

Ni₃S₄@C/CNFs 对电极膜厚对染料敏化太阳能电池光伏性能的影响

李 玲¹ 王东阳¹ 单一洋¹ 解建军¹ 唐浩然¹ 陈嘉信² 李亚楠¹ 赵 茜^{*,3}

(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 河北大学质量技术监督学院, 保定 071002)

(³ 新乡医学院公共卫生学院, 新乡 453003)

摘要: 采用静电纺丝技术和水热法合成了负载于碳纳米纤维表面的碳包覆 Ni₃S₄ 纳米颗粒(Ni₃S₄@C/CNFs), 利用喷涂法制备膜厚分别为 2、4、6、7、8、9、10 μm 的 Ni₃S₄@C/CNFs 对电极。应用到染料敏化太阳能电池(DSSCs)中, 探究 Ni₃S₄@C/CNFs 对电极的膜厚对于 DSSCs 光伏性能的影响。最终得出当 Ni₃S₄@C/CNFs 对电极膜厚为 9 μm 时, DSSCs 可以获得最高的光电转换效率(PCE) 8.45%, 也证明了对电极存在一个最佳膜厚, 使 DSSCs 获得最优的光伏性能。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 对电极; 膜厚; 光伏性能

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)04-0681-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.053

Effect of Ni₃S₄@C/CNFs Electrode Film Thickness on Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells

LI Ling¹ WANG Dong-Yang¹ SHAN Yi-Yang¹ XIE Jian-Jun¹

TANG Hao-Ran¹ CHEN Jia-Xin² LI Ya-Nan¹ ZHAO Qian^{*,3}

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

(²College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

(³School of Public Health, Xinxiang Medical University, Xinxiang, Henan 453003, China)

Abstract: Carbon-coated Ni₃S₄ nanoparticles supported on the surface of carbon nanofibers (Ni₃S₄@C/CNFs) was synthesized by electrospinning and hydrothermal methods. Then, the Ni₃S₄@C/CNFs counter electrode with film thickness of 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10 μm were prepared by spraying method, and applied to dye-sensitized solar cells (DSSCs). The effect of Ni₃S₄@C/CNFs electrode film thickness on the photovoltaic performance of DSSCs was investigated. If the thickness of the counter electrode was too small, there were not enough catalytically active sites to reduce I³⁻. However, if the thickness of the counter electrode was too large, the connectivity of the counter electrode film may be deteriorated, and the electron transmission distance may be increased. Therefore, the resistance increased, and the recombination probability of the electron also increased. According to the results, when the Ni₃S₄@C/CNFs counter electrode film thickness was 9 μm, DSSCs achieved the highest photoelectric conversion efficiency (PCE) of 8.45%.

Keywords: dye-sensitized solar cells; counter electrode; film thickness; photovoltaic performance

收稿日期: 2019-10-28。收修改稿日期: 2019-12-26。

国家自然科学基金(No.51772073, 21707115)、河北省教育厅基金资助项目(No.ZD2018055)、河北大学 2018 年实验室开放项目(No.sy201849, sy201850)和河北大学 2019 年大学生创新创业计划训练资助项目(No.201910075007, 201910075053, 201910075056, 2019153, 2019149)资助。

*通信联系人。E-mail: zhqzhaoqian@126.com

0 引言

能源是世界各国未来 50 年发展中所面临的最重要的问题^[1]。太阳能在所有可再生能源中占据首要地位,而太阳能电池是其最有效的利用方式^[2-3]。染料敏化太阳能电池(DSSCs)属于第三代太阳能电池。1991 年,Grätzel 等^[4]将纳米晶 TiO_2 引入到 DSSCs 中,将光电转换效率(PCE)从 2.5%提升到了 7.1%,之后 DSSCs 便得到了大量学者的关注和研究。与传统太阳能电池相比,DSSCs 表现出制备成本低廉、工序简单、对环境无害、颜色可调、理论转换效率高等优势^[5-8]。在环境光照明下,DSSCs 目前最高的 PCE 达到了 28.9%,具有非常好的前景^[9]。

