

氧化石墨烯掺杂浓度对聚 3,4 乙炔二氧噻吩复合导电薄膜的影响

刘孟杰, 王伟*, 于龙宇, 曹振勇, 刘珊, 蒋志伟

河北工业大学电子信息工程学院, 天津 300401

摘要 采用电化学恒电位法制备了用于染料敏化太阳能电池(DSSC)的聚 3,4 乙炔二氧噻吩(PEDOT)与氧化石墨烯(GO)掺杂的复合导电薄膜,然后对薄膜的结构和形貌进行了表征,并用四探针仪测试了薄膜的方阻,最后研究了 GO 掺杂浓度对薄膜性能的影响,获得了最佳的制备工艺。结果表明:在 GO 质量浓度为 0.3 g/L 时制备的复合薄膜具有最优的性能,GO 的掺杂使该复合薄膜具有更大的比表面积、更好的电学特性以及更低的电荷转移电阻($5.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$);该复合薄膜具有良好的氧化还原催化特性,其作为对电极组装的电池性能更佳,填充因子为 0.68,光电转化效率相较于纯 PEDOT 从 4.43% 提高到 6.23%。

关键词 材料;染料敏化太阳能电池;聚 3,4 乙炔二氧噻吩;氧化石墨烯;电化学沉积;复合物

中图分类号 TN2; O434

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.231605

Effects of Graphene Oxide Doping Concentrations on Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Composite Conductive Films

Liu Mengjie, Wang Wei*, Yu Longyu, Cao Zhenyong, Liu Shan, Jiang Zhiwei

Department of Electronic Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

Abstract In this study, composite conductive films doped using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and various concentrations of graphene oxide (GO) for dye-sensitized solar cells (DSSC) were prepared by the potentiostatic method. The structure and morphology of the composite films were characterized and the square resistance of the different films was measured using a four-probe apparatus. The effect of GO doping concentrations on the properties of the films was investigated, and the optimum preparation process was obtained. The results indicate that the composite film deposited at a GO concentration of 0.3 g/L has the best properties, and the film has a high specific surface area, good electrical properties, low charge transfer resistance ($5.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$), because of the doping of GO. The composite film shows good redox catalytic properties. Compared with pure PEDOT, the photoelectric conversion efficiency of the DSSC assembled with the composite film as counter electrode increases from 4.43% to 6.23% with a fill factor of 0.68.

Key words materials; dye-sensitized solar cell; poly(3,4-ethylenedioxythiophene); graphene oxide; electrochemical deposition; composite

OCIS codes 160.2100; 310.1860; 350.4800

1 引言

当前,世界各国对可再生能源都十分重视,因此对太阳能的利用也越来越广。将太阳能转化为电能的装置多种多样,包括硅太阳能电池^[1]、多晶薄膜电池、有机聚合物电池^[2]、染料敏化太阳能电池

(DSSC)、塑料电池、纳米晶电池等,其中 DSSC 具有相对较高的功率转换效率(PCE)、易组装和环境友好等独特的优点^[3]。DSSC 主要由光电阳极、电解质和对电极组成。近年来关于 DSSC 的研究非常多。DSSC 通常以碘基材料作为电解液,利用其氧化还原机制,通过外部电路催化 I_3^- 与 I^- 相互转换

收稿日期: 2020-03-02; 修回日期: 2020-03-30; 录用日期: 2020-04-01

基金项目: 河北省自然科学基金(F2019202377)

*E-mail: wangwei@hebut.edu.cn

来转移电子。目前,对于 DSSC 来说,一般选择铂金属作为电极材料,将铂沉积在导电衬底上会增强电极的导电能力和电催化能力,但铂金属价格昂贵,成本很高,而且使用时间一长,铂作为对电极的缺点就会显现,具体表现为储量少和稳定性差^[4]。为了替代昂贵的铂金属,设计制造具有低成本、高电导率以及稳定性好、光伏效率高等优点的对电极材料的研究越来越多,而且研究人员通常采用的替代物为碳基材料、导电聚合物材料、金属化合物以及它们的复合物和衍生物^[5]。

