

# 花状硫化铜的合成及其光电催化性能

钱尼胜 方文娟 姚小荷 张华\*

(华东理工大学化学与分子工程学院,上海市功能性材料化学重点实验室,上海 200237)

**摘要:**通过硫化介孔 Cu<sub>2</sub>O 微球得到花状 Cu<sub>x</sub>S 纳米催化材料,并采用丝网印刷法制备出 Cu<sub>x</sub>S/FTO 对电极。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征手段对所得材料的结构和形貌进行了探究,同时系统考察了溶液浓度、硫化时间、催化剂印刷层数对 Cu<sub>x</sub>S/FTO 电极的催化性能影响和所组装量子点敏化太阳电池的光电转换效率,其中基于 Zn-Cu-In-Se 量子点敏化的电池转换效率达 8.80%,表现出花状 Cu<sub>x</sub>S 优异的光电催化性能。

**关键词:**合成方法;铜;硫族元素;能量转换

中图分类号:O614.6 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2019)06-1013-07

DOI:10.11862/CJIC.2019.138

## Synthesis and Photoelectrocatalytic Performance of Flower-like Copper Sulfide

QIAN Ni-Sheng FANG Wen-Juan JI Xiao-He ZHANG Hua\*

(Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering,  
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A simple method for preparing flower-like Cu<sub>x</sub>S nanomaterials by sulfidation of pre-prepared mesoporous Cu<sub>2</sub>O microspheres was reported. Cu<sub>x</sub>S/FTO counter electrodes were further obtained via screen printing technique. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the structure and morphology of the prepared materials, and the influences of the layers of Cu<sub>x</sub>S, solution concentration and sulfidation time on the electrochemically catalytic activity of counter electrodes as well as the conversion efficiency of the assembled quantum dot sensitized solar cells were also investigated. Results showed that the flower-like Cu<sub>x</sub>S had excellent catalytic activity and Zn-Cu-In-Se based quantum dot sensitized solar cells had good performance with conversion efficiency as high as 8.80%.

**Keywords:** synthetic methods; copper; chalcogen; energy conversion

## 0 引言

量子点敏化太阳能电池(QDSCs)被视为极具潜力的第三代太阳电池之一,目前的光电转换效率(PCE)已达 13.85%。QDSCs 具有类“三明治”结构,由光阳极、对电极、电解液三部分组成,其中对电极是太阳电池中不可或缺的一部分,由导电基底和催化剂组成,作用是将光阳极导出的光生电子经外电路

及基底传输给电解液,还原电解液中氧化态电解质,从而完成闭合回路。因此,理想对电极应兼具高导电性、高催化活性及高稳定性。目前,硫化物纳米材料被广泛用于对电极,如 Cu<sub>x</sub>S<sup>[1]</sup>、NiS<sup>[2]</sup>、CoS<sup>[3]</sup>、PbS<sup>[4]</sup>、FeS<sub>2</sub><sup>[5]</sup>、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>[6]</sup>等,Yu 等通过拓扑反应在 FTO 导电玻璃基底上生长网状薄层 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,应用于 QDSCs 并获得 2.2% 电池效率。对于复合材料对电极的研究也层出不穷,如 Deng 等将碳材料与硫化铜混合,原位沉积

收稿日期:2019-01-04。收修改稿日期:2019-04-19。

上海市自然科学基金(No.18ZR1409200)资助项目。

\*通信联系人。E-mail:zhanghjy@ecust.edu.cn

于玻璃基底上,最终获得3.08%的电池效率<sup>[7]</sup>;Radich等将还原氧化石墨烯(RGO)与Cu<sub>2</sub>S复合制备出RGO/Cu<sub>2</sub>S复合对电极并组装成QDSCs,获得4.4%的最佳效率<sup>[8]</sup>。

但目前使用最普遍且催化性能最好的对电极是基于黄铜片的Cu<sub>x</sub>S/brass对电极,但因黄铜片易被聚硫电解质腐蚀,导致效率急速下降,且不易封装,从而无法实现实际应用。用FTO导电玻璃取代黄铜片,制备出Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极可有效克服其缺陷。最常见的制备Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极的方法有电化学法<sup>[9]</sup>和丝网印刷法<sup>[10-11]</sup>。例如,Zhao等通过电镀的方法在FTO导电玻璃上生长Cu纳米颗粒,经电解液硫化后制备出Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极,在最优条件下组装CdSe电池,获得5.21%的光电转换效率<sup>[9]</sup>。Li等将Cu<sub>2</sub>S与活性碳复合物通过丝网印刷方式刷于FTO导电基底上,与CdS-CdSe共敏化光阳极组装成电池,获得3.87%的电池效率<sup>[12]</sup>。对比这2种常见方法,丝网印刷法最大的优点就是能通过成批印刷来实现批量生产,极大地提高了对电极的制备效率。探索简单的Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极制备方法及进一步提高电池效率仍是科研工作者目前的主要研究内容之一。