DSSCs 由染料敏化的纳米晶 TiO_2 光阳极、电解质和对电极 3 部分构成^[10-11]。作为 DSSCs 的重要组成部分,对电极的主要功能是催化电解质中氧化还原电对的还原、接收和传输外电路的电子^[12-15]。外电路中的电子都是由被光照射之后的染料产生的,所以对光利用率好的染料才可以让对电极体现出自身优异的性能。Chen 等研发的具有共平面三苯胺部分的三维 D- π -A 有机敏化剂和新型 D-D- π -A 有机敏化剂^[16-17],以及 Zhang 等研发的包含垂直于主链 π 共轭平面的长烷基链的有机敏化剂应用到 DSSCs 中都产生了不错的效果^[18]。理想的对电极应该具有以下特性:高催化活性、高电导率、高比表面积和较强的化学稳定性^[19-20]。目前对电极材料通常用 Pt 来制作,基于它的 DSSCs 最高的 PCE 已经达到了 13%,Pt 电极表现出了高催化活性和良好的导电性^[21-22]。但是 Pt 电极也有明显的缺陷,首先作为贵金属的 Pt 价格昂贵且资源稀缺,影响 DSSCs 的大规模应用,而且含有 I^-/I_3^- 氧化还原电对的电解质会对 Pt 电极有腐蚀作用^[23-24]。近十几年来,人们一直致力于开发性能优越、成本低廉的对电极材料来替代 Pt。根据材料组成,该对电极材料可以分为碳材料、金属材料、导电聚合物材料、过渡金属化合物材料和复合材料^[25]。

过渡金属硫化物因其组成和分子结构成为替代贵金属基催化剂最有前景的候选者。2009 年,Wang 等^[26]通过电化学沉积法在纳米铜锡金属氧化物/聚苯二甲酸乙二醇酯(ITO/PEN)上制备了 CoS 纳米颗粒,首次将硫化物用作 DSSCs 中的对电极,获得了 6.5%的效率。之后大量的硫化物材料被研究者引入到 DSSCs 的对电极中,其中一部分还取得了与 Pt 电

极相近的效果^[27]。镍的硫化物在催化领域一向表现优异,Yang 等^[28]通过溶剂热法合成了由纳米粒组成直径为 200 nm 的 Ni_3S_4 微球,用作对电极时获得了 6.81%的效率。分层结构的微球虽然比表面积较大,但是稳定性和导电性能相对较差,而且纳米颗粒的大量晶界会阻碍电子的迁移。Deng 等^[29]通过高温溶液法合成了 Ni_3S_4 纳米棒,并将其与石墨烯纳米片相结合,应用到钠离子储存中获得了非常不错的效果。所以将 Ni_3S_4 和碳材料结合,是提高材料催化性能很好的途径。在碳材料中,碳纳米纤维(CNFs)利用其一维结构可以为电子提供快速的传输路径,而且具有比表面积大、机械稳定性好、高电导率等优点,被广泛应用于超级电容器、锂离子电池等领域^[30-31]。我们通过水热法将 Ni_3S_4 微球用碳包覆,然后将其负载到 CNFs 上制备 $\text{Ni}_3\text{S}_4@\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料。微球表面的碳层可以阻止电解液对 Ni_3S_4 的腐蚀,同时不仅避免了微球的团聚,还增加了材料的导电性和稳定性。Fang 等^[32]研究了 Pt 膜厚度对 DSSCs 光伏性能的影响,发现 2 和 415 nm 厚的 Pt 膜作为对电极获得的效果最好,这对于降低生产成本和提高电池性能非常重要。但对于其它表现优异的对电极材料,膜厚对其电池性能的影响却很少被探究。因此,我们将合成的 $\text{Ni}_3\text{S}_4@\text{C}/\text{CNFs}$ 材料喷涂到导电玻璃上,并通过喷涂时间来控制对电极的厚度,重点探究了 $\text{Ni}_3\text{S}_4@\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极厚度对 DSSCs 整体性能的影响。

