

碳纳米纤维负载 Co_3S_4 复合材料的合成及其在染料敏化太阳能电池对电极的应用

李 玲¹ 张 雪¹ 李 晶¹ 王雪娇¹ 詹淋中² 肖俊莹¹ 刘 爽^{*,1}

(¹ 河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002)

(² 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

摘要: 采用水热法合成四硫化三钴(Co_3S_4)催化材料, 并利用球磨和喷涂技术将其制备成对电极, 结合新型无碘电解液 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 用于染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, 简称 DSCs)来研究其光电性能。测试结果显示, 基于 Co_3S_4 对电极, DSCs 的能量转化效率(power conversion efficiency, 简称 PCE)只有 6.06%, 远远低于 Pt 对电极(8.05%)。为了提高 Co_3S_4 的催化能力, 采用静电纺丝技术制备碳纳米纤维(electrospun carbon nanofibers, 简称 ECs), 结合水热法制备出不同负载量的碳纳米纤维负载四硫化三钴($\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$)复合催化材料用于对电极, 结果表明, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 的 PCE 最高可达(8.22±0.08)%, 优于 Pt 对电极。

关键词: 对电极; 四硫化三钴; 碳纳米纤维; 复合材料; 太阳能电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0607-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.084

Co_3S_4 Supported by Carbon Nanofibers Composite: Preparation and Application in Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

LI Ling¹ ZHANG Xue¹ LI Jing¹ WANG Xue-Jiao¹ ZHAN Lin-Zhong² XIAO Jun-Ying¹ LIU Shuang^{*,1}

(*Hebei Key Lab of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology,*

Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

(*² College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China*)

Abstract: Cobaltosic sulfide (Co_3S_4) was synthesized by hydrothermal synthesis method. Combining the ball grinding mill and spray method, Co_3S_4 was prepared into counter electrode (CE) and fabricated dye-sensitized solar cells (DSCs) with the novel electrolyte $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. The power conversion efficiency (PCE) obtained by the DSCs based on the pure Co_3S_4 CE was only 6.06%, which was much smaller than that of Pt (8.05%). To improve the catalytic activity of pure Co_3S_4 , electrospun carbon nanofibers (ECs) were fabricated by the electrospun method and the composite of ECs supported cobaltosic sulfide ($\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$) was synthesized by hydrothermal synthesis method. And the DSCs based on $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ CE achieved a high PCE of (8.22±0.08)%, which was a little higher than that of Pt (8.05%).

Keywords: counter electrode; Co_3S_4 ; carbon nanofibers; composites; solar cell

收稿日期: 2016-12-01。收修改稿日期: 2016-03-03。

国家自然科学基金(No.21201053, 51607054)、河北省自然科学基金(No.F2014201078, A2015201050)、河北省教育厅基金(No.QN2014057, ZD2016055)、河北省杰出青年基金(No.A2017201082)、河北省第二批青年拔尖人才计划项目(No.702800116025)、河北省大学生创新创业训练计划项目(No.2016105, 2016127, 2016170, 2016177)、河北大学研究生创新资助项目(No.X201730)、河北大学实验室开放项目(No.sy201639)和河北大学杰出青年基金(No.2015JQ02)资助。

*通信联系人。E-mail: lilinhbu@163.com

0 引言

作为第三代太阳能电池,染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells,简称DSCs)有很多优点,例如环境友好、可塑性强、成本低、组装简便,能量转换效率高^[1-2],因此备受科研工作者的关注。典型的DSCs由吸附染料的光阳极、对电极和含有氧化还原电对的电解液组成。其中,作为DSCs的重要组成部分,对电极起到收集外电路电子并催化氧化还原电对循环再生的作用。因此,对电极材料性能在很大程度上影响着DSCs的光电性能。对电极材料中,贵金属Pt依靠其优异的催化性能、高的导电率和良好的化学稳定性,应用最为广泛。迄今为止,基于Pt对电极,结合 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电解液,Grätzel课题组已将DSCs的最高光电转化效率(PCE)提升到12.3%^[3-4]。然而,Pt成本高,储量有限,这严重限制了DSCs的广泛应用。因此,寻找一种价格低廉,储量丰富,并且催化活性高的对电极材料十分重要。如今,人们已经开始发展新的材料来替代纯Pt对电极。可用的替代品包括无机金属化合物^[5-6]、导电聚合物^[7-8]、过渡金属碳化物^[9-10]、硫化物^[11-12]、氧化物^[13-14]、氮化物^[15-16]等。近几年,纳米复合材料逐渐进入了人们的视线。以碳纳米管负载Pt^[17],以碳纳米纤维负载硫化亚铜^[18],以石墨烯负载硫化钴^[19],以石墨烯负载二氧化锰^[20]等均表现出优于单一催化材料的性能,且应用到染料敏化太阳能电池的对电极中,电池获得的光电转化效率均高于相同条件下的贵金属Pt对电极,证明制备复合催化材料用于染料敏化太阳能电池的对电极的方法可行。