导电聚合物的电导率可以在绝缘体、半导体和金属导体电导率的宽广范围内($10^{-9} \sim 10^5$ S/cm)变化,常见的导电聚合物有聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚吡啶等^[6-7]。导电聚合物在掺杂态下具有高的电导率和电荷储存能力以及良好的可逆性等,目前已被广泛用于能量存储等领域(如太阳能电池和超级电容器)。与传统的高分子聚合物不同,导电聚合物的电导率依赖于其主链结构以及掺杂剂的种类和用量。聚 3,4 乙烯二氧噻吩(PEDOT)是一种导电聚合物,具有良好的导电性能(电导率可达 10^3 S/cm)、化学稳定性和透光性,其作为赝电容电极材料可以储存更多的能量,但其力学性能较差,在大电流的充放电过程中易发生脱落,循环稳定性有待提高^[8-9]。

石墨烯具有独特的二维纳米结构特性^[7,10],这一特性使其具有优异的物理化学性能,其杨氏模量为 1.1 TPa,断裂强度高达 130 GPa,比表面积可达 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$,透光率可达 97.7%,电阻率极低($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$),在光电子储能器件领域具有巨大的应用潜力^[11]。在石墨烯分子中掺杂异质原子,如氮、氧原子等,可以在一定程度上提升石墨烯的超电容特性^[12]。作为 20 世纪最具发展潜力的高科技材料之一,石墨烯(如单层石墨烯、双层石墨烯、氧化石墨烯、氢化石墨烯、石墨烷)具有独特的特性,其中氧化石墨烯凭借其独特的特性在光电检测、传感等领域具有十分广泛的应用^[13]。碳基多孔电极材料有助于电解质的渗透,改善电解质与电极界面之间的电荷转移能力;此外,它的力学性能使其循环稳定性能更好^[6]。相关研究表明,具有光透性的氧化石墨烯是一种非常有发展前景的有机太阳能电池材料^[14]。

综上所述,通过电沉积 PEDOT 与石墨烯基材料制备 DSSC 对电极材料具有可行性,但考虑到石墨烯在水中的分散性不足,极易产生不可逆的团聚。因此,本文采用具有良好分散性的氧化石墨烯与

PEDOT 进行一步电沉积制备了复合材料。在实验中,本文通过改变氧化石墨烯的添加量沉积了氧化石墨烯含量不同的复合材料,并研究了复合材料的性能,以获得具有最高电沉积配比的复合全材料。

2 实验部分

2.1 实验材料及仪器

实验材料:edot 单体,AR;氧化石墨烯(以下简称为“GO”,采用改进的 Hummers 法制得); TiO_2/FTO 阳极;染料 N179;电解液 DHS-E36(主要成分为 DMPII、LiI、 I_2 、乙腈等); LiCO_4 ;无水乙醇;丙酮溶液;FTO 导电玻璃衬底;CHI115 铂丝电极;CHI150 饱和甘汞电极。实验所用溶剂均为去离子水。

仪器:JSM-7100F 型扫描电镜(SEM);Raman 光谱仪;Nicolet 6700 型 FT-IR 光谱仪;UV3600 型紫外分光光度计;D8 DISCOVER X 射线能量色散谱仪(XRD);ST2558C 型四探针电阻率测试仪;光伏测试仪;DK-3610D 型超声清洗机;WGL-230B 型恒温鼓风干燥箱;ES-E120B 型精密电子分析天平;CHI660E 型电化学工作站。

2.2 实验操作

在制备薄膜前,先用无水乙醇与丙酮溶液将 FTO 衬底清洗数次,然后将其置于超声清洗机中清洗 5 min,之后进行干燥处理。

2.2.1 PEDOT 与 PEDOT/GO 薄膜的制备

配制 edot 单体与 LiClO_4 的混合溶液(溶液中 edot 与 LiClO_4 的浓度均为 0.01 mol/L),取 50 mL 放入烧杯中,然后进行 20 min 的超声处理,将处理后的溶液作为制备 PEDOT 的前驱体;之后将 GO 加入到去离子水中,配制不同质量浓度的 GO 分散液(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g/L),对 GO 分散液进行 1.5 h 的超声处理,静置 12 h 后即可获得稳定的分散液;在分散液中加入 edot 单体与 LiClO_4 (edot 和 LiClO_4 在混合液中的浓度分别为 0.01 mol/L 和 0.1 mol/L),再进行 20 min 的超声处理,将超声处理后的混合溶液作为制备 PEDOT/GO 的前驱体。

在三电极体系(FTO 基底作为工作电极,铂丝电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极)下,采用恒电位法在 FTO 基底上分别沉积 PEDOT 与 PEDOT/GO 薄膜,沉积电位设置为 1.2 V^[15](此电位为 PEDOT 的最佳沉积电位,超过此电位后 PEDOT 会发生过氧化),沉积时间为 120 s。在沉

