子转移和纳米科学的技术——天然染料敏化 纳晶薄膜太阳能电池\*

Smestad G P Grätzel M

**摘要** 介绍了一种利用从植物浆果中提取出来的天然的花青染料,来制作一种独特的太阳能光电  
池的技术.它可以充分利用少量的原材料,给低年级大学生们提供一个学习生物、物理化学、光谱学、环  
境科学和电子转移等许多交叉学科的基本原理的机会.

**关键词** 太阳能电池,染料,电极,二氧化钛

## DEMONSTRATING ELECTRON TRANSFER AND NANOTECHNOLOGY : A NATURAL DYE-SENSITIZED NANOCRYSTALLINE ENERGY CONVERTER

Smestad G P Grätzel M

**Abstract** A unique solar cell fabrication procedure has been developed, using natural anthocyanin  
dyes extracted from berries. It can be reproduced with a minimum amount of resources, providing  
an interdisciplinary approach for lower-division undergraduate students learning the basic principles of bio-  
logical extraction, physical chemistry, spectroscopy, environmental science, and electron transfer.

**Key words** solar cell, dye, electrode, titania.

电子转移是力能学中的最基本的原理,也是推动人类发展的最基本的原因之一.它既存在于具有生命的、细胞中的线粒体膜中,又在绿色植物和藻类植物中具有光合作用的类囊体膜中出现.虽然目前我们仍然依赖于石油和农产物来实现电子与能量的转移,来为人类服务,但对即将来临的 21 世纪来说,一个巨大的挑战是设计出一种能把能源以一种最经济的形式直接满足人类的需要.以下所介绍的就是在实验室里,大约只需 3 个小时,即可展示天然和人造太阳能转换的全过程.

### 1 技术背景

基于自然界中的光合作用原理而发展起来的纳米晶体染料敏化太阳能光电技术,是一种较有发展前途的光电转换技术,如图 1 所示.

在纳米晶体染料敏化太阳能光电池中,有机染料既可以用来吸收太阳光,又可以产生激发态电子;就像光合作用一样,一层网状的多孔纳米二氧化钛膜代替了辅酶 (NADP<sup>+</sup>) 和 CO<sub>2</sub> 作为电子的受主; I<sup>-</sup> 离子和 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子分别代替了水和氧气,作为电子施主和氧化物.与人类在生物界中所发现的光合作用和呼吸一样,太阳能推动着电池中电化学过程的再生和循环,并把太阳能转变为电能后形成一个封闭的循环.虽然目前实验室中染料敏化太阳能光电池的光电转换效率已超过 10%,且电流密度达 16mA/cm<sup>2</sup>,但用于电池中的染料光敏化剂——钌吡啶的络合物,对于一个新手来说,无论是合成、纯化,还是应用都较为棘手,所以我们发展了一种以类黄酮和叶绿素酸酯类染料作为电池中新

\* 1998 - 09 - 10 收到初稿,1998 - 11 - 10 修回

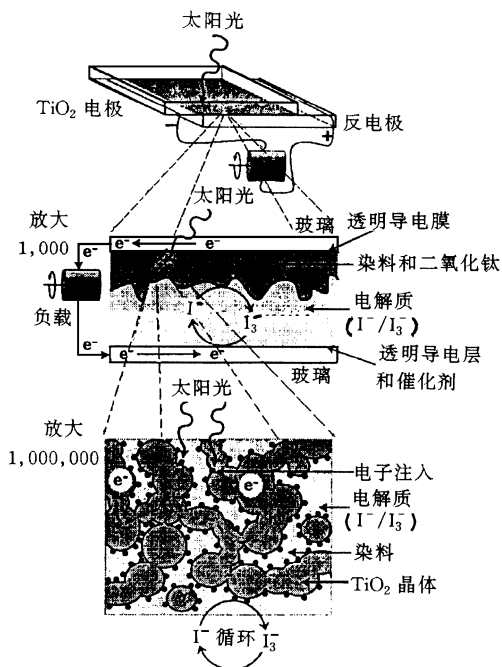


图1 纳米晶体染料敏化太阳能电池结构示意图

的染料敏化剂。类黄酮类,如花青苷,大量地存在于陆地上植物的叶子、果实和花中,它们的作用是保护植物免受紫外线的侵害以及吸引昆虫和鸟类来传授花粉,非常惊奇的是它们非常稳定,可以用来替代吡啶络合物作为纳米晶体染料敏化太阳能电池中的天然染料光敏化剂。

