

二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

刘学文 朱重阳 董辉 徐峰 孙立涛

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dyesensitized solar cells

Liu Xue-Wen Zhu Chong-Yang Dong Hui Xu Feng Sun Li-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 118802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.118802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型碳材料在钙钛矿太阳电池中的应用研究进展

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells

物理学报.2016, 65(5): 058801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058801>

后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究

Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon

物理学报.2015, 64(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

Bathocuproine/Ag 复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响

Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices

物理学报.2015, 64(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108801>

铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展

Progress of application research on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and its device

物理学报.2015, 64(6): 068801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068801>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用*

刘学文 朱重阳 董辉 徐峰 孙立涛†

(东南大学-纳皮米中心, 东南大学 MEMS 教育部重点实验室, 南京 210096)

(2016年1月27日收到; 2016年3月4日收到修改稿)

通过水热反应合成出二硒化铁/还原氧化石墨烯(FeSe₂/rGO)复合材料, 并将其作为对电极材料应用于染料敏化太阳能电池(DSSC). 利用X射线衍射、拉曼光谱、场发射扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜对FeSe₂/rGO的结构和形貌进行了表征. 利用循环伏安法、电化学阻抗谱和Tafel曲线测试分析了FeSe₂/rGO对电极的电催化活性. 结果表明: FeSe₂呈纳米棒结构, 长度在100—200 nm之间, 且紧密地附着在rGO的表面, FeSe₂/rGO对电极对I₃⁻的还原具有很好的催化活性. 电池的J-V曲线测试显示: 基于FeSe₂/rGO对电极的DSSC的转换效率达到了8.90%, 相比基于单纯的FeSe₂对电极的DSSC(7.91%)和rGO对电极的DSSC(5.24%)都有了显著提高, 甚至优于铂对电极的DSSC(8.52%).

关键词: 二硒化铁, 石墨烯, 对电极, 染料敏化太阳能电池

PACS: 88.40.H-, 84.60.Jt, 81.05.ue, 73.63.Bd

DOI: 10.7498/aps.65.118802

1 引言

自1991年Grätzel教授课题组^[1]首次将多孔的二氧化钛纳米晶用于染料敏化太阳能电池(DSSC)以来, DSSC因其理论光电转换效率高、制备工艺简单、成本低廉、制备过程能耗少等优点而备受关注, 目前其光电转换效率已突破13%^[2]. 典型的染料敏化太阳能电池是由光阳极、电解质以及对电极组成的“三明治”结构. 其中对电极是染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 具有收集外电路电子和催化还原电解液中碘三离子(I₃⁻)的作用^[3]. 铂金属因其优良的催化活性、导电性成为最常用的对电极材料. 但是由于铂金属的储量有限, 价格昂贵, 而且在I⁻/I₃⁻电解质体系中容易被腐蚀^[4], 制约了其在DSSC中的应用. 因此科研人员开发了很多新型的对电极材料, 如碳材料^[5]、导电聚合物^[6]、无机化合物^[7]等, 以降低DSSC的成本.

理想的对电极材料应该像Pt一样, 不仅具有良好的催化活性, 还要具有高的导电率. 然而单一

的材料很难同时具备这两种特性, 例如碳材料中的石墨烯具有巨大的比表面积(2630 m²·g⁻¹)、优异的导电性(约10⁶ S·cm⁻¹)与化学稳定性^[8], 但催化活性比较差^[9]; 过渡金属硫化物、硒化物、氮化物具有很好的催化活性, 但由于存在很多晶界和缺陷, 导电率比较低^[10]. 近年来, 许多新型的复合材料诸如NiS₂/graphene^[11], graphene/CoS^[12], MoS₂/multi-walled carbon nanotubes^[13], Fe₃O₄/graphene^[14]等被应用于DSSC的对电极中, 这些复合后的材料在催化活性和导电性方面都有了显著提高, 并最终提升了DSSC的光电转换效率.

受此启发, 本文为了充分利用FeSe₂的良好催化活性^[15]和还原氧化石墨烯(rGO)的高导电率^[16], 通过简单的水热法合成了FeSe₂/rGO复合材料. 采用旋涂法将FeSe₂/rGO黏附到FTO衬底上制得对电极, 并将FeSe₂/rGO对电极应用到染料敏化太阳能电池中. 测试结果表明, FeSe₂/rGO同时具有良好的导电率和催化活性, 与单一FeSe₂对电极的DSSC相比, 基于FeSe₂/rGO对电极的DSSC

* 国家自然科学基金(批准号: 61574034, 51372039, 11525415, 51420105003)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: slt@seu.edu.cn

具有更高的光电流密度、填充因子和光电转换效率.

