

自制染料敏化太阳能电池

——探究电解质酸性和不同 SiO_2 基底填涂方式种类对电池转化效率的影响

小组成员：孙全超 赵智宇 钟彬 李子睿

一、实验目的

本实验通过自制染料敏化太阳能电池，并通过实验测量太阳能电池性能的参数：入射单色光的光电转换效率(IPCE)、总转化效率(输出功率与输入功率之比)，并探究影响电池光电转化效率的因素，从而掌握基本的制备手段以及光电实验方法，加深对太阳能电池原理、应用的理解。

1. 探究电解质的酸性对于染料敏化太阳能电池的影响。
2. 探究不同 TiO_2 基底填涂方式对于电池转化效率的影响。

二、实验材料及仪器

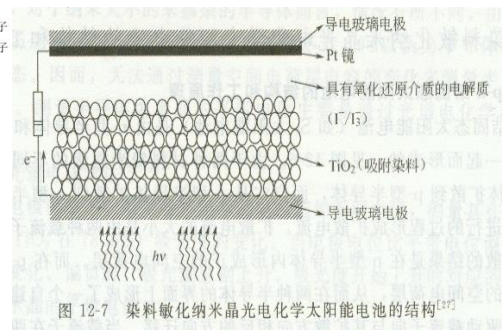
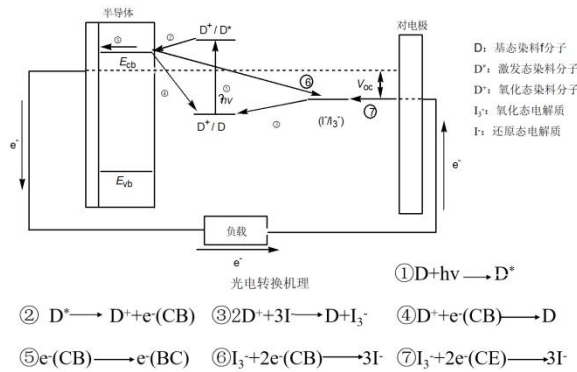
材料：二氧化钛粉、冰醋酸、红茶酒精萃取液、石墨棒、含碘和碘离子的电解质溶液。

仪器：研钵、研磨棒、导电玻璃 FTO、夹子若干、移液管、烧杯若干、蜂鸣器、万用表、加热式磁力搅拌仪、马弗炉。

三、实验原理

1. 染料敏化太阳能电池的结构：主要由镀有透明导电膜的玻璃基板、 TiO_2 纳米晶多孔薄膜、染料、电解质溶液和透明对电极 (一般涂有 Pt 或石墨)组成。与叶绿体结构相似，纳米晶半导体网络结构对应于叶绿体中的类囊体，起着支撑染料敏化剂分子、增加吸收太阳光的面积和传递电子的作用；染料敏化剂分子则对应于叶绿体中的叶绿素，起着吸收太阳光光子的作用。基于纳米晶电极的太阳能电池构成了由太阳光驱动分子电子泵。将纳米二氧化钛烧结在导电玻璃上，再将光敏染料镶嵌在多孔纳米二氧化钛表面形成工作电极（光电极），在工作电极和对电极（通常为负载了催化剂铂或者碳的导电玻璃）之间是含有氧化还原电对（常用 I_2 和 I^- ）的液体电解质，它浸入纳米二氧化钛的孔穴与光敏染料接触。

2. 染料敏化太阳能电池的工作原理：当能量低于半导体纳米 TiO_2 禁带宽度，但等于染料分子特征吸收波长的入射光照射在电极上时，吸附在电极表面的染料分子中的电子会受激发跃迁至激发态，然后注入到 TiO_2 导带，而染料分子自身成为氧化态（相当于正离子）。注入到 TiO_2 中的电子通过扩散富集运动到导电玻璃基板，然后进入外电路。处于氧化态的染料分子从电解质溶液中获得电子而被还原成基态，电解中被氧化的电子给扩散至对电极，在电极表面获得电子被还原，这完成了一个光电化学反应循环。如下图所示，整个光电化学反应循环由 7 步基元反应构成，宏观上将光能转化为电能驱动负载工作。



3. 评价太阳能电池性能的参数:

(1) 入射单色光的光电转换效率(IPCE)

$$IPEC = LHE(\lambda)\phi_{inj}\eta_c$$

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\Gamma\delta(\lambda)}$$

$$\phi_{inj} = k_{inj}/(\tau^{-1} + k_{inj})$$

其中 LHE 为光吸收效率, ϕ_{inj} 为电子注入的效率, η_c 为电极收集注入电荷的效率, Γ 为每单位平方厘米膜表面覆盖染料的摩尔数, $\delta(\lambda)$ 为染料吸收截面积. k_{inj} 为电子注入的速率常数, τ 为激发态寿命.