本文探索了一种新的制备Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极的方法,即先合成出介孔Cu<sub>2</sub>O微球,并进一步制成浆料后丝网印刷于FTO导电玻璃上,再利用硫化法将Cu<sub>2</sub>O硫化成花状Cu<sub>x</sub>S,最终得到Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极,与Zn-Cu-In-Se量子点敏化光阳极组装成电池,获得了最高8.80%的电池效率。

## 1 实验部分

### 1.1 药品

硒粉(Se,99.99%)、油胺(OAm,95%)、1-十八烯(ODE,90%)、松油醇(C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O)、乙基纤维素([C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>,AR)购于Sigma-Aldrich公司。二苯基膦(DPP,98%)购于百灵威试剂公司。碘化亚铜(CuI,99.998%)、3-巯基丙酸(MPA,98%)、醋酸铟(In(OAc)<sub>3</sub>,99.99%)购于Alfa Aesar公司。二氧化钛P25(80%的锐钛矿型和20%金红石型)购买于Degussa试剂公司。正己烷(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,99%)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH,99%)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,99%)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O,99%)、氢氧化钠(NaOH,96%)、硫粉(S)、硫化钠(Na<sub>2</sub>S,99%)、四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>,>99%)、二水合醋酸锌(Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,>99%)、二水合氯化铜(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,AR)、水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,85%)购于国药试剂。60 μm厚塑封膜和FTO导电玻

璃(F掺杂的SnO<sub>2</sub>,14 Ω·□<sup>-1</sup>)购于武汉格奥科技公司,黄铜片购于大连七色光科技公司。所有的化学试剂均未经过进一步的纯化处理而直接使用。

### 1.2 介孔Cu<sub>2</sub>O的合成

根据文献<sup>[13]</sup>,将0.852 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于100 mL去离子水中,持续搅拌中加入30 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup>氨水,再逐滴加入10 mL 1 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液,此时生成蓝色Cu(OH)<sub>2</sub>沉淀,持续搅拌3 min后逐滴加入0.2 mL 13.7 mol·L<sup>-1</sup>的N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,继续搅拌5 min,得到红色Cu<sub>2</sub>O悬浮液。将悬浮液离心分离后用去离子水和无水乙醇分别对沉淀进行洗涤、离心、过滤,如此3个循环后将沉淀于40 ℃真空干燥箱中烘干备用。

### 1.3 Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极及Cu<sub>x</sub>S/brass对电极的制备

将制得的Cu<sub>2</sub>O粉末放入玛瑙研钵中研细,加入适量粘合剂(8 mL松油醇、500 μL异丙醇钛、0.2 g乙基纤维素混合搅拌至完全溶解)充分研磨均匀形成浆料,通过丝网印刷法将浆料均匀地刷于洗净的FTO玻璃导电面上,120 ℃烘干后得到FTO/Cu<sub>2</sub>O,有效面积为0.36 cm<sup>2</sup>(0.6 cm×0.6 cm),再置于管式炉(Ar气氛)中450 ℃煅烧30 min。最后将对电极放入1 mol·L<sup>-1</sup>硫源溶液(1.2 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、0.16 g S粉于5 mL甲醇中超声至溶解)中浸泡10 min进行硫化制得Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极。将打磨光滑的铜片(长约2 cm,宽约1 cm)于90 ℃的稀盐酸中浸泡1.5 h,用去离子水冲洗吹干,再用1 mol·L<sup>-1</sup>硫源溶液硫化1 min,得到Cu<sub>x</sub>S/brass对电极。