最近,对碳纳米纤维进行研究发现,由于比表面积高,化学稳定性好,并且电阻率低,它可以提供低电荷转移电阻和大的反应面积^[18],非常适合用作复合材料的基底。非Pt催化材料中,纯 Co_3S_4 是良好的电催化剂,在量子点和染料敏化的太阳能电池中均有良好的表现^[21-22]。生长在碳质材料的 Co_3S_4 已经报道用于超级电容器,其电化学性能也大大增强^[23],但有关 Co_3S_4 复合催化材料的相关研究报道仍较少。本文以静电纺丝技术制备的碳纳米纤维为基底,采用水热合成法制备负载量不同的 Co_3S_4 复合催化材料($\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$),用于DSCs的对电极中研究其光电性能。结果显示基于 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 对电极的DSCs表现出优异的性能,其能量转化效率最高达 $(8.22\pm 0.08)\%$,优于Pt对电极 (8.05%) 。

1 实验部分

1.1 碳纳米纤维(ECs)的制备

称取1 g聚丙烯腈(polyacrylonitrile,简称PAN),10 g二甲基甲酰胺(dimethylformamide,简称DMF)溶于广口瓶中,充分搅拌12 h后静置以去除气泡。将溶液移至10 mL注射器中,利用注射泵将注射器中的液体逐渐推出进行静电纺丝。静电纺丝的条件是:电压15 kV,尖端集电极距离20 cm,流速 $1\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。得到白色毛毡状的碳纳米纤维,对其进行预氧化和碳化处理,得到黑色毛毡状的碳纳米纤维,使用研钵将其研磨成粉末状碳纳米纤维。将研磨好的碳纳米纤维放入稀硝酸中酸化处理24 h,离心洗涤后干燥待用。

1.2 碳纳米纤维负载四硫化三钴($\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$)的制备

将50 mg碳纳米纤维,50 mg硝酸钴和5.4 mmol半胱氨酸溶于60 mL去离子水中,置于高压釜内,160 °C水热反应12 h。反应结束后,倒去上清液,将黑色沉淀分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤3次至溶液 $\text{pH}=7$ 。将离心后的黑色沉淀置于干燥箱中烘干即得 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 粉末,记作 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-1}$ 。保持硝酸钴和半胱氨酸的比例不变,控制碳纳米纤维和硝酸钴的质量比为1:2、1:3、1:4以制得不同负载量的复合材料,分别记作 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-2}$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-4}$ 。作为对比,在相同条件下,不加碳纳米纤维以制得纯 Co_3S_4 备用。

1.3 对电极的制备

称取100 mg $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 粉末,10 g 钼珠,10 mL 异丙醇置于玛瑙罐中,密封,塞好。用星式球磨机球磨4 h,得到 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 浆料。利用喷涂技术,用喷笔将浆料喷涂在预先打好小孔的导电玻璃上,将载有 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 浆料的导电玻璃在 N_2 环境中,500 °C条件下烧结30 min,即得 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 对电极。此外,根据Ma等的报道制备Pt对电极^[27-29]。

1.4 染料敏化太阳电池电池的组装

染料敏化太阳电池由光阳极、对电极和电解液组成,利用热塑型沙林膜封装而成,有效面积为 0.36 cm^2 。其中,光阳极是由YD2-o-C8染料敏化的12 μm 厚的二氧化钛(TiO_2)膜;电解液为包含 $0.165\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} [\text{Co(II)}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ 、 $0.045\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} [\text{Co(III)}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ 、 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBP和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4 的乙腈溶液。对称电极是将2个相同的对电极组装在一起,使用相同的电解液,用来测试Tafel

