

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2015120104

张胜寒, 李艳青, 李晓敏, 等. 染料敏化太阳能电池天然染料制备及性能分析[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1676-1681

ZHANG Shenghan, LI Yanqing, LI Xiaomin, et al. Preparation and performance of natural dyes for dye-sensitized solar cells[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1676-1681

染料敏化太阳能电池天然染料制备及性能分析*

张胜寒 李艳青** 李晓敏 许佩瑶

(华北电力大学, 保定, 071000)

摘 要 染料敏化太阳能电池(DSSCs)中的染料可以使光阳极在可见光区具有很好的光吸收能力,从而提高DSSCs的效率.本文利用含有天然色素的植物组织,建立了适用于DSSCs的高效而简单的天然染料制备方案,主要包括植物组织处理、色素提取和染料制备等.其中植物色素的提取部分分别比较了超声、搅拌和浸泡等3种提取方式的差异,最终确定了超声法提取的天然色素具有最佳的提取效果.从23种天然植物组织制备天然染料,通过对其吸收光谱的测定,比较得出吸光性较好的是绿色系、紫色系和红色系的天然染料;通过吸收峰的位置得到其主要成分为类胡萝卜素、花青素和叶绿素a;并且根据吸收峰处吸光度值的大小,初步确定吸光性较好的菠菜、油菜、桑葚、紫甘蓝、山竹果皮、火龙果皮、洛神花适合做DSSCs染料敏化剂的提取.

关键词 天然染料, 光吸收, 染料敏化太阳能电池.

Preparation and performance of natural dyes for dye-sensitized solar cells

ZHANG Shenghan LI Yanqing** LI Xiaomin XU Peiyao

(North China Electric University, Baoding, 071000, China)

Abstract: In dye of dye-sensitized solar cells (DSSCs), the dye confers good light absorption capability in the visible region to the anode, thereby improving the efficiency of DSSCs. This paper utilized plant tissues with natural dyes, and established a preparation method which was efficient and simple for natural dyes in DSSCs. The preparation method included plant tissue processing, pigment extraction and dyes preparation. For the plant pigment extraction, were compared three extraction methods (ultrasonic, stirring and soaking). The experiments showed the ultrasonic extraction of natural dyes had the best extraction results. Natural dyes were prepared from 23 types of natural plants using ultrasonic method and their UV-Vis absorption spectra were measured. The natural dyes of green, purple and red had preferred light absorption properties. The main components were carotenoids, anthocyanins and chlorophyll a from the position of absorption peak. Based on the absorption peak wave length, spinach, rape, mulberry, purple cabbage, peel mangos teen, dragon fruit skin, rosella were selected as plant for the extraction of DSSCs sensitizer.

Keywords: natural dyes, light absorbing, DSSCs.

2015 年 12 月 1 日收稿(Received: December 1, 2015).

* 中央高校基本科研业务费专项资金(2014MS153)资助.

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (2014MS153).

** 通讯联系人, Tel: 0312-7523494, E-mail: xiaohuangqi@163.com

Corresponding author, Tel: 0312-7523494, E-mail: xiaohuangqi@163.com

能源是人类赖以生存和发展的物质基础,绿色环保能源是将来发展的方向,而太阳能作为绿色能源广受关注.染料敏化太阳能电池(DSSCs)是典型的“三明治”结构,由负载染料的光阳极、电解质和对电极构成^[1].染料是DSSCs的核心部分之一,其作用是对可见光具有的强烈光吸收特性,吸收太阳可见光,产生光电子.因此,染料敏化剂性能的优劣对整个装置的光电转化效率起着决定性作用^[2].天然染料作为敏化剂从DSSCs研究初期开始就引起了科学家的注意,因为DSSCs就是模拟自然界中的光合作用的原理来设计的,并且天然染料因具有成本低、环境友好等优点,已成为研究的焦点^[3-6].

本文在分析可作为DSSCs的染料敏化剂的植物天然染料种类的基础上,以染料光吸收能力和稳定性为衡量标准,建立适用于DSSCs的高效而简单的天然染料制备方法.采用该方法从23种天然植物中制备染料,并测定其UV-Vis吸收光谱进行光吸收性表征,分析吸收峰及峰值吸光度的大小,并初步选取了适用于DSSCs的天然染料类型.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 天然染料的高效制备方案

从天然植物的根、叶、花、果食等部位选取植物组织,通过对天然植物组织预处理、天然植物色素提取、天然染料制备的3步制得天然染料,过程如图1所示.