### 1.4 Zn-Cu-In-Se量子点敏化光阳极的制备

光阳极是基于自制TiO<sub>2</sub>介孔光阳极膜及Zn-Cu-In-Se水溶性量子点<sup>[14]</sup>。首先,TiO<sub>2</sub>介孔光阳极膜是将6层透明层浆料(TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸约20~30 nm)与2层散射层浆料(TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸约200~300 nm)印刷于FTO导电玻璃上,500 ℃下煅烧,冷却至室温备用,其厚度约为28 μm。取45 μL水溶性量子点滴加在TiO<sub>2</sub>介孔膜上,于50 ℃烘箱中吸附1 h左右,吸附完成后再分别于0.1 mol·L<sup>-1</sup>Zn(OAc)<sub>2</sub>和0.1 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>S水溶液中各浸泡1 min,如此往复5个循环,即完成ZnS钝化层的包覆<sup>[15]</sup>。

### 1.5 电池组装与测试

将处理好的Zn-Cu-In-Se量子点光阳极膜与Cu<sub>x</sub>S/FTO对电极“面对面”拼装,用移液枪注入大约20 μL电解液(2.4 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、0.32 g S粉及0.1 g KCl于5 mL去离子水中超声至溶解),用长尾夹固

定后进行测试。

### 1.6 表征与测试

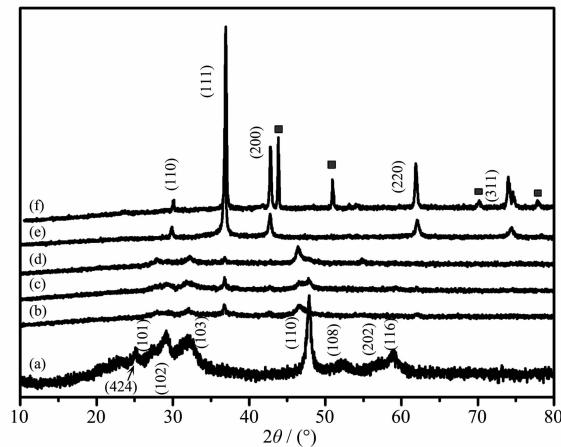
样品晶体结构由转靶X射线多晶衍射仪(D/MAX 2550 VB/PC型)测得,辐射源是Cu K $\alpha$ 射线( $\lambda=0.154\text{06 nm}$ ),配备有石墨单色仪,加速电流和电压分别设置为100 mA和40 kV,扫描范围是10°~80°,透射电镜(TEM)是由JEOL-2010高分辨电子显微镜测得,加速电压是200 kV,场发射扫描电镜(SEM)是由FEI公司生产的NOVA Nano SEM 450型仪器,扫描电压为3 kV。电池的光电转换性能即电流密度-电压(*J-V*)曲线是采用Keithley 2400的太阳光模拟器(Oriel, Model No.94022A)在标准模拟太阳光(AM 1.5 G)下测得。通过用NREL认证的硅基电池对模拟的光源强度进行校准,校准标准为100 mW·cm<sup>-2</sup>,光感有效面积为0.235 cm<sup>2</sup>。电化学阻抗谱(EIS)、塔菲尔极化曲线(Tafel)、循环伏安(CV)曲线由Zahner电化学工作站测得,使用三电极体系,其中Pt作为辅助电极,HgCl<sub>2</sub>/Hg作为参比电极以及待测的对电极作为工作电极,测试的参数为:偏压为0 V,频率范围为0.1 Hz~100 kHz,振幅为20 mV。硫化铜粉末的比表面积(BET)通过ASAP 2010仪器(Micromeritics, USA)在77 K下测得的N<sub>2</sub>吸附量而计算得到。产物化学成份由美国Agilent公司等离子体发射光谱(ICP)测得,仪器规格/型号是725,波长范围为167~785 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 介孔Cu<sub>2</sub>O和Cu<sub>x</sub>S纳米材料的结构与形貌表征

为获得高催化活性Cu<sub>x</sub>S纳米材料,预先制备介孔Cu<sub>2</sub>O纳米材料,XRD结果如图1中e曲线所示,主要衍射峰与立方相Cu<sub>2</sub>O(PDF No.34-1354)匹配,30.0°、37.0°、42.6°、62.4°和74.4°衍射峰分别对应(110)、(111)、(200)、(220)及(311)晶面。为保证Cu<sub>2</sub>O与FTO接触良好及去除浆料中有机物,对FTO/Cu<sub>2</sub>O作煅烧处理,涂层样品XRD结果如图1中f曲线所示,主要物质仍为Cu<sub>2</sub>O,但有4个强度较弱的新衍射峰出现(图中已标记),43.3°和50.4°分别与立方相铜(PDF No.85-1326)的(111)和(200)晶面匹配,70.1°和77.9°分别与Cu<sub>64</sub>O(PDF No.77-1898)和CuO(PDF No.78-0428)中对应晶面匹配,这是因为部分Cu<sub>2</sub>O热分解后生成单质铜和氧化铜所致,但煅烧前后形貌相似(图2(a,b)),均为花簇状微球,大小约为200~300