极化曲线和阻抗曲线。

1.5 测试仪器

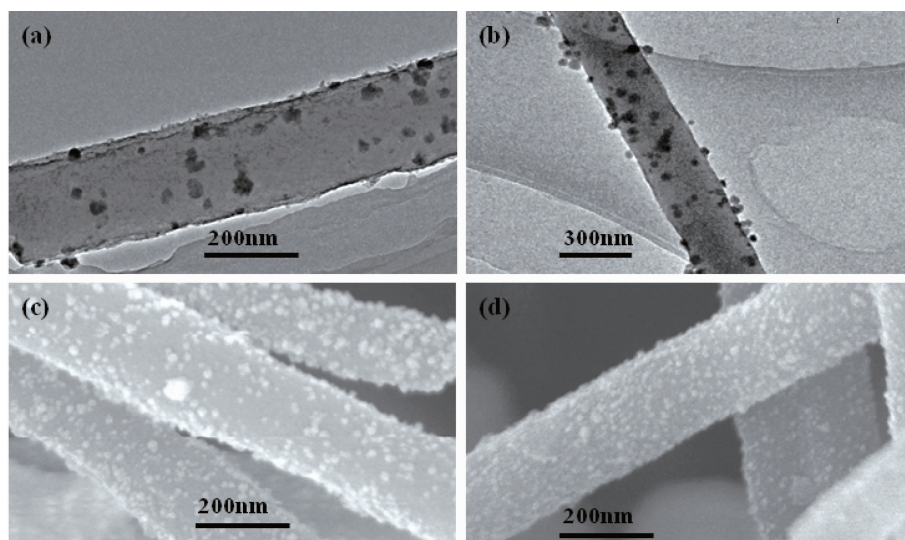
通过扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, Hitachi, 日本, 电压 15 kV) 和透射电子显微镜 (TEM, G2 F20 S-TWIN, FEI, 美国) 对材料的表面形貌进行表征; 使用 X 射线粉末衍射仪 (D/Max 2400, Rigaku, 日本) 对材料进行晶体结构分析, 采用波长为 $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$ 的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度为 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。循环伏安 (cyclic voltammograms, 简称 CV) 测量使用三电极系统的电化学工作站 (CHI 660E, 辰华, 上海), 扫描速度为 $20\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 三电极系统中, Pt 丝作为对电极, 而 Ag^+/Ag 作为参比电极。Tafel 极化曲线同样使用上述电化学工作站测试, 扫描速度为 $10\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。DSCs 中电流密度-电压 (J - V) 曲线是使用 PEC-L01

型太阳光模拟器 ($\text{AM}\ 1.5$, $I=100\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, Peccell, Yokohama, 日本) 配合上述电化学工作站进行测试。电化学阻抗谱 (EIS) 实验使用电化学工作站系统 (Zenium, Zahner, 德国), 频率范围为 $0.1\sim 1\ \text{MHz}$, 交流电振幅为 $10\ \text{mV}$ 。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对不同负载量的 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 复合材料的表面形貌进行了表征如图 1 所示。可以看到, 硝酸钴的用量较少时, 碳纳米纤维表面负载的 Co_3S_4 颗粒较少 (图 1(a) (b))。增加硝酸钴的用量, 碳纳米纤维表面负载的 Co_3S_4 颗粒明显增多 (图 1(c) (d))。



(a) $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -1, (b) $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -2, (c) $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3, (d) $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -4

图 1 不同负载量的复合材料 TEM 和 SEM 图

Fig.1 TEM and SEM images of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ with different loads of Co_3S_4

通过对材料的光电性能分析可知, 当碳纳米纤维和硝酸钴的质量比为 1:3 时, 即复合材料 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 的性能最为优异。对 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 的形貌及性能等做详细研究分析如下。

用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 的形貌进行了表征, 如图 2 所示。图 2(a) 示出了碳纳米纤维 (ECs) 的 SEM 图像, 碳纳米纤维的直径约为 $200\ \text{nm}$ 。纯 Co_3S_4 纳米颗粒的 SEM 图见图 2 (b), 由此可以看出, Co_3S_4 颗粒为纳米小球。图 2(c) 为 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 纳米复合材料的 SEM 图像, 图中可以清晰地观察到 Co_3S_4 纳米颗粒成功生长在碳纳米纤维