积实验前,用去离子水对镀膜的电极材料进行多次缓速冲洗,以去掉其表面的污物,然后将其置于干燥箱中干燥 12 h。将质量浓度分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g/L 的 GO 分散液沉积的复合电极记为 PEDOT/GO-1、PEDOT/GO-2、PEDOT/GO-3、PEDOT/GO-4、PEDOT/GO-5。

PEDOT 的结构如图 1 所示。

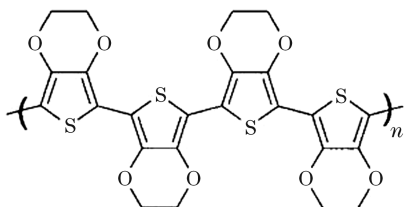


图 1 PEDOT 的分子结构式

Fig. 1 Structural formula of PEDOT

2.2.2 薄膜材料方阻与电化学性能的测试

使用四探针测试仪对薄膜的方阻进行测量。电化学性能测试采用的电解液均为 DHS-E36 液体电解质。在三电极体系下采用循环伏安(CV)法进行化学性能的测试, CV 法的电位窗口设置为 $[-0.8 \text{ V}, 1.2 \text{ V}]$, 扫描速率为 50 mV/s 。在电化学阻抗谱(EIS)的测定过程中采用对称电极, 电位振幅为 5 mV , 初始电位设置为溶液体系的开路电压, 频率范围为 $[10^{-2} \text{ Hz}, 10^5 \text{ Hz}]$ 。在 Tafel 曲线的测定过程中采用对称电极, 电位窗口设置为 $[-0.8 \text{ V}, 0.8 \text{ V}]$, 扫描速率为 50 mV/s 。

2.2.3 电池组装与测试

将光电阳极 TiO_2 加热至 80°C , 然后将其浸入染料 N179 中, 12 h 后取出, 用乙醇清洗后进行干燥处理; 将实验中制备的材料作为对电极, 在阳极和对电极中间加入一层热熔胶, 然后交错贴合阳极和对电极, 并用两个夹子固定住电池系统, 再滴加电解液(与电化学测试电解液相同), 待电解液均匀扩散后, 采用太阳能光伏效率测试仪在 AM1.5 (0.1 W/cm^2) 下进行测试(有效尺寸为 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$)。

3 结果与分析

3.1 微观形貌分析

图 2 为 PEDOT 和 PEDOT/GO 的 SEM 图。由图 2(a)、(c) 可知, 电沉积得到的 PEDOT 薄膜表面较为平整, 由不规则的颗粒堆叠而成, 颗粒粒径大部分为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 。由图 2(b)、(d) 可知, PEDOT/GO 复合薄膜的表面更为粗糙, GO 片层随

意堆叠成片层状, 片上不同程度地附着有小颗粒。由于 GO 片层间存在间隙, 因此 PEDOT/GO 相较于 PEDOT 具有更大的表面积, 能够在电容性能测试中与电解液更多地接触, 更有利于电子与电荷的传输, 从而提供更多的赝电容。

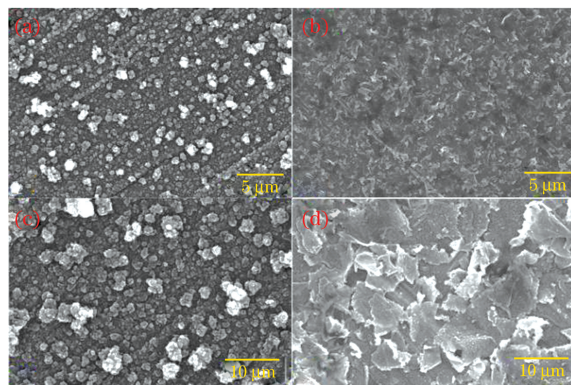


图 2 薄膜的 SEM 图。(a)(c) PEDOT 薄膜; (b)(d) PEDOT/GO 复合薄膜

Fig. 2 SEM images of films. (a) (c) PEDOT film; (b)(d) PEDOT/GO composite film

3.2 红外吸收分析

图 3 所示为 GO 粉末、PEDOT 薄膜以及 PEDOT/GO 复合薄膜的红外光谱。在 GO 的红外光谱中, 3454 cm^{-1} 处对应的是 GO 的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 在 1796 cm^{-1} 处对应的是羧基中存在的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 在 1670 cm^{-1} 处对应的是碳骨架上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 在 1474 cm^{-1} 处以及 1348 cm^{-1} 处对应的是 GO 表层被氧化后的 $\text{C}-\text{OH}$, 在 1133 cm^{-1} 处对应的是 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。这表明, 本文制备的 GO 上有许多含氧官能