nm,由~30 nm颗粒组成,该微球具有明显的孔道结构,孔径约为10~20 nm。对基于FTO的对电极进行煅烧处理是必要的,无论采用先煅烧再硫化还是先硫化再煅烧的方法,Cu<sub>2</sub>O经硫化后均生成Cu<sub>x</sub>S,然而后者方法所得对电极催化剂易脱落,无法组装电池,因此选择先煅烧再硫化的方法制备FTO/Cu<sub>x</sub>S对电极,且文中关于物相和形貌表征均基于印刷一层Cu<sub>2</sub>O浆料。



(a) 1 mol·L<sup>-1</sup>, 10 min; (b) 1 mol·L<sup>-1</sup>, 5 min; (c) 0.5 mol·L<sup>-1</sup>, 10 min; (d) 2 mol·L<sup>-1</sup>, 10 min; (e) before sintering; (f) after sintering

图1 不同硫源浓度和硫化时间所得Cu<sub>x</sub>S(a~d)及煅烧前后Cu<sub>2</sub>O(e,f)的XRD图

Fig.1 XRD patterns of (a~d) Cu<sub>x</sub>S prepared at different sulfur solution concentrations and sulfidation times, and (e, f) Cu<sub>2</sub>O before and after sintering

图1为硫源溶液浓度为0.5、1、2 mol·L<sup>-1</sup>(反应时间为10 min)和反应时间为5、10 min(浓度为1 mol·L<sup>-1</sup>)的硫化后涂层样品的XRD图。曲线a中主要衍射峰与CuS (PDF No.06-0464)相匹配,27.7°、29.3°、31.8°、47.9°、52.7°、57.2°和59.4°衍射峰分别对应(101)、(102)、(103)、(110)、(108)、(202)以及(116)晶面,而位于25.07°的微弱衍射峰可对应于Cu<sub>39</sub>S<sub>28</sub>(PDF No.36-0380)的(424)晶面。结果表明介孔Cu<sub>2</sub>O经硫化后产物主要是CuS,仅含微量Cu<sub>39</sub>S<sub>28</sub>。缩短反应时间到5 min(曲线b)或降低溶液浓度为0.5 mol·L<sup>-1</sup>(曲线c)后,在37.0°处均出现弱峰,对应于Cu<sub>2</sub>O(111)晶面,另外46.3°处有一极弱峰,与Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>(PDF No.72-0617)中(224)晶面对应,说明这2种情况下硫化不完全,仍有少量铜氧化物和其它结构Cu<sub>x</sub>S存在。反应5和10 min的样品SEM结果(图2(c,d))表明,时间较长时介孔微球已转变为花状,而时间较短

