

# 混合植物染料敏化的太阳能电池性能\*

刘宝琦 赵晓鹏\*\*

(西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072)

**摘 要** 采用植物染料叶绿素和叶黄素, 模拟光合作用的光电转化, 以单独和混合等方式敏化纳晶多孔 TiO<sub>2</sub> 膜电极, 制备了太阳能光化学电池. 测试电池的输出特性发现, 叶绿素和叶黄素以不同浓度混合后敏化的电池转化效率  $\eta$  为叶绿素和叶黄素单独敏化时的 5.8 倍和 1.4 倍, 最大输出功率  $W_{opt}$  为叶绿素和叶黄素单独敏化时的 5.7 倍和 1.4 倍. 混合染料敏化表现出明显的非线性叠加效应, 其效能超过两种染料分别敏化时的线性叠加. 混合染料的协同效应对提高电池转化效率, 获取高效、廉价、环保能源具有重要意义.

**关键词** 植物染料; 太阳能电池; 人工光合作用

**中图分类号** O649.4 **文献标识码** A

## 0 引言

自 1973 年爆发石油危机以来, 由于太阳能具有长寿、无限、大功率、无公害、可现场获得等优点而使太阳能电池受到越来越多的人的重视. 目前, 转化效率较高的硅太阳电池已广泛应用于航天、航空等领域, 但由于其获得电能的价格远远高于常规方法而不能大规模市场化<sup>[1]</sup>.

1991 年和 1993 年, 瑞士的 Michael Gratzel 教授先后在 Nature<sup>[2]</sup> 和 Journal of American Chemical Society<sup>[3]</sup> 上发表论文, 报道了一种全新的太阳能电池——染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池. 它基于光合作用原理, 以人工合成的羧酸联吡啶钌(II)配合物为敏化染料, 其效率可与非晶硅太阳能电池相比. 虽然成本比非晶硅电池大大降低, 但这种合成染料仍不是理想的廉价和环境友好材料. 2003 年, Kazuhiro Sayama 等用黄、红、蓝三种花青染料共敏化纳晶 TiO<sub>2</sub> 膜电极, 拓展了电极对太阳光的吸收区域, 电池的转化效率有所提高, 但与单独敏化相比并不显著<sup>[4]</sup>. 为了提高转化效率, 目前染料敏化 TiO<sub>2</sub> 太阳电池的许多研究集中在染料的合成上. 合成染料的成本较高, 而且许多染料具有毒性, 会造成环境污染. 自然界中光合作用原初光能转换过程的量子效率几乎是 100%<sup>[5]</sup>, 在 LHC II 复合物中, 类胡萝卜素作为捕光天线, 将捕集的光能传递给反应中心叶绿素分子<sup>[6~8]</sup>. 实验试图通过用植物染料叶绿素和叶黄素以单独和混合等方式敏化纳米晶体 TiO<sub>2</sub> 太阳能电池, 模拟光合作用光电转化, 寻求提高光电转化效率, 获取高效、廉价、环保绿色

能源的有效途径.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

2.5×2.5 cm<sup>2</sup> 的 ITO 膜透明导电玻璃(由中国南玻科技控股集团股份有限公司提供, 电阻率: 10.560 Ω/cm, 透光率≥85%), 纳晶多孔 TiO<sub>2</sub> (由西北工业大学电流变技术研究所提供, 比表面积为 185 m<sup>2</sup>/g), 无水乙醇, 丙酮, 石油醚, 0.5 MKI 和 0.05 MI<sub>2</sub> 的乙二醇溶液, 梧桐叶, 黄菊花瓣(富含叶黄素), 电位差计, 微安表, 47 KΩ 可变电阻, 光源(35 W 聚光钨灯: 发光波长 400~1000 nm, 发光峰约 610 nm), UV-9100 型紫外可见分光光度计等.

