

文章编号 1672-6634(2024)06-0056-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024010001

红薯淀粉凝胶衍生多孔碳的制备及其在染料敏化太阳能电池对电极中的研究

岳思源,赵一倩,周华伟

(聊城大学 化学化工学院,山东 聊城 252059)

摘要 生物质碳具有来源丰富,价格低廉,用途广泛等优点。以红薯淀粉为原料,通过碱诱导凝胶化-冷冻干燥-碳化法,制备出具有多孔结构的生物质衍生碳材料。在该方法中 KOH 既可以促形成凝胶,又可以作为模板剂起到占位作用形成多孔碳,实验结果显示红薯淀粉凝胶衍生多孔碳(Sweet potato starch gel derived porous carbon,SPSG-PC)的孔隙大小为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。将其作为染料敏化太阳能电池(DSCs)对电极,并组装成器件。光电化学测试表明,SPSG-PC 对电极组装的器件的各项光伏参数与 Pt-DSCs 接近。电化学机理研究表明,SPSG-PC 对碘还原反应表现出较好的催化活性。SPSG-PC 具有取材丰富、成本较低、低污染等优势,符合绿色可持续发展理念,在 DSCs 对电极材料方面具有应用潜力。

关键词 红薯淀粉凝胶;生物质衍生碳材料;对电极;染料敏化太阳能电池

中图分类号 TM914.4

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of Gel-Derived Porous Carbon from Sweet Potato Starch and Its Study in Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell

YUE Siyuan,ZHAO Yiqian,ZHOU Huawei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Biomass carbon has the advantages of abundant source, low price and wide application. Herein, sweet potato starch was used as raw material to prepare biomass-derived carbon materials with porous structure by alkali-induced gelation-freeze-drying-carbonization method. In this method, KOH not only promotes the formation of gels, but also plays a space-occupying role as a template agent to form porous carbon. The experimental results show that the pore size of sweet potato starch gel derived porous carbon (SPSG-PC) is in the range of $1\sim 2\ \mu\text{m}$, which was used as dye-sensitized solar cell (DSCs) counter electrodes and assembled into devices. The photoelectrochemical characterization tests shows that the photovoltaic parameters of the SPSG-PC counter electrode assembled devices are close to Pt-DSCs. Electrochem-

收稿日期:2024-01-01

基金项目:国家大学生创新计划项目(202110447064);山东省大学生创新计划项目(S202110447066);聊城大学大学生创新计划项目(CXCY2022032,CXCY2022030,CXCY2021039,CXCY2021090)资助

通信作者:周华伟,男,汉族,博士,副教授,研究方向:新能源、光电材料,E-mail:zhouhuawei@lcu.edu.cn.

ical mechanism studies show that SPSG-PC has good catalytic activity for iodine reduction reaction. SPSG-PC has the advantages of abundant materials, low cost and weak pollution, which is in line with the concept of green and sustainable development, and shows potential application in DSCs counter electrode materials.

Key words sweet potato starch gel; biomass-derived carbon materials; counter electrode; dye-sensitized solar cells

0 引言

随着经济和社会的发展,全球能源危机和环境污染日益加剧,亟待建立健全绿色可持续发展体系,改善能源结构^[1,2]。染料敏化太阳能电池(DSCs)作为一种新型太阳能电池,具有制备简单和材料低廉等优点,在光电转换效率和可再生能源转化方面显示出极大的潜力^[3-5]。DSCs由光阳极、电解液和对电极三部分组成。DSCs的工作原理如下:染料受光激发后,染料中电子从基态跃迁到激发态,激发态电子注入半导体的导带中,导带中的电子流入外电路及负载,再传输到对电极,同时电解质中的 I_2 接受电子形成 I^- ; I^- 通过电解质传输到染料敏化层,与氧化态染料反应形成 I_2 。循环上述过程,最终完成整个光电化学反应^[6-8]。