1 实验部分

1.1 碳纳米纤维的制备

采用静电纺丝法制备 CNFs。在室温下将聚丙烯腈(PAN, $M_w=150\ 000$)加入到 *N,N* 二甲基甲酰胺(分析纯,阿拉丁试剂有限公司)溶剂中,放在磁力搅拌器上搅拌 24 h 以形成均匀的 10%(w/w)的 PAN 溶液,用作静电纺丝的前体溶液。然后将该溶液装入配备不锈钢针头的 10 mL 聚丙烯注射器中,连接到高压电源的阳极。接收器用铝箔包裹,距离针头 20 cm。静电纺丝过程在 15 kV 高压下进行,利用注射泵以 $1\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度推送溶液,直至获得较厚的 CNFs 片。随后,将 CNFs 片在空气中以 $1\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率升高到 $270\ ^\circ\text{C}$ 并稳定 1 h,完成预氧化过程。之后在氮气中以 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率升高到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,完成碳化过程。

1.2 碳纳米纤维负载碳包覆 Ni_3S_4 的制备

将购自阿拉丁试剂有限公司的 0.290 8 g 硝酸

镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)、0.1 g 葡萄糖(98%)、0.060 1 g 尿素(99%)、0.484 6 g 半胱氨酸(98.5%)和 0.15 g CNFs 溶解在 60 mL 去离子水中, 超声处理 30 min。然后将溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜中并在 180 °C 下保持 20 h。冷却后将所得产物用去离子水离心洗涤并干燥。将得到的黑色粉末在氮气中 500 °C 下退火 1 h, 最终得到 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料。

1.3 对电极的制备及电池的组装

首先将 100 mg $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 和 50 mg TiO_2 (P25) 加入 10 mL 异丙醇中, 然后将混合物转移到玛瑙罐中, 利用行星式球磨机研磨 4 h。用喷笔将获得的浆料喷涂到清洁的 FTO 玻璃(掺杂氟的 SnO_2 导电玻璃)基板上, 通过控制喷涂时间来获得不同膜厚的 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极。再将涂覆有 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 的 FTO 玻璃放入管式炉中, 在氮气中 500 °C 下煅烧 30 min, 最终获得 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极并测量其膜厚。其中, 用 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}-x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$) 分别代表薄膜厚度为 2、4、6、7、8、9、10 μm 的对电极。

光阳极为 N719 染料敏化的 TiO_2 膜, 厚度约为 10 μm 。将光阳极和对电极用热塑性沙林膜封装好, 中间注入电解液。电解液由 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘(I_2)、0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化锂 (LiI)、0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘化物(DMPH)、0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4-叔丁基吡啶(TBP)溶解在乙腈中组成。

1.4 材料的表征和测试

复合材料的形貌和结构由扫描电子显微镜

(SEM, S-4800, Hitachi, 日本, 电子束斑尺寸为 3 nm, 高压为 15 kV) 和透射电子显微镜(TEM, TECNAI F20 S-TWIN, FEI, 美国, 加速电压为 120 kV) 观测。复合材料的组成由 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance, AXS, 美国)测定, 阳极靶材质为铜($K\alpha$), 波长为 0.154 056 nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围是 10°~80°。复合材料的化学状态由 X 射线光电子谱仪(XPS, ESCALAB250, Thermo VG, 美国)检测, 高压为 15 kV, 电流为 10 mA, 光斑尺寸为 500 μm 。膜厚由探针式表面轮廓仪(Dektak XT, Bruker, 美国)测量。循环伏安、塔菲尔极化和电化学阻抗由电化学工作站(CHI660E, 辰华, 上海)进行测试。电流密度-电压曲线是在太阳光模拟器(AM 1.5, $I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Peccell, Yokohama, 日本)下, 用相同的电化学工作站进行测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌和组成分析

图 1 为 CNFs 和 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料的 SEM 图和 TEM 图。从图 1a 可以看出 CNFs 直径大约为 300 nm, 且表面非常光滑。图 1(b~d) 表明大量球形的 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}$ 纳米颗粒生长在 CNFs 上, CNFs 的加入有效避免了 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}$ 纳米颗粒的团聚, 同时 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料拥有较大的比表面积, 可以暴露更多的催化活性位点。从图 1e 可以看出纳米颗粒的尺寸为 60~80 nm, 且表面都包覆着碳层, 这增强了复合材料整体的稳定性。图 1f 显示出 0.285 nm