把制作太阳能电池的过程进行简化后,已经成功地用于位于 Monterey 海湾的加利福尼亚州立大学的化学系大学生的实验教学。整个实验给出了一个较为具体地理解氧化和还原这两个概念,充分利用光学和光谱学中知识来理解在绿色植物中的光合作用过程;作为交叉学科的教学,化学系学生可以与生物系学生合作提取染料,物理系学生可以测量电池的伏安特性及电池的输出功率和效率。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

(1) 透明导电玻璃;

· 232 ·

- (2) 二氧化钛粉末或胶体;
- (3) 电解质: 0.5M KI + 0.05M I<sub>2</sub> (乙二醇溶液);
- (4) 加热设备(需 450—550 ℃);
- (5) 辅助材料和设备;
- (6) 黑莓、山莓、石榴籽或绿叶;
- (7) 两个夹子、刮条、玻棒、纸、滤纸、软铅笔或碱性电池中的碳棒、汞钨灯、万用表、500 变阻箱、X-Y 记录仪和马达(有条件可选)。

### 2.2 实验过程

整个实验过程需十分小心,切勿用手接触电极表面。玻璃电极必须用镊子或用手拿住边缘。如果导电玻璃和二氧化钛膜已由老师准备好,整个过程从二氧化钛着色开始的话,完成大约需要 3 小时,我们建议电解质也事先准备好。

#### 2.2.1 二氧化钛膜的制备

(1) 透明导电玻璃的准备。把镀有一层 SnO<sub>2</sub> (掺 F) 膜的导电玻璃切成大小约 2.5cm × 2.5cm 备用。如果没有导电玻璃,可以依照以下方法制备掺 Sb 的 SnO<sub>2</sub> 膜:把 1g 的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解在 3ml 的 HCl/甲醇溶液中,再把 25g SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 溶于 6ml 的甲醇中,并加热至 50 ℃,再加入 2ml 前面配制的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液;用喷枪把这溶液均匀地喷在玻璃上,最后加热至 450—550 ℃,即可得到导电玻璃。

(2) TiO<sub>2</sub> 的准备。称取 12g 二氧化钛粉(Degussa P25)放入研钵中,一边研磨,一边逐渐加入 20ml 硝酸或乙酸(pH 值为 3—4),每加入 1ml 酸都必须使其研磨得较均匀。另一种方法是:加入 1ml 水溶液(含 0.2ml 乙酰丙酮),然后边研磨边逐渐加入 19ml 水。用一个万用表检测一下哪一面是导电面,电阻约在 10—30 左右。用透明胶带盖住电极的四边,其中 3 边约盖住 1—2mm 宽,而第四边约盖 4—5mm 宽。胶带的大部分与桌面相粘,有利于保护玻璃不动,这样形成一个约 40—50μm 深的沟,用于涂敷二氧化钛。如图 2 所示,在上面滴 3 滴 TiO<sub>2</sub> 溶液,然后用玻璃棒徐徐地滚动,使其均匀。待膜自然凉干后,再撕去胶带,放入炉中,在 450 ℃ 下保温半小时。可选用电热枪或管式炉,也可用

物理

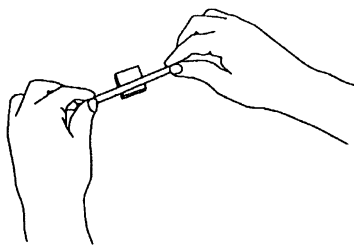


图2 二氧化钛涂膜示意图

酒精灯或天然气灯在有支撑下加热 10min. 然后让其自然冷却至室温, 储存备用. 烧结后得到二氧化钛膜, 膜厚大约在  $7-10\mu\text{m}$ , 且多孔, 与类囊体膜一样, 多孔膜有利于吸收太阳光和收集电子.