的表面, 且均匀分布, 没有大范围聚集情况。图 2(d) 的 EDS 图像中可以清楚地观察到 C、Co 和 S 的衍射峰, 这表明合成的复合材料的主要元素成分为 C、Co 和 S。图 2(e~g) 为 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 纳米复合材料的 Mapping 图像, 图中可以清晰的观察到 C、Co 和 S 的信号, 说明 Co_3S_4 纳米颗粒均匀的分布在碳纳米纤维的表面。同时可以看出, C 元素的信号比 Co 和 S 的信号强, 是因为复合材料中碳纳米纤维所占的比例大, 这与预期的结果一致。

2.2 XRD 和 XPS 分析

$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料的 XRD 如图 3 所示。在

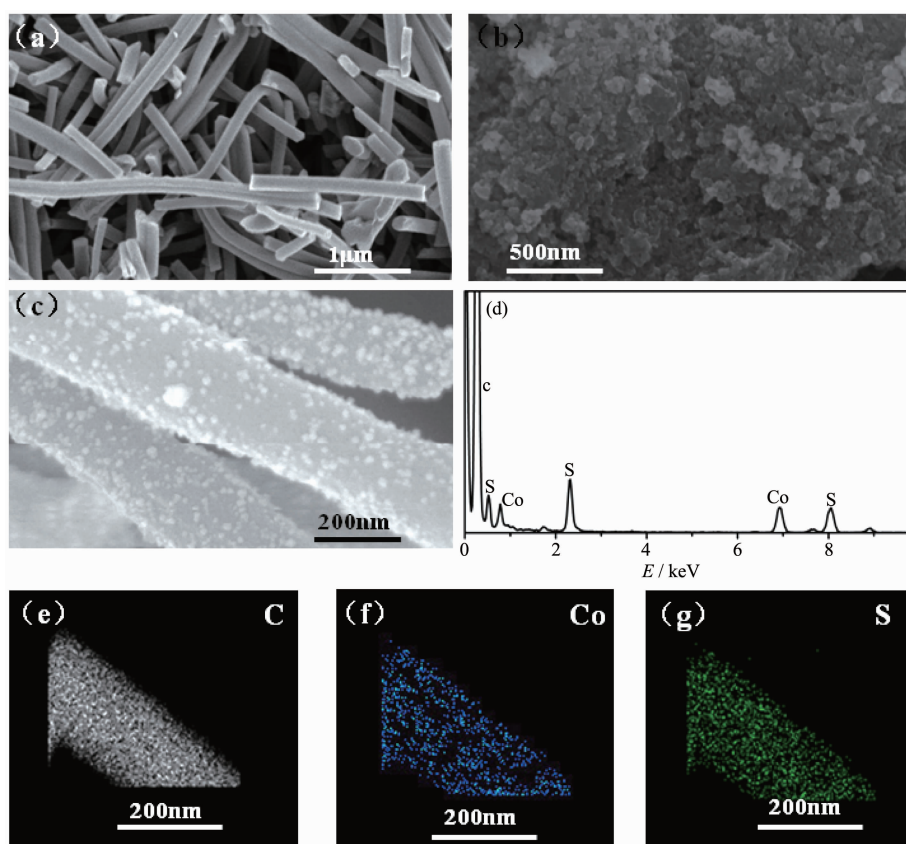


图 2 碳纳米纤维(a)、 Co_3S_4 颗粒(b)和 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ (c)的 SEM 图像; $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 的 EDS 图谱(d); $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 的 Mapping 图(e~f)