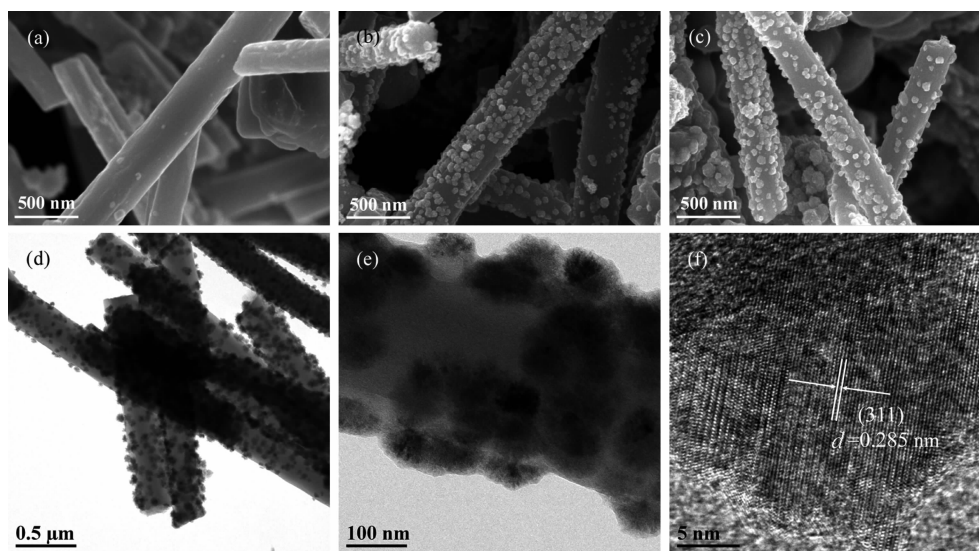


图 1 (a) CNFs 和(b, c) $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料的 SEM 图; (d~f) $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料的 TEM 图

Fig.1 (a) SEM images of CNFs and (b, c) $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ composite; (d~f) TEM images of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ composite

的晶格间距,其对应于立方相 Ni_3S_4 的(311)晶面,与 XRD 测试结果一致。

图 2a 为 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 复合材料的 XRD 图。图中的衍射峰都可以很好地匹配到立方相 Ni_3S_4 (PDF No.47-1739), 其中位于 16.2° 、 26.6° 、 31.3° 、 37.9° 、 46.9° 、 49.9° 、 54.7° 和 57.4° 处的衍射峰分别对应于 Ni_3S_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(531)平面。在 25° 附近可以观察到一个对应于 CNFs 的(002)面的比较钝的衍射峰,但因与其它衍射峰有所重合,所以不是很明显。除此之外并没有观察到其它衍射峰,说明纳米粒表面包覆的碳层为无定形碳,也证明了纯的 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 复合材料的成功合成。

为进一步探究 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 复合材料中元素的化学状态,对其进行 XPS 测试,得到的 XPS 光谱图如图 2(b~d)所示。图 2b 中的位于 285 eV 附近的峰对应于 $\text{C}1\text{s}$,源自碳纳米纤维。图 2c 中 $\text{Ni}2\text{p}$ 的峰可拟合为 2 个自旋轨道双峰($\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$)以及 2 个卫星峰。在 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 中,其结合能为 853.7 和 856.8 eV 处的峰分别对应于 Ni_3S_4 的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 。同理,在 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 中,其结合能位于 870.4 和 874.7 eV 的峰分别对应于 Ni_3S_4 的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 。图 2d 为 $\text{S}2\text{p}$ 的 XPS 图谱,可以拟合为结合能位于 163.3 eV 的 $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 和位于 168.7 eV 的 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$,这对应于 Ni_3S_4 中的 S^{2-} 。