### 2.2.2 二氧化钛膜的着色

在新鲜的或冰冻的黑莓、山莓和石榴籽上滴 3—4 滴水, 再进行挤压、过滤, 所得溶液就是我们所需要的初始染料溶液; 也可以把  $\text{TiO}_2$  膜直接放在已滴过水并挤压过的浆果上, 或在室温下把  $\text{TiO}_2$  膜浸泡在红茶(木槿属植物)溶液中. 有些水果和叶子虽然含有花青苷, 也可以用于着色, 但却不能很好地整合在  $\text{TiO}_2$  表面, 如草莓, 它的染料就不适合染料电池. 染料的结构必须含有几个  $=\text{O}$  和  $-\text{OH}$  基团, 以便于整合到二氧化钛膜的  $\text{Ti}$  上, 如图 3 所示. Cyanin - 3 - glycoside 和 cyanin - 3 - rutinoside 是加利福尼亚黑莓中主要的花青苷色素, 也是敏化剂中较好的天然染料. 对于高年级的学生, 花青苷染料可以进行进一步提纯, 把甲醇/乙酸/水按 25/4/21 的比例混合, 放入浆果中进行挤压, 过滤后所得溶液用层析柱 (sephadex LH-20) 进行提纯.

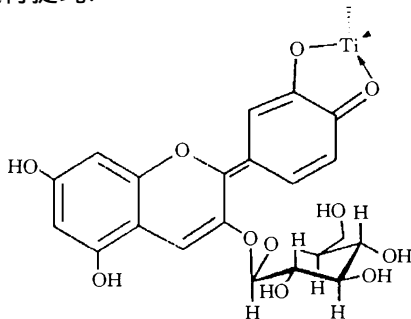


图3 染料吸附在  $\text{TiO}_2$  表面示意图

把二氧化钛膜放入不同的染料溶液中进行着色, 取出后如果还能看见白色的  $\text{TiO}_2$  膜, 必须再放进去浸泡 5min. 花青苷吸附到  $\text{TiO}_2$  表面, 与  $\text{Ti}$  整合的过程是很快, 并形成一种可以传输电子的络合物, 如图 3 所示. 着色后的  $\text{TiO}_2$  膜分别用水、乙醇和异丙醇清洗, 最后用柔软的纸轻轻地擦干. 若膜不立即用, 可把它储存在盛有酸性去离子水 (pH 值为 3—4) 溶液的密闭深色瓶中保存.

对于高年级的学生, 可以从叶绿素中提取另一种染料. 利用天然出现的酶, 除去少量的叶绿醇, 把叶绿素转换成带有羧基脱植基的叶绿素, 以利于整合到  $\text{TiO}_2$  颗粒上; 利用从叶绿素中获得的天然染料, 我们已经获得了很高的光电转换效率 ( $2.6\%$ ,  $9.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ), 但这需要对染料进行纯化和吸附另外一些化合物. 对叶绿素染料进行提取的最简单方法是: 在研钵中放一些新鲜的绿叶子, 再加 2—3ml 丙酮进行研磨; 我们已成功地用柠檬及柑橘树叶做过实验, 其他几种也可以试试. 把这些深绿色的丙酮溶液过滤, 即得到我们所需要的初始染料. 可以把染料存放在棕色瓶里 (或用铝箔包住), 再放入 5—6 片  $4 \times 4\text{mm}$  大小、未研磨过的叶子. 把未着色的  $\text{TiO}_2$  膜放入瓶中, 再加入适量的丙酮, 以便于把膜完全盖住, 然后把溶液放在黑暗中反应 24h, 使酶有充分的时间与叶绿素反应, 同时使染料充分吸附到  $\text{TiO}_2$  表面, 24h 后, 可以看到电极被染成浅绿黄色, 组装之前, 用丙酮清洗一下, 并擦干. 如果着色后的电极不立即用, 必须把它存放在丙酮和脱植基的叶绿素混合溶液中. 可以用色谱来检测原始染料和用酶处理后染料的纯度和区别.

### 2.2.3 制备碳膜反电极

当  $\text{TiO}_2$  电极放在染料溶液中着色时, 可以同时准备同样大小的反电极 ( $2.5 \times 2.5\text{cm}^2$ ). 用石墨棒或软铅笔在整个反电极的导电面上涂上一层碳膜. 这层碳膜主要对  $\text{I}^-$  和  $\text{I}_3^-$  起催化剂的作用, 整个面无需掩盖和贴胶带, 因而整个面都可以涂上一层催化剂, 可以通过把碳膜在 450 °C 下烧结几分钟来延长电极的使用寿命, 电

极必须用乙醇清洗,并烘干.也可以利用化学方法沉积一层透明的、致密的铂层来代替碳层作为反电极.

