形貌对 NiSe_2 对电极的电催化活性及其染料敏化太阳能电池性能的影响

孙红, 王忠胜*

复旦大学化学系, 先进材料实验室, 能源材料化学协同创新中心, 上海 200438

* 联系人, E-mail: zswang@fudan.edu.cn

2016-07-27 收稿, 2016-08-29 修回, 2016-09-19 接受, 2016-10-20 网络版发表

国家自然科学基金(21673049)资助

摘要 为了探究金属硒化物的形貌对其电催化活性和染料敏化太阳能电池性能的影响, 本文采用一步水热合成的方法, 制备了棒状和颗粒状形貌的 NiSe_2 纳米材料. 通过滴涂的方法将材料负载在FTO导电玻璃上制备成染料敏化太阳能电池的对电极. 研究表明, 与颗粒状 NiSe_2 相比, 一维棒状的 NiSe_2 对 I_3^- 离子的还原反应表现出了较强的催化活性. 棒状 NiSe_2 电极组装的染料敏化太阳能电池, 其能量转换效率达到8.52%, 高于同等条件下的颗粒状 NiSe_2 对电极(8.13%)和Pt对电极(8.20%). 此外, 棒状的 NiSe_2 对电极相比颗粒状 NiSe_2 对电极在碘基电解液体系中表现出较好的电化学稳定性.

关键词 染料敏化太阳能电池, 对电极, NiSe_2 , 电催化活性, 形貌

近年来, 随着纳米技术的日益成熟, 越来越多的无机纳米材料合成及应用受到人们的广泛关注. 人们普遍认为无机化合物材料的物理和化学性能不仅取决于它们的化学组成, 还与它们的形貌特征(如相状态、形状、尺寸大小及维度等)有关^[1-5]. 目前, 不同形貌结构的纳米材料的可控合成成为纳米科学的重要方向之一. 研究者通过调控反应条件、前驱体的比例等, 以期获得理想的性能, 使它们能够实现在电子学、光学、医药、军工业、生物学和能源化工等领域的应用.

过渡金属硒化物(MSe_x , $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Fe 等过渡金属元素)是最近几年兴起的一类新型纳米材料. 作为一种半导体材料, 因其独特的电学性质、磁学性质、光学性质等, 目前已广泛应用于太阳能电池、电导、光记录材料、激光材料及传感器等领域^[6-9]. 但是, 硒

化物纳米材料在各领域的具体应用又会受到材料本身形貌、尺寸及物相等因素的影响, 因此合成不同形貌、尺寸的硒化物纳米材料, 研究它们在各领域应用中性能的差异成为科学家的研究重点.

截至目前, 关于制备金属硒化物特别是 NiSe_2 的报道不是很多, 所制备出的材料形貌种类也很少, 在染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSSC)方面应用的报道就更少. 本文采用水热法合成了纳米颗粒(p- NiSe_2)和纳米棒(r- NiSe_2)2种形貌的 NiSe_2 . 采用滴涂法将p- NiSe_2 和r- NiSe_2 制备成对电极应用在DSSC中, 表征了2种形貌的 NiSe_2 对 I^-/I_3^- 氧化还原反应的电催化活性的差异. 在此基础上, 进一步将p- NiSe_2 和r- NiSe_2 对电极组装成DSSC, 进行电池的光电性能研究. 希望通过本文的研究发现, 推动过渡金属硒化物纳米材料在染料敏化太阳能电池中的应用, 为进

引用格式: 孙红, 王忠胜. 形貌对 NiSe_2 对电极的电催化活性及其染料敏化太阳能电池性能的影响. 科学通报, 2014, 62: 1500–1506

Sun H, Wang Z S. Highly efficient dye-sensitized solar cells with NiSe_2 counter electrodes: Effect of morphology on the electrocatalytic activity and the photovoltaic performance (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1500–1506, doi: 10.1360/N972016-00829

一步优化金属硒化物的性能提供一定的研究思路。

1 实验

(i) p-NiSe₂和r-NiSe₂的制备. 取0.0475 g NiCl₂·6H₂O(0.2 mmol, 99.9%, Alfa Aesar)粉末, 将其溶解在20 mL的去离子水中, 加入0.0316 g Se粉(0.4 mmol, 99.9%, 阿拉丁), 超声分散均匀, 然后分别加入15, 18 mL N₂H₄·H₂O(85%), 搅拌使其混合均匀, 再加入去离子水至反应体系总体积为75 mL. 分别将反应液转移至100 mL的水热釜内衬中, 拧紧钢套, 置于烘箱中, 100℃恒温24 h. 反应结束后, 待反应体系自然冷却至室温, 打开钢套及反应釜内衬, 有黑色沉淀生成. 过滤得到的黑色沉淀依次用去离子水和无水乙醇洗涤, 除去反应体系的溶剂及水溶性的杂质残留. 将清洗后得到的最终产物, 放入70℃烘箱中, 干燥过夜, 即得到产物.