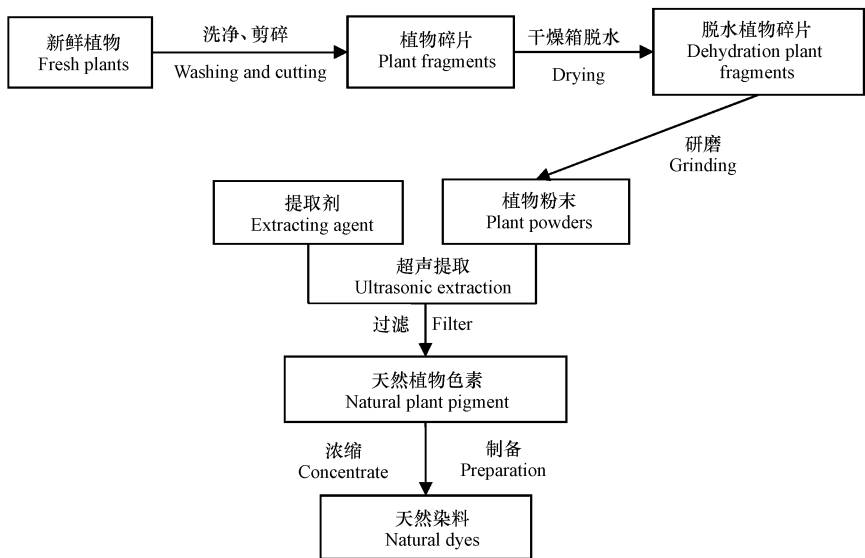


图1 天然染料制备流程图

Fig.1 The flowchart of natural dyes preparation

在植物色素提取步骤中,分别对超声0.5 h、40℃恒温磁力搅拌1 h和黑暗环境浸泡48 h等3种提取方式进行比较分析.提取剂按植物中所含主要色素种类不同区分,叶绿素含量丰富的绿色系植物用无水乙醇提取液提取,花青素含量丰富的其他色系植物用50%乙醇提取液提取;物料比均为1 g/100 mL(即1 g植物粉末用100 mL提取液提取).制备天然染料浓缩倍数均为2倍.

1.2 23种天然染料的制备

选取五大色系的23种天然植物的根、叶、花或果实等组织,如表1所示,包括绿色系、紫色系、红色系、黑色系和黄色系;采用1.1节中得到的最佳提取方法提取植物色素成分,制备天然染料.

1.3 天然染料光吸收性测试方法

将制得的23种天然染料溶液稀释至物料比为1 g/500 mL,采用紫外-可见分光光度计(T6新世纪)测定每种天然染料在300—800 nm波长下的UV-Vis吸收光谱,进行光吸收性能表征^[7].

表 1 23 种天然染料 UV-Vis 吸收峰及吸光度值
Table 1 UV-Vis absorption peaks and absorbance of 23 types of natural dyes

植物色系 Plant color	天然染料 Natural dyes	UV-Vis 吸收峰 UV-Vis absorption peaks/nm	峰值吸光度/Abs Peak absorbance	色素种类 Pigment species
绿色系	1 菠菜	432,668	1.97,1.151	类胡萝卜素,叶绿素 a
	2 油菜	432,668	1.055,0.616	类胡萝卜素,叶绿素 a
	3 普洱茶	668	0.119	叶绿素 a
紫色系	4 桑葚	545	1.34	花青素
	5 紫甘蓝	545	0.605	花青素
	6 紫葡萄果皮	545,665	0.359,0.11	花青素,叶绿素 a
	7 紫薯	545	0.226	花青素
	8 薰衣草	538,662	0.28,0.139	花青素,叶绿素 a
红色系	9 山竹果皮	545	0.909	花青素
	10 火龙果皮	436,545	0.757,0.903	类胡萝卜素,花青素
	11 洛神花	545	1.02	花青素
	12 玫瑰花	—	—	—
	13 枸杞	436,667	0.214,0.127	类胡萝卜素,叶绿素 a
	14 西红柿	403,429	0.324,0.323	叶黄素,类胡萝卜素
	15 胡萝卜	—	—	—
黑色系	16 黑豆皮	—	—	—
	17 黑芝麻	—	—	—
黄色系	18 菊花	662	0.06	叶绿素 a
	19 桃花	662	0.134	叶绿素 a
	20 野菊花	662	0.068	叶绿素 a
	21 金银花	662	0.102	叶绿素 a
	22 金盏花	662	0.061	叶绿素 a
	23 茉莉花	662	0.088	叶绿素 a