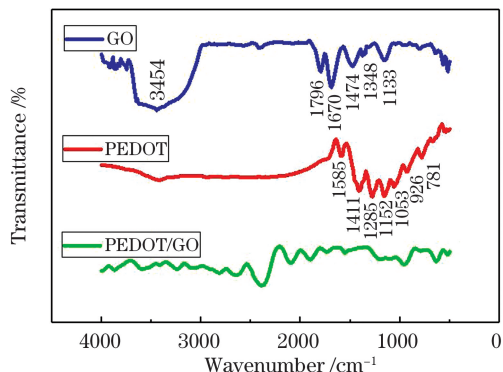


图 3 GO 粉末、PEDOT 薄膜及 PEDOT/GO 复合薄膜的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of GO powders, PEDOT film and PEDOT/GO composite film

团^[16]。在 PEDOT 的光谱中, $4000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 之间的宽吸收带对应 C 骨架中自由载流子的吸收^[17], 1585 cm^{-1} 处和 1411 cm^{-1} 处分别对应 PEDOT 环 C=C 键与 C—C 键的伸缩振动, 1285 cm^{-1} 处对应的是 C—N 键的伸缩振动峰, 1152 cm^{-1} 与 1053 cm^{-1} 处对应的是 C—O—C 键的面外伸缩振动峰, 926 cm^{-1} 与 781 cm^{-1} 处对应的是环内 C—S 键的面内伸缩振动峰^[18]。观察 PEDOT/GO 的红外光谱可以发现, 其基本具有 GO 和 PEDOT 的特征吸收峰, 但 PEDOT/GO 的吸收峰相比 PEDOT 发生了一定的偏移。这是由 GO 与 PEDOT 的共轭作用产生的, 表明 PEDOT 与 GO 成功复合。

3.3 拉曼光谱表征

图 4 所示为 GO 粉末、PEDOT 薄膜以及 PEDOT/GO 复合薄膜的拉曼光谱。在 GO 粉末的拉曼光谱中, 1348 cm^{-1} 处与 1591 cm^{-1} 处的两个尖峰分别对应其 D 峰和 G 峰。D 峰反映了石墨片层的无序性, 即晶体碳结构的结晶缺陷; G 峰属于碳原子 sp^2 结构的特征峰, 反映石墨片内碳原子的有序性及完整性。D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 为 1.02, 这说明石墨烯片层上有较多的含氧官能团^[19]。在 PEDOT 薄膜的拉曼光谱中, 567 cm^{-1} 和 681 cm^{-1} 处的峰是由聚合物链的扭结缺陷引起的, 991 cm^{-1} 处的峰对应于氧乙烯环变形, 1096 cm^{-1} 处对应的是噻吩环内 C—C 键的弯曲振动, 1251 cm^{-1} 和 1359 cm^{-1} 处分别对应噻吩环内 C—C 与环外 C—C 的伸缩振动, 1428 cm^{-1} 和 1495 cm^{-1} 处分别对应 C=C 键的对称与非对称伸缩振动^[20]。PEDOT/GO 的拉曼光谱包含了 PEDOT 的特征吸收峰, 整个谱图与纯 PEDOT 非

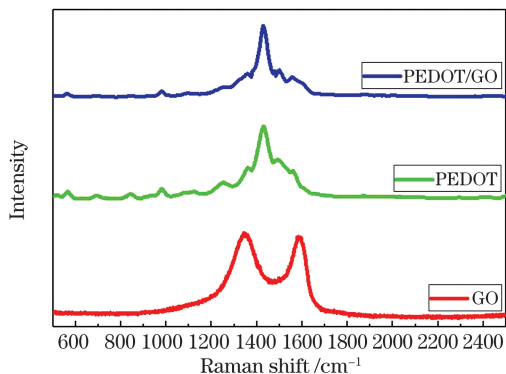


图 4 GO 粉末、PEDOT 薄膜及 PEDOT/GO 复合薄膜的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of GO powders, PEDOT film and PEDOT/GO composite film

常相似, 不同的是在 1569 cm^{-1} 处出现了一个小的 G 峰, 该峰相对于 GO 具有明显的偏移, 且峰强度较弱。这是因为 GO 与 PEDOT 之间存在协同作用, 从而进一步证明了 PEDOT 与 GO 的成功复合^[15]。