(2) 总转化效率

$$\eta_{global} = i_{ph}V_{oc}(ff)/I_s$$

其中 i_{ph} 为短路电流, V_{oc} 为开路电压, ff 为填充因子, I_s 为入射光强度.

4. 影响电池光电转化效率的因素有: 有机光敏染料的光吸收性能、有机光敏材料与纳米微晶半导体材料的能级的匹配、电子在薄膜中的扩散性能

5. 敏化剂: 吸收太阳光, 基态电子受激发到激发态, 然后再转移到半导体的导带上。必须具备的条件有:

- ① 在 TiO_2 纳米晶电极表面具有良好的吸附性, 即能够快速达到吸附平衡, 且不易脱附;
- ② 在可见光区域要有较强较宽的吸收带;
- ③ 其氧化态和激发态要有较高的稳定性;
- ④ 激发态寿命足够长, 且有很高的电荷传输效率;
- ⑤ 具有足够负的激发态氧化还原电势以保证染料激发态电子注入 TiO_2 导带;
- ⑥ 在氧化还原过程中, 有相对低的势垒以便在初级和次级电子转移中自由能损耗最小。

6. 电解质: 主要起到充当电荷交换媒介的作用, 即将电子传输给处于氧化态的染料分子, 并将空穴传输到对电极, 它能使得电池中的各个组分分别回到其初始状态, 以完成闭合回路。根据电解质的状态不同, 用于染料敏化太阳电池的电解质主要分为液态电解质、固态电解质和准固态电解质三大类。

7. 本实验通过调控是否向电池电解液中滴加乙酸 ($ph \approx 3.5$) 来调控电池酸碱性环境乙酸

浓度，探究电解液在偏酸性的环境中的转化效率变化。

8. 本实验通过利用由 TiO_2 不同涂抹方式的 FTO 导电玻璃进行染料染色，测试不同光强下的转化效率，探究 TiO_2 涂抹方式对于光电池转化效率的影响。

四、实验过程

(1) 制备 TiO_2 涂层

TiO_2 致密层的制备：

- ① 14 mL 钛酸丁酯与乙酰丙酮按物质的量之比 1 : 1 混合，再与 60 mL 乙醇在搅拌条件下混合均匀，为 A 液；2 g 月桂胺与 10 mL 0.1 mol/L HCl 在水和乙醇溶液中混合，为 B 液。在 40° C 下将 B 液逐滴加入到 A 液中，在搅拌条件下反应 2 h，得到橙红色透明液体。放置于暗处陈化 1 周得到 TiO_2 透明溶胶。
- ② 把导电玻璃置于旋涂仪上，抽真空，先以 200 r/min 的转速旋转，同时滴加制备得到的 TiO_2 溶胶，待溶胶完全覆盖导电玻璃表面，提高转速达 1 000 r/min，保持高速旋转 20 s，得到均匀平整的 TiO_2 致密层。将得到的 TiO_2 致密层在 500 °C 下煅烧 30 min，最终得到 TiO_2 致密层。

传统的制备方法(多孔层制备)：

- ① 称取适量二氧化钛粉放入研钵中，一边研磨，一边逐渐加入提前制备好的乙酸 (0.01mol/l, pH 值为 3-4)，研磨均匀。取一定面积的导电玻璃，用万用表来检测判断其导电面。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 40-50 μm 深的沟，用于涂敷二氧化钛。在上面几滴 TiO_2 溶液，然后用玻璃棒徐徐地滚动，使其涂敷均匀。
- ② 将 FTO 导电面朝上，用 50 mmol/L TiCl_4 水溶液浸泡 FTO 5 min，然后在 70 °C 下处理 30 min。用蒸馏水和乙醇分别冲洗后得到表面沉积有 TiO_2 颗粒的 FTO。
- ③ 待二氧化钛薄膜自然凉干后，再撕去胶带。用加热式磁力搅拌仪加热至 200°C 保存 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，其类似于类囊体膜，呈多孔状，多孔膜有利于附着色素和收集电子。