(ii) 对电极的制备. 用3M的Scotch胶带在已经清洗干净的导电玻璃(F-doped tin oxide, FTO, 14 Ω/square, 透明度85%)的合适位置上贴出正方形, 使贴出的正方形面积为0.6×0.6 cm². 分别称取1.8 mg的上述2种产物, 加入到10 mL乙醇/水混合溶剂中(体积比1:1), 超声使其分散均匀, 通过滴涂的方法将分散液滴在FTO导电玻璃的正方形内, 加热使溶剂挥发, 材料会沉积在FTO的正方形边框内. 通过滴涂的次数控制材料的负载量, 待滴涂完成后, 撕下胶带, FTO上会出现一层面积为0.6×0.6 cm²的对电极薄膜; 再将所得的对电极薄膜置于管式炉中250℃恒温30 min待用.

作为参比, Pt对电极的制备则是在干净的导电玻璃上滴涂50 μL氯铂酸乙醇溶液(5 mmol/L), 待乙醇挥发完全后, 放入380℃的马弗炉中加热30 min后取出待用.

(iii) DSSC电池的制备. 将Surlyn薄膜(厚30 μm)置于对电极和N719染料敏化的TiO₂光阴极之间, 然后放入热封仪120℃下热压黏住. 待冷却至室温后, 在对电极背面的小孔上滴加液态电解质, 使电池内部充满电解质. 最后, 用1块载玻片和Surlyn薄膜将孔盖住, 在热封仪上120℃下热压堵住小孔, 电池即封装完成.

2 结果与讨论

2.1 产物的结构及形貌表征

图1为产物的X射线衍射(XRD)图谱, 反应温度

100℃, 反应时间24 h, 反应体系中N₂H₄·H₂O(85%)的添加量分别为15和18 mL. 图1表明, 2种实验条件下制备的NiSe₂的XRD图谱显示的衍射峰位置完全一致. 根据JCPDS卡片数据库, 产物XRD中所有衍射峰位置与立方NiSe₂(JCPDS No. 41-1495, 晶胞参数为 $a = 5.991 \text{ \AA}$)完全一致. 位于29.80°, 33.41°, 42.67°, 45.37°, 50.48°, 55.21°, 57.53°, 61.89°, 70.21°的衍射峰分别归属于(200), (210), (211), (221), (311), (230), (321), (400), (420)晶面. 结果表明, 2种实验条件下得到的产物晶体结构是一致的. 此外, 一些较小的衍射峰也能得到很好地归属, 且并未发现其他杂质峰, 表明通过水热合成方法制备的产物较为纯净.

Liu等人^[10]认为在该实验体系下, 硒化物的形成过程如式(1), (2)所示. 首先, 水合肼将二价金属离子(如Ni²⁺)还原为0价金属, 然后0价金属再与Se粉反应生成金属硒化物.

图2为不同反应体系所得产物的扫描电子显微镜(SEM)图. 由图2(a)可以很明显地看出, 当反应体系中水合肼的添加量为15 mL时, 得到的产物是一维棒状纳米材料, 直径约为30~50 nm, 长径比较大; 而当反应体系中水合肼的添加量增大到18 mL时, 得到的产物是形状无规的纳米颗粒(图2(b)).

2.2 不同形貌对电极对DSSC性能的影响

为了探究上述化学组成相同、晶型结构相同、仅形貌不同的样品作为对电极时对DSSC性能的影响,

图1 (网络版彩色)采用水热法制备的NiSe₂的XRD图谱
Figure 1 (Color online) XRD patterns of the as-prepared NiSe₂ samples

图2 不同水合肼添加量得到的NiSe₂产物SEM图. (a) 15 mL N₂H₄·H₂O (85%); (b) 18 mL N₂H₄·H₂O(85%)

Figure 2 The SEM images of NiSe₂ samples with different hydrazine hydrate amount. (a) 15 mL N₂H₄·H₂O(85%); (b) 18 mL N₂H₄·H₂O(85%)

本文采用滴涂的方法制备了上述材料的对电极, 组装成电池, 并对电池进行性能测试. 对于同种材料, 用在对电极上的负载量不同, 电池的性能会有很大差异, 因此, 为了研究2种材料的性能优劣, 首先对它们用作对电极的最佳负载量进行了探究.