尽管以Pt、Au贵金属为对电极材料组装的DSCs效率较高,但是其储量有限,且价格昂贵。因此,开发制备工艺简单、性价比高、催化性能高的非Pt对电极材料是推动未来DSCs发展的必然要求^[9,10]。近几年,科研人员研究开发了一些可以替代Pt的材料,如传统碳材料、生物质衍生碳材料、过渡金属化合物和新型复合材料等,其中生物质衍生碳材料具有原材料储备丰富、低成本、导电性好和比表面积高等诸多优点^[11-13]。例如,方薇团队以核桃花和洋葱生物质为碳前驱体,分别使用 K_2CO_3 、 $K_2C_2O_4$ 、KOH、 $FeCl_3$ 对碳前驱体进行活化石墨化处理,探索出了具有优异性能的多孔碳材料^[14]。

红薯淀粉具有取材丰富、成本低廉、无污染等优点,将其转化为红薯淀粉凝胶衍生多孔碳(SPSG-PC)符合绿色可持续发展理念,对SPSG-PC的合成方法、微观形貌、结晶态以及电化学行为的研究可以给生物碳综合利用方向的研究者提供更多思路。因此,本文通过真空冷冻干燥法、高温碳化法、水洗去钾法制备出对电极材料,并对生物质碳的形貌进行了表征,用喷涂法将对电极浆料均匀地喷涂在导电玻璃(FTO)上,组装成DSCs,与基于Pt对电极的器件进行对比,研究了其光电化学性能。

1 实验部分

1.1 SPSG-PC的制备

分别将8.96 g KOH和10 g红薯淀粉溶于40 mL去离子水中,然后将KOH溶液缓慢加入到红薯淀粉溶液中,继续30 min后,密封后静置,得半透明胶状样品。将所得胶状样品放置在真空干燥箱中消泡后,进行冷冻干燥得到红薯淀粉凝胶(Sweet potato starch gel, SPSG)凝胶。

将冷冻干燥好的SPSG凝胶研磨后,放入管式炉中,在氮气保护下,在700 °C煅烧1 h,得到黑色粉末粉末。将黑色粉末研磨,用去离子水洗涤3次,最后在120 °C下烘干,得到去除KOH的SPSG-PC样品。

1.2 电极制备与电池组装

1.2.1 FTO导电玻璃的清洗。将1 cm×0.5 cm的FTO导电玻璃分别用清洗剂、去离子水和无水乙醇超声清洗15 min。将处理后的FTO导电玻璃保存到有无水乙醇的烧杯中,并用锡纸密封保存。

1.2.2 对电极制备。将SPSG-PC置于研钵中并研磨至细小颗粒状,再将研细后的SPSG-PC装入20 mL的玻璃试剂瓶,并加入适量无水乙醇超声处理15 min。将FTO固定在调温磁力搅拌器上,加热至70 °C,用喷枪在FTO上喷涂约2 μm厚的SPSG-PC。使用热解法制备Pt对电极,制备方法参考文献所述^[15,16]。

1.2.3 光阳极制备。二氧化钛(TiO_2 , Degussa, Germany)印刷浆料的制备方法参考文献所述^[17,18]。采用丝网印刷法将 TiO_2 浆料印刷到干净的FTO导电玻璃上,通过调节刮刀与印刷版之间的压力及印刷不同的层数控制光阳极厚度。光阳极的厚度应控制在12 μm左右,每块光阳极膜的面积为0.16 cm²。将印刷好的

光阳极膜在空气中进行 500 °C 烧结以除去光阳极中的造孔剂(乙基纤维素)。待上述光阳极膜降温至室温,将方形的 TiO_2 薄膜作为电池负极浸入含 0.05 mol/L 的 TiCl_4 水溶液中,然后在 70 °C 处理 30 min。取出电极后用去离子水洗涤 3 次用于冲去没有绑定在 TiO_2 上的 TiCl_4 ,吹干电极后再次进行 500 °C 的烧结。待经过烧结的光阳极膜自然冷却至 90 °C 时,将其浸泡在浓度为 5×10^{-4} mol/L 二-四丁铵-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基)钌(N719)溶液中(溶剂:乙腈与叔丁醇体积比为 1:1),敏化 20 h。敏化完毕后,取出光阳极膜,然后用无水乙醇(分子筛除水后的无水乙醇)洗掉其表面物理吸附的 N719 敏化剂。