#### 2.2.4 电池的组装和输出特性的测量

小心地把着色后的电极从溶液中取出,并用水清洗.在加入电解质之前,着色后多孔 $\text{TiO}_2$ 膜的去水份十分重要,一种办法是烘干之前再用乙醇或异丙醇清洗一下,以确保除去水份.把烘干后的电极的着色膜面朝上放在桌上,并把涂有催化剂的反电极放在上面,把两片玻璃稍微错开,以便于利用未涂有 $\text{TiO}_2$ 电极的部分和反电极,留出约4mm宽的导电部分作为电池的测试用.用两个夹子把电池夹住,再滴入两滴电解质,由于毛细管原理,电解质很快在两个电极间均匀扩散(见图4).

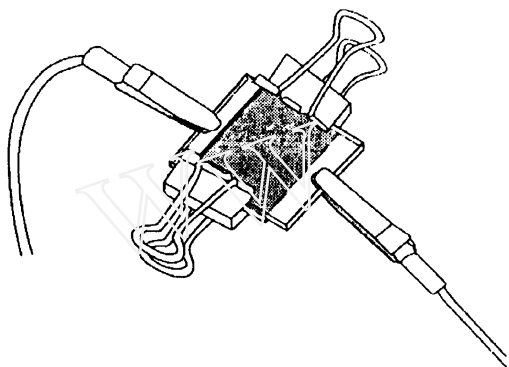


图4 电池组装示意图

完成后的电池可以拿到室外去测试.为了防止紫外线的作用,可以加一层滤紫外线薄膜,太阳光可以通过 $\text{TiO}_2$ 膜进入“sandwich”式的电池中.直接利用万用表就可测得电池的最大电流和电压. $\text{TiO}_2$ 膜电极是负电极,可标上“-”,而反电极是正电极,可以标上“+”;测得电池的面积后,就可以得到电池的电流密度;通过对不同的染料和制作过程进行比较,可筛选出最佳的天然染料和制作工艺.

用一个50W的汞钨灯,再加一个平行光线装置、紫外和红外滤光片,即可进行室内测量,通过调节使室内、室外最大电流值一致,可以对室内测量值进行校正.通过一个500的可变电阻,逐点测得电流和电压的值,就可获得一条完整的伏安特性曲线(如图5所示).

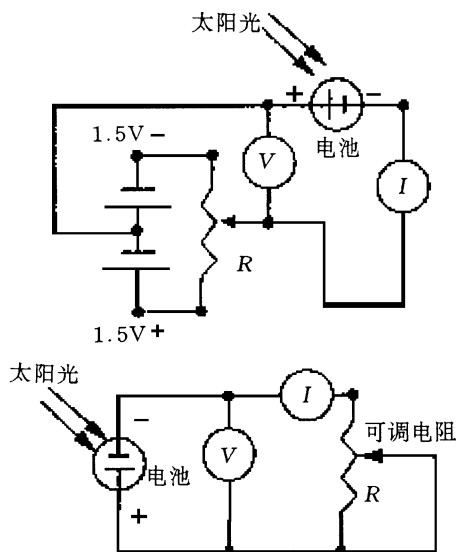


图5 两种伏安特性曲线测试原理图

可以利用电池并联来增加输出电流,通过串联来提高输出电压,以便有足够的输出功率来驱动一个小马达;也可以利用 $10000\mu\text{F}$ 的电容充电来驱动马达.利用食品密封中的低熔点的高聚物薄膜,如: Dupont Surlyn 1702,来进行快速加热密封,密封后的电池可以保存数月,并且可以再生.没有密封的电池可以重新清洗后,再注入新的电解质,也有同样的效果.