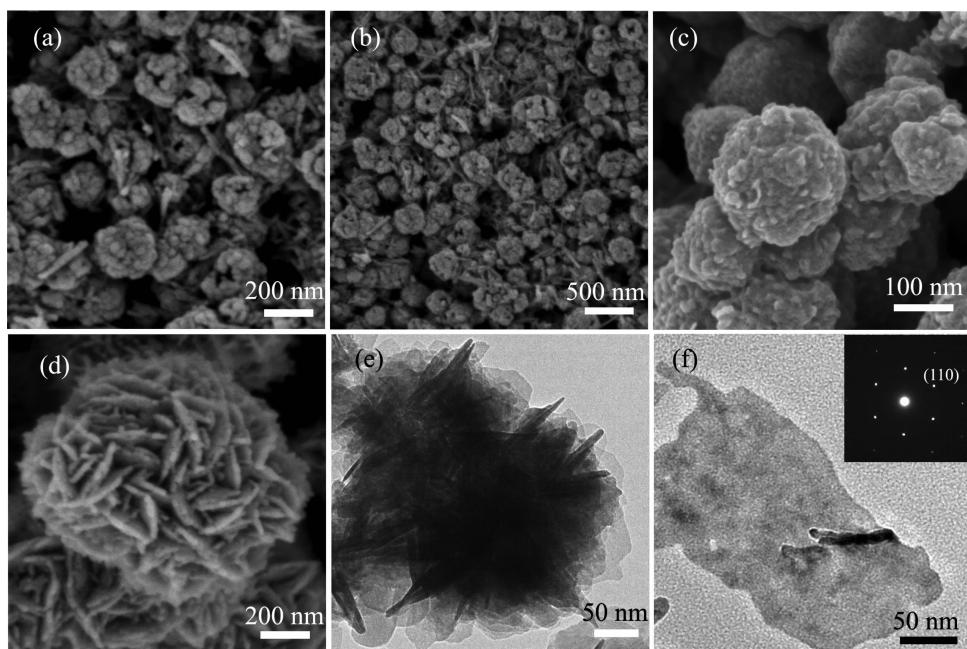


图2 (a) 煅烧前和(b) 煅烧后介孔  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 SEM 图; 反应时间为(c) 5 和(d) 10 min 制备的  $\text{Cu}_x\text{S}$  的 SEM 图; (e, f) 硫化 10 min 所得花状  $\text{Cu}_x\text{S}$  的 TEM 图及相应电子衍射图

Fig.2 SEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  before (a) and after (b) sintering; SEM images of  $\text{Cu}_x\text{S}$  via sulfidation for 5 (c) and 10 min (d); TEM images of (e, f) flower  $\text{Cu}_x\text{S}$  via sulfidation for 10 min and corresponding single crystal nanosheet with electron diffraction pattern

时样品基本保留原介孔微球状,且比表面积由 $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当保持反应时间 10 min,增加硫源浓度到 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(图 1d),样品已硫化完全,但 $\text{Cu}_7\text{S}_4$ 显著增多。图 2d 为反应时间 10 min,溶液浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所得 $\text{Cu}_x\text{S}$ 纳米材料 SEM 图,由图可知 $\text{Cu}_2\text{O}$ 介孔微球经硫化后,介孔微球沿球面垂直方向无序生长出直径约为 $500\sim600 \text{ nm}$ 的花状结构,花瓣由片状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 组成,厚度约 $20 \text{ nm}$ ,且均匀。图 2(e,f)为 $\text{Cu}_x\text{S}$ 的 TEM 图,从图中清晰地看出微球由片状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 组成,与 SEM 结果吻合。图 2f 中电子衍射花样进一步说明花瓣是单晶 $\text{Cu}_x\text{S}$ , $(110)$ 衍射晶面也与 XRD 吻合。

根据反应机理及反应动力学可知,通过硫离子取代氧离子可实现从氧化铜到硫化铜的转变,因此可推测在硫化过程中硫离子从溶液中不断扩散至 $\text{Cu}_2\text{O}$ 表面并进一步进入其内部,继而取代氧,而被置换的氧离子扩散至表面再进入溶液中。与此同时,铜离子适度扩散,这可能使形貌发生改变,即为介孔微球转变成花状的主要原因,即使在不完全硫化情况下也可观察到此变化趋势(图 2c)。硫化产物花状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 已由 XRD 及电子衍射证明,由 ICP 结果进一步得知 Cu 和 S 的物质的量比值为 1.64。

## 2.2 花状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 的光电催化性能

为研究花状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 的光电催化性能,选择先煅烧再硫化的实验方法,反应时间为 10 min,溶液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,采用丝网印刷法制备出 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$ 对电极,即分别在 FTO 上刷一层(以 $\text{Cu}_x\text{S}-1$ 表示)或两层(在第一层烘干后再刷一层并烘干,以 $\text{Cu}_x\text{S}-2$ 表示),并与 Zn-Cu-In-Se 量子点敏化光阳极组装成电池测试其光电转换效率(图 3)。由图 3 及表 1 可知,当

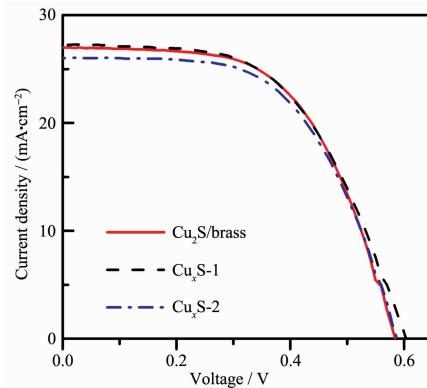


图 3  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{brass}$  对电极及刷不同层数所得  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$  对电极所组装电池的  $J\text{-}V$  曲线