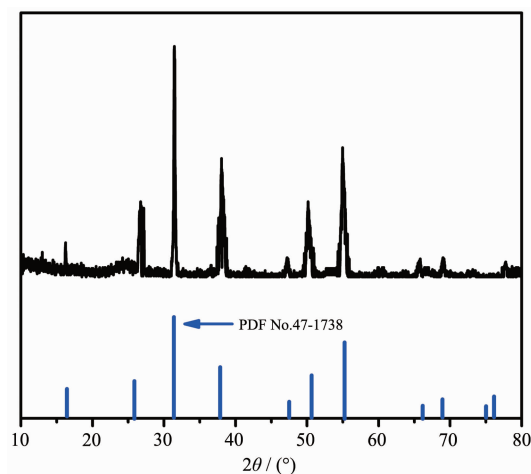


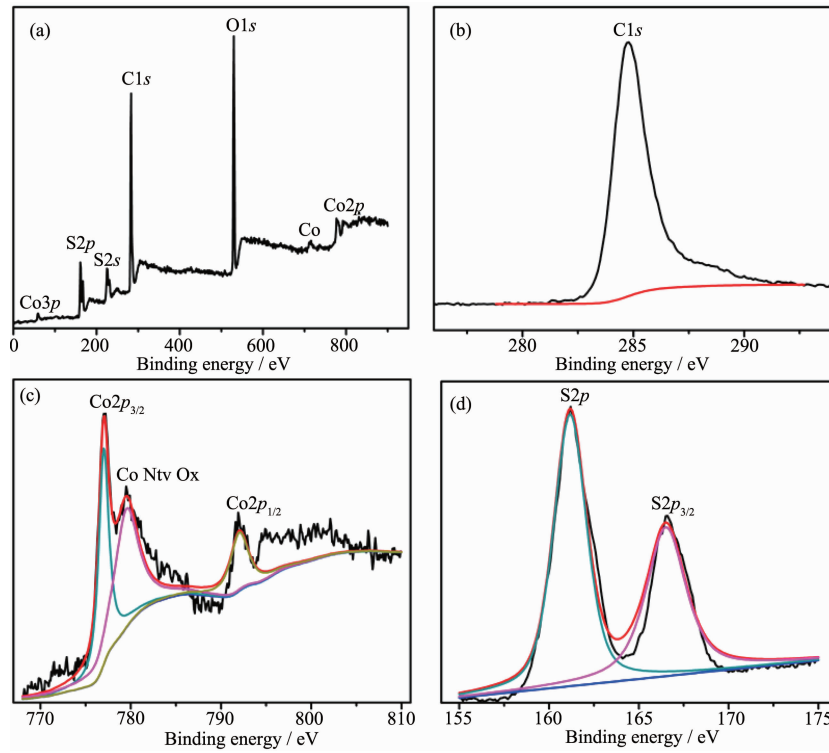
图 3 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 的 XRD 图
Fig.3 XRD pattern of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$

2θ 约为 25° 处的衍射峰对应于碳纳米纤维的[220]晶面的特征峰。此外,在 26.74° 、 31.46° 、 38.16° 、 50.26° 和 55.09° 处的衍射峰分别对应于 Co_3S_4 的[220], [311], [400], [511]和[440]晶面的特征峰(PDF No.47-1738),说明 Co_3S_4 纳米颗粒已成功负载到碳纳米纤维的表面。

$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 复合材料的 XPS 谱图如图 4 所示。 $\text{Co}2p_{3/2}$ 的峰位中心大约在 778.1 eV , $\text{S}2p$ 峰位中心在 161.5 eV , 这与已经在文献中报道硫化物钴的特性一致^[24-25]。大约在 780 eV 处出现了 Co Ntv Ox 的峰位,这是 Co 元素的本征氧化物的峰位,表明该复合材料的测试样品有少量氧化^[26]。与此同时, $\text{C}1s$ 的峰位中心大约出现在 285 eV , $\text{O}1s$ 峰位中心大约出现在 532 eV ,这也证实了羧基碳的存在^[27],这有利于在碳纳米纤维表面负载其他物质,有助于 Co_3S_4 纳米颗粒顺利生长在碳纳米纤维表面。

2.3 J-V 分析

图 5 列出了采用不同对电极的染料敏化太阳能电池的光电流密度光电压($J-V$)曲线的测试结果,其详细的光伏参数列于表 1 中。结果显示,基于纯 Co_3S_4 对电极 DSCs 的 PCE 很低,仅有 6.06% ,远远低于 Pt 对电极 DSCs 的 PCE(8.05%),如图 5(a)所示。为了提高 Co_3S_4 对电极的催化性能,将 Co_3S_4 负载到碳纳米纤维上,制得 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ 复合材料对电极用于 DSCs。通过控制碳纳米纤维和硝酸钴的质量比,制得 4 种不同 Co_3S_4 负载量的复合材料对电极,分别



(a) survey spectrum, (b) $\text{C}1s$ spectra of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$, (c) $\text{Co}2p$ spectra of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$, (d) $\text{S}2p$ spectra of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$