### 3 结果和数据分析

从万用表测量数据可以看出,电池的开路电压和最大电压应在 $0.3\text{--}0.5\text{V}$ 之间;电流密度在 $1\text{--}2\text{mA}/\text{cm}^2$ ,这意味着一个 $2\text{cm}^2$ 的电池,至少可获得 $3\text{--}4\text{mA}$ 的电流.图6所示是一条典型的伏安特性曲线.这个电池就是简单

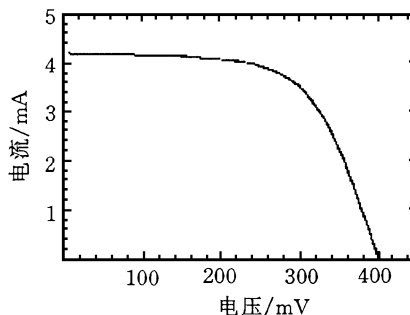
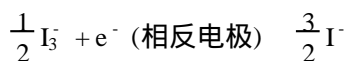
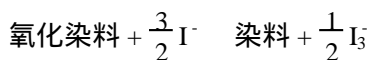
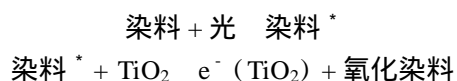


图6 典型的伏安特性曲线

地把膜放在天然染料中进行着色,再加一块涂有碳膜的反电极获得的,通常用叶绿素着色的电池,其输出电压可达 0.6V. 用最大输出功率(在曲线的拐弯处)除以入射功率(约 800—1000W/cm<sup>2</sup>),即可获得电池的光电转换效率,对于用花青苷和叶绿素制作的电池大约在 1%—0.5%之间.

#### 4 讨论

从图 1 可以看出,电池中的反应可归纳如下:



可根据实验情况,要求学生们根据电池的极性,画出电子的转移过程,进一步了解电池的制作工艺和运行原理,并指出在光合作用中所看到的氧化和还原产物. 鼓励他们列出在制作电池的过程中所学到的有机化学、生物学和物理化学,甚至基本物理、电子学和光学中的概念. 催化剂和酶的作用可以结合制作碳膜反电极和叶绿素中酶的处理来讨论. 由于 TiO<sub>2</sub> 和染料在电池中的作用与溴化银颗粒和染料在摄影中的作用是一样的,可以同时开展这两种光化学染料敏化系统的讨论. 显然,染料激发后把电子注入到 TiO<sub>2</sub> 膜中,产生电流,代替了后者,在胶片上产生一个像.

染料溶液的吸收光谱可以用一个标准的分光光度计来检测. 学生可以使用它来了解太阳光谱中哪一部分的光可以被染料吸收,必须弄清楚并不是所有从太阳光来的能量都可以转变

成电能. 从热力学第二定律可以推出:利用简单的色素做成的光电池接收太阳光,其转变成电能或功的部分不会多于 33%,从文献中可以得到理解和进一步认识.

可以按以下办法使电池获得再生:把两片电极洗净,再把 TiO<sub>2</sub> 膜重新着色,接着清洗、烘干,然后与以前一样组装即可. 当纳米染料电池衰减以后,它的两片导电玻璃可以回收. 着色过的 TiO<sub>2</sub> 电极可以用异丙醇或乙醇擦去,只要不用力刮表面,SnO<sub>2</sub> 透明导电膜是不会被刮去的,但反电极只能用于反电极, TiO<sub>2</sub> 电极也同样.

#### 5 结论

通过制备纳米染料太阳能光电池来介绍和讨论能量和电子转移的概念. 这一实验的优点是利用天然产物使人们非常容易地探讨生物、物理和化学的技术和原理;材料科学和半导体物理也在制备和烧结 TiO<sub>2</sub> 陶瓷膜中得到体现:螯合和络合的概念可以通过染料吸附在 TiO<sub>2</sub> 半导体膜表面表现出来;基于电池的再生,可以联系到环境科学中去. 需要对学生强调的是:染料和中间体的再生和循环与存在于人类中亿万年的材料和能量的循环几乎如出一辙. 自从我们掌握了这些生物化学循环过程,确切地讲,应是人类利用了石油燃料,导致我们星球产生了物理变化,如:温室效应和臭氧层的减少. 人造光合作用不仅仅为我们社会解决能源问题提供了途径,也是对人类的生物圈作进一步的探索.

(中国科学院等离子体物理研究所 戴松元  
译自 Journal Chemical Education  
1998 年第 75 卷第 752—756 页)