### 1.2 染料的提取及其可见光吸收测定

#### 1.2.1 叶绿素的提取

采集新鲜梧桐幼叶, 洗净、凉干、去主脉, 称取 5 g, 剪碎, 放入研钵中加入少量石油醚充分研磨, 然后转入烧杯中, 再加入约 20 mL 石油醚, 超声波提取 15 min 后过滤, 弃去滤液. 将滤渣自然风干后转入研钵中, 再以同样的方法用 20 mL 丙酮提取, 过滤后收集滤液, 即得到去除叶黄素的叶绿素丙酮溶液, 4℃避光保存.

#### 1.2.2 叶黄素的提取

称取 5 g 新鲜黄菊花瓣, 加少许提取液(乙醇 60%+石油醚 40%)研磨, 超声波提取 15 min, 过滤, 将滤液定容至 20 mL, 4℃避光保存<sup>[9,10]</sup>.

#### 1.2.3 染料的可见光吸收测定

分别测定叶绿素和叶黄素的可见光吸收, 根据郎伯-比尔定律确定其浓度, 用相应的溶剂稀释到所需浓度后配置混合染料, 然后以各自的溶剂为对照分别测定不同染料在 400~700 nm 的吸收特性. 染料在 TiO<sub>2</sub> 电极上的吸收以未着色的 TiO<sub>2</sub> 电极

\* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50025207)资助项目

\*\* Tel: 029-88486096 Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2004-10-26

为对照.

### 1.3 电极的制备、着色, 电池的组装及测试

按文献[11]的方法制备正、反电极. 将制备好的工作电极  $\text{TiO}_2$  膜向上, 分别浸泡在叶绿素、叶黄素、叶绿素+叶黄素的混合染料中, 使电极上的多孔  $\text{TiO}_2$  充分吸附染料分子而着色. 吸附 10 h 后, 将叶绿素和叶黄素溶液中的部分电极对换, 继续吸附 10 h. 电极着色后按文献[11]的方法组装电池, 用光源以 15 cm 的距离直射电池, 测量其开路光电压 ( $V_{oc}$ ) 和短路光电流 ( $I_{sc}$ ), 然后接入 47 K $\Omega$  的可变电阻测定其在不同负载下的电压和电流.

## 2 结果

### 2.1 染料在溶液中的吸收特性

图 1 是相同摩尔浓度 (0.42  $\mu\text{mol/L}$ ) 的 a: 叶黄素 (xanthophyll); b: 叶绿素 + 叶黄素 (mixture of chlorophyll and xanthophyll); c: 叶绿素 (chlorophyll) 体积混合溶液的可见光吸收曲线. 由于叶黄素的摩尔消光系数远远大于叶绿素, 所以相同浓度下叶黄素对可见光的吸收也远强于叶绿素. 混合染料的吸收介于二两种单独染料之间, 没有出现新的吸收峰或峰值的偏移. 可以看出, 混合染料在溶液中的可见光吸收为两种染料的线性叠加.

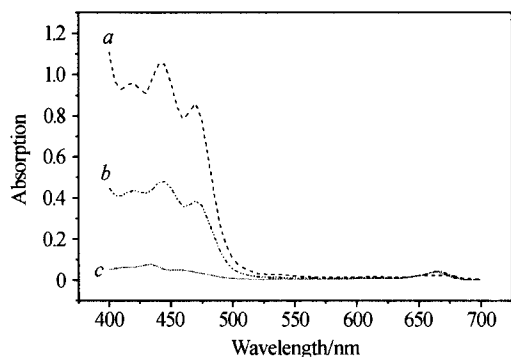


图 1 相同摩尔浓度下不同染料的吸收光谱  
Fig.1 Absorption spectra of the different dye of same concentration