(2) 利用染料把二氧化钛膜着色：

用两个培养皿分别装有足量的红茶饱和萃取乙醇溶液、合成染料溶液（染料），在室温下把 TiO_2 膜浸泡其中。待充分着色后即可。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。

(3) 组装电池：

小心地把着色后的电极从溶液中取出，并用水清洗。烘干之前再用乙醇或异丙醇清洗一下，以确保将着色后的多孔 TiO_2 膜中的水份除去。把烘干后的电极的着色膜面朝上放在桌上，再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 TiO_2 的电极部分和反电极作为电池的测试用。

(4) 注入电解质

用两个夹子把电池夹住，再滴入两滴含碘和碘离子的电解质溶液，由于毛细管原理，电解质很快在两个电极间均匀扩散。

(5) 进行光学实验测定：

观察 TiO_2 不同涂抹方式的 FTO 导电玻璃表面特征、测定 TiO_2 不同涂抹方式的 FTO 导电玻璃及加染料染色后的吸收谱线、光电池的电压随光强的变化关系

五、实验数据

波长 (nm)	电压 (V)	光强 (W/m²)	吸收率 (%)
200	0.614	400	0.54
400	0.654	800	0.61
600	0.676	1200	0.645
800	0.691	1600	0.683
1000	0.7	2000	0.7
1500	0.725	2400	0.71
2000	0.745	2800	0.728
2500	0.741	3200	0.735
3000	0.746	3600	0.738
3500	0.775		
4000	0.78		

图 1 不同 SiO₂+玻璃吸收数据

波长 (nm)	电压 (V)	光强 (W/m²)	吸收率 (%)
200	0.614	400	0.54
400	0.654	800	0.61
600	0.676	1200	0.645
800	0.691	1600	0.683
1000	0.7	2000	0.7
1500	0.725	2400	0.71
2000	0.745	2800	0.728
2500	0.741	3200	0.735
3000	0.746	3600	0.738
3500	0.775		
4000	0.78		

图 2 不同染料+玻璃吸收数据

波长 (nm)	电压 (V)	光强 (W/m²)	吸收率 (%)
200	0.614	400	0.54
400	0.654	800	0.61
600	0.676	1200	0.645
800	0.691	1600	0.683
1000	0.7	2000	0.7
1500	0.725	2400	0.71
2000	0.745	2800	0.728
2500	0.741	3200	0.735
3000	0.746	3600	0.738
3500	0.775		
4000	0.78		

图 3 染色 SiO₂+玻璃吸收数据

合成染料+碳电极+多孔TiO ₂	合成染料+碳电极+酞酸+多孔TiO ₂	红茶+碳电极+多孔TiO ₂	红茶+碳电极+酞酸+多孔TiO ₂	合成染料+碳电极+致密酞酸TiO ₂	合成染料+碳电极+致密TiO ₂ +酞酸
光强 (W/m²)	电压 (V)	光强 (W/m²)	电压 (V)	光强 (W/m²)	电压 (V)
200	0.614	400	0.54	1000	0.26
400	0.654	800	0.61	1500	0.29
600	0.676	1200	0.645	2000	0.32
800	0.691	1600	0.683	2500	0.336
1000	0.7	2000	0.7	3000	0.35
1500	0.725	2400	0.71	3500	0.36
2000	0.745	2800	0.728		
2500	0.741	3200	0.735		
3000	0.746	3600	0.738		
3500	0.775				
4000	0.78				