1.2.4 电池组装。将敏化好的光阳极与制备好的对电极用 30 μm 沙林膜隔开,以形成“三明治”结构光伏器件,用四个铁夹固定,然后用注射器将配制好的电解质注入两极夹层。用于测量光电转换效率(Power conversion efficiency, PCE)和入射单色光子-电子转化效率(Monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE)。将两块相同的对电极同样用 30 μm 沙林膜隔开,以形成对称电池光伏器件,用四个铁夹固定,然后向中间注入电解质。用于测量电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)及 Tafel 极化曲线。实验所用的电解质组成为:0.03 mol/L I_2 , 0.1 mol/L LiI, 0.6 mol/L 1-丁基-3-甲基咪唑碘(BMII), 0.1 mol/L 异硫脲酸胍(GuSCN), 0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶(TBP), 溶剂为乙腈。

1.2.5 表征技术及相关设备。SPSG-PC 的微观形貌是通过扫描电子显微镜(Thermo Fisher Scientific FIB-SEM GX4, USA)进行表征,参数如下:工作距离为 6 mm,探测器为旁置式电子探测器,加速电压为 10 kV,束流为 43 pA。SPSG-PC 的结晶状态是通过 X-射线粉末衍射仪(XRD, SmartLab 9 kW, Rigaku, Japan)进行表征,参数如下:光源为 Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm),扫描速度 20°/min,扫描步进 0.01°,扫描范围 5°~80°,电压和电流分别为 45 kV 和 200 mA。染料敏化太阳能电池的光伏性能是通过 AAA 太阳光模拟器(北京赛凡光电仪器有限公司)及 2450 数字源表[吉时利(北京)测量仪器有限公司]连用的 IV 测试系统评价。IPCE 是通过测试系统(QE-5, 美国 Measurements 公司)收集,测试范围 300~900 nm。电化学性能是通过可控强度调制光电化学谱仪(ZAHNER CIMPS-2 pro, 德国 Zahner 仪器公司)测试的。电化学交流阻抗的测试条件如:频率范围 0.05~ 1×10^6 Hz,交流振幅 10 mV,直流偏压为染料敏化太阳能电池的开路电压。