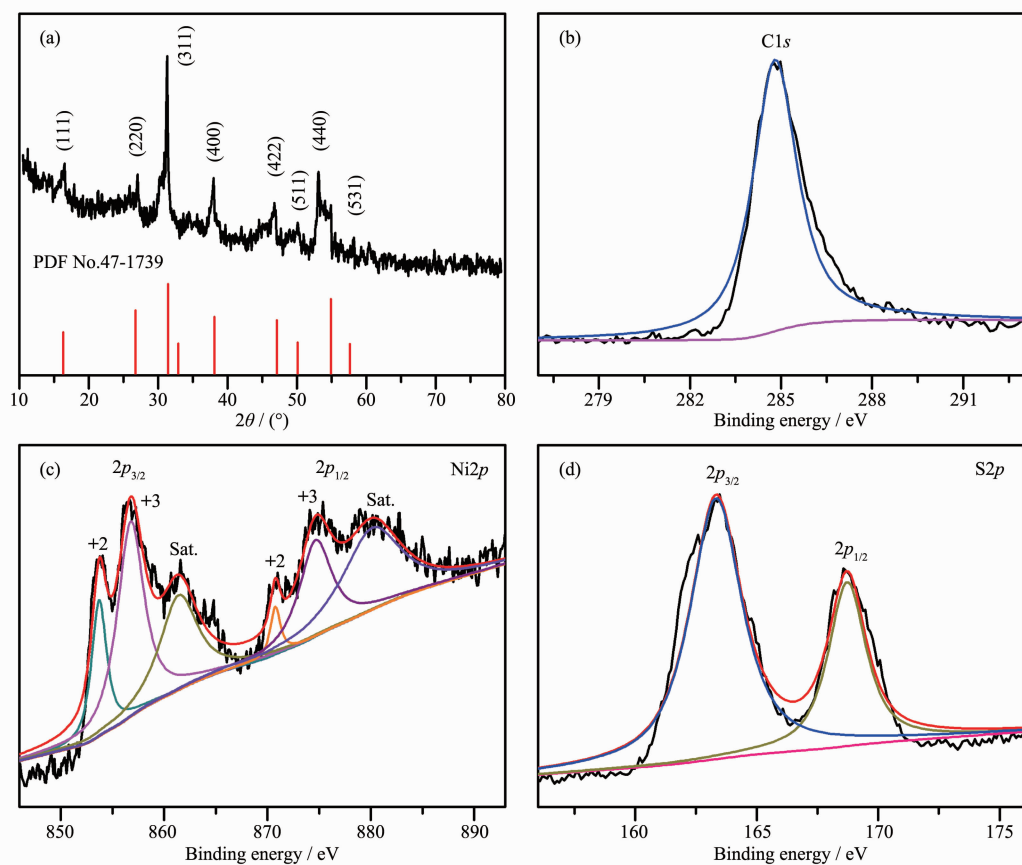


图 2 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 复合材料的(a) XRD 图和(b~d) XPS 谱图

Fig.2 (a) XRD pattern and (b~d) XPS spectra of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ composite

2.2 循环伏安(CV)分析

为了研究不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 对电极的催化活性,在三电极系统中进行了循环伏安(CV)测试,其中 Pt 作对电极,Ag 作参比电极, $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 为工作电极,得出的 CV 曲线图如图 3 所示。图中所有曲线都有 2 对明显的氧化还原峰,说明 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNFs}$ 复合材料具有不错的催化活性。低电位一侧对

应的是 I^-/I_3^- 的氧化和还原过程(式(1)),高电位一侧对应的是 I_3^-/I_2 的氧化和还原过程(式(2))^[33]



我们主要关注峰值电流密度以及低电位一侧氧化峰和还原峰在横坐标上的峰位差值(E_{pp})。电流密度越大,对电极催化活性越高, E_{pp} 越小,对 I_3^- 还原的

速度越快。由图3可以看出峰值电流密度由高到低依次为 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-6} > \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-7} > \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-5} > \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-4} > \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-3} > \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-2} > \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-1}$, E_{pp} 由小到大依次为 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-6} < \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-7} < \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-5} < \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-4} < \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-3} < \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-2} < \text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-1}$ 。 E_{pp} 与峰值电流密度的大小排序正好相反, 所以 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-6}$ 作为对电极拥有最好的催化能力。这是由于对电极厚度太小时, 相应的催化活性位点较少, 不能充分地还原 I_3^- , 而厚度过大时, 电子在对电极中的传输距离过长, 减慢了电子传输的速度, 增加了电子复合的几率。