注：“—”表示在所检测光谱范围内未出现吸收峰。Note: “—” means that the absorption peak does not appear in the spectral range detected

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 天然染料高效制备方案的确定

以菠菜为例,用 3 种方案制备菠菜中的染料,其编号为菠菜-超声、菠菜-搅拌、菠菜-浸泡.对制备的菠菜染料进行 UV-Vis 吸收光谱的测定,如图 2 所示.3 种制备方案制得菠菜染料的吸光度谱图均在 435 nm和 668 nm 有两个吸收峰,分别对应类胡萝卜素和叶绿素 a 的特征吸收峰.其中超声提取法制备的染料具有最大吸光度,同时该方法用时最短.因此可以得出超声提取制备天然植物染料是最优的制备方案.

将超声提取的菠菜染料在室温(25 ℃)下避光密封保存,每隔 1 周测 1 次 UV-Vis 吸收光谱,结果如图 3 所示.菠菜染料在放置的 5 周时间内,其 UV-Vis 吸收光谱波峰位置及吸光度值基本不变.故可说明在测试时间内染料的放置时间对吸光度影响很小,本方法制得的染料对时间具有稳定性.

作为 DSSCs 敏化剂,天然染料对光和热的稳定性还需要检验.本文将染料在室温(25 ℃)下,避光及自然光照射分别放置 40 h,其 UV-Vis 吸收光谱如图 4 所示.结果显示,相对于避光放置,光照放置的染料吸光度有所减小,但减小幅度不大,最高为 15.15%.同时将染料分别放置在 0 ℃、25 ℃和 40 ℃条件下避光密封保存 40 h,其 UV-Vis 吸收光谱如图 5 所示.图 5 中 3 种温度下的吸收光谱变化很小,其中 0 ℃和 25 ℃对应的曲线几乎重合,而 40 ℃曲线略低于前两者.因此可以初步认为本实验制备的天然染料,其光吸收性能在 0—40 ℃温度范围内具有较好的稳定性.