2 实验部分

2.1 材料和试剂

TiO₂ 光阳极, 导电玻璃FTO(15 Ω·cm⁻²), N719染料(大连七色光科技), 鳞片石墨(青岛晨阳石墨有限公司), 硒粉(化学纯), 九水合硝酸铁, 水合肼, 硝酸钠, 浓硫酸, 高锰酸钾, 双氧水, 稀盐酸, 乙醇, 异丙醇(南京化学试剂有限公司), 1-甲基-3-丙基碘化咪唑, 异硫脲酸胍, 4-叔丁基吡啶, 乙腈(国药集团化学试剂公司), 碘化锂, 碘, 氯铂酸(百灵威科技集团). 以上试剂如无特别说明均为分析纯.

2.2 对电极材料的制备

采用改进的Hummers法合成GO^[17,18], 然后取50 mg GO, 加入到50 mL的去离子水中, 超声30 min, 离心(6000 r/min), 取上清液备用. FeSe₂/rGO的具体制备方法如下: 取1 mmol的九水合硝酸铁, 溶于50 mL的去离子水中. 再取硒粉2 mmol溶于5 mL的水合肼, 随后将其滴加到硝酸铁溶液中, 磁力搅拌15 min后加入20 mL备用的GO水分散液, 继续搅拌15 min. 然后将上述混合溶液转移到100 mL的水热反应釜中, 170 °C下保持12 h. 冷却后将反应产物分别用去离子水、乙醇离心洗涤各3次, 常温干燥, 收集黑色粉末. FeSe₂的制备方法与FeSe₂/rGO基本一样, 唯一的区别是没有添加GO水分散液. 石墨烯的制备是采用水热法还原氧化石墨烯, 即将GO水分散液于170 °C下水热反应12 h, 之后与制备FeSe₂/rGO的处理方法相同.

2.3 对电极的制备

分别将适量的rGO, FeSe₂, FeSe₂/rGO粉末分散到乙醇中, 配制成三份5 mg·mL⁻¹的墨水, 采用旋涂法将墨水涂到FTO衬底上, 最后将制得的薄膜在保护气体N₂中于300 °C下退火30 min. 作为对照, 通过热分解法制备Pt对电极^[19].

2.4 染料敏化太阳能电池的组装

将TiO₂光阳极浸泡在浓度为0.5 mM的N719染料中(溶剂为乙醇), 于50 °C下避光保持6 h. 取出

光阳极并用乙醇清洗, 静置干燥. 在干燥好的光阳极和对电极之间放上热封膜(40 μm), 用热封机封装电池. 然后将电解液通过毛细作用力注入到两个电极之间. 其中电解液由0.06 M (M = mol·L⁻¹) 碘化锂、0.6 M 1-甲基-3-丙基碘化咪唑、0.05 M 碘、0.1 M 异硫脲酸胍和0.5 M 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液组成. 电池的有效测试面积是0.25 cm².

2.5 表征与测试

通过X射线衍射(XRD, Ultima IV, Japan)、激光显微拉曼光谱仪(Raman, Invia, UK)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, Quanta200 FEI, USA)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, Titan 80-300, USA)表征样品的结构、化学组成和形貌. 通过电化学工作站(CH Instruments, Inc., USA)分别进行循环伏安(CV)、电化学阻抗谱(EIS)和Tafel测试. 其中CV测试是以Pt电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 待测对电极为工作电极, 电解液是由10 mM碘化锂、1 mM碘、100 mM高氯酸锂组成的乙腈溶液, 电压的扫描范围是-1.0—1.0 V, 扫描速率为50 mV·s⁻¹. EIS和Tafel测试对象是由两个对电极组装成的对称电池, EIS测试中的电压振幅是10 mV, 频率范围是10⁻¹—10⁵ Hz, Tafel测试中的电压扫描范围是-1—1 V. DSSC的光电流密度-电压(*J-V*)曲线在一个模拟太阳光(AM1.5, 100 mW·cm⁻², Newport, Oriel 91192)下测得. 主要的光伏参数 J_{\max} , V_{\max} , P_{in} , J_{sc} , V_{oc} , η 和 FF 遵从下面的关系:

$$\eta = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times FF}{P_{\text{in}}}, \quad (1)$$

$$FF = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}}, \quad (2)$$

其中 η 为光电转换效率; J_{\max} , V_{\max} 分别代表最大输出功率时的光电流密度和电压; P_{in} 是入射光(100 mW·cm⁻²)的功率; J_{sc} , V_{oc} 和 FF 分别是短路光电流密度、开路电压和填充因子.

3 结果与讨论

3.1 结构和形貌

图1(a)是FeSe₂和FeSe₂/rGO的XRD图谱. 两个样品的衍射峰几乎相同, 每个峰的衍射位置和相对强度都与斜方晶结构的FeSe₂(JCPDS NO.74-0247, $Pm\bar{m}n$, $a = 3.575 \text{ \AA}$, $b = 4.791 \text{ \AA}$,

$c = 5.715 \text{ \AA}$) 相吻合, 图谱中没有其他杂峰, 说明合成的 FeSe_2 是纯相的. 通过图谱可以明显看出各个峰型都比较陡峭, 表明水热法合成的 FeSe_2/rGO 的结晶性很好, 有利于电子在对电极上的传输. 图 1(b) 是 GO 和 FeSe_2/rGO 的拉曼光谱, 可以看到在 1352 cm^{-1} 和 1584 cm^{-1} 处出现两个明显的特征峰, 分别对应着石墨的 D 带和 G 带^[20]. D 带与 G 带的强度比值 I_D/I_G 可以用来评估基于石墨烯材料的无序度^[21], I_D/I_G 由 GO 的 0.89 增加到 FeSe_2/rGO 的 1.19, 表明 GO 经过水热反应后转化成 rGO.

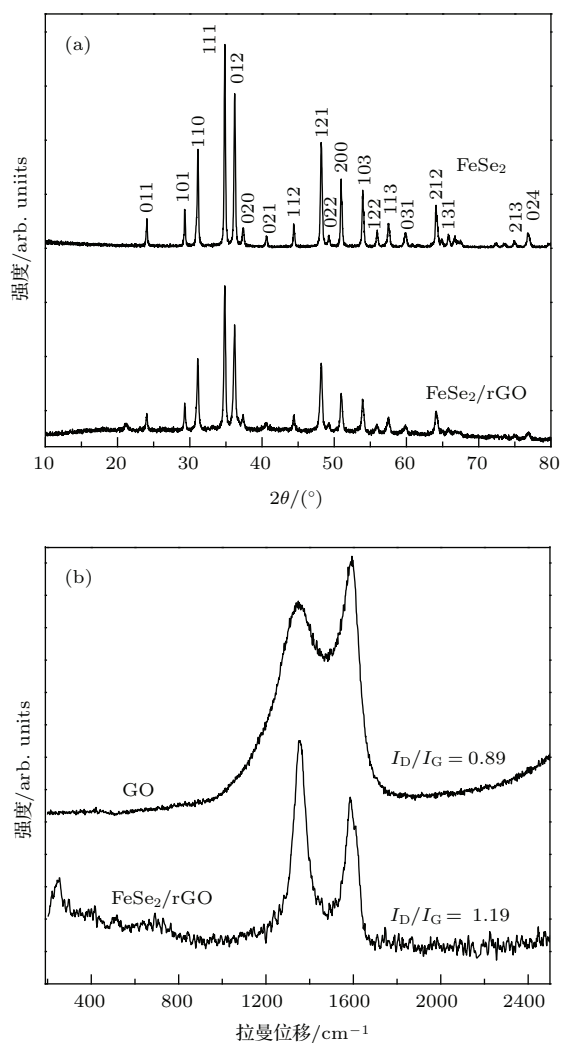


图 1 样品的 (a) XRD 图谱; (b) 拉曼光谱

Fig. 1. (a) XRD patterns of FeSe_2 and FeSe_2/rGO ; (b) Raman spectra of rGO and FeSe_2/rGO .