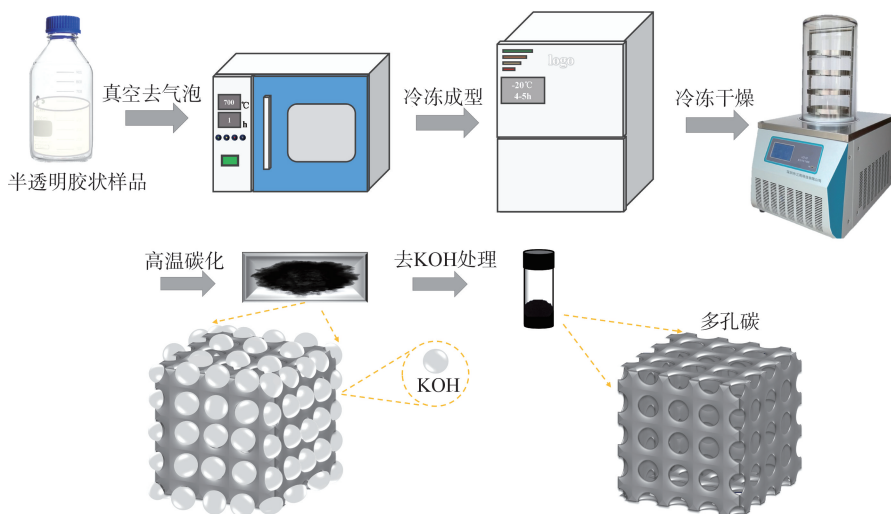


图 1 SPSG-PC 制备流程图

Fig. 1 Flow chart of SPSG-PC preparation

2 结果与讨论

2.1 微观形貌及晶相结构

图 2 为 SPSG-PC 和经水洗除去 KOH 的 SPSG-PC 的 SEM 照片,从图 2(a, b)中可看出,SPSG-PC 是

由纳米粒子组成,多孔性不是很明显。在高倍和低倍的 SEM 照片均可以看出,在 SPSG-PC 纳米粒子上负载了一些粒子更小的 KOH 颗粒。从图 2(c, d)中可看出水洗去除 KOH 的 SPSG-PC,表面具有很多的孔隙,这种空隙是由于去掉模板剂 KOH 颗粒造成的,这种多孔结构既利于电子的传输,又有利于 SPSG-PC 比表面积和 SPSG-PC 与电解质溶液的接触面积的增大。上述结果说明,水洗掉 KOH 的 SPSG-PC 本身多孔性明显增加。KOH 的作用的可能机理如下:KOH 的加入使溶液中红薯淀粉的羟基发生分子间和分子内的化学反应,从而形成醚化淀粉达到交联而形成凝胶。交联过程中,有一些 KOH 被包裹在交联淀粉中,再经过后续的水洗,可以把包裹的 KOH 洗掉从而形成多孔结构。通过对 SPSG-PC SCs 的元素组成进行分析,从能谱(EDS)结果得出,C、O、N 和 K 元素的质量百分含量分别为 76.45%、19.9%、0.5%和 3.15%。图 2(e)是除去 KOH 的 SPSG-PC 的 XRD 图谱,从图中可以看出在 10° 、 25° 、 45° 左右存在三个宽泛的峰,其中 25° 左右出现了具有最高衍射强度的衍射峰,说明 SPSG-PC 为无定形态的多孔碳。

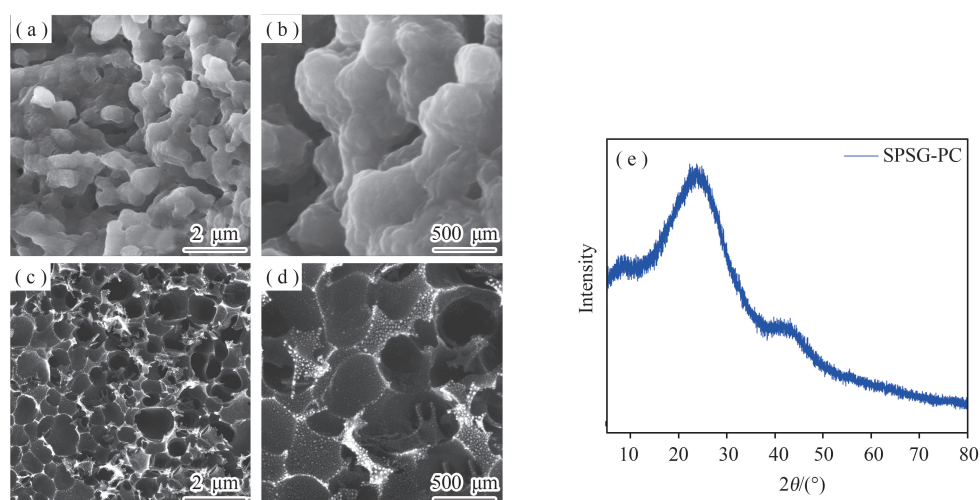


图 2 (a, b) SPSG-PC 和(c, d) 经水洗除去 KOH 的 SPSG-PC 的 SEM 照片;(e) SPSG-PC 的 XRD 图谱

Fig. 2 SEM images of (a, b) SPSG-PC and (c, d) SPSG-PC without KOH by washing; (e) XRD pattern of SPSG-PC