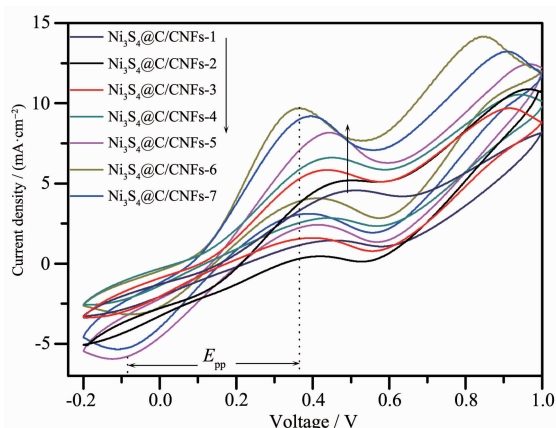


图3 不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的 CV 曲线
Fig.3 CV curves of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ counter electrodes with different film thicknesses

2.3 阻抗(EIS)分析

为了研究不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的电

荷转移过程, 在 2 个相同的对电极组成的对称虚拟电池中进行 EIS 测试, 典型的 Nyquist 图如图 4 所示。通过 Zview 软件将阻抗数据与图 4 的等效电路图拟合, 并计算 EIS 参数(表 1), 表中 C_{μ} 为电容。在高频区域中实轴的截距对应于串联电阻(R_s), 左边的半圆对应于对电极/电解质界面的电荷转移电阻(R_{ct}), R_{ct} 越小, 表明对电极的催化活性越好。右边的半圆对应电解质中氧化还原电对的能斯特扩散引起的阻抗(Z_N), Z_N 越小, 氧化还原电对在电解质中的扩散速度也就越快。由表 1 看出不同膜厚对电极的 R_s 相差不大, 因为同种材料对于基板的附着力相同。而 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-6}$ 拥有最小的 R_{ct} 和 Z_N , 说明它对 I_3^- 的还原速度最快, 对电子传递的阻碍性最小, 使电子可以快速地对电极传输到电解质中。

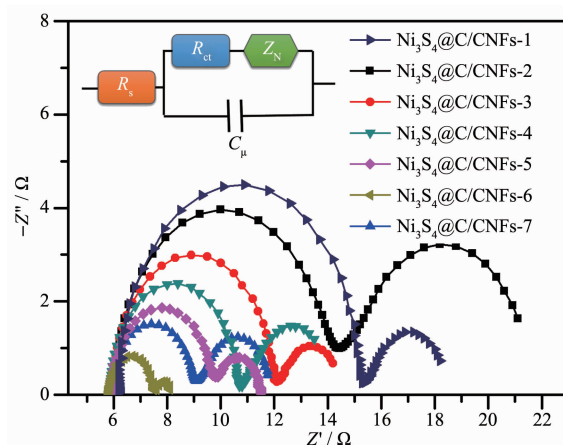


图4 不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的电化学阻抗图
Fig.4 Nyquist plots of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ counter electrodes with different film thicknesses

表 1 不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的电化学阻抗参数

Table 1 EIS parameters of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ counter electrodes with different film thicknesses

Counter electrode	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-1}$	6.20	10.75	18.65
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-2}$	6.06	10.25	16.72
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-3}$	5.96	9.03	13.55
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-4}$	5.88	8.29	12.60
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-5}$	5.90	7.85	10.65
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-6}$	5.84	6.67	7.80
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-7}$	5.93	7.51	10.54

2.4 电流密度-电压(J - V)曲线分析

图 5 为具有不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的 DSSCs 的 J - V 曲线, 其相应的光伏参数如表 2 所示。随着对电极膜厚的增加, 电池的开路电压(V_{oc})、短路

电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)和 PCE 都呈现先升高后降低的规律。由表 2 可知, $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs-6}$ 对电极表现最好, PCE 达到了 8.45%, 其中 V_{oc} 为 0.786 V, J_{sc} 为 $15.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 为 0.70。当太阳光照射到光阳

表 2 基于不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的 DSSCs 的光伏参数Table 2 Photovoltaic parameters of DSSCs based on $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ counter electrodes with different film thicknesses

Counter electrode	V_{oc} / V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF / %	PCE / %
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -1	0.745	12.77	0.56	5.92
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -2	0.753	14.12	0.58	6.06
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -3	0.756	14.41	0.61	6.68
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -4	0.762	14.76	0.62	7.01
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -5	0.781	15.01	0.65	7.68
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -6	0.786	15.43	0.70	8.45
$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -7	0.780	15.04	0.69	8.34