图 4 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$

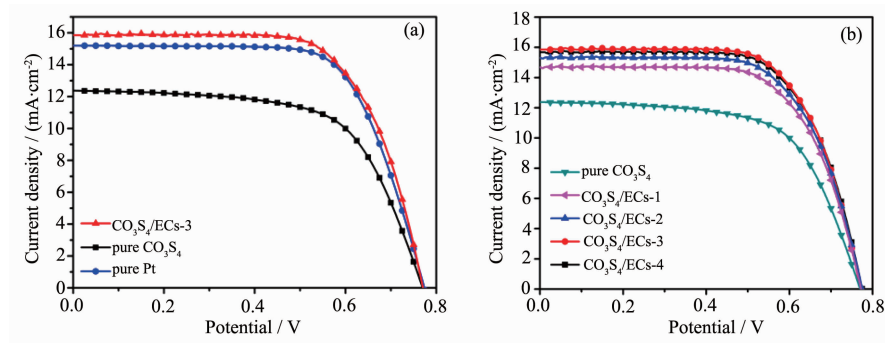


图 5 基于不同对电极电池的 $J-V$ 曲线

Fig.5 Photocurrent density-photovoltage ($J-V$) curves of the DSCs

表 1 基于不同对电极电池的光电参数

Table 1 Photovoltaic parameters of the DSCs

CE	V_{oc} / V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF / %	PCE / %
pure Pt	0.774	15.20	68.4	8.05
pure Co_3S_4	0.771	12.38	63.5	6.06
$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-1}$	0.773	14.67	66.3	7.51
$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-2}$	0.775	15.30	66.2	7.85
$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$	0.771	15.85	67.32	8.22
$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-4}$	0.776	15.68	66.7	8.12

记做 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-1}$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-2}$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-4}$ 。将不同 Co_3S_4 负载量的对电极分别组装电池并进行测试,电池的 J - V 曲线如图 5(b)所示。基于碳纳米纤维和硝酸钴的质量比为 1:3 时制得的 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 复合材料对电极, 电池获得的能量转化效率最高达 $(8.22 \pm 0.08)\%$, 高于用 Pt 作为对电极时染料敏化太阳能电池的效率 (8.05%) 。相比于纯 Co_3S_4 对电极电池,复合材料对电极电池的短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)均有提升,其中短路电流密度从 $12.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 $15.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子从 63.5% 提高到 67.2%, 说明以碳纳米纤维作为载体,可为 Co_3S_4 催化电解质氧化还原反应提供更多的活性位点,降低电子转移电阻,从而促进电解质氧化还原反应更快的进行,进而提高电池的能量转化效率。

2.4 CV 分析

为进一步验证 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 的复合材料的催化性能,采用三电极体系进行了循环伏安特性(CV)曲线测试。其中 Pt 电极作为对电极, Ag/Ag^+ 作为参比电极,测试结果如图 6 所示。在图中,所有对电极对 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原反应都有一对可逆的氧化还原峰,说明 3 个电极作为催化剂均可催化 Co^{3+} 的还原。纯的 Co_3S_4 、 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 和 Pt 对 Co^{3+} 还原的峰电流密度分别为 0.15 、 0.324 和 $0.246 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明在 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 对电极表面上 Co^{3+} 还原速率比其它对电

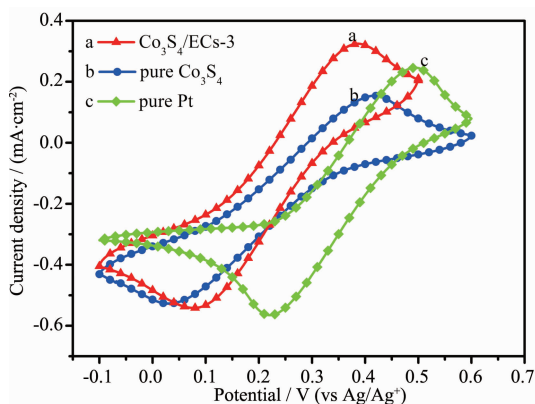


图 6 不同对电极的循环伏安特性曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of different CEs

极上的还原速率要快。此外,纯的 Co_3S_4 阴极和阳极峰位约为 0.039 和 0.419 V , 对应的峰位差(ΔE_p , 阴极峰到阳极峰的距离)是 0.38 V 。 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 对电极的阳极峰向着更负值转变至 0.386 V , 阴极向着更高的值变化至 0.076 V 。因此, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 的 ΔE_p 减小到 0.31 V 。理论上, ΔE_p 的变化与电荷转移速率(k_s)相反。较大的峰值电流密度和更小的 ΔE_p 意味着较高的催化活性。这些结果说明 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 相对于纯 Co_3S_4 和 Pt 电化学催化活性的增强。基于对 CV 的分析, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 比纯 Co_3S_4 表现出更高的催化活性, 这一结论与 J - V 的结果相一致。