Fig.3  $J\text{-}V$  curves of QDSCs using  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{brass}$  or  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$  printed with different layers of  $\text{Cu}_2\text{O}$  as counter electrodes

表1 *J-V* 曲线中的光电性能参数  
Table 1 Photovoltaic parameters obtained from *J-V* curves

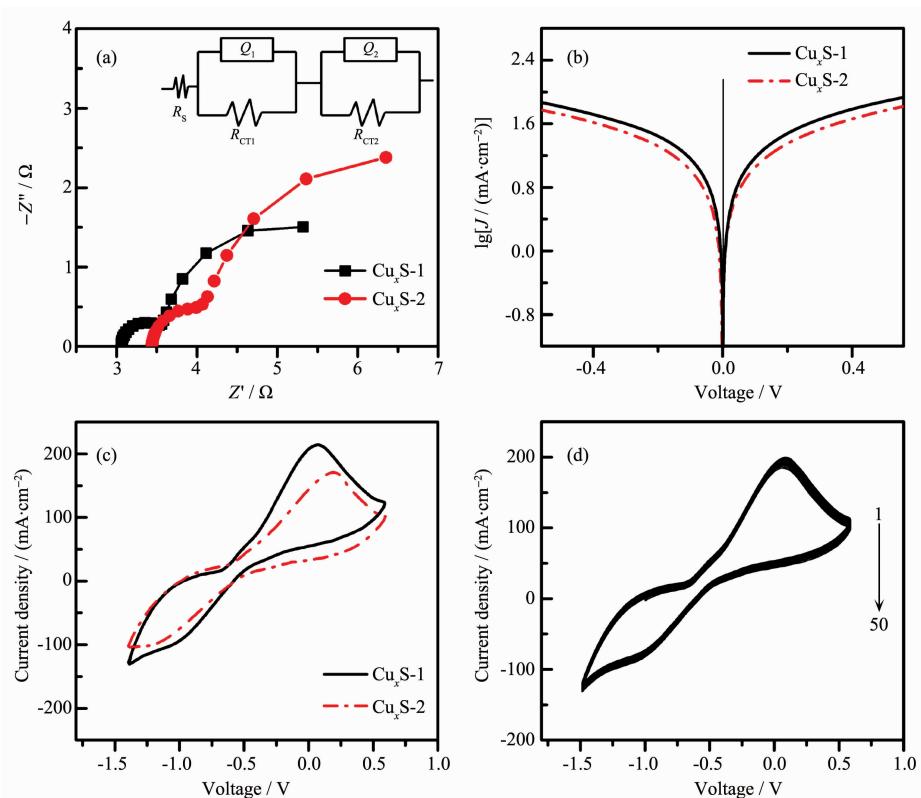
Counter electrode	$J_{sc}$ / ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ / V	FF / %	PCE / %
Cu <sub>2</sub> S/brass	27.02	0.584	57.27	8.92
Cu <sub>x</sub> S/FTO-1	27.26	0.602	54.81	8.80
Cu <sub>x</sub> S/FTO-2	25.98	0.588	57.25	8.66
Cu <sub>x</sub> S/FTO (5 min, 1 mol·L <sup>-1</sup> )	12.40	0.571	24.04	1.70
Cu <sub>x</sub> S/FTO (10 min, 0.5 mol·L <sup>-1</sup> )	12.29	0.571	18.58	1.30
Cu <sub>x</sub> S/FTO (10 min, 2 mol·L <sup>-1</sup> )	26.85	0.587	55.00	8.58

Cu<sub>x</sub>S 层数为一层时,电池开路电压  $V_{oc}$  为 0.602 V,略高于两层的  $V_{oc}$ (0.588 V),而短路电流  $J_{sc}$  为 27.26  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,显著高于两层的(25.98  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),提高了~5.16%,但填充因子 FF 相对较低,最终所得光电转换效率一层为 8.80%,略高于两层的 8.66%,提高幅度仅~1.6%。同此可知刷一层 Cu<sub>2</sub>O 的 Cu<sub>x</sub>S/FTO 操作更简单,且转换效率略高。为保证实验数据的可靠性和可信性,以 Cu<sub>2</sub>S/brass 对电极为对比,在相同的实验条件下组装成电池进行测试对比,结果显示 Cu<sub>2</sub>S/brass 对电极的各项光电性能参数为  $J_{sc}=27.02$