极上时,染料中的电子被激发,经 TiO_2 导带和 FTO 基底传输到外电路, I_3^- 吸附到对电极材料的表面,对电极将外电路的电子收集并传输给 I_3^- ,将 I_3^- 还原为 I^- , I^- 离开对电极运动到光阳极将电子传输给染料,自身被氧化为 I_3^- ,完成一个循环。所以对电极需要有较小的电阻和足够多的催化活性位点,较小的电阻减小对电子传输过程中的阻碍,更多的催化活性位点可以还原更多的 I_3^- ,最终使得更多的电子被快速地传输到光阳极。当对电极厚度太小时,没有足够的催化活性位点去还原 I_3^- ,电路中流动的电子也就相对较少。随着膜厚的增加,电解液和对电极接触的面积增大,就会有充足的催化活性位点去还原 I_3^- 。这样一来更多的电子被传输到电路中, J_{sc} 显然会增大。与此同时染料分子会更快地被还原,也就会有更多的电子注入到 TiO_2 的导带中,所以 V_{oc} 也会随之增大。而且随着对电极催化活性的增加,电池的总电阻会变小,较小的电阻通常会对应着较大的 FF。但当膜厚继续增大时,对电极薄膜内部之间的连接性会变差,电子的传输距离会增加,导致电阻增加,电

子在传递过程会受到很大的阻碍作用,电子的复合几率也会随之变大,导致对电极的整体性能变差,最终使电子不能大量而快速地传送到光阳极,从而影响电池的光伏性能。根据实验结果,我们可以得出当 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的膜厚为 $9 \mu\text{m}$ 时, DSSCs 的光伏性能表现最好。

2.5 塔菲尔(Tafel)极化曲线分析

为了进一步验证不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的催化性能,在对称虚拟电池中进行 Tafel 极化测试,得到的 Tafel 极化曲线如图 6 所示。极限扩散电流密度(J_{lim})为阴极分支与 Y 轴的交点,交换电流密度(J_0)为阴极分支的切线与横坐标零点位处的交点。 J_0 和 J_{lim} 的值越大,对电极的催化性能越好,可以更快地将 I_3^- 还原。根据公式(3)^[34]:

$$J_0 = RT / (nFR_{ct}) \quad (3)$$

其中 R 、 T 和 R_{ct} 分别是气体常数、温度(298 K)和电荷转移电阻, n 是还原中涉及的电子数, F 是法拉第常数。该式表明 J_0 和上述电化学阻抗中的 R_{ct} 成反比。依据图 6,可以看出 J_0 和 J_{lim} 的大小排序相同,由大到小依次为 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -6 > $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -7 >

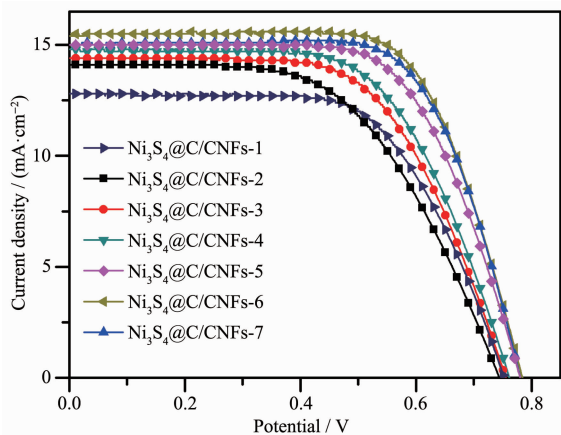


图 5 基于不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的 J - V 曲线
Fig.5 J - V curves of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ counter electrodes with different film thicknesses

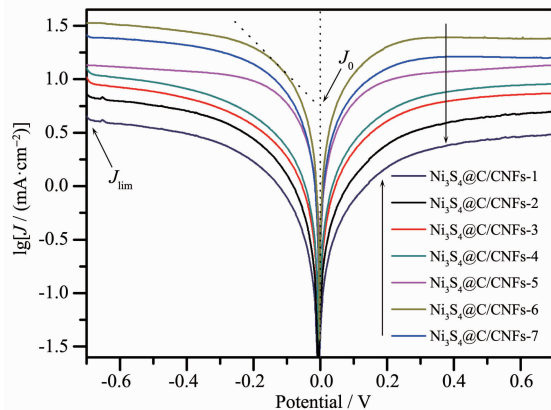


图 6 不同膜厚 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极 Tafel 曲线图
Fig.6 Tafel polarization curves of $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ counter electrodes with different film thicknesses