通过滴涂次数的控制, 分别制备了负载量为5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 80.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的对电极, 并将它们组装成电池进行光伏性能表征, 结果如表1所示. 实验结果表明, 对于r-NiSe₂和p-NiSe₂对电极来说, 材料的负载量为10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 所制备的DSSC器件的光伏性能最优, 2种形貌的材料表现出一致的趋势. 对电极性能的对比研究中, 主要是针对r-NiSe₂, p-NiSe₂在最优负载量下的性能进行研究.

图3(a)比较了不同材料在相同条件下制备对电极组装DSSC获得的*J-V*曲线. TiO₂膜厚为15 μm , 所用染料为N719, 电池的光伏参数列于表1中. 值得注意的是, 滴涂法制备的2种NiSe₂对电极均取得了8%以上的能量转换效率(η), 与Pt电极组装的DSSC (8.20%)性能相当. 其中, r-NiSe₂对电极的能量转换效率为8.52%, 短路光电流(J_{sc})为16.72 mA/cm^2 , 开路

电压(V_{oc})为707 mV, 填充因子(FF)为0.72; 相应的p-NiSe₂对电极得到的 η 为8.13%, J_{sc} 为15.98 mA/cm^2 , V_{oc} 为716 mV, FF为0.71. 与p-NiSe₂对电极相比, r-NiSe₂对电极组装DSSC的 J_{sc} 提高了5%, 造成 η 提高了5%, 说明r-NiSe₂对电极比p-NiSe₂对电极的性能更好.

在此基础上, 我们还对比研究了2种形貌对电极材料和Pt组成DSSC的光电流工作谱(入射光子转换成电子的外量子效率(IPCE)与入射单色光波长之间的关系曲线). 图3(b)显示了r-NiSe₂和p-NiSe₂对电极和Pt作为DSSC所表现出来的光电流工作谱. 结果表明, 在波长400~800 nm的可见光范围内均有光电响应, 并在530 nm左右达到最大值, 这与所用染料N719的吸收谱带一致. 3种材料的IPCE值大小顺序为: Pt<p-NiSe₂<r-NiSe₂, 说明棒状对电极材料对碘电对的循环再生表现出了最好的催化活性, 这与*J-V*测试结果中 J_{sc} 值也是一致的.

2.3 对电极的电化学表征

为了探究2种形貌NiSe₂用作DSSC对电极所表现出的电池光电性能上的差异, 采用对电极/电解液/对

表1 不同对电极(CE)组装的DSSC对应的电池的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic performance parameters for different CEs based DSSC

CE	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
r-NiSe ₂	707	16.72	0.72	8.52
p-NiSe ₂	716	15.98	0.71	8.13
Pt	696	15.97	0.73	8.20

图3 (网络版彩色)不同对电极组装的DSSCs电池的*J-V*曲线(a)和IPCE曲线(b), 100 mW/cm^2 条件下测得

Figure 3 (Color online) *J-V* curves (a) and IPCE spectra (b) of DSSCs with different CEs