3.4 紫外-可见光吸收测试

图 5 为 GO 粉末、PEDOT 薄膜与 PEDOT/GO 复合薄膜的紫外-可见光吸收谱。GO 粉末的紫外-可见光吸收谱中存在两个吸收峰, 233 nm 处对应的是碳碳之间的 π 键的过度吸收峰, 298 nm 处的吸收峰表明了石墨烯中含氧官能团羟基、羧基和羰基的存在。PEDOT 图谱中存在两个吸收峰, 这两个吸收峰分别位于 253 nm 和 304 nm 处, 对应 PEDOT 共轭结构的特征吸收峰。PEDOT/GO 复合薄膜的图谱中存在峰位分别位于 256 nm 和 301 nm 处的吸收峰, 它们相对于 PEDOT 的特征吸收峰发生了一些偏移, 而且在紫外-可见光照射范围内出现了一些杂峰, 且复合薄膜中的 PEDOT 对紫外光的吸收率增大。分析后认为这是由两种材料的复合使得材料之间出现共轭作用导致的。可见, 在 PEDOT/GO 复合薄膜中, PEDOT 与 GO 之间存在协同作用, 在紫外-可见光吸收测试中有电子转移现象。

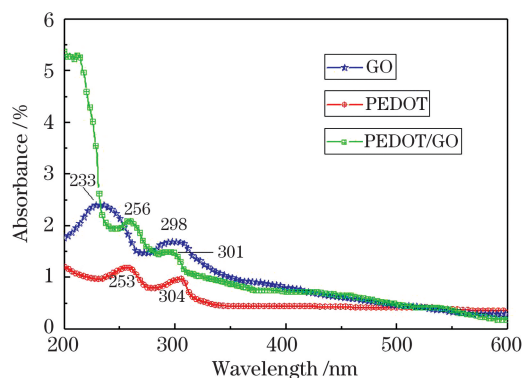


图 5 GO 粉末、PEDOT 薄膜和 PEDOT/GO 复合薄膜的紫外-可见光吸收谱

Fig. 5 Ultraviolet-visible absorbance spectra of GO powders, PEDOT film and PEDOT/GO composite film

3.5 X 射线衍射分析

图 6 所示为 GO 粉末、PEDOT 薄膜及 PEDOT/GO 复合薄膜的 XRD 图谱。在 GO 粉末的 XRD 谱中, 在衍射角 2θ 为 10.35° 处有一尖锐峰, 为 GO 的特征峰^[21], 对应 (001) 晶面。在 PEDOT 与 PEDOT/GO 的 XRD 谱中, 在衍射角 2θ 分别为 26.09° 和 26.22° 处有一个强度较低的宽衍射峰, 它可归结于 (002) 晶面反射或聚合物骨架分子

之间的间距。复合薄膜与 GO 的衍射图谱并不一致,但与 PEDOT 的较为相似,仅在 2θ 为 32.6° 和 37.5° 处多出了较弱的峰,说明 PEDOT/GO 复合薄膜具有一定的规整性。

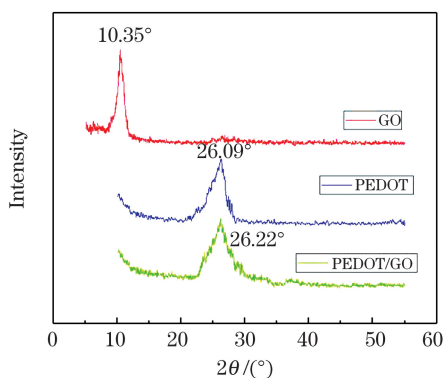


图 6 GO 粉末、PEDOT 薄膜及 PEDOT/GO 复合薄膜的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of GO powders, PEDOT film and PEDOT/GO composite film

3.6 方阻测试

表 1 给出利用四探针测试仪测量的各薄膜的方阻。未掺杂 GO 的 PEDOT 的方阻为 $986.73 \Omega/\text{sq}$, 导电能力最差;随着 GO 的掺杂,复合薄膜的方阻都明显减小,其中 PEDOT/GO-3 的方阻最低,为 $293.43 \Omega/\text{sq}$ 。

表 1 各薄膜的方阻

Table 1 Sheet resistance of different films

Film	Sheet resistance/ $(\Omega \cdot \text{sq}^{-1})$
PEDOT	986.73
PEDOT/GO-1	551.24
PEDOT/GO-2	384.26
PEDOT/GO-3	293.43
PEDOT/GO-4	316.17
PEDOT/GO-5	340.85