图 2(a) 是 FeSe_2/rGO 复合物的低倍扫描电镜测试结果, 可以看到复合材料表面粗糙, 具有多孔结构. 图 2(b) 是 FeSe_2/rGO 的高倍扫描电镜照片, 可以看到 FeSe_2 呈纳米棒状结构, 长度在 $100\text{--}200 \text{ nm}$ 之间, 而且紧密地附着在 rGO 表面.

rGO 的表面具有很多褶皱, 可以负载更多的 FeSe_2 , 使电解质更容易扩散到孔隙中, 充分地与 FeSe_2 活性表面接触, 快速收集外部电子和还原电解质中的 I_3^- . 图 2(c) 是 FeSe_2/rGO 的 HRTEM, 可以看到清晰且均匀的晶格条纹, 说明 FeSe_2 具有很高的结晶度. 测定样品的晶格间距为 0.287 nm , 与斜方晶结构的 FeSe_2 的 (110) 面相对应.

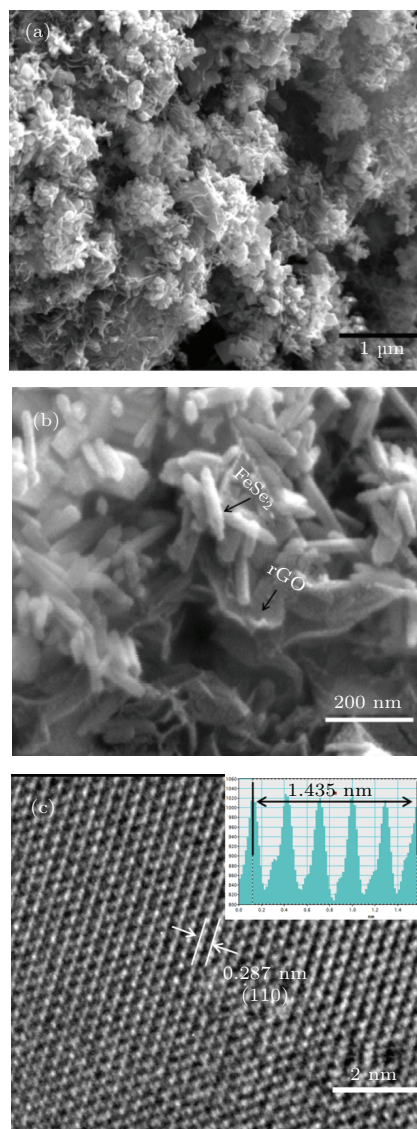


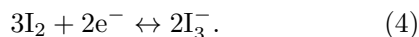
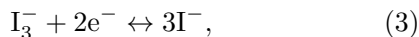
图 2 (网刊彩色) FeSe_2/rGO 的 (a) 低倍, (b) 高倍扫描电镜照片; (c) 高分辨透射电镜照片

Fig. 2. (color online) (a) Low-magnification; (b) high-magnification SEM; (c) HRTEM images of FeSe_2/rGO .

3.2 电化学特性

CV 测试可用于评价染料敏化太阳能电池中对电极的催化性能. 图 3(a) 是 FeSe_2/rGO , FeSe_2 , rGO, Pt 这四种对电极材料的 CV 曲线, 可以看到

除了rGO对电极外,其余对电极都有两对明显的氧化还原反应峰,左边的那对峰对应(3)式,右边的那对峰对应(4)式^[22].因为DSSC中对电极的主要作用是催化 I_3^- 到 I^- 的还原,对应着CV曲线中左边的峰对,所以我们主要分析左边的那对峰.



通常还原峰电流密度越大,峰-峰间的电势差(E_{pp})越小,对电极还原 I_3^- 的催化能力就越强. $FeSe_2/rGO$ 对电极的还原峰电流密度是 $2.74 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,高于其他对电极;而且它的 E_{pp} 是 269 mV (见表1),比对电极 $FeSe_2$, Pt, rGO的值都要低,说明 $FeSe_2/rGO$ 对电极可以显著地降低 I_3^- 到 I^- 还原的过电位,有利于染料敏化剂的再生^[11].