2.5 EIS 分析

基于上述分析,我们采用电化学阻抗谱(EIS)对 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 复合材料优良的催化活性继续研究,所得 Nyquist 曲线如图 7 所示。建立的等效电路图列于图 7 中,并利用 Zview 软件对 Nyquist 曲线进行拟合,计算出的详细的参数列于表 2 中。在高频域,实轴的截距代表串联电阻的阻值(R_s);在中频域,第一半圆半径表示电极电解质界面中电荷转移电阻(R_{ct});在低频域,第二半圆半径表示氧化还原对在电解液中传输的能斯特扩散阻抗(Z_N)。其中, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs-3}$ 和纯的 Co_3S_4 以及 Pt 电阻 R_s 值很接近。Pt 的 R_{ct} 值为 $4.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 而纯的 Co_3S_4 为 $7.2 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 这

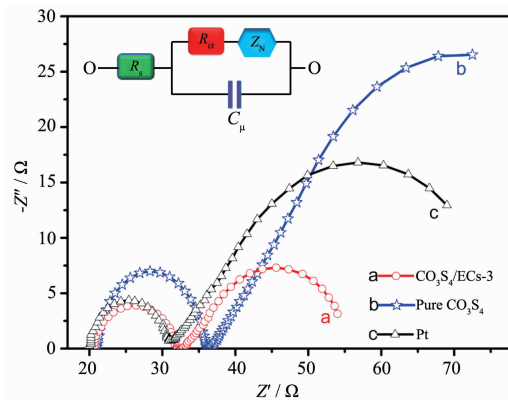


图 7 不同对电极的等效电路图和 Nyquist 曲线

Fig.7 Nyquist plots of different CEs and equivalent circuit diagram

表 2 不同对电极的阻抗参数

Table 2 EIS parameters of different CEs

CEs	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Z_N / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
$\text{Co}_3\text{S}_4 / \text{ECs-3}$	20.4	4.0	7.3
Pure Co_3S_4	21.0	7.2	26.5
Pt	20.0	4.5	16.7

说明纯 Co_3S_4 和 Pt 相比, 对 Co^{3+} 还原的电催化活性较低, 因为 R_{ct} 值与还原电催化活性成反比。将 Co_3S_4 负载到 ECs 上制备成的 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料电极, R_{ct} 值减小到 $4.0 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 比 Pt 的值还低, 说明复合材料的催化活性增强了, 略优于 Pt, 这与 CV 曲线中已经观察到的结果一致。 Z_N 值相对于氧化还原对的电解液中的扩散速度对于 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3, 纯 Co_3S_4 和 Pt 分别为 7.3、26.5 和 $16.7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从理论上讲, 较低的电阻 R_{ct} 和 Z_N 意味着较高的催化活性, 说明制备的 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料相比单纯的 Co_3S_4 催化材料的催化活性增强了, 甚至略优于 Pt, 说明制备复合催化材料来替代 Pt 是一种可行的方法。

2.6 Tafel 极化曲线分析

利用塔菲尔极化曲线对电极表面上的界面电荷转移性质进行了测试, 结果如图 8 所示。从塔菲尔曲线可以获得关于交换电流密度 (J_0) 和极限电流密度 (J_{lim}) 的数据, 这与催化剂的活性密切相关。其中, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 和 Pt 对电极的 J_{lim} 值几乎相同, 且比纯 Co_3S_4 电极的 J_{lim} 值要高。这一发现表明, 对称虚拟电池中 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料和 Pt 对电极有一个类似的电子扩散系数, 其性能均优于纯 Co_3S_4 电极。理论上, J_0 值对应着电池的短路电流密度 (J_{sc}), 根据图 8 可以看出, $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 电极的 J_0 值要高于其他 2 个电极, 这一结论与电池的 J - V 曲线一致。另外, J_0 值还可以通过公式 1 得出:

$$J_0 = \frac{RT}{nFR_{\text{ct}}} \quad (1)$$

其中, 电阻 R_{ct} 从电化学阻抗谱得到, T 是温度, R 是气体常数, n 是交换电子的总数, F 是法拉第常数。 J_0 值与 R_{ct} 值成反比, 较大的 J_0 值意味着电阻 R_{ct} 值较小, 这一结论同样与 EIS 的结果一致。说明制备