3.7 CV 测试

采用 CV 法检测本文制备的电极对 I^- 和 I_3^- 的氧化还原能力。测试中发生的氧化还原反应如下^[22]:



低电位氧化还原对归因于反应(1),而高电位氧

化还原对归因于反应(2)。如图 7 所示,每条曲线都具有两对氧化还原峰,证明材料具有良好的可逆性,电极活性物质具有良好的电催化作用。通过对比氧化还原峰的峰位可知, PEDOT 的峰电流低于各复合薄膜的。这说明复合材料电极对 I^- 和 I_3^- 的氧化还原具有更好的催化活性,而这归因于 GO 的加入使得复合薄膜的比表面积相对更大,同一时间内参与反应的活性粒子更多,提高了材料的催化活性。将各复合薄膜电极按峰电流升序进行排序,结果为 PEDOT/GO-1、PEDOT/GO-5、PEDOT/GO-2、PEDOT/GO-4、PEDOT/GO-3。可见, PEDOT/GO-3 的催化能力更强。

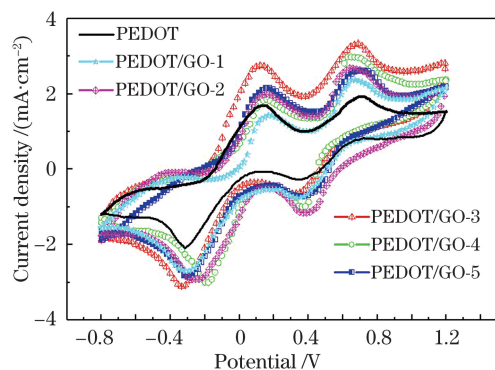


图 7 各电极在 50 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 7 CV curves of different electrodes at scanning speed of 50 mV/s

3.8 EIS 测试

对所有对电极进行 EIS 分析。如图 8 所示,每条曲线都由不规则的半圆和一条较为平缓的直线组成 (Z' 表示阻抗的实部, Z'' 表示阻抗的虚部)。高频区的半圆直径对应于体系中的电荷转移电阻 R_{ct} ;半圆直径截距越小,表示 R_{ct} 越小,材料的导电性能越好,电子能够更快地参与氧化还原反应,也就

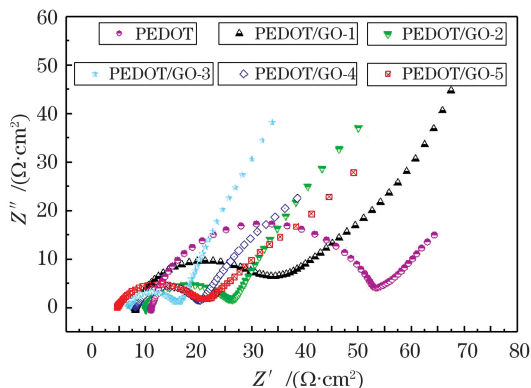


图 8 各电极的 Nyquist 曲线

Fig. 8 Nyquist curves of different electrodes

意味着在反应中的催化活性好;低频区的直线为 Warburg 曲线,该曲线反映的是电解液中的电荷在电极表面的扩散过程。Warburg 直线斜率与溶液体系的扩散电阻相关,直线越垂直于 x 轴,即斜率越大,材料的离子传输能力越强^[23]。

由图 8 可以看出:在 PEDOT 电极的 Nyquist 曲线中,半圆的直径最大,测算其 R_{ct} 为 $38.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,且直线的斜率也比较小;在 PEDOT/GO 复合薄膜电极的 Nyquist 曲线中,半圆的直径随着 GO 添加量的变化而变化,PEDOT/GO-1、PEDOT/GO-2、PEDOT/GO-3、PEDOT/GO-4、PEDOT/GO-5 的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 $23.78, 15.63, 5.23, 8.21, 12.46 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。GO 本身的导电性不高,无法直接作为导电材料,但其与 PEDOT 复合后,可产生 π - π 导电,使电子顺利通过,降低了材料的阻抗,因此 PEDOT/GO 复合薄膜具有更好的导电性。比较来看,PEDOT/GO-3 的 R_{ct} 最小,但 PEDOT/GO-4 和 PEDOT/GO-5 的半圆直径要比 PEDOT/GO-3 略大,直线斜率也有所降低。这可能是由于当 GO 含量太高时,在沉积过程中可能会发生还原产生团聚,且大量的 GO 阻挡了电子的运动,导致材料的活性降低;但其 Nyquist 曲线相对于 PEDOT 依然具有更好的电荷传导能力和离子扩散能力,表明电解液能快速扩散到复合薄膜电极表面参与反应,其中 PEDOT/GO-3 的 R_{ct} 最小,表现出了更为理想的电催化活性,这与 CV 测试结果相同。