2.2 电池光电性能研究

将 SPSG-PC 作为对电极与 TiO_2 光阳极、I 电解质组装成 DSCs 并测试其光电转化性能。图 3(a)为以 SPSG-PC 与金属 Pt 分别作为对电极组装的 DSCs 在一个标准太阳光下($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)测试的 $J-V$ 曲线,其光伏参数如表 1 所示。由表 1 可知,SPSG-PC DSCs 的 PCE 为 6.47%,其中 $V_{\text{oc}}=0.70 \text{ V}$, $J_{\text{sc}}=14.61 \text{ mA}/\text{cm}^2$,填充因子(FF)为 0.63。Pt-DSCs 的 PCE 为 7.73%,其中 $V_{\text{oc}}=0.71 \text{ V}$, $J_{\text{sc}}=15.43 \text{ mA}/\text{cm}^2$,FF=0.71。由此可知,SPSG-PC DSCs 的 PCE 较高并且与 Pt-DSCs 各项光伏参数接近。FF 的不同导致了 PCE 不同。图 3(b)是 SPSG-PC DSCs 的 IPCE 曲线,从图中可以看出,其 IPCE 在 $350 \sim 650 \text{ nm}$ 范围内的单色量子转化效率较高,单色量子转化效率的截止边在 750 nm 附近。因此 N719 的带隙为 1.65 eV 。能全吸收太阳光谱的吸光层染料的带隙在 1.1 eV ,因此如果想进一步提高该光伏器件的光电流密度,需要修饰该染料的分子结构使其变为更窄带隙的吸光层染料,或者与其他更窄带隙的染料进行共吸附或者叠层。

表 1 SPSG-PC 与 Pt 对电极 DSCs 光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of DSCs based on SPSG-PC and Pt counter electrode

CEs	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	PCE(%)
SPSG-PC	0.70	14.61	0.63	6.47
Pt	0.70	15.43	0.71	7.73

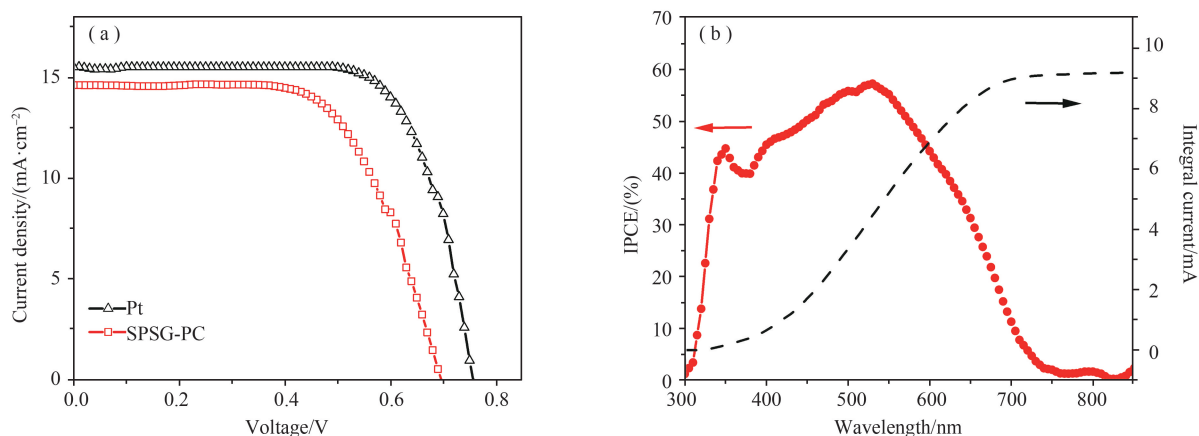


图3 基于 SPSG-PC 对电极 DSCs 的光电性能:(a) J - V 曲线;(b) $IPCE$ 曲线

Fig. 3 Photoelectric performance of electrode DSCs based on SPSG-PC: (a) J - V curves; (b) $IPCE$ curve