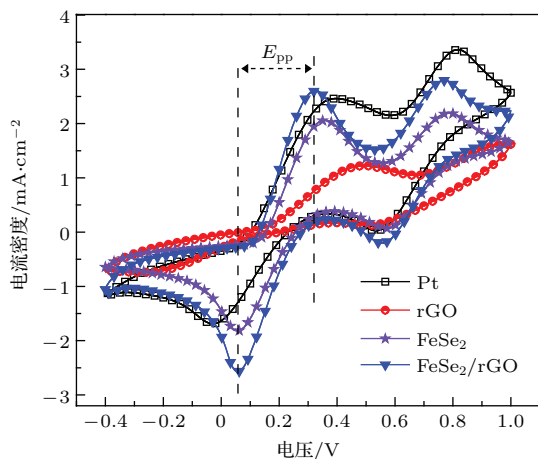


图3 (网刊彩色) 不同材料对电极的循环伏安曲线
Fig. 3. (color online) Cyclic voltammograms of counter electrodes with different materials.

图4是 $FeSe_2/rGO$, $FeSe_2$, rGO, Pt对电极的EIS, EIS的各项参数通过Z-view软件分析得到,相关参数值列于表1中.其中 R_s 是串联电阻,其大小通常取决于对电极材料的导电率以及与FTO衬底的黏结性能; R_{ct} 表示电解液与电极之间的电子传输电阻,反映了还原 I_3^- 的催化能力^[23].由图4和表1可见,在四种对电极中, $FeSe_2/rGO$ 对电极具有最低的 R_s ($10.67 \Omega\cdot\text{cm}^2$),说明 $FeSe_2/rGO$ 具有非常好的导电性,且与FTO衬底间具有很好的黏结性. R_{ct} 值越小,电子在对电极与电解液界面处传递得越快,对电极对还原 I_3^- 的电催化活性越好.由表1可知,四种不同对电极的 R_{ct} 值的大小顺序

为 $FeSe_2/rGO < Pt < FeSe_2 < rGO$. $FeSe_2/rGO$ 对电极具有最低的 R_{ct} ($1.37 \Omega\cdot\text{cm}^2$),表明它对电解质-对电极界面处 I_3^- 的还原具有很好的催化活性.由于 $FeSe_2/rGO$ 对电极同时具有更低的 R_s 和 R_{ct} ,所以减小了其内部阻抗,同时提高了DSSC的填充因子^[12].

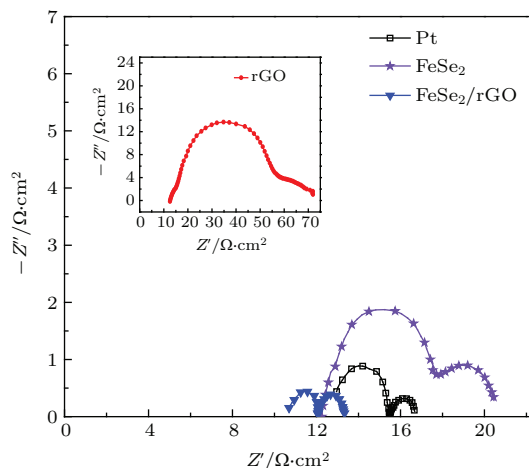


图4 (网刊彩色) 不同材料对电极的奈奎斯特图
Fig. 4. (color online) Nyquist plots of counter electrodes with different materials.

图5是对基于不同对电极组装成的对称电池进行的Tafel极化曲线测试,可进一步说明不同材料的电催化活性^[24].从图中可以看出Tafel极化曲线的斜率按照 $FeSe_2/rGO > Pt > FeSe_2 > rGO$ 的顺序依次减小,说明复合材料 $FeSe_2/rGO$ 对催化 I_3^- 的还原最显著,该结果与上述CV测试和EIS的分析结果是一致的.

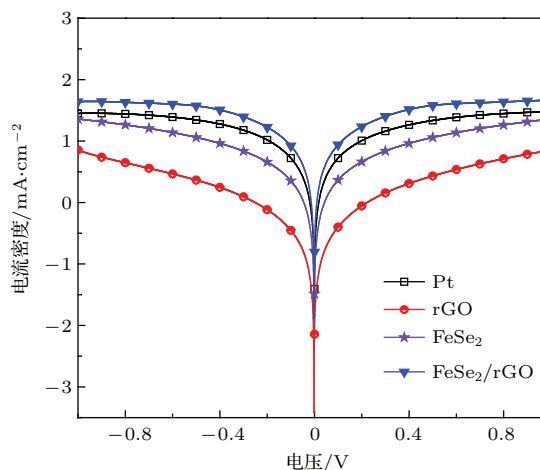


图5 (网刊彩色) 不同材料对电极的Tafel极化曲线
Fig. 5. (color online) Tafel polarization curves of counter electrodes with different materials.