图 4 各染料 各种 TiO₂ 涂层组合电压随光强变化数据

六、 数据分析

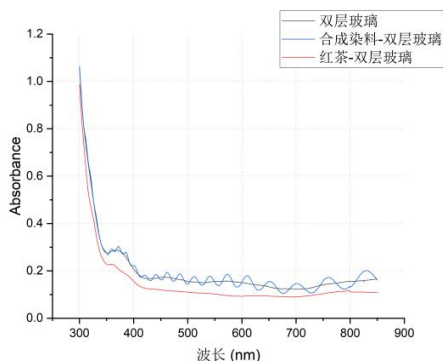


图 5 两层 FTO 玻璃中间分别滴加红茶萃取液和合成染料和对照组的吸收谱

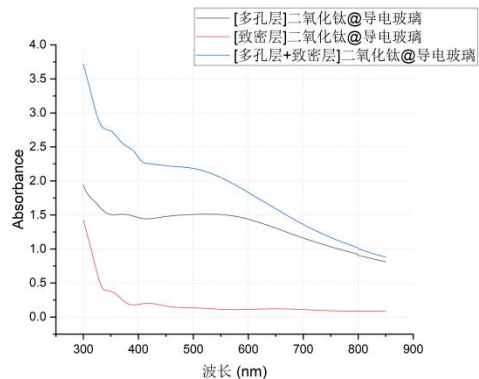


图 6 单层 FTO 玻璃表面分别添加 TiO₂ 多孔层和致密层的吸收谱的吸收谱

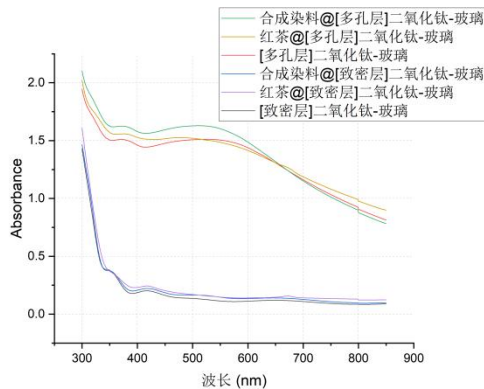


图 7 各电池的吸收谱

不同 TiO₂ 的表面表征:

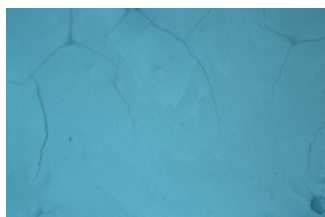


图 8 10x 显微下致密 TiO_2 的表面特征

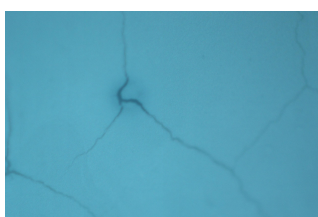


图 9 20x 显微下致密 TiO_2 的表面特征



图 10 50x 显微下致密 TiO_2 的表面特

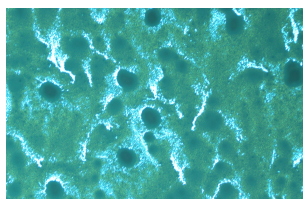


图 11 10x 显微下多孔 TiO_2 的表面特征

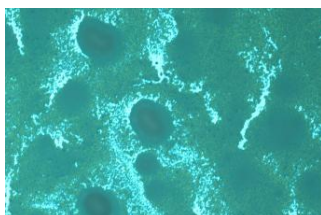


图 12 20x 显微下多孔 TiO_2 的表面特征

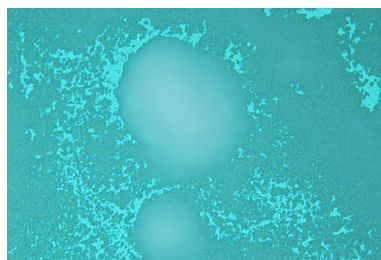
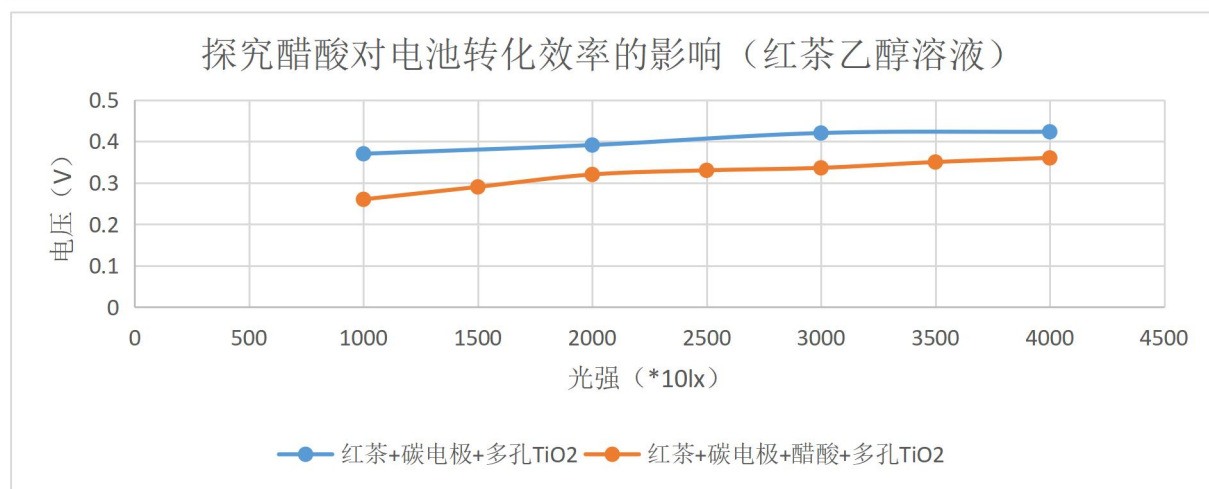
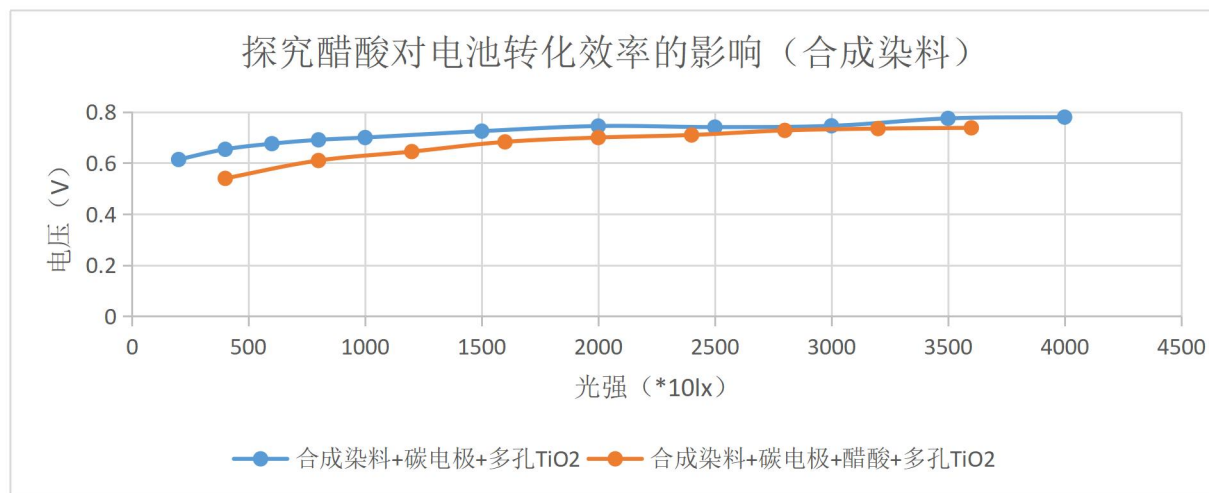
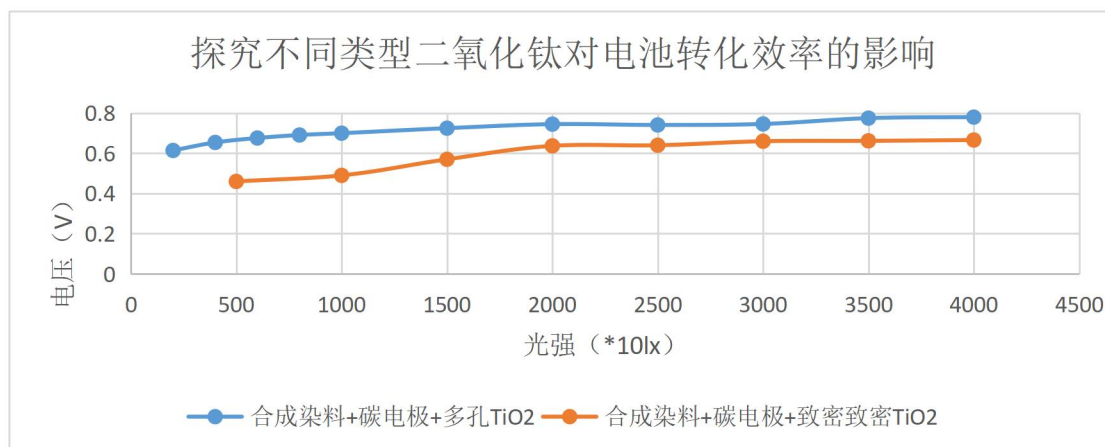