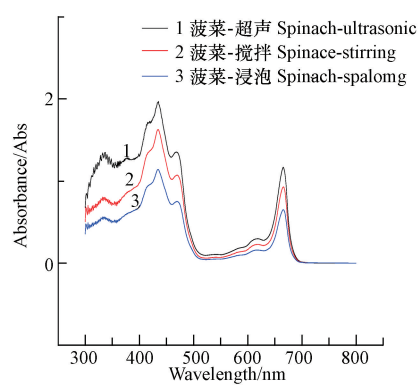


图 2 不同方法提取菠菜染料 UV-Vis 吸收光谱图

Fig.2 UV-vis absorption spectra of spinach dye by different preparation method

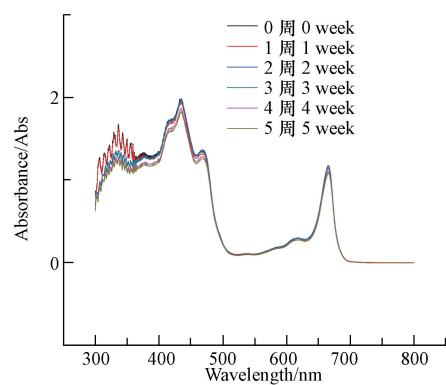


图 3 不同放置时间菠菜染料 UV-Vis 吸收光谱图

Fig.3 UV-vis absorption spectra of spinach dye after different storage time

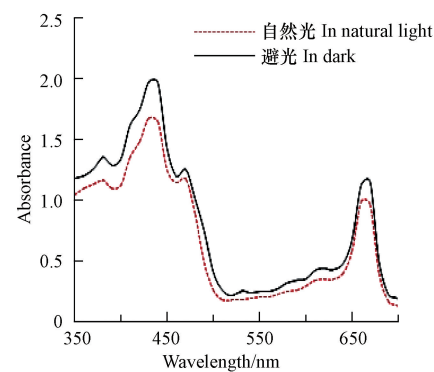


图 4 不同光照条件下菠菜染料 UV-Vis 吸收光谱图比较

Fig.4 UV-vis absorption spectra of spinach dye under different light conditions

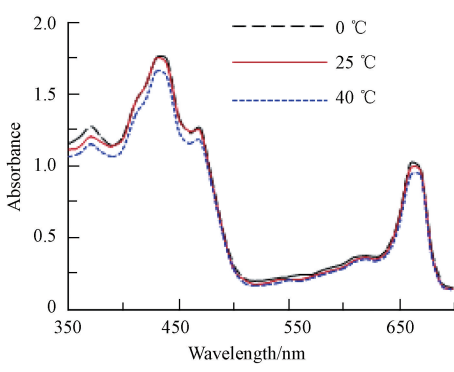


图 5 不同温度下菠菜染料 UV-Vis 吸收光谱图比较

Fig.5 UV-vis absorption spectra of spinach dye at different temperatures

2.2 23 种天然染料 UV-Vis 吸收光谱分析

在波长 300—800 nm 范围内测定了 23 种天然染料的 UV-Vis 吸收光谱(图 6).吸光度的大小反映染料中色素浓度高低,而特征吸收峰的位置则取决于染料所含色素的种类^[8].表 1 是 23 种天然染料的 UV-Vis 吸收峰及对应吸光度值,并且根据吸收峰给出对应的色素种类.其中类胡萝卜素含量较丰富的为菠菜、油菜、火龙果皮染料,其吸光度值分别为 1.97、1.055、0.757;花青素含量较丰富的为桑葚、紫甘蓝、山竹皮、洛神花、火龙果皮,其吸光度值分别为 1.34、0.605、0.909、1.02、0.903;天然植物染料中叶绿素 a 含量较丰富的为菠菜、油菜,其吸光度值分别为 1.151、0.616.