电池的 J - V 曲线能直接反映 DSSCs 的光电转化效率和电池性能. 图 6 是基于不同对电极组装成的 DSSCs 所测得的 J - V 测试曲线, 相应的光伏参数见表 1. 由表 1 可以看出, 基于 FeSe_2/rGO 对电极的 DSSC 的 J_{sc} 为 $18.94 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 727 mV , FF 为 0.64 , η 为 8.90% , 比基于单一材料 FeSe_2 和 rGO 的 DSSC 的光电转换效率都有明显的提高, 甚至优于基于 Pt 对电极的 DSSC 的光电转换效率 (8.52%). 此外, 基于 FeSe_2/rGO 对电极的电池的 FF 比基于其他材料对电极的电池要高, 这表明 FeSe_2/rGO 对电极表面的电荷转移阻抗要低于其他对电极, 能更有效地传输光生电子 [25].

对电极的稳定性是 DSSCs 的一项重要参数. 为了验证 FeSe_2/rGO 作为对电极材料的稳定性, 分别对 FeSe_2/rGO 对电极和 Pt 对电极进行了连续循环伏安测试, 循环次数为 200 次, 测试结果如图 7 所示. 可以看到经过 200 次循环后, FeSe_2/rGO 对电极的还原峰电流密度和 E_{pp} 几乎没有变化, 而 Pt

对电极还原峰电流密度明显地减小, 同时 E_{pp} 也有增大. 图 7 表明 FeSe_2/rGO 在 I^-/I_3^- 电解质中比 Pt 具有更好的稳定性 [26].

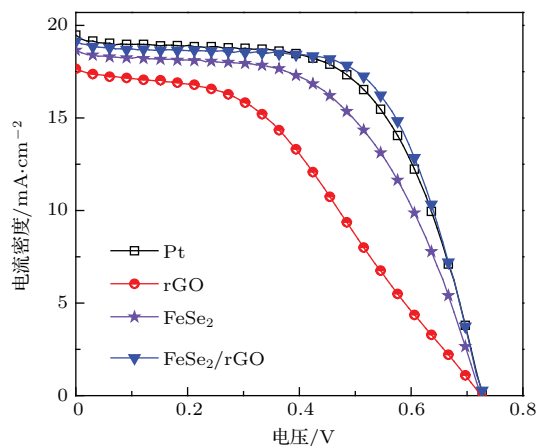


图 6 (网刊彩色) 基于不同对电极的 DSSC 的 J - V 特性
Fig. 6. (color online) J - V characteristics of DSSCs with different counter electrodes.

表 1 基于不同对电极的 DSSCs 的光伏性能和电化学性能参数

Table 1. Photovoltaic and electrochemical performance parameters of DSSCs with different counter electrodes.

材料	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$	FF	$\eta/\%$	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	E_{pp}/mV
FeSe_2	0.725	18.48	0.56	7.91	12.27	5.38	300
rGO	0.721	17.52	0.42	5.24	12.55	44.2	—
FeSe_2/rGO	0.727	18.94	0.65	8.9	10.67	1.37	269
Pt	0.727	19.21	0.61	8.52	12.82	2.66	366