电极的对称电池体系来进行电化学阻抗谱(EIS)测试,从而避免了染料、TiO₂、电解液等因素的干扰.图4为2种对电极材料的EIS谱图,这2种材料具有相似的EIS阻抗谱图形状,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^[11].根据Randles等效电路模型^[12],可以拟合出对电极的特性参数(图4).左边高频区对应实轴上的截距为 R_s ,代表电池的串联电阻,主要包括FTO导电基底的电阻及对电极材料与FTO的接触电阻;高频区的半圆对应电解质在对电极及电解液界面上的电荷转移电阻(R_{ct})以及对电极的恒相位元件(CPE),是对电极材料的研究重点.该半圆对应的半径值即为 R_{ct} , R_{ct} 越小,说明对电极的电催化活性越高;反之,对电极的电催化活性越低.低频区的半圆为氧化还原电对在电解液内部的能斯特扩散阻抗(Z_N).由图4 EIS测试结果可以直观地发现,两种形貌的对电极材料的 Z_N 非常接近,因此,该参数对电池性能的影响可以忽略.值得关注的是 R_{ct} ,我们发现r-NiSe₂的 R_{ct} 值为1.53 Ω ,要小于纳米颗粒形貌的NiSe₂的 R_{ct} (2.71 Ω),这说明相对于p-NiSe₂来说,r-NiSe₂对I₃⁻的还原具有更高的催化活性.考虑到NiSe₂纳米颗粒比NiSe₂纳米棒的尺寸小,前者应该具有更高的比表面积,说明棒状NiSe₂具有更高的比表催化活性,这有利于DSSC获得较高的能量转换效率.对于颗粒状结构,存在较多的晶粒间界,降低了电子在材料内部的传输速率,从而削弱了其电催化活性.相反,一维的棒状结构具有较少的

图4 (网络版彩色)2种形貌NiSe₂对电极组装对称电池的Nyquist阻抗谱.插图为Randles模型等效电路,测试频率范围为0.1 Hz~800 kHz,偏压为0 V

Figure 4 (Color online) EIS Nyquist plots for symmetrical cells fabricated with different CEs. The inset shows the equivalent circuit. EIS measurements were performed at 0 V from 0.1 Hz to 800 kHz

晶粒间界,能够更好地充当电荷传输通道,从而体现了更高的电催化活性.

为了进一步比较电催化活性,对这2种形貌的NiSe₂对电极进行了Tafel极化曲线的测试,结果如图5所示.由于测试电池为对称电池,阴极与阳极完全相同,因此所得的Tafel极化曲线分支基本相同.在极化区内,阴极和阳极分支的斜率越高,交换电流密度(J_0)就越高^[13],材料的电催化活性也越好.由图5可以看出,阴极和阳极分支斜率的大小顺序为p-NiSe₂<r-NiSe₂,表明对电极 J_0 的大小为p-NiSe₂<r-NiSe₂.此外, J_0 也可根据式(3)计算得出,式中, R 为标准气体常数, T 为绝对温度, R_{ct} 为电荷转移电阻, n 为电化学反应涉及的电子个数(这里 $n=2$), F 为法拉第常数.由式(3)可知, J_0 与 R_{ct} 成反比,因此,Tafel极化测试的结果与EIS表征结果是一致的.

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

此外,图5所示结果中还表明了2种材料具有相似的极限电流密度 J_{lim} .如式(4)所示, J_{lim} 与I₃⁻离子的浓度(C)和扩散系数(D)成正比.其中, e_0 为元电荷, N_A 为阿伏伽德罗常数, l 为Surlyn隔膜的厚度.由于其他参数均相同, J_{lim} 仅与I₃⁻离子的浓度及扩散常数相关.结果表明,该电池体系中,材料的形貌对I₃⁻离子的扩散常数影响不是很大.

$$J_{lim} = 2ne_0N_A CD/l. \quad (4)$$

为了进一步表征材料的电催化活性,选用三电极体系,对2种形貌的对电极材料进行循环伏安测试

图5 (网络版彩色)Tafel极化曲线,扫描范围为-1~1 V,扫描速率为50 mV/s

Figure 5 (Color online) Tafel polarization curves of symmetrical cells fabricated with different CEs. Scanning from -1 to 1 V and the scan rate is 50 mV/s

(CV). 采用三电极体系, 以含10 mmol/L LiI, 1 mmol/L I_2 , 0.1 mol/L $LiClO_4$ 的乙腈溶液作为电解质, 工作电极为对电极材料, 参比电极为 Ag/Ag^+ , 对电极为铂丝. 图6为2种形貌 $NiSe_2$ 对电极的CV图. 对于2种对电极材料, 在-0.6~0.9 V的电压区间内, 可以观察到2组典型的氧化还原峰^[14]. 根据文献[15,16]报道, 左边的氧化还原峰对应 I_3^- 还原为 I^- ($I_3^- + 2e^- = 3I^-$), 右边的氧化还原峰则对应反应过程 $3I_2 + 2e^- = 2I_3^-$. 由于DSSC对电极的主要作用是催化还原 I_3^- 离子, 因此左边第1对氧化还原峰是研究的重点. 第1对氧化还原峰之间的峰电位差值(E_{pp})及峰电流值是衡量电极催化能力的重要参数, 其中 E_{pp} 越小, 意味着电极材料的催化活性越高, 峰电流越大, 其对应的材料催化性能也越大^[12]. 与p- $NiSe_2$ 对电极相比, r- $NiSe_2$ 对电极具有较高的峰电流, 相应的 E_{pp} 值也较小(0.35 V), p- $NiSe_2$ 对电极的 E_{pp} 为(0.43 V). 因为材料的测试条件完全一致, 所以研究说明r- $NiSe_2$ 对电极对 I_3^- 离子的氧化还原反应表现出高于p- $NiSe_2$ 对电极的催化活性.

