

MoS₂/CNFs 对电极膜厚对染料敏化太阳能电池性能影响

李 玲¹ 王东阳¹ 张 雪¹ 王启明¹ 付丽珊¹ 于敏思¹ 肖金冲² 赵晓辉^{*,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: 通过静电纺丝技术和水热法成功获得了碳纳米纤维负载二维层状硫化钼(MoS₂/CNFs), 将其作为对电极组装的染料敏化太阳能电池(DSSCs)表现出优异的电化学特性。在 DSSCs 制备过程中, 对电极膜厚对电池性能有很大影响, 所以本文重点探究了喷涂法制备的对电极膜厚对其组装的染料敏化电池光电性能影响, 获得最佳对电极膜厚。实验结果表明当 MoS₂/CNFs 复合对电极材料膜厚为 8 μm 时, 电池光电转换效率达到最大值 7.78%。

关键词: 过渡金属硫化钼; 电化学特性; 染料敏化太阳能电池; 对电极膜厚

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2018)11-2019-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.264

Film Thickness of Transition Metal MoS₂/CNFs Electrode Effect on Dye-Sensitized Solar Cell

LI Ling¹ WANG Dong-Yang¹ ZHANG Xue¹ WANG Qi-Ming¹

FU Li-Shan¹ Yu Min-Si¹ XIAO Jin-Chong² ZHAO Xiao-Hui^{*,1}

(¹Hebei Key Lab of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics
Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

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

Abstract: Two-dimensional layered molybdenum sulfide supported on carbon nanofibers (MoS₂/CNFs) were successfully obtained by electro-spinning and hydrothermal methods and showed excellent electrochemical properties. During the preparation of DSSCs, the film thickness of the electrode had a great influence on the performance of the DSSCs. Focuses on the effect of the film thickness of the counter electrode prepared by spraying method on the optical properties of the DSSCs and the optimum counter electrode film thickness was obtained. The experimental results show that the film thickness of the MoS₂/CNFs composite counter electrode material was 8 μm, the photoelectric conversion efficiency of the battery reached a maximum value of 7.78%.

Keywords: transition metal MoS₂; electrochemical characteristics; dye sensitized solar cell; counter electrode

自 1991 年首次报道 Grätzel 教授制备的染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 实现 7.1% 的光电转换效率 (PCE) 以来^[1], 染料敏化太阳能电池以成本低、性能稳定、制备工艺简单和光电转换效率高等优异特性

收稿日期: 2018-06-28。收修改稿日期: 2018-09-11。

国家自然科学基金(No.51772073, 21672051, 21201053, 51607054, 51762013), 河北大学研究生创新资助项目(No.hbu2018ss63), 河北省杰出青年基金(No.A2017201082, A2018201019), 河北省教育厅基金(No.QN2014057, ZD2016055), 河北省第二批青年拔尖人才计划(No.702800116025), 河北大学杰出青年基金(No.2015JQ02)项目资助。

*通信联系人。E-mail: xhzhao@hbu.edu.cn

迅速成为太阳能电池研究领域的热点。目前染料敏化太阳能电池在实验室环境下最高光电转化效率已经达到 13%^[2], 前不久报道, 在环境光照明下 DSSCs 的光电转换效率更是高达 28.9%^[3], 因此 DSSCs 被认为是最有希望取代硅晶太阳能电池的新型太阳能电池。对电极作为 DSSCs 的关键组成部分之一, 对 DSSCs 的光电性能有着显著影响, 不仅影响电池填充因子(FF)、内部阻抗、而且还承担外回路电子接收和将电子传递给电解液中氧化还原电对的作用。一般而言, I_3^- 在对电极上得到电子再生成 I^- , 该反应所需时间越短, 速度越快, 电池的光电转换效率越高。但 I_3^- 在被还原过程中过电压较大, 反应较慢, 这就要求对电极材料的电阻小、催化活性高以加速此反应^[4]。为此科研人员尝试采用各种方法, 例如添加 TiO_2 增加附着性、改变电极材料浓度、电沉积处理对电极薄膜等方法来改善对电极材料与导电玻璃间的接触, 加强电子传输性能。Fang 等^[5]通过研究铂(Pt)对电极膜厚和电池 PCE 之间关系, 发现当 Pt 的厚度为 2 nm 时, DSSCs 表现出 5% 的 PCE。本文通过优化对电极材料膜厚, 找到最佳膜厚实现对电极改性, 从而使电池效率达到最高。