3.9 Tafel 极化测试

通过 Tafel 极化曲线进一步研究各材料的催化活性,结果如图 9 所示。各电极参数 J_{lim} (限制扩散电流密度)与 J_0 (交换电流密度)如表 2 所示。 J_{lim} 为 Tafel 曲线与 y 轴的交点,其值越大,说明 I^- 和

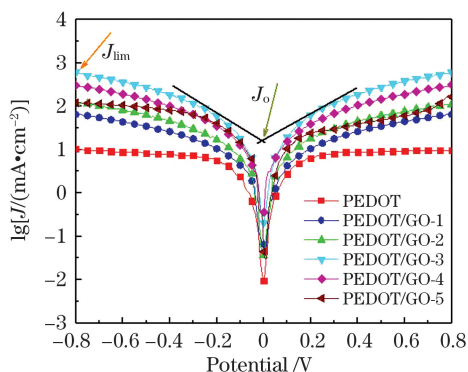


图 9 各对电极的 Tafel 曲线

Fig. 9 Tafel curves of different counter electrodes

I_3^- 在电解液中的扩散速度越快。PEDOT/GO-3 的 J_{lim} 最大,表明该材料的催化能力在各材料中是最强的,与 CV 测试结果相同; J_0 为曲线线性极化区部分切线延长线交点的纵坐标值(线性区域选择为 $150 \text{ mV} < |V| < 400 \text{ mV}$)。通过(3)式可得 J_0 与 R_{ct} 呈反比。

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

式中: R 与 F 均为常数; T 为室温; n 为转移电子数^[24]。根据 J_0 值计算可知 PEDOT 的 R_{ct} 最大,PEDOT/GO-3 的 R_{ct} 最小。这与 EIS 测试结果一致。

表 2 各对电极的 Tafel 参数

Table 2 Tafel parameters of different counter electrodes

Counter electrode	$J_{lim}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$J_0/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
PEDOT	1.020	0.269
PEDOT/GO-1	1.812	0.549
PEDOT/GO-2	2.071	0.754
PEDOT/GO-3	2.782	1.324
PEDOT/GO-4	2.488	1.079
PEDOT/GO-5	2.085	1.017

3.10 光电性能测试

组装电池并测试各电池电流密度与电压(J - V)的关系, J - V 曲线和电池光电性能参数分别如图 10 与表 3 所示。

通过对比各电极的测试参数可知:PEDOT 电极的短路电流密度、填充因子以及光电转化效率最低(分别为 13.18 mA/cm^2 、 0.51 、 4.43%);所有电极的开路电压相差无几;PEDOT/GO-3 与 PEDOT/GO-4 的最大功率密度基本相同,但 PEDOT/GO-3 的光电性能相对最好,短路电流密度为 $14.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,开路电压为 0.64 V ,最大功率密度为 $6.23 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,填充因子 0.68 ,光电转化效率为 6.23% 。这说明 PEDOT/GO-3 与 PEDOT/GO-4 材料的电导率更高,对碘化物的还原具有更高的活性。复合薄膜的光电性能优于 PEDOT 薄膜,结合各材料的电导率测试,可以将其原因归结于加入的 GO 提高了材料的导电性能,PEDOT 与 GO 之间的 π - π 协同作用使反应速度加快。