### 2.2 染料在电极上的吸收特性

在一定范围内, 电极对染料的吸附量与电极对可见光的吸收和电池的光电压、光电流是呈正相关的<sup>[4]</sup>. 实验表明, 电极对染料的吸附量与吸附时间关系不大. 电极对实验中所用的染料溶液吸附 10 h 可达到饱和, 增加吸附时间没有发现电极对可见光吸收的增加和光电效应的增强. 图 2(a) 是相同摩尔浓度 (0.42  $\mu\text{mol/L}$ ) 的叶绿素、叶黄素及其等体积混合溶液浸泡  $\text{TiO}_2$  电极 10 h 后测得的染料在电极上的可见光吸收曲线, 图 2(b) 是不同摩尔浓度的叶绿素 (155.5  $\mu\text{mol/L}$ ) 和叶黄素 (0.68  $\mu\text{mol/L}$ ) 及

其等体积混合液浸泡电极后测得的吸收曲线. 由图可见, 各种染料在  $\text{TiO}_2$  电极上的吸收特性与溶液中相比发生了很大的变化: 吸收曲线比图 1 变得平缓, 没有明显的吸收峰; 以不同浓度叶黄素和叶黄素混合的染料在  $\text{TiO}_2$  电极上对可见光的吸收明显强于单一染料. 染料在  $\text{TiO}_2$  电极上表现出的这种现象可能是由于染料分子和  $\text{TiO}_2$  的相互作用 (如: 染料分子与  $\text{TiO}_2$  的结合、染料分子与  $\text{TiO}_2$  导带间电子转移等) 引起的<sup>[13]</sup>. 染料与  $\text{TiO}_2$  之间存在复杂的相互作用, 机理问题正在进一步探讨中.

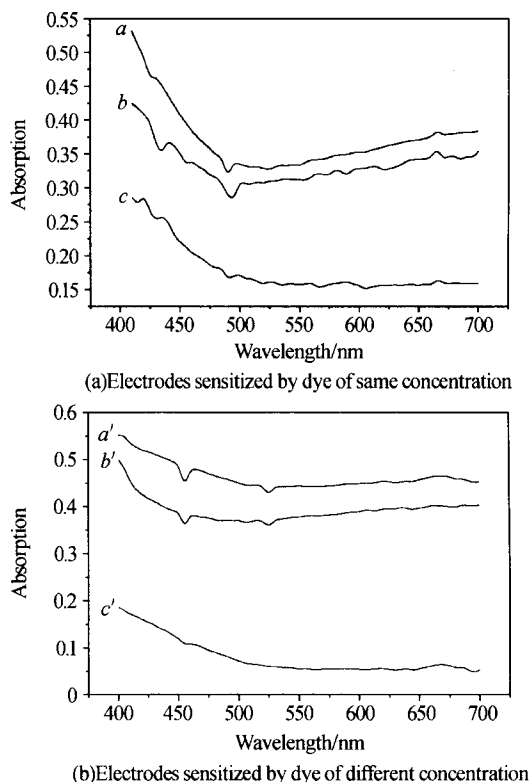


图 2 染料在  $\text{TiO}_2$  电极上的可见光吸收曲线  
Fig.2 Absorption spectra of the dye on  $\text{TiO}_2$  electrode

### 2.3 电池的光电化学特性

用以上不同浓度的叶绿素和叶黄素溶液及其等体积混合液敏化电池, 并测试了其光电化学特性. 由表 1, 叶黄素敏化的电池具有较高的光电压和光电流. 在植物体的光系统 II 中, 叶黄素并不表现光电化学活性, 只作为捕光天线色素将捕集的光能传递给中心色素分子<sup>[14]</sup>, 而在  $\text{TiO}_2$  电极上, 表现出与植物体内不同的现象. 叶黄素在  $\text{TiO}_2$  电极上的这

表 1 不同染料在  $\text{TiO}_2$  电极上的光电化学特性

Dye	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ /mV	FF (%)	$\eta$ (%)
叶绿素	11.92	468	4	0.55
叶黄素	15.65	479	11	2.22
叶绿素→叶黄素	16.82	496	10	2.25
叶黄素→叶绿素	14.95	390	9	1.42
叶绿素+叶黄素	21.50	502	11	3.19
无染料	0.11	38	—	—