图 13 50x 显微下多孔 TiO_2 的表面特征

1. 探究电解质的酸性对于染料敏化太阳能电池的影响



2. 探究不同 TiO_2 基底填涂方式对于电池转化效率的影响。



七、误差分析

1. 制备红茶乙醇溶液时使用的红茶为加工品，导致溶液中可能存在其他能与光发生相互作用的组分。
2. 实验中使用了醋酸作为酸化电解液的酸，引入了醋酸根杂质，可能对实验造成误差。
3. 实验中，在测量溶液的吸收谱线时，由于参考空白的玻璃板和染色实验用的玻璃板并不是同一个，可能厚度的偏差会对吸收谱产生微小影响。

八、实验结论

(1) 实验过程中观察到在染料溶液浓度低（体积比稀释染料：酒精=1：10）时，加入酸性醋酸溶液，电压有明显增幅（20000lx 下，电解质电池两端电压 0.4V 增到 0.6V）。但在后期调高染料浓度后（体积比稀释染料：酒精=1：5）时，加入醋酸溶液，电池电压反而略微下降（2000 由下降到 0.7V）。推测在染料溶液浓度较低时，加入醋酸溶液，电解液导电性提升增加了电池的中电子流动效率，提升了电池效率。当染料溶液浓度较高时，相同时间内对电极向电解质溶液提供了更多的电子，由第⑥步和第⑦步基元反应 I^-/I_3^- 平衡向着 I^- 离子方向移动。 I^- 浓度上升，同时酸性环境也使得 I^- 离子更易被氧化，导致电解质溶液 I^-/I_3^- 浓度下降电压减小，同时不排除加入醋酸后由于醋酸存在体积降低了电解质溶液浓度。仍需进一步实验确定。

(2) 对于不同 TiO_2 基底填涂方式的电池负极，探究发现，填涂多孔层由于表面积更大，能使更多染料附着，从而导致了其转化效率更高。

九、实验反思

1. 由于时间仓促，一些实验并没有设置足够多的对比实验以寻求更加普遍性的结果。对于一些对照实验，仅有一组对照实验，实验结果不太具有普遍性。对于探究酸碱性对于电池的影响应当使用不会引入杂质（醋酸根）的盐酸溶液，同时，应当设定一系列浓度梯度的酸溶液分别进行实验。同时，小组在第一次添加乙酸时，是在上周遗留下来的电池中进行实验，此时的电池内电解液浓度发生变化，有可能是导致以上实验现象的原因。还有关于醋酸对于实验的影响，小组开始时认为是由于 H^+ 与 I^- 反应，改变了平衡移动或者是由于醋酸根对于电解液有副反应。对于相关资料的查询，醋酸根并不与 I^-/I_3^- 离子反应，同时 HI 为比 HCl 更强的强酸，在水溶液中完全电离，不太可

能实验结果产生影响，通过对于资料的整合，我们提出以下解释需要进一步验证：

（1）生成 HI 之后，虽然 HI 在酒精中溶解度高，且能电离。但远不如在水中的电离程度高，导致循环反应的原料 I⁻在不断减小，使得电池转化效率低。

（2）在酸性环境中，当 I⁻大量在对电极聚集时，由于电解液薄，I⁻移动到负极，在富 H⁺环境下容易被氧化，不易被还原，导致碘单质大量积累拖慢了反应的发生。

（3）因为醋酸没有和电解液混合均匀，导致醋酸部分没有电解液或降低了电解液浓度，导致转化效率下降。

2. 同时，由于实验得到的电池电压不稳定，在串联之后，虽然能得到比较高的电压，但不能稳定驱动蜂鸣片发声。

3. 本实验小组成员通过对实验材料进行材料表征和吸收谱的测量，了解了表征仪器和光谱仪的使用流程和注意事项。同时，利用 Origin 等实验拟合软件作图，得到了对于相应的数据曲线。此外，小组发现紫外波段吸收都比较高，经过相关资料的查阅，得知是由于玻璃中的钠原子对于紫外波有很大吸收，有可能会对实验结果产生影响。进一步探究可以换用别的透明材料代替玻璃进行实验。

4. 此外，小组在实验中发现了一些特殊的实验现象。在测量有机染料的吸收谱时，发现吸收谱线随着波长按正弦形式震荡，并提出两个猜测：一是对于有机染料，有可能因为类似于弗朗克赫兹实验，由于光子的能量在某个频段的整数倍时能被有机染料所吸收，因而出现周期性变化；二是由于两个玻璃的距离恰好到达某个和波长相近的距离，随着波长变化而导致透射光周期性相消。小组讨论时，发现只有有机溶剂三个谱线出现该正弦波的形式，并认为是第一种因素的影响。