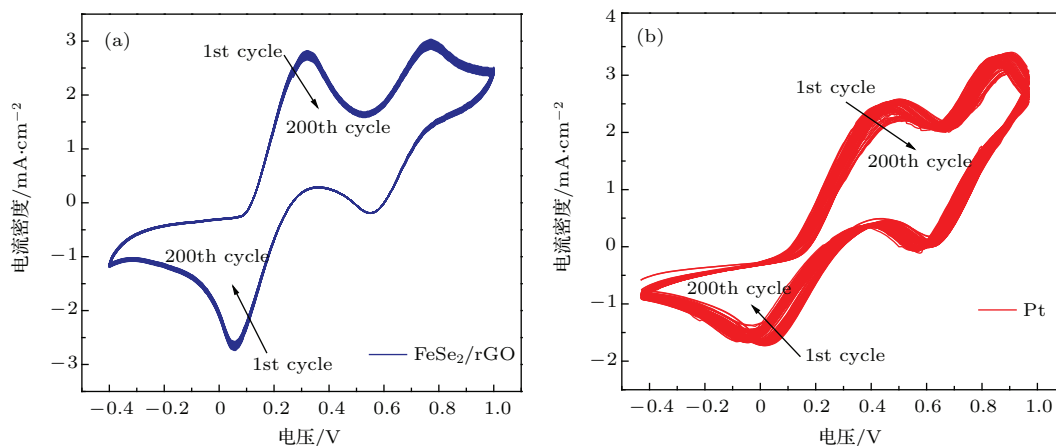


图 7 (网刊彩色)(a) FeSe_2/rGO 对电极; (b) Pt 对电极经过 200 次循环得到的循环伏安曲线

Fig. 7. (color online) Cyclic voltammetry curves of (a) FeSe_2/rGO CE, (b) Pt CE obtained for 200 cycles.

4 结 论

通过水热法合成了 FeSe_2/rGO 复合材料, 并将该复合材料应用于 DSSC 的对电极. FeSe_2/rGO 对电极对 I_3^- 的还原表现出了很好的电催化活性, 表

明该复合材料有效地结合了 FeSe_2 的高催化活性和 rGO 的高电导率. J - V 测试表明基于 FeSe_2/rGO 对电极的 DSSC 具有很高的光电转换效率, 在一个模拟日光照 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 下达到了 8.90% , 超过了基于 Pt 对电极的 DSSC (8.52%). 同时, 本实验

证明了FeSe₂/rGO在I⁻/I₃⁻电解质中具有很好的稳定性,完全可以取代昂贵的金属Pt,作为低成本且高效的DSSC的对电极材料.

参考文献

- [1] O'regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod B F, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin M, Grätzel M 2014 *Nature Chem.* **6** 242
- [3] Xu F, Sun L 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 818
- [4] Li P J, Chen K, Chen Y F, Wang Z G, Hao X, Liu J B, He J R, Zhang W L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 11810
- [5] Lee W J, Ramasamy E, Lee D Y, Song J S 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 814
- [6] Kwon J, Ganapathy V, Kim Y H, Song K D, Park H G, Jun Y, Yoo P J, Park J H 2013 *Nanoscale* **5** 7838
- [7] Thomas S, Deepak T G, Anjusree G S, Arun T A, Nair S V, Nair A S 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 4474
- [8] Huang L Q, Zhou L Y, Yu W, Yang D, Zhang J, Li C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038103 (in Chinese) [黄林泉, 周玲玉, 于为, 杨栋, 张坚, 李灿 2015 物理学报 **64** 038103]
- [9] Wu M, Lin X, Wang T, Qiu J, Ma T 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2308
- [10] Burschka J, Brault V, Ahmad S, Breaux L, Nazeeruddin M K, Marsan B, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 6089
- [11] Li Z, Gong F, Zhou G, Wang Z S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6561
- [12] Bi E, Chen H, Yang X, Peng W, Grätzel M, Han L 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2637
- [13] Tai S Y, Liu C J, Chou S W, Chien S S, Lin J Y, Lin T W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 24753
- [14] Zhou H, Yin J, Nie Z, Yang Z, Li D, Wang J, Liu X, Jin C, Zhang X, Ma T 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 67
- [15] Huang S, He Q, Chen W, Qiao Q, Zai J, Qian X 2015 *Chem. Eur. J.* **21** 4085
- [16] Wang H, Hu Y H 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 8182
- [17] Hummers W S, Offeman R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339
- [18] Bi H, Xie X, Yin K, Zhou Y, Wan S, Ruoff R S, Sun L 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 1652
- [19] Ito S, Murakami T N, Comte P, Liska P, Grätzel C, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2008 *Thin Solid Films* **516** 4613
- [20] Shin H J, Kim K K, Benayad A, Yoon S M, Park H K, Jung I S, Jin M H, Jeong H K, Kim J M, Choi J Y, Lee Y H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1987
- [21] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [22] Boschloo G, Hagfeldt A 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1819
- [23] Li P J, Chen K, Chen Y F, Wang Z G, Hao X, Liu J B, He J R, Zhang W L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118101
- [24] Zhu C, Min H, Xu F, Chen J, Dong H, Tong L, Zhu Y, Sun L 2015 *RSC Adv.* **5** 85822
- [25] Kavan L, Yum J H, Grätzel M 2010 *ACS Nano* **5** 165
- [26] Zhu C, Xu F, Chen J, Min H, Dong H, Tong L, Qasim K, Li S, Sun L 2016 *J. Power Sources* **303** 159