2.3 Tafel 极化曲线与 EIS 研究

图4是基于 SPSG-PC 对电极的对称电池在碘电解质中的塔菲尔极化曲线(Tafel-polarization)。Tafel 极化曲线图中电流密度的对数($\lg J$)是偏压(U)的函数。测试所用的对称电池(symmetrical cells, SCs)是由两块相同对电极组装的器件。从图4可以看出,SPSG-PC SCs 的 Tafel 极化曲线与 Pt-SCs 的极化曲线类似,印证了两者具有相似的催化活性。SPSG-PC SCs 的交换电流密度(J_0)和 Pt-SCs 的接近,SPSG-PC SCs 的极限扩散电流密度(J_{lim})比 Pt-SCs 略大,说明 I 还原反应在 SPSG-PC 对电极表面能得到更多的电荷。这可能是由于 SPSG-PC 对电极中有丰富的多孔存在,多孔有利于电解液的扩散以及接触,从而增大电荷传输。但是对电极的催化活性主要依赖于交换电流密度。

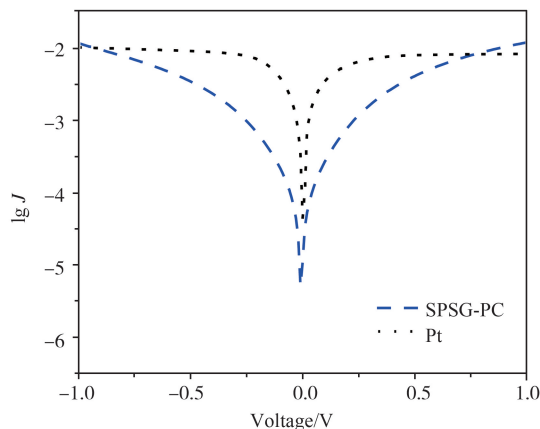


图4 SPSG-PC 与 Pt 对称电池的 Tafel 极化曲线

Fig. 4 Tafel polarization curves of SPSG-PC and Pt-symmetric batteries

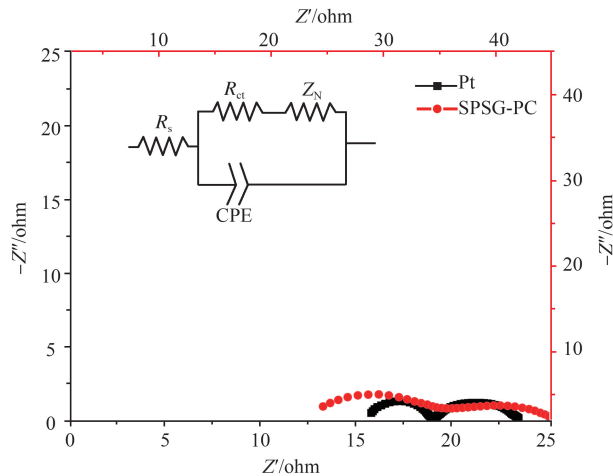


图5 SPSG-PC 与 Pt 的 EIS 曲线

Fig. 5 EIS curves of SPSG-PC and Pt

图5是基于两种对电极的 SCs 在同一电解质中的电化学阻抗(EIS)曲线。EIS 是广泛用于 DSCs 表征对电极催化性能的电化学方法。图5是典型的 EIS 奈奎斯特(Nyquist)图,通常每个 Nyquist 图均由两个半圆组成。左侧半圆 x 轴起点所对应的数值代表串联电阻(series resistance, R_s);左侧半圆表示对电极与电解质界面间的电荷传输电阻(charge transfer resistance, R_{ct});右侧的半圆表示氧化还原电对在电解质中的能斯特扩散阻抗(Nernst diffusion impedance, Z_N)。 R_{ct} 出现在高频区,而 Z_N 出现在低频区。根据图5中的 SCs 等效电路图,运用 Z-View 软件进行拟合所得的电化学阻抗参数列于表2中。在 I^-/I_3^- 电解质体系中,SPSG-PC CE 与 Pt CE 的 R_s 分别为 24.61 和 15.82 Ω 。SPSG-PC CE 的 R_{ct} 为 5.27 Ω ,大于 Pt CE 的 R_{ct} (1.62 Ω)。SPSG-PC CE 的 Z_N 接近于 Pt 的 Z_N 值,分别为 3.93 和 2.23 Ω 。上述结果说明,SPSG-