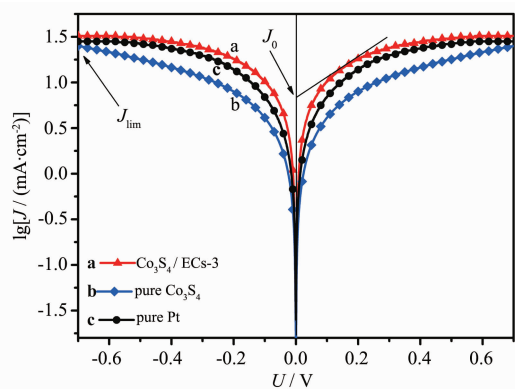


图 8 不同对电极的塔菲尔曲线
Fig.8 Tafel curves of different CEs

$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料可提高纯 Co_3S_4 催化材料的催化活性。塔菲尔极化曲线的实验结果与其他实验结果有良好的一致性, 进一步证明了制备 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料用于提高催化材料催化活性的可行性。

3 结 论

利用 Co_3S_4 制备对电极用于染料敏化太阳电池, 电池的光电转换效率为 6.06%, 远远低于 Pt 对电极的效率 (8.05%), 说明 Co_3S_4 的催化性能比 Pt 差。为了提高 Co_3S_4 的催化性能, 用静电纺丝法制作碳纳米纤维, 然后用水热合成法制备碳纳米纤维负载不同量的 Co_3S_4 复合材料 ($\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$), 用于染料敏化太阳电池的对电极。实验结果显示, 碳纳米纤维负载的 Co_3S_4 对电极比纯的 Co_3S_4 表现出更高的催化活性。其中, 当碳纳米纤维和硝酸钴的质量比为 1:3 时, 以制得的 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{ECs}$ -3 复合材料为对电极的电池表现出最优的催化性能, 获得的光电转换效率高达 $(8.22 \pm 0.08)\%$, 远远优于纯 Co_3S_4 对电极, 且略高于 Pt 对电极。这表明, 制备复合材料为低成本的染料敏化太阳电池对电极材料的选取提供了一条可行之路。

参考文献:

- [1] Kimura M, Nomoto H, Masaki N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*(18):4371-4374
- [2] Ye M D, Wen X R, Wang M Y, et al. *Mater. Today*, **2015**, *18*(3):155-162
- [3] Yella A, Lee H, Tsao H, et al. *Science*, **2011**, *334*(6056):1203-1203
- [4] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nat. Chem.*, **2014**, *6*(3):242-247
- [5] Li G R, Song J, Pan G, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*(5):1680-1683
- [6] Xin X K, He M, Han W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*(50):11739-1742
- [7] Tai Q D, Chen B L, Guo F, et al. *ACS Nano*, **2011**, *5*(5):3795-3799
- [8] Wang H, Feng Q Y, Gong F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2012**, *1*(1):97-104
- [9] Wu M X, Mu L, Wang Y D, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(1):7519-7524
- [10] Sun H C, Qin D, Huang S Q, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*(8):2630-2637
- [11] Wu M X, Wang Y D, Lin X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*(43):19298-19301

- [12] Xia J B, Yuan C C, Yanagida S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**,**2**(7):2136-2139
- [13] Lin X, Wu M X, Wang Y D, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(41):11489-11491
- [14] Wu M X, Lin X, Guo W, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49** (11):1058-1060
- [15] Wang Y D, Zhao C Y, Wu M X, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**105**(26):671-676
- [16] Zhang X Y, Chen X, Zang K J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(10):3340-3346
- [17] Huang K C, Wang Y C, Dong R X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(20):4067-4073
- [18] Li L L, Zhu P N, Peng S J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(30):16526-16535
- [19] Huo J H, Wu J H, Zheng M, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **293**:570-576
- [20] Jin P, Wang J F, Zang X, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6** (13): 10938-10942
- [21] Yang Z S, Chen C Y, Chang H T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**,**95**(10):2867-2873
- [22] Hu Z L, Xia K, Zhang J, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4** (81): 42917-42923
- [23] Wang Q H, Jiao L F, Du H M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(40):21387-21391
- [24] Jong A, Beer V, Veen J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100** (45):17722-17724
- [25] Bao S J, Li Y B, Li C M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8** (10):3745-3749
- [26] Yang J, Liu H W, Martens W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**114**(1):111-119
- [27] Zhang J T, Jiang J, Zhao X S. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**15** (14):6448-6454