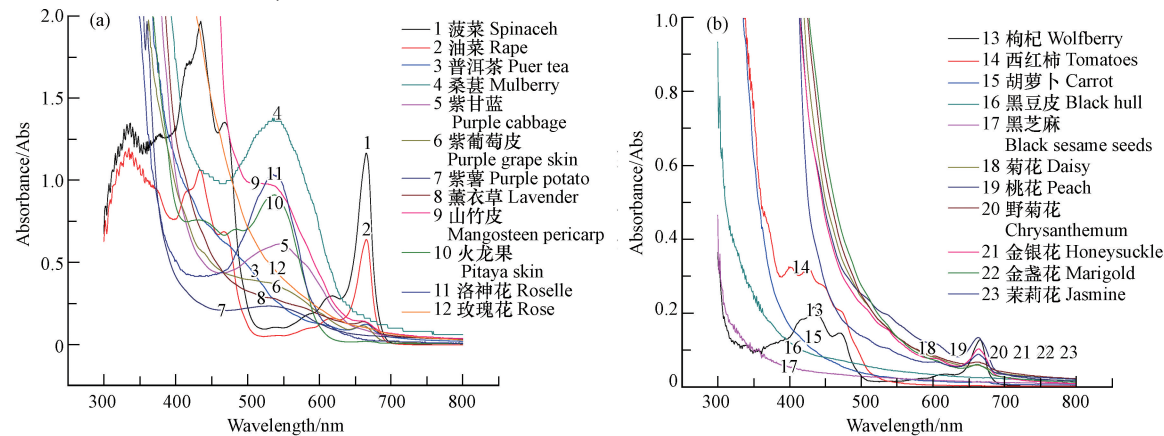


图 6 23 种天然染料 UV-Vis 吸收光谱图

Fig.6 UV-vis absorption spectra of 23 types of natural dyes

DSSCs 要求染料对可见光具有强烈的光吸收特性,因此从制备的 23 种天然染料中选取在可见光区域中光吸收特性较好的染料进行分析,如图 7 所示.从图 7 可以看出,吸光性较好的是绿色系、紫色系和红色系的天然染料,绿色系植物菠菜和油菜在 432 nm 和 668 nm 处有两个明显的吸收峰,分别是类胡萝卜素和叶绿素 a 的特征吸收峰^[9],说明绿色系植物菠菜和油菜中主要含有类胡萝卜素和叶绿素 a 两种有效色素;紫色系植物桑葚、紫甘蓝、紫葡萄皮和紫薯均在 545 nm 处有吸收峰,说明这 4 种紫色系植物中均含有花青素^[10],其中紫葡萄皮在 665 nm 处亦具有一个吸收峰,说明其中同时含有叶绿素 a;红色系植物山竹、洛神花、火龙果皮均在 545 nm 处有吸收峰,因此这 3 种染料主要含花青素,其中火龙果皮在 435 nm 处还有一个类胡萝卜素对应的吸收峰.由于 DSSCs 是太阳能电池,吸收太阳光的主要是染料,所以 DSSCs 中的染料敏化剂必须有很强的吸收光的能力^[11],即天然染料中含有植物色素,并且色素的浓度要大.由 23 种天然染料的吸收光谱及峰值吸光度可以初步确定吸光性较好的菠菜、油菜、桑葚、紫甘蓝、山竹果皮、火龙果皮及洛神花等 7 种染料适合做 DSSCs 的染料敏化剂.

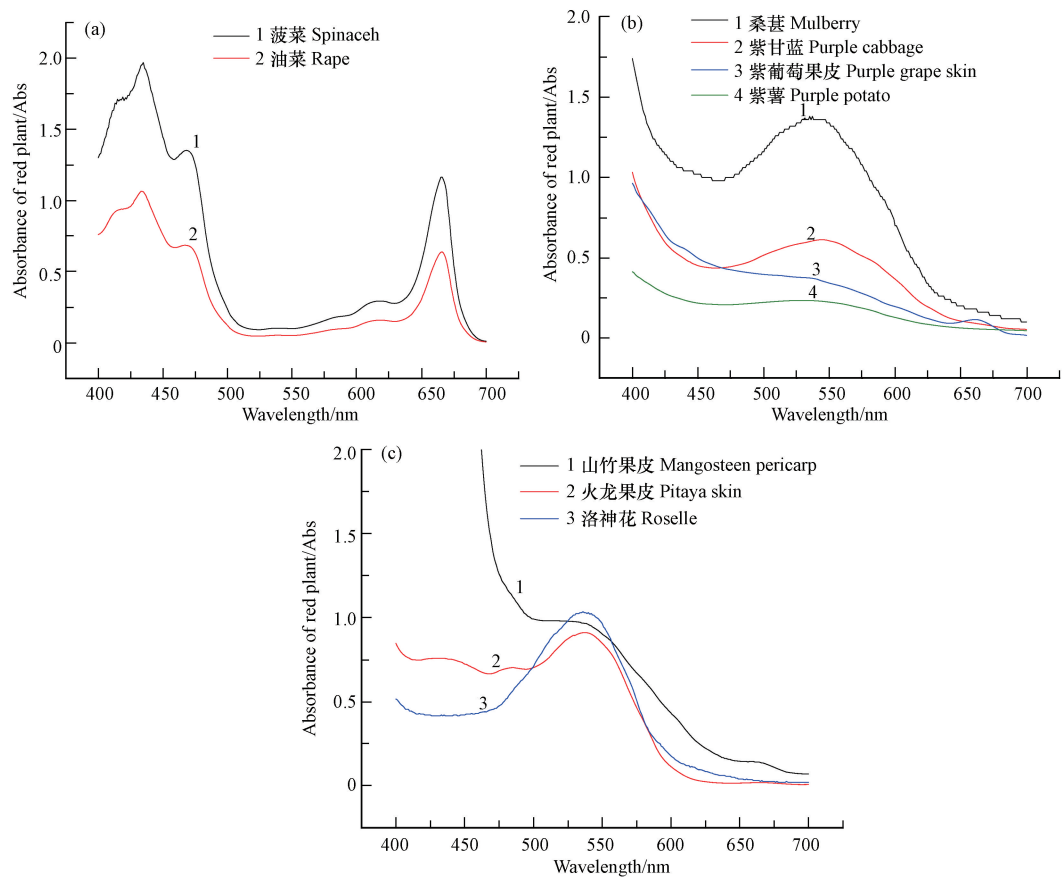


图 7 天然植物染料的可见光吸收光谱.