英国曼切斯特 Geim 研究小组^[6]采用胶带剥离法成功获得石墨烯, 引发了人们对石墨烯材料的关注。但石墨烯天然零带隙的缺陷极大限制了其在光电子学中的应用^[7-9], 于是过渡金属硫化物家族中类石墨烯结构的 MoS_2 进入人们视野。具有“三明治”结构的单层 MoS_2 由两层硫原子中间夹着一层钼原子组成, 共价键结合极强的 S-Mo-S 键可耐各类溶剂的渗入, 其 Mo-S 棱面相当多, 催化活性高, 比表面积大。溶液法制备单一材料的硫化物存在产量低、易团聚等缺陷, 当 MoS_2 与导电性良好的石墨烯、碳纳米管等碳材料进行掺杂或复合时能为其提供众多活性位点而极大改善材料的导电性和电化学性^[9]。本文通过静电纺丝和水热法相结合的方法制备 CNFs 负载 MoS_2 , 将碳纳米纤维的高导电性和 MoS_2 材料的催化性能相结合。采用喷涂法制备上述材料作为对电极, 组装成电池, 并对电池性能进行测试。研究发现同种材料在对电极上的喷涂量不同, 电池性能会有很大差异, 本文研究了不同膜厚条件下的对电极性能, 得到最佳膜厚条件, 为对电极薄膜材料的批量化生产奠定基础。从目前研究来

看, MoS_2 /CNFs 在光电子器件、能量存储等方面存在巨大潜力, 有望成为石墨烯之后又一性能优异的多功能材料。

1 实验部分

1.1 碳纳米纤维制备

将聚丙烯腈(PAN, $M_w=150\ 000$)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)按照质量之比 1:9 配置前驱体溶液并放置在磁力搅拌器中搅拌 12 h; 然后把溶液转移到 15 mL 注射器中并在 15 kV 高压下通过控制静电纺丝机流速($1\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$) 获得直径为 200~400 nm 的白色布状纤维。得到的白色布状纤维在管式炉 1 000 °C 氛围下烧结 1 h, 经过预氧化和碳化过程, 最终获得黑色碳纳米纤维。

1.2 制备碳纳米纤维负载 MoS_2

0.005 mol 钼酸(H_2MoO_4 , 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、0.020 mol 硫氰酸铵(NH_4SCN , 分析纯)和 150 mg 粉末状碳纳米纤维加入到 50 mL 超纯水溶解, 经过 1 h 剧烈搅拌获得前驱体, 将前驱体溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 在 180 °C 密封条件下保温 24 h, 之后自然冷却至室温。将所得沉淀物用去离子水和乙醇离心, 最后进行干燥处理, 即得负载量为 84% 的 MoS_2 /CNF 花状纳米复合材料。

1.3 对电极制备及染敏电池组装

10 mL 异丙醇(分析纯)、10 g 铅珠、100 mg 粉末状样品、50 mg TiO_2 粉末混合均匀后置于玛瑙罐中, 密封, 塞好。并将其放入行星式球磨机中球磨 4 h, 得到对电极浆料。采用喷涂法将浆料均匀喷涂在 75 cm×20 cm 带有小孔的 FTO 玻璃上, 通过控制喷涂时间 (2~9 min) 分别得到不同膜厚的 MoS_2 /CNFs 对电极, 将喷好的导电玻璃放入管式炉中在 500 °C 条件下 N_2 环境中烧结 30 min, 得到对电极。为了方便记录, 我们把不同膜厚对电极命名为 MoS_2 /CNFs- x , 其中 x 代表膜厚, 单位为 μm 。

光阳极材料为浸有 N719 染料的二氧化钛(TiO_2)膜; 电解液为含有 $0.165\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[Co(II)(bpy)_3][B(CN)_4]_2$ 、 $0.045\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[Co(III)(bpy)_3][B(CN)_4]_2$ 、 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸三丁酯(TBP)和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $LiClO_4$ 的乙腈溶液。用热塑性沙林膜将光阳极和对电极封装好, 电极有效面积为 0.36 cm^2 , 从对电极 FTO 玻璃小孔中注入电解液并用无影胶封住小孔。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

MoS₂/CNFs 复合对电极材料在扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)下的表征图像如图 1 所示,图 1a 为纯 CNFs 图,可以看出 CNFs 呈均匀的树枝状。图 1(b,c)可以清晰地观察到纳米花状 MoS₂ 均匀的生长