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}, V_{oc}=0.584 \text{ V}, \text{FF}=57.27\%$ 。对比发现,通过该方案制备的 Cu<sub>x</sub>S/FTO 对电极可与 Cu<sub>2</sub>S/brass 相媲美。

### 2.3 Cu<sub>x</sub>S/FTO 对电极的电化学表征

为进一步研究 2.2 中花状 Cu<sub>x</sub>S 的催化性能及印刷层数对电池性能的影响机理,测试了对电极的电化学性能(图 4)。图 4a 是电化学阻抗谱,插图为等效电路图,相应参数见表 2,其中  $Q_1$  和  $Q_2$  表示双电层恒相位角元件;  $R_s$  代表系统阻抗,反映了对电极导电性;  $R_{ct1}$  代表电解质-催化剂界面电荷传输阻



(a) EIS, (b) Tafel polarization and (c) CV curves; (d) CV curves of Cu<sub>x</sub>S-1/FTO counter electrode with 50 cycles;  
Inset in (a) is equivalent circuit diagram

图 4 不同层数 Cu<sub>x</sub>S/FTO 对电极的电化学性能

Fig.4 Electrochemical performance of Cu<sub>x</sub>S/FTO counter electrodes with different layers

抗,反映了 $\text{Cu}_x\text{S}$ 的催化活性; $R_{\text{ct}2}$ 代表基底-催化剂界面电荷传输阻抗,反映了 $\text{Cu}_x\text{S}$ 与FTO的接触良好程度<sup>[16]</sup>。由结果可知,一层 $\text{Cu}_x\text{S}$ 对电极的 $R_s=3.06\ \Omega$ 、 $R_{\text{ct}1}=0.52\ \Omega$ 和 $R_{\text{ct}2}=3.04\ \Omega$ ,均小于2层的相应参数,表明前者具有更好的导电性,更高的催化活性,并能与基底更好地接触,从而表现出如图3所示更高的光电转换效率。图4b是相应的Tafel曲线,由图可知一层对电极的阴极、阳极分支均高于两层,表明前者较后者具更大的交换电流密度( $J_0$ )和极限扩散电流密度( $J_{\text{lim}}$ )<sup>[17]</sup>。通常用 $J_0$ 评价对电极对电解液的还原催化活性,通过公式 $J_0=RT/(nFR_s)$ ( $R$ 为摩尔气体常数, $T$ 为热力学温度, $n$ 为对电极与电解液界面每个化学反应转移的电子数, $F$ 为法拉第常数)可以看出<sup>[18]</sup>, $J_0$ 值越大, $R_{\text{ct}}$ 值越小,计算可知一层对电极相对于两层具有更小的 $R_{\text{ct}}$ 值,即较小的电荷传输阻力,导致更好的对电极催化还原活性,最终为全电池带来更优异的光电转换效率。同时通过公式 $D=lJ_{\text{lim}}/(2nFC)$ ( $D$ 为电解液中 $\text{S}_2^{2-}$ 的扩散系数, $l$ 为电极间距, $C$ 为电解液中 $\text{S}_2^{2-}$ 的浓度)可知, $J_{\text{lim}}$ 值越大, $D$ 值越大<sup>[19]</sup>,表明一层对电极周围的电解液中氧化态物质的扩散速度更快,这也更加有利于电池光伏性能的提高。从Tafel极化曲线分析可知,Tafel测试结果与阻抗结果吻合。另外,通过采用由对电极、工作电极、参比电极组成的三电极体系进行循环伏安(CV)测试,较高的阴极峰电流密度意味着对电极具有较高的催化活性。图4c中虽然曲线差异较小,但仍可看出一层的对电极具有更大的阴极峰电流密度,表明一层时具有更强的光电催化活性。图4d是一层对电极扫描50圈的CV曲线,重合度较高,表明该对电极具有良好的耐久性和稳定性。一般理论上催化剂越多,催化性越好,暗示着刷两层比一层催化性能好,然而实验结果表明一层的活性要略优于两层的,这与文献报道中一致<sup>[20-22]</sup>,即在对电极制备条件一样的情况下印刷层数只影响膜厚、导电性、界面稳定性,并不影响催化剂的物相与形貌,因此,一层或两层并不影响 $\text{Cu}_x\text{S}$ 物相与微结构,其性能差异主要源于两层时具有较大的系统阻抗和界面传输阻抗,这与EIS结果相符。