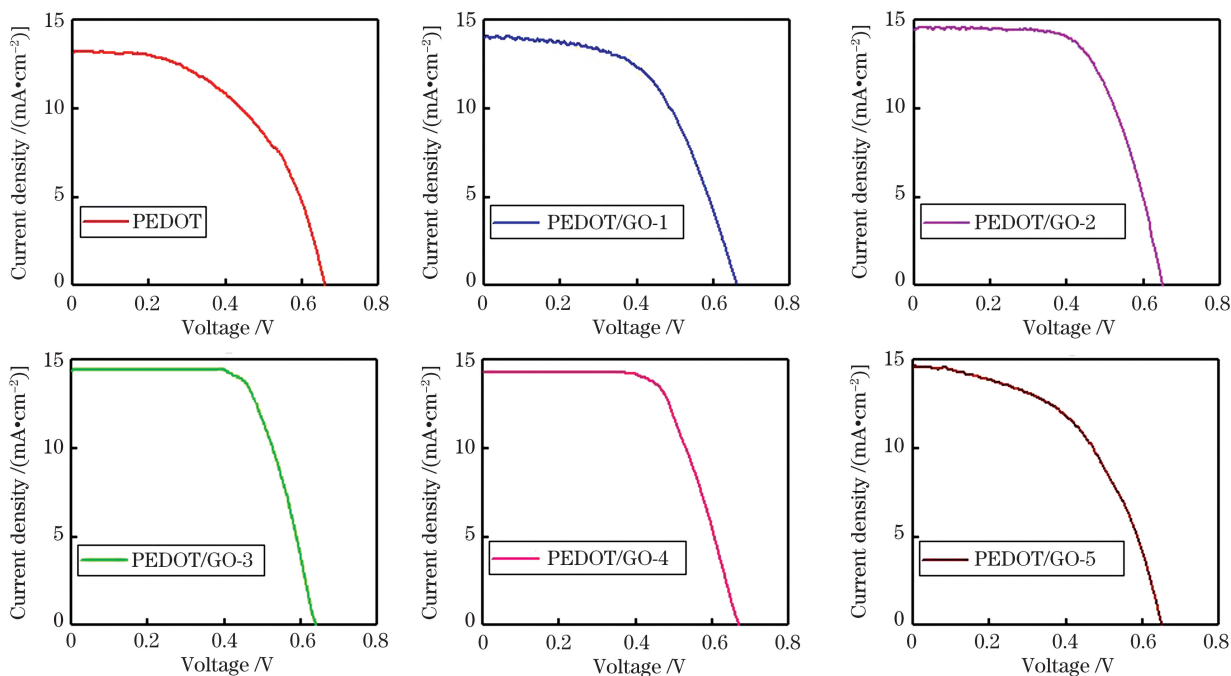
图 10 各对电极的 J - V 曲线Fig. 10 J - V curves of different counter electrodes

表 3 各对电极组装电池的性能参数

Table 3 Photoelectric parameters of batteries assembled with different counter electrodes

Electrode	Short-circuit current density/(mA · cm ⁻²)	Open circuit voltage/V	Fill factor	Photoelectric conversion efficiency/%
PEDOT	13.18	0.66	0.51	4.43
PEDOT/GO-1	14.06	0.66	0.55	5.12
PEDOT/GO-2	14.45	0.65	0.63	5.94
PEDOT/GO-3	14.38	0.64	0.68	6.23
PEDOT/GO-4	14.34	0.67	0.65	6.17
PEDOT/GO-5	14.52	0.65	0.52	4.83

Notes:calculated data error is $\pm 2\%$.

4 结 论

本文通过恒电位电化学法沉积了 PEDOT/GO 复合薄膜,并对薄膜的物相进行了表征,结果显示 PEDOT 成功地覆盖于 GO 片层上。对 PEDOT/GO 复合薄膜进行电化学性能测试,测试结果表明,GO 的加入可以提高薄膜的性能,降低阻抗,提高薄膜的电导率。采用质量浓度为 0.3 g/L 的 GO 分散液制得的复合薄膜的性能最优,其方阻由 PEDOT 的 986.73 Ω /sq 降低至 293.43 Ω /sq,电荷转移电阻最低,填充因子为 0.68,与 PEDOT 相比光电转化效率从 4.43% 提高到 6.23%。改变 GO 在前驱体

混合液中的浓度可以使复合材料的导电性能有所提高,但 GO 的添加量需要通过测试进行适当优化,无论是太多还是太少都会影响复合薄膜的电导率和催化活性,降低光电转化效率。在此基础上,本研究小组后续拟将复合材料中的 GO 还原成导电能力更强的 rGO,这也许会继续提高复合薄膜的电导率,从而提高电池的光电转换效率。

参 考 文 献

- [1] Shi X, Sun C, Wang X Q. One-dimensional diffraction grating structure for rear reflection surface of thin film silicon solar cells [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 010501.

- 石鑫, 孙诚, 王晓秋. 适用于薄膜硅太阳能电池背反射面的一维衍射光栅结构[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 010501.
- [2] Li X, Zhao Y H, Peng H, et al. Solar cells with surface modified Cs-doped ZnO nanorod array as electron transporting layer[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(7): 0731001.
李雪, 赵宇涵, 彭辉, 等. 以表面修饰铯掺杂 ZnO 纳米柱阵列为电子传输层的太阳能电池[J]. 光学学报, 2018, 38(7): 0731001.
- [3] Gobeze H B, Das S K, D' Souza F. Femtosecond transient