在电池工作的过程中, 不仅要考虑对电极催化活性的大小, 而且需要考虑对电极材料的电化学稳定性, 其稳定性直接影响了电池的长效稳定性及能否实现工业应用. 通过研究对称电池在完成1次CV测试后EIS谱的变化情况来简单地评价对电极的稳定性. 完成10次CV-EIS循环测试后, r- $NiSe_2$ 对电极的 R_{ct} 仅增加了0.13 Ω (图7(a)), 而p- $NiSe_2$ 对电极增加了0.18 Ω (图7(b)), 表明r- $NiSe_2$ 对电极相对于p- $NiSe_2$ 对电极不仅电催化性能较优, 且在碘电解质环境中的

图6 (网络版彩色)不同对电极的三电极CV曲线, 扫描速率为50 mV/s
Figure 6 (Color online) CV curves of iodide/triiodide redox species on different CEs. Scan rate was 50 mV/s Ag/Ag^+

电化学稳定性也较好.

3 结束语

本文通过一种简单的水热合成方法成功制备了棒状和颗粒状形貌的 $NiSe_2$ 材料, 对比研究了2种形貌的 $NiSe_2$ 纳米材料的电催化活性和光电性能. 结果表明, 与p- $NiSe_2$ 对电极相比, 一维棒状的 $NiSe_2$ 对电极对 I_3^- 离子的氧化还原反应具有较高的催化活性, 用于DSSC时表现出较高的能量转换效率. 对电极材料的稳定性研究结果表明, r- $NiSe_2$ 对电极相比p- $NiSe_2$ 对电极在碘基电解液体系中表现出较好的电化学稳定性. 形貌对材料的催化活性和电池的性能也具有较大影响, 因此在设计合成DSSC对电极材料时, 可以通过调控材料的形貌实现对DSSC性能的优化.

图7 (网络版彩色)2种形貌 $NiSe_2$ 对电极组装的对称电池完成10次CV-EIS测试后的Nyquist阻抗谱. (a) r- $NiSe_2$, (b) p- $NiSe_2$

Figure 7 (Color online) Evolution of EIS for the dummy cells first subjected to potential cycling. This sequential test was repeated for ten cycles. (a) r- $NiSe_2$, (b) p- $NiSe_2$

参考文献

- 1 Rivest J B, Fong L K, Jain P K, et al. Size dependence of a temperature-induced solid-solid phase transition in copper(I) sulfide. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2402–2406
- 2 Li H B, Chai L L, Wang X Q, et al. Hydrothermal growth and morphology modification of β -NiS three-dimensional flowerlike architectures. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 1918–1922
- 3 Polking M J, Urban J J, Milliron D J, et al. Size-dependent polar ordering in colloidal GeTe nanocrystals. *Nano Lett*, 2011, 11: 1147–1152
- 4 Polking M J, Zheng H, Ramesh R, et al. Controlled synthesis and size-dependent polarization domain structure of colloidal germanium telluride nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2044–2047
- 5 Huang J X, Tao A R, Connor S. A general method for assembling single colloidal particle lines. *Nano Lett*, 2006, 6: 524–529
- 6 Gong F, Wang H, Xu X, et al. *In situ* growth of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ and $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ on conductive substrates as high-performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10953–10958
- 7 Gong F, Xu X, Li Z Q, et al. NiSe_2 as an efficient electrocatalyst for a Pt-free counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2013, 49: 1437–1439
- 8 Zhang Z, Pang S, Xu H, et al. Electrodeposition of nanostructured cobalt selenide films towards high performance counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*, 2013, 3: 16528–16533
- 9 Wang Z, Xu H, Zhang Z, et al. High-performance cobalt selenide and nickel selenide nanocomposite counter electrode for both iodide/triiodide and cobalt(II/III) redox couples in dye-sensitized solar cells. *Chin J Chem*, 2014, 32: 491–497
- 10 Liu X, Zhang N, Yi R, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of sea urchin-like nickel and cobalt selenides nanocrystals. *Mater Sci Eng B Solid*, 2007, 140: 38–43
- 11 Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B*, 2000, 61: 14095
- 12 Hauch A, Georg A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 3457–3466
- 13 Kavan L, Yum J H, Nazeeruddin M K, et al. Graphene nanoplatelet cathode for Co(III)/(II) mediated dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2011, 5: 9171–9178
- 14 Roy-Mayhew J D, Bozym D J, Punckt C, et al. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 6203–6211
- 15 Popov A I, Geske D H. Studies on the chemistry of halogen and of polyhalides. XVI voltammetry of bromine and inter halogen species in acetonitrile. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 5346
- 16 Boschloo G, Hagfeldt A. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1819–1826