$\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -5 > $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -4 > $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -3 > $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -2 > $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -1。综上所述, $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ -6 作为对电极拥有最好的催化性能, 与上述的电化学阻抗结果相匹配。

3 结论

通过静电纺丝技术和水热法合成了 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 复合材料, 对比了不同膜厚的 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极对 DSSCs 光伏性能的影响。最终获得当 $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}/\text{CNFs}$ 对电极的膜厚为 9 μm 时, DSSCs 的光伏性能最好, PCE 达到了 8.45%。对电极膜厚对 DSSCs 的整体性能有显著的影响, 当膜厚太小时, 对电极没有充足的催化活性位点去还原 I_3^- ; 但膜厚太大时, 电阻和电子复合几率都会增加, 影响电子的传输。这说明对电极都存在最佳膜厚, 使 DSSCs 获得最优的光伏性能, 这对于未来对电极的开发和 DSSCs 效率的提升有很大的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Dresselhaus M S, Thomas I L. *Nature*, **2001**, **414**(6861):332-337
- [2] Morton O. *Nature*, **2006**, **443**(7107):19-22
- [3] Lewis N S, Nocera D G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, **103**(43):15729-15735
- [4] Oregan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, **353**(6346):737-740
- [5] Chiang C C, Hung C Y, Chou S W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, **28**(3):1703282-1703291
- [6] Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. *Chem. Rev.*, **2015**, **115**(5):2136-2173
- [7] Grätzel M. *Nature*, **2001**, **414**(6861):338-344
- [8] Bella F, Gerbaldi C, Barolo C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**(11):3431-3473
- [9] Freitag M, Teuscher J, Saygili Y, et al. *Nat. Photonics.*, **2017**, **11**(6):372-378
- [10] Liang M, Chen J. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(8):3453-3488
- [11] Clifford J N, Martínez-Ferrero E, Viterisi A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**(3):1635-1646
- [12] Thomas S, Deepak T G, Anjusree G S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(13):4474-4490
- [13] Yun S N, Hagfeldt A, Ma T L. *Adv. Mater.*, **2014**, **26**(36):6210-6237
- [14] Wang H, Wang B Y, Yu J C, et al. *Sci. Rep.*, **2015**, **5**(1):9305-9314
- [15] Papageorgiou N, Maier W F, Grätzel M. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(3):876-884
- [16] Zhao D X, Bian L Y, Luo Y X, et al. *Dyes Pigm.*, **2017**, **140**:278-285
- [17] Zhang M D, Huang C Y, Song M X, et al. *Mendeleev Commun.*, **2016**, **26**(4):288-290
- [18] Chen H J, Lyu G Y, Yue Y F, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, **7**(24):7249-7258
- [19] Service R F. *Science*, **2005**, **309**(5734):548-551
- [20] Trancik J E, Barton S C, Hone J. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(4):982-987
- [21] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*, **2011**, **334**(6056):629-634
- [22] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nat. Chem.*, **2014**, **6**(3):242-247
- [23] Li K X, Yu Z X, Luo Y H, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2007**, **23**(5):577-582
- [24] Kay A, Grätzel M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**, **44**(1):99-117
- [25] Gao C J, Han Q J, Wu M X. *J. Energy Chem.*, **2018**, **27**(3):703-712
- [26] Wang M K, Anghel A M, Marsan B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(44):15976-15977
- [27] Iqbal M Z, Khan S. *Sol. Energy*, **2018**, **160**:130-152
- [28] Yang J, Bao C X, Zhu K, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(37):4824-4826
- [29] Deng J, Gong Q F, Ye H L, et al. *ACS Nano*, **2018**, **12**(2):1829-1836
- [30] Zong W, Lai F L, He G J, et al. *Small*, **2018**, **14**(32):1801562-1801571
- [31] Li L, Liu P C, Zhu K J, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**, **235**:79-87
- [32] Fang X M, Ma T L, Guan G Q, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, **570**(2):257-263
- [33] Gong F, Xu X, Li Z Q, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**(14):1437-1439
- [34] Jiang X C, Li H M, Li S L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**, **334**(43):419-431