在碳纳米纤维表面且无团聚现象。通过 TEM 可以进一步观测 MoS₂ 纳米片的层状结构和层数,图 1(d,e)可以看出表面生长的花状 MoS₂ 材料为薄薄的层状,包裹着碳纳米纤维,这些层状物质与 SEM 图中纳米片相吻合。这样的层状生长方式不仅增加了材料本身的比表面积,也为电解液中 I₃⁻/I⁻氧化还原反应暴露更多的活性位点。高分辨 TEM 图表明纳米片堆积的晶格条纹间距为 0.65 nm,说明包裹 CNFs 的 MoS₂ 纳米片有良好的结晶性(图 1f)。

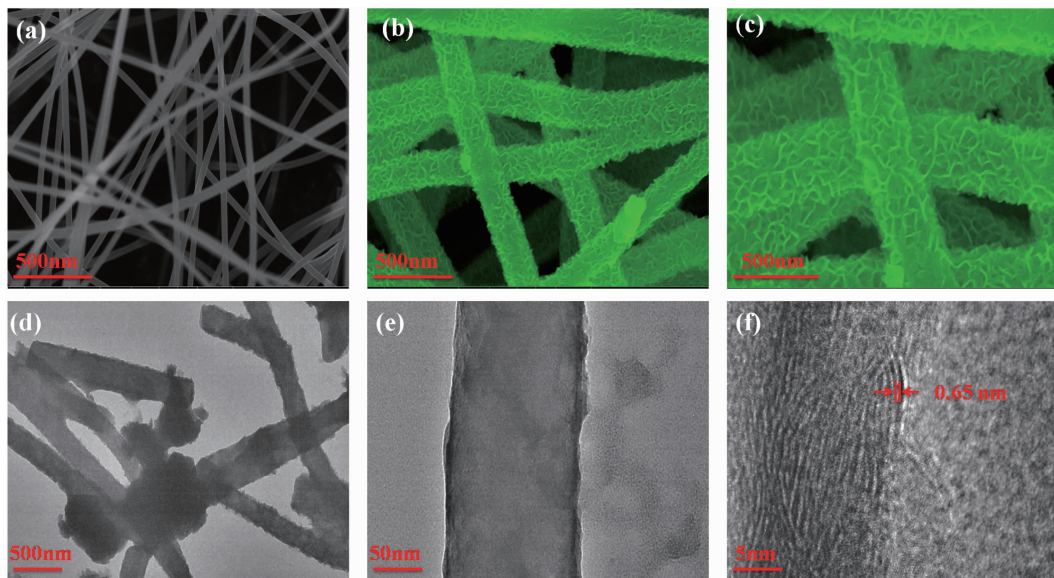


图 1 (a) 纯 CNFs 和(b, c) MoS₂/CNFs 复合材料的 SEM 图; (d~f) MoS₂/CNFs 复合材料的 TEM 图

Fig.1 (a) SEM images of pure CNFs and (b, c) MoS₂/CNFs composites; (d~f) TEM images of MoS₂/CNFs

图 2 为样品 MoS₂/CNFs 的 XRD 图。由 XRD 曲线可知 32.51°和 58.99°的特征衍射峰分别对应于 MoS₂ 的(100)和(110)晶面,通过与标准卡片对比(PDF No.37-1492),所得 MoS₂ 为六方晶系^[10],且无杂峰出现,说明通过水热法成功在碳纳米纤维上生长了纯六方晶系 MoS₂。