(a) 绿色系,(b) 紫色系,(c) 红色系

Fig.7 Visible absorption spectra of natural dyes

(a) Green series, (b) purple series, and (c) red series

3 结论(Conclusion)

比较超声、恒温磁力搅拌、浸泡 3 种制备天然染料方法,得到 3 种制备方案均可以得到菠菜中的染料,通过对 UV-Vis 吸收光谱的测定,得到超声提取的吸光度最大;采用超声提取法制备的染料光吸收性能对时间、温度和光照等因素具有较好的稳定性,说明超声提取是最优的提取方法.采用超声法从五大色系的 23 种天然植物中制备染料,并测定其 UV-Vis 吸收光谱,比较得出吸光性较好的是绿色系、紫色系和红色系的天然染料;通过吸收峰的位置得到其主要成分为类胡萝卜素、花青素和叶绿素 a;并且根

据吸收峰处吸光度值的大小,初步确定吸光性较好的菠菜、油菜、桑葚、紫甘蓝、山竹皮、火龙果皮、洛神花等 7 种植物组织制备的染料适合做 DSSCs 的染料敏化剂。

参考文献 (References)

- [1] O'REGAN B, GRATZEL M. A low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353 (6346): 737-740.
- [2] 杨桂军,林红,王刚,等.染料敏化太阳能电池天然敏化剂的研究进展[J]. 材料导报,2012, 26 (3): 62-65.
YANG G J, LIN H, WANG G, et al. Advances in dye-sensitized solar cell natural sensitizer[J]. Materials Review, 2012, 26 (3): 62-65 (in Chinese).
- [3] 金立国,张立伟,王洪杰,等.应用在染料敏化太阳能电池中的电解质的研究进展[J].哈尔滨理工大学学报,2013,18(2):30-41.
JIN L G, ZHANG L W, WANG H J, et al. Research progress in dye-sensitized solar cell in an electrolyte[J]. Harbin University of Technology, 2013,18(2):30-41(in Chinese).
- [4] GREG P S, MICHAEL G. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter[J]. Journal of Chemical Education, 1998, 75: 752-756.
- [5] 于哲勋,李冬梅,秦达,等.染料敏化太阳能电池的研究与发展现状[J].中国材料进展,2009,28(7-8):8-15.
YU Z X, LI D M, QIN D, et al. Status of research and development of dye-sensitized solar cell[J]. 2009,28(7-8): 8-15(in Chinese).
- [6] 刘延湘,张旭,邓凤霞.叶绿素光敏化降解水中阿特拉津[J].环境化学, 2015, 34(9): 1748-1751.
LIU Y X, ZHANG X, DENG F X. Chlorophyll photosensitized degradation of atrazine in water[J]. Environmental Chemistry, 2015,34 (9): 1748-1751(in Chinese).
- [7] 李潜,吴沿友,吴运东.氟离子对莱茵衣藻和蛋白核小球藻的生理效应[J]. 环境化学, 2014, 33(5): 776-781.
LI QIAN, WU YANYOU, WU YUNDONG. Physiological effect of fluoride ions on *Chlamydomonas reinhardtii* and *Chlorella pyrenoidosa* [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(5): 776-781 (in Chinese).
- [8] 王洪涛,李艳,刘业彬,等.29 种天然染料敏化的太阳电池的性能研究[J].光电子激光,2014,25(10):1870-1877.
WANG H T, LI Y, LIU Y B, et al. Performance of 29 kinds of natural dye-sensitized solar cell[J]. Optoelectronics Laser, 2014,25(10): 1870-1877(in Chinese).
- [9] WANG P, ZAKEERUDDIN S M, GRATZEL M. Solidifying liquid electrolytes with fluorine polymer and silica nanoparticles for quasi-solid dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2004,125(8):1241-1245.
- [10] 赵贝塔,赵巍,刘邻渭.花青素类化合物分析方法研究进展[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2014,42(6):181-188.
ZHAO B T, ZHAO W, LIU L W. Advances in the analytical methods of anthocyanin compounds[J]. Journal of Northwest A&F University (Nat.Sci.Ed.) 2014,42(6):181-188(in Chinese).
- [11] 徐顺建,罗玉峰,钟炜,等.21 种天然植物染料光敏剂的光电性能[J].电源技术,2013,37(4): 595-605.
XU S J, LUO Y F, ZHONG W, et al. 21 kinds of photoelectric properties of natural vegetable dye photosensitizer[J]. Power Technology, 2013,37(4): 595-605(in Chinese).