种特殊现象还有待于进一步研究。

叶绿素+叶黄素混合染料敏化的电池  $V_{oc} = 502 \text{ mV}$ ,  $I_{sc} = 114 \mu\text{A}$ , 高于其它染料敏化的电池, 其光电转化效率  $\eta$  为叶绿素敏化电池的 5.8 倍, 叶黄素敏化电池的 1.4 倍, 混合染料敏化的电池转化效率明显高于其它电池, 且高于两种染料分别敏化时的叠加。

从三种染料敏化电池的伏安特性曲线(图 3)看出, 混合染料敏化电池的输出特性明显优于分别由叶绿素和叶黄素单独敏化的电池, 而且其衰减也明显减弱。混合染料敏化电池的最大输出功率( $W_{opt}$ )为  $4.96 \mu\text{W}$ , 而叶绿素和叶黄素单独敏化电池的最大输出功率分别为  $0.87 \mu\text{W}$  和  $3.46 \mu\text{W}$ , 很显然, 电池的最大输出功率也呈现非线性叠加效应。

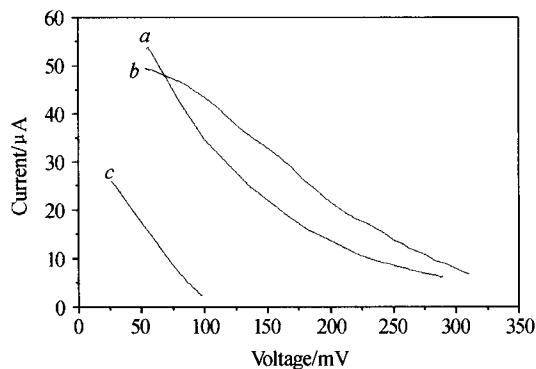


图 3 不同染料敏化  $\text{TiO}_2$  电池的伏安特性曲线  
Fig. 3 Photocurrent-photovoltage properties of the cells using different dye absorbed on  $\text{TiO}_2$  electrode

### 3 结论

1) 叶黄素在  $\text{TiO}_2$  电极上表现出较强的光电响应。

2) 叶绿素、叶黄素及其混合染料在  $\text{TiO}_2$  电极上的可见光吸收特性与在溶液中相比吸收曲线变得平缓, 没有明显的吸收峰, 不同浓度的叶绿素和叶黄素混合后, 其吸收明显高于单一染料。

3) 来自不同植物的叶绿素和叶黄素以不同浓度混合敏化纳米多孔  $\text{TiO}_2$  电池, 与两种染料单独敏化相比, 其光电转化效率  $\eta$  具有非线性叠加效应。叶绿素+叶黄素混合染料敏化电池的  $\eta$  为叶绿素敏化电池的 5.8 倍, 叶黄素敏化电池的 1.4 倍, 二者线性叠加的 1.15 倍。

(4) 混合染料敏化的电池输出特性明显优于两种染料分别敏化的电池。混合染料敏化的电池最大输出功率分别为叶绿素和叶黄素单独敏化电池最大输出功率的 5.7 倍和 1.4 倍, 比二者的线性叠加高出  $0.63 \mu\text{W}$ , 电池的最大输出功率也表现非线性叠加效应。

叶黄素在  $\text{TiO}_2$  电极上较强的光电响应和混合染料在  $\text{TiO}_2$  电极上吸收特性的改变可能是混合染料敏化的电池输出特性表现出非线性叠加效应的主要原因。对于该方法来说, 由染料降解引起电池的衰减比较严重。所以, 通过对天然染料改性以获得性能更加优良的染料, 将会对人工模拟光合作用光电转化, 获取高效、环保、廉价的电能具有重要的意义。