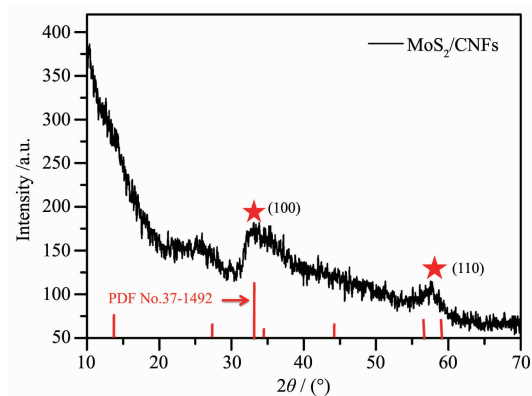


图 2 MoS₂/CNFs 复合材料的 XRD 图

Fig.2 XRD images of MoS₂/CNFs composite

2.2 Tafel 分析

塔菲尔(Tafel)极化曲线测试通过电极表面的界面电荷转移性质来考察对电极的催化性能^[11],测试结果如图 3 所示,由于测试电池为对称电极,因此阴极与阳极完全相同。从 Tafel 曲线可以获得关于交换电流密度(J_0)和塔菲尔区的极限电流密度(J_{lim})数据。在 Tafel 区内,阴极与阳极的分支斜率越高,交换电流密度(J_0)越大^[12],材料的催化性能越强。比较图中不同对电极膜厚的 Tafel 图像数据可以得到,阴极与阳极分支斜率的大小顺序依次为 MoS₂/CNFs-8>MoS₂/CNFs-7>MoS₂/CNFs-9>MoS₂/CNFs-10>MoS₂/CNFs-6>MoS₂/CNFs-5>MoS₂/CNFs-4>MoS₂/CNFs-3,说明膜厚为 8 μm 时 MoS₂/CNFs 复合材料对电极催化性能最佳,膜厚为 3 μm 的 MoS₂/CNFs 对电极催化性能最差。此外,当膜厚超过 8 μm 时,电子在对电极中传输阻力变大从而导致 J_0 降低。 J_0 还可以通过式(1)计算得出^[13]:

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

式中 n 为电化学公式中电子个数, F 为法拉第常数, R 为标准气体常数, T 为绝对温度。由(1)式可知 J_0 与界面传荷电阻 R_{ct} 成反比, 因此, Tafel 极化曲线测试结果应与 EIS 测试结果一致。

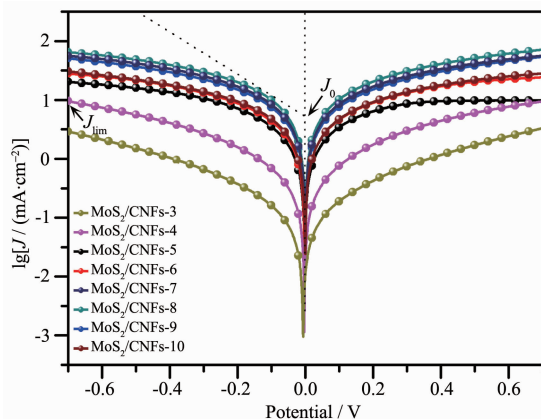


图 3 不同膜厚 MoS₂/CNFs 对电极 Tafel 极化曲线
Fig.3 Tafel polarization curves of MoS₂/CNFs electrode with different film thickness

2.3 CV 分析

为了进一步验证 MoS₂/CNFs 材料作为对电极最佳膜厚为 8 μm, 采用三电极系统进行循环伏安曲线测试。其中 Ag/Ag⁺ 做参比电极, Pt 作对电极, 测试结果如图 4 所示, 从图中可以看出所有不同膜厚的 MoS₂/CNFs 对电极对碘电解液的氧化还原反应都对应 2 对可逆的氧化还原峰, 说明 MoS₂/CNFs 材料本身是较好的催化剂。同时, MoS₂/CNFs-8 对电极的峰电流密度最大为 7.26 mA·cm⁻², MoS₂/CNFs-3 最小为 2.92 mA·cm⁻², 电流密度由高到低依次为 MoS₂/CNFs-8 > MoS₂/CNFs-7 > MoS₂/CNFs-9 > MoS₂/CNFs-10 > MoS₂/CNFs-6 > MoS₂/CNFs-5 > MoS₂/CNFs-4 > MoS₂/CNFs-3, MoS₂/CNFs-3 之所以电流密度小, 是由于对电极膜厚度太薄, 有效催化活性位点太少, 而 MoS₂/CNFs-

9 和 MoS₂/CNFs-10 电流密度低与对电极膜厚数值大, 电解液中 I₃⁻ 和 I⁻ 传输慢、传输时间长有关。E_{pp} 为峰位差, 即氧化峰与还原峰的差值^[14], 该值越小说明对电极催化电解质中 I₃⁻ 与 I⁻ 发生氧化还原反应的速率越快。图中 MoS₂/CNFs-8 对电极 E_{pp}=0.537 V, 低于其他膜厚的对电极, 这与 Tafel 测试以及后文中 J-V 测试结果一致。

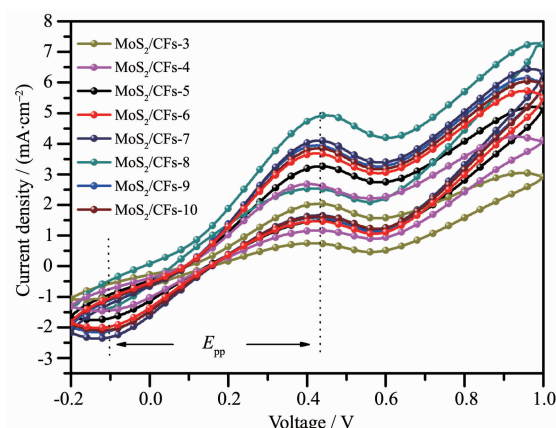


图 4 不同膜厚 MoS₂/CNFs 对电极的三电极 CV 曲线
Fig.4 Three CV curves of MoS₂/CNFs electrode with different film thickness