Summary for “形貌对 NiSe_2 对电极的电催化活性及其染料敏化太阳能电池性能的影响”

Highly efficient dye-sensitized solar cells with NiSe_2 counter electrodes: Effect of morphology on the electrocatalytic activity and the photovoltaic performance

SUN Hong & WANG Zhong-Sheng

Department of Chemistry, Laboratory of Advanced Materials, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China

* Corresponding author, E-mail: zswang@fudan.edu.cn

As the third generation solar cell, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted tremendous amount of interest in scientific research and industrial applications during the past 25 years because of their simple production procedures, low-cost, environmental friendliness of raw materials, and relatively high power conversion efficiency (PCE). As an important component, counter electrode (CE) not only transfers electrons flowing from the external circuit to the electrolyte, but also catalyzes the reduction of oxidized electrolyte at the CE/electrolyte interface. So far, Pt as a noble metal has been the most commonly used CE for laboratory research due to its excellent electrocatalytic activity, high conductivity and good chemical stability. Unfortunately, the high cost and low abundance ratio of Pt create a big obstacle for large-scale applications of DSSCs. Therefore, exploiting Pt-free CE materials with high electrocatalytic activity and low cost is vital for the practical applications.

Recently, a lot of Pt-free materials, such as graphene, carbon, conductive polymers and metal compounds (including carbide, oxide, sulfide, nitride and selenide), have been proposed for use as the CE of DSSCs. Among those materials, metal selenides have drawn great interest due to their distinctive electronic structures, interesting chemical behaviors and distinctive physical properties. The electrocatalytic activity of a substance not only depends on the chemical composition but also relies on the morphology of materials. While the investigation on developing new electrocatalysts has been extensively conducted, the morphology effect on the electrocatalytic activity has rarely been studied.

In this paper, a simple low temperature hydrothermal method was used to synthesize NiSe_2 with nanorod (r- NiSe_2) and nanoparticle (p- NiSe_2) morphologies. A drop-cast method was used to fabricate CE films without any post-treatment. Since the only difference for those two CEs used in DSSC is their morphology, it allows us to study the morphology effect on the electrocatalytic activity and solar cell performances.

By changing the drop-cast times, the loading amount from 5.0 to 80.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ could be controlled. The PCE of DSSCs increases with increasing the loading amount up to 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and then decreases with further increasing the loading amount of NiSe_2 . Thus, the best loading amount has been determined to be 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. All the measurements in this paper are based on the best loading amount. The DSSC with r- NiSe_2 CE achieves PCE of 8.52%, which is higher than that for the p- NiSe_2 based DSSC (8.13%) and even better than the Pt based DSSC (8.20%) at comparable conditions. This indicates that NiSe_2 nanorod is better than NiSe_2 nanoparticle as the CE of DSSCs towards higher photovoltaic performance. To elucidate the catalytic activity of r- NiSe_2 and p- NiSe_2 , electrochemical impedance spectroscopy, Tafel polarization curve and cyclic voltammetry were conducted. The experimental results indicate that the r- NiSe_2 CE exhibits higher electrocatalytic activity than p- NiSe_2 CE, which explains the reason that the DSSC based on r- NiSe_2 CE has the higher PCE than the p- NiSe_2 CE. The result implies that by varying the morphologies of CE materials could also fulfill the improvement of solar cell's performance.

DSSC, counter electrode, NiSe_2 , electrocatalytic activity, morphology

doi: 10.1360/N972016-00829