PC CEs 的 R_s, R_{ct}, Z_N 与 Pt 的阻抗数据相差较小,进一步说明了 SPSG-PC CEs 对碘还原反应具有较好的电催化活性。

表 2 SPSG-PC 和 Pt 电化学阻抗参数
Table 2 Electrochemical impedance parameters of SPSG-PC and Pt

CEs	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	Z_N/Ω
SPSG-PC	24.61	5.27	3.93
Pt	15.82	1.62	2.23

3 结论

利用碱诱导凝胶化-冷冻干燥-碳化的方法,制备出一种具有多孔结构的 SPSG-PC。这种结构有助于电子的穿梭和电解质的催化,以其作为对电极与光阳极、电解质组成的 DSCs 显示出的出色的光电性能和优异的催化活性。SPSG-PC 在实现能源转化的同时兼具储备丰富、经济实惠和绿色环保等特点。本文的结果可为生物质衍生碳的制备及其作为对电极在染料敏化太阳能电池方向的应用提供思路。

参 考 文 献

[1] 张翱,张春梅,吴魏霞,等. 丝网印刷制备染料敏化太阳能电池[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(7): 2321-2324.

[2] 薛果,曹培心,王敏. 染料敏化太阳能电池对电极材料优化的研究进展[J]. 广州化学, 2021, 46(3): 37-41.

[3] 朱海娜,徐征,宋丹丹,等. 染料敏化太阳能电池对电极的研究进展[J]. 太阳能, 2021(9): 13-18.

[4] 王宇,毕晶莹,王雪,等. 染料敏化太阳能电池中对电极发展现状[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(8): 148-149.

[5] 郝安林. 染料敏化太阳能电池研究现状[J]. 安阳工学院学报, 2018, 17(6): 7-10.

[6] GONG J W, SUMATHY K, QIAO Q Q, et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSCs): advanced techniques and research trends [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 68: 234-246.

[7] 张丹. 聚合物太阳能电池活性材料的制备与表征[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2017.

[8] 徐靖坤,郑立辉. 染料敏化太阳能电池及敏化剂研究进展[J]. 化学与粘合, 2021, 43(2): 146-152.

[9] CHEN I C, WEI Y H, TSAI M C, et al. High performance dye-sensitized solar cells based on platinum nanoroses counter electrode[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 409-413.

[10] 徐顺建,罗玉峰,钟炜,等. 新型介孔碳/金属薄板对电极染料敏化太阳能电池的光电性能[J]. 太阳能学报, 2014, 35(9): 1574-1580.

[11] 田园,邹淑君,许树军. 超级电容器用生物质碳材料的研究进展[J]. 化学与粘合, 2022, 44(5): 432-435.

[12] 邓筠飞,杜卫民,王梦瑶,等. 基于玉米秸秆合成的多孔生物质炭材料及其电化学储能[J]. 应用化学, 2019, 36(11): 1323-1332.

[13] 张英杰,吴刚,吴昊,等. 生物质衍生碳材料的制备及其在新型电池中的应用[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(2): 30-35.

[14] 方薇. 生物质基多孔炭材料的制备及其在燃料电池和超级电容器中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.

[15] WANG G Q, LIN R F, LIN Y, et al. A novel high-performance counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(28): 5546-5552.

[16] PAPAGEORGIOU N, MAIER W F, GRATZEL M. An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(3): 876-884.

[17] BYRANVAND M M, BAZARGAN M H, KHARAT A N. Fabrication and investigation of flexible dye sensitized nanocrystalline solar cell utilizing natural sensitizer operated with gold coated counter electrode[J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2010, 5(3): 645-650.

[18] ARNOLD C B, KIM H, Ollinger M, et al. Manufacture of mesoscale energy storage systems by laser-direct write[J]. Fifth International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2004, 5662: 555-563.

(责任编辑:蒲锡鹏)