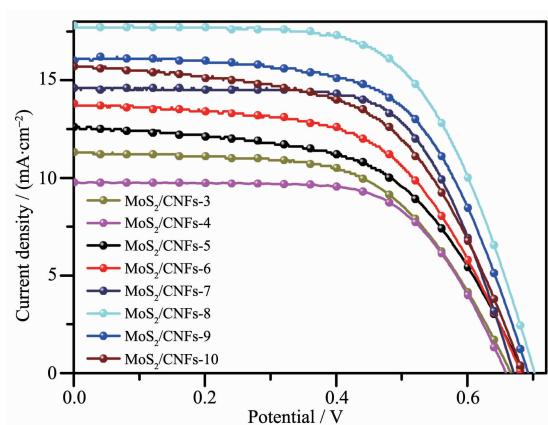
2.4 J-V 分析

图 5 比较了不同膜厚条件下制备对电极组装 DSSCs 获得的 J-V 曲线。当膜厚为 8 μm 时最高光电转换效率(η)达到 7.78%, 此时开路电压(V_{oc})达到 0.703 V, 与 Pt 电极组装的 DSSCs 性能相当。观察表 1 实验结果我们发现在 8~10 μm 范围内通过不断增加膜厚, 宏观上产生大量裂纹, 微观上薄膜内部粒子的连续性变差, 这将导致电子复合加剧, 光电转换效率降低。尽管材料催化活性位点增多, 电子却由于复合加剧而无法传递到外电路^[15]。膜厚从 3 μm 增加到 8 μm 过程中, 电流密度(J_{sc})从 9.78 mA·

表 1 基于不同膜厚对电极组装电池的 J-V 曲线

Table 1 Photovoltaic parameters of the DSSC with different film thickness

CE	V _{oc} / V	J _{sc} / (mA·cm ⁻²)	FF / %	PCE / %
MoS ₂ /CNFs-3	0.659	9.78	0.56	3.55
MoS ₂ /CNFs-4	0.667	11.29	0.59	4.42
MoS ₂ /CNFs-5	0.686	12.59	0.56	4.84
MoS ₂ /CNFs-6	0.683	13.75	0.57	5.38
MoS ₂ /CNFs-7	0.671	14.56	0.66	6.44
MoS ₂ /CNFs-8	0.703	17.76	0.62	7.78
MoS ₂ /CNFs-9	0.693	16.04	0.61	6.83
MoS ₂ /CNFs-10	0.686	15.74	0.56	6.05

图 5 基于不同膜厚 MoS₂/CNFs 对电极的 J - V 曲线Fig.5 Photocurrent density-photovoltage (J - V) curves of the DSSC

cm^{-2} 增加至 $17.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, η 从 3.55% 优化至 7.78%, 但当膜厚继续增加到 $9 \mu\text{m}$ 时 η 反而降低, 说明 MoS₂/CNFs 对电极的最佳膜厚约为 $8 \mu\text{m}$, 实验结果说明在一定范围内增加对电极膜厚能够提高 DSSCs 光电转换效率。

2.5 阻抗(EIS)分析

基于上述分析, 我们采用对电极/电解液/对电极的对称体系进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 对不同膜厚 MoS₂/CNFs 对电极的催化活性做进一步研究。所得 Nyquist 曲线如图 6 所示, 根据图 6 中 Randles 等效电路模型^[16], 其中 C_μ 为电容, Z_N 为扩散阻抗。用 Zview 软件对阻抗曲线进行拟合, 计算出的详细

参数列于表 2 中。MoS₂/CNFs 对电极材料的 EIS 阻抗谱形状含有 2 个半圆, 说明电池体系中不存在电解质在对电极材料内部的扩散阻抗^[17]。左边高频区实轴上横坐标值对应为电池的串联阻抗 R_s , 代表了 FTO 导电基底与电极材料之间的接触电阻; 高频区半圆对应 MoS₂/CNFs 电解质在对电极与电解液界面上的电荷转移电阻 R_{ct} , R_{ct} 值越小表明对电极的电催化活性越高; 反之, 催化活性越低。低频区半圆反映了电解液内部氧化还原电对 I_3^-/I^- 的能斯特扩散阻抗 Z_N 。测试结果直观的反映出膜厚为 $8 \mu\text{m}$ 时对电极电荷电阻 R_{ct} 值和扩散阻抗 R_s 值最小, 在测试结果上与 Tafel 数据相对应。