### 参考文献

- 戴松元, 王孔嘉, 邹钦崇. NPC 电池高光电转化效率原因探讨. 太阳能学报, 1996, **17**(3): 220~225  
Dai S Y, Wang K J, Wu Q C. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 1996, **17**(3): 220~225
- O'Regan B, Gratzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  film. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737~739
- Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis  $\text{X}_2\text{Bis}(2, 2'\text{-bipyridyl-4, 4}'\text{-dicarboxylate})$  rhenium charge-transfer sensitizers ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$  and  $\text{SCN}^-$ ) on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(14): 6382~6390
- Kazuhiro Sayama, Shingo Tsukagoshi, Tooru Mori. Efficient sensitization of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films with cyanine and merocyanine organic dyes. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **80**(4): 47~71
- 沈允钢, 施教耐, 许大权. 动态光合作用. 北京: 北京科学出版社, 1998. 1~5  
Shen Y G, Shi J N, Xu D Q. *Dynamic Photosynthesis*. Beijing: Science Press, 1998. 1~5
- Liu Zhenfeng, Yan Hanchi, Wang Kebin, et al. Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution. *Nature*, 2004, **428**(6980): 287~292
- 王水才, 蔡霞, 贺俊芳, 等. 从捕光天线到反应中心分子能量传递研究. 光子学报, 2003, **32**(6): 641~645  
Wang S C, Cai X, He J F, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6): 641~645
- 王水才, 蔡霞, 贺俊芳, 等. 从核心天线到反应中心分子传能研究. 光子学报, 2003, **32**(7): 848~852  
Wang S C, Cai X, He J F, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 848~852
- Shigeaki Takagi. Determination of green leaf carotenoids by HPLC. *Agric Biol Chem*, 1985, **49**(4): 1211~1231
- Craft N E, Scared J H. Relative solubility, stability, and absorptivity of lutein and  $\beta$ -carotene in organic solvents. *J Agric Food Chem*, 1992, **40**(3): 431~434
- Smestad G P, Gratzel M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A nature dye-sensitized nanocrystalline energy converter. *Journal of Chemical Education*, 1998, **75**(6): 752~756

- 12 宁光辉,赵晓鹏. 一种新型的染料敏化紫外光电池. 光子学报, 2003, **32**(6):665~668  
Ning G H, Zhao X P. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6):665~668
- 13 向俊锋,陈次平. TiO<sub>2</sub> 胶体对菁染料荧光的影响. 分析测试学报, 1999, **18**(5):18~21  
Xiang J F, Chen C P. *Journal of Instrumental Analysis*, 1999, **18**(5):18~21
- 14 匡廷云. 光合作用原初光能转化过程的原理与调控. 江苏科学技术出版社, 2003. 11~20  
Kuang T Y. *Mechanism and Regulation of Primary Energy Conversion Process in Photosynthesis*. Jiangsu Science and Technology Publishing House, 2003. 11~20

## Properties of Solar Cells Sensitized by Mixed Dye of Plant

Liu Baoqi, Zhao Xiaopeng

*Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*

Received date: 2004-10-26

**Abstract** The photochemical solar cells were prepared by mimicing photoelectrical conversion of photosynthesis using nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> film electrode, which were sensitized by single dye of chlorophyll and xanthophyll and the mixture of different concentration of them. The results of output properties test showed that photoelectric conversion efficiency ( $\eta$ ) of the cell sensitized by mixture of chlorophyll and xanthophyll were 5.8 times and 1.4 times as high as of which the cells sensitized by each single dye, the maximum output power ( $W_{opt}$ ) was 5.7 times and 1.4 times of the cells sensitized by each single dye. The  $\eta$  and maximum  $W_{opt}$  exceeded linear superposition of the cells were sensitized by each single dye. This synergistic effect would be very important to improve  $\eta$  of the cells and obtain cheap and clean energy with great efficiency.

**Keywords** Phytochrom; Solar cells; Artificial photosynthesis



**Liu Baoqi** was born on Aug. 28, 1965. He graduated from Biology Department of Shanxi University and received his Bachelor's Degree in 1988, and then taught and researched as a teacher in biochemistry in Luliang Higher College of Shanxi province. He was promoted to be an associate professor in 1999. Now he is a Ph. D. candidate on material physics and chemistry in Northwestern Polytechnical University. He is working in the field of artificial photosynthesis.