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dye-sensitized solar cells*

Liu Xue-Wen Zhu Chong-Yang Dong Hui Xu Feng Sun Li-Tao[†]

(SEU-FEI Nano-Pico Center, Key Laboratory of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)
(Received 27 January 2016; revised manuscript received 4 March 2016)

Abstract

In recent years, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted much attention because of their easy fabrication, good flexibility low cost and relatively high efficiency. As a crucial component, the function of counter electrode (CE) is to collect the electrons from external circuits and transfer them to electrolyte by catalyzing the reduction of I_3^- into I^- . Platinum (Pt) is a conventional material of CE in DSSCs due to its high conductivity and outstanding catalytic activity towards the reduction of triiodide (I_3^-). However, the high cost and low abundance of Pt restrict the commercial application of DSSCs. Moreover, Pt could be dissolved slowly in the I^-/I_3^- redox electrolyte, which will deteriorate the long term stability of DSSCs. Therefore, it is necessary to explore novel material with high conductivity, catalytic activity and stability to replace Pt. In this paper, with $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and graphene oxide (GO) serving as raw materials and deionized water as the solvent, we synthesize iron diselenide ($FeSe_2$) nanorods (with diameters in a range of about 100–200 nm)/reduced graphene oxide (rGO) composite through a facile hydrothermal method and use the composite as CE material of DSSCs for the first time. The structure and morphology of $FeSe_2$ /rGO are characterized by using X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). The XRD pattern shows that the $FeSe_2$ is typically orthorhombic phase. The SEM images show that the $FeSe_2$ has a structure of nanorods and can be attached to the surface of rGO closely. The surface of $FeSe_2$ /rGO composite is rough and exhibits a porous structure. The TEM image shows that the $FeSe_2$ has a high degree of crystallinity and orientation. To evaluate the catalytic activity and conductivity of $FeSe_2$ /rGO, we perform cyclic voltammetry (CV) measurements, electrochemical impedance spectroscopy and obtain Tafel polarization curves for $FeSe_2$ /rGO electrode and also for Pt, $FeSe_2$ and rGO electrodes for comparison. The results indicate that the CE based on $FeSe_2$ /rGO composites has the lowest peak-to-peak voltage separation (E_{pp}) charge transfer resistance (R_{ct}) and series resistance (R_s) in the four different CEs, suggesting that the $FeSe_2$ /rGO CE has an excellent electrocatalytic performance for the reduction I_3^- . The current density-voltage ($J-V$) curves of DSSCs with different CEs under the illumination of 1 sun ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) show that the cell with $FeSe_2$ /rGO CE has an open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.727 V, a short-circuit current (J_{sc}) of $18.94 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a fill factor (FF) of 0.65 and an excellent power conversion efficiency (PCE) of 8.90%, which is a notable improvement compared with the PCE of the cell with an $FeSe_2$ CE (7.91%) and an rGO CE (5.24%). It can be attributed to the synergetic effects between the $FeSe_2$ nanorods and rGO which eventually improve the PCE of DSSC. We also conduct the experiments on the electrochemical stability of $FeSe_2$ /rGO CE by sequential CV measurements the result indicates that the $FeSe_2$ /rGO composite has a better stability than Pt in I^-/I_3^- electrolyte. In summary, we synthesize a novel $FeSe_2$ /rGO conductive catalyst. This hybrid material possesses the features of $FeSe_2$ and rGO, exhibiting both highly catalytic activity and high conductivity. Therefore, the low-cost and high-performance $FeSe_2$ /rGO composite can be a promising CE material to replace Pt in the large-scale industrial production of DSSCs.

Keywords: $FeSe_2$, graphene, counter electrode, dye-sensitized solar cell

PACS: 88.40.H-, 84.60.Jt, 81.05.ue, 73.63.Bd

DOI: 10.7498/aps.65.118802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61574034, 51372039, 11525415, 51420105003).

[†] Corresponding author. E-mail: slt@seu.edu.cn