表2 电化学阻抗谱对应参数

Table 2 Parameters from EIS spectra

Electrode	$R_s/\Omega$	$R_{\text{ct}1}/\Omega$	$R_{\text{ct}2}/\Omega$
$\text{Cu}_x\text{S}-1/\text{FTO}$	3.06	0.52	3.04
$\text{Cu}_x\text{S}-2/\text{FTO}$	3.44	0.67	4.74

通过以上对 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$ 对电极层数的各项电化学参数及光伏性能的对比可知,刷一层所制备出的 $\text{Cu}_x\text{S}$ 对电极性能优于两层,另一方面从制备对电极的繁杂性考虑,一层对电极为最优化对电极。

#### 2.4 实验条件对 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$ 电极性能影响

硫源溶液浓度和硫化时间是 $\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米微球硫化制备花状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 过程中的2个重要实验条件。以上光电催化性能是经优化后所得,即 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫源浓度和10 min的硫化时间,另外还分别考察了硫源浓度 $0.5$ 、 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 min)和硫化时间5 min( $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )时所得对电极的性能,光电性能参数如表1所示。可知 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 min)和5 min( $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )时效率显著下降,分别为1.30%和1.70%,仅分别为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 min)的14.8%和19.3%,根据XRD和SEM结果可推测出效率下降的主要原因为 $\text{Cu}_2\text{O}$ 未能充分硫化而生成 $\text{Cu}_x\text{S}$ 。当实验条件为 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 min)时,效率为8.58%,略低于 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 min),这可能是因为催化剂中存在着少量不同物相的 $\text{Cu}_x\text{S}$ 。

### 3 结 论

首先制备出介孔 $\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米微球,再用丝网印刷法转移到FTO导电玻璃上,经溶液硫化制备出花状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 纳米催化剂,获得了 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$ 对电极,并研究了不同印刷层数、溶液浓度、硫化时间对电化学性能的影响及作用机理。实验结果表明,硫源浓度为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,硫化时间为10 min,印刷一层时所得花状 $\text{Cu}_x\text{S}$ 纳米材料具有优异的光电催化活性,与Zn-Cu-In-Se量子点敏化光阳极组装后电池转换效率达8.80%。该条件下获得的催化剂相对其他条件下具有较好的光电催化活性和较高的转换效率主要来源于其良好的导电性及催化剂层与基底的良好接触导致的更小的传输阻抗。

### 参考文献:

- [1] Chen H N, Zhu L Q, Liu H C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*(8):3739-3746
- [2] Yue G T, Tan F R, Wu J H, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*:42101-42108
- [3] Faber M S, Park K, Cabán-Acevedo M, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*:1843-1849
- [4] Tachan Z, Shalom M, Hod I, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(13):6162-6166
- [5] Chen H N, Zhu L Q, Liu H C, et al. *J. Power Sources*,

- 2014, **245**:406-410
- [6] Yu H J, Bao H L, Zhao K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(30):16602-16610
- [7] Deng M H, Zhang Q X, Huang S Q, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2010**, **5**(6):986-990
- [8] Radich J G, Dwyer R, Kamat P V, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, **2**(19):2453-2460
- [9] Zhao K, Yu H J, Zhang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(11):5683-5690
- [10] Zhang H, Bao H L, Zhong X H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:6557-6564
- [11] Zhao L, Zhao L, Xue W, et al. *Sol. Energy*, **2018**, **169**:505-511
- [12] Li D M, Cheng L Y, Zhang Y D, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**, **120**:454-461
- [13] Xu H L, Wang W Z, Zhu W. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, **95**(1):321-328
- [14] Du J, Du Z L, Hu J S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**:4201-4209
- [15] Lee H J, Wang M K, Chen P, et al. *Nano Lett.*, **2009**, **9**(12):4221-4227
- [16] Jiang Y, Zhang X, Ge Q Q, et al. *Nano Lett.*, **2014**, **14**(1):365-372
- [17] Gopi C V, Rao S S, Kim S K, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **275**:547-556
- [18] Chen W L, Wang M, Qian T Y, et al. *Nano Energy*, **2015**, **12**:186-196
- [19] Hwang I, Yong K. *ChemElectroChem*, **2015**, **2**:634-653
- [20] Zhang H, Tong J, Fang W J, et al. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, **1**:1355-1363
- [21] Guo W X, Du Z L, Zhao Q F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, **120**:16500-16506
- [22] Zhang H, Wang C, Peng W X, et al. *Nano Energy*, **2016**, **23**:60-69