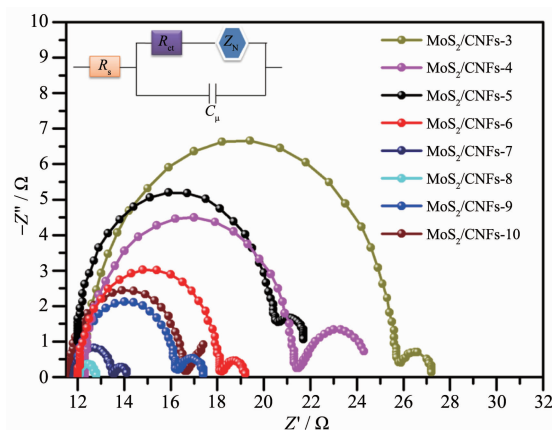


图 6 不同膜厚对电极的 Nyquist 曲线和等效电路图

Fig.6 Nyquist plots of CEs and equivalent circuit diagram with different film thickness

表 2 基于不同膜厚对电极电化学阻抗(EIS)参数

Table 2 Electrochemical impedance (EIS) parameters based on different film thicknesses

CE	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Z_N / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
MoS ₂ /CNFs-3	12.30	13.60	1.30
MoS ₂ /CNFs-4	12.30	9.10	2.30
MoS ₂ /CNFs-5	12.00	8.60	1.20
MoS ₂ /CNFs-6	12.00	6.20	1.00
MoS ₂ /CNFs-7	11.84	1.66	0.60
MoS ₂ /CNFs-8	12.00	0.80	0.04
MoS ₂ /CNFs-9	12.00	4.30	1.10
MoS ₂ /CNFs-10	11.70	4.90	1.80

3 结 论

本文通过静电纺丝技术和简单水热合成方法成功制备了纳米花状 MoS₂/CNFs 对电极材料, 对比研究了不同膜厚对 MoS₂/CNFs 对电极的电催化活性和光电性能影响。结果表明 MoS₂/CNFs 对电极在

碘基电解液体系中表现出较好的电化学稳定性。对比不同膜厚对电极发现 $8 \mu\text{m}$ 是 MoS₂/CNFs 材料对电极最佳膜厚, 膜厚太大或者小都会影响染料敏化电池光电转换效率。膜厚太大导致电解液中 I_3^-/I^- 传输速率低进而影响光电转换率, 膜厚太薄时对电极缺少有效的催化活性位点造成电池催化性能差, 因此膜

厚对材料的催化活性和电池的性能具有较大影响,所以在设计合成 DSSCs 对电极材料时,可以通过调控对电极膜厚实现对 DSSCs 性能的优化。

参考文献:

- [1] Oregan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,**353**(6346):737-740
- [2] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nat. Chem.*, **2014**,**6**(3):242-247
- [3] Freitag M, Teuscher J, Saygili Y, et al. *Nat. Photonics*, **2017**,**11**(6):372-378
- [4] Ma T, Fang X, Akiyama M, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**574**(1):77-83
- [5] Fang X M, Ma T L, Guan G Q, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**570**(2):257-263
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**(5696):666-669
- [7] Mattheiss L F. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1973**,**8**(8):3719-3740
- [8] Wilson J A, Yoffe A D. *Adv. Phys.*, **1969**,**18**(73):193-335
- [9] ZHOU Sha-Sha(周沙沙), CHEN Jun-Nian(陈俊年), GAN Lin(甘霖), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2016**,**61**(8):912
- [10] Chang K, Chen W. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(14):4252-4254
- [11] Wang M, Anghel A M, Marsan B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(44):15976-15977
- [12] Kavan L, Yum J H, Nazeeruddin M K, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(11):9171-9178
- [13] Wu M X, Wang Y D, Lin X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2013**,**1**(34):9672-9679
- [14] Roy-Mayhew J D, Bozym D J, Punckt C, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(10):6203-6211
- [15] ZHAO Xiao-Chong(赵晓冲), LIN Hong(林红), YANG Pan(杨盼), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), **2011**,**40**(1):335-338
- [16] Hauch A, Georg A. *Electrochim. Acta*, **2001**,**40**(22):3457-3466
- [17] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2000**,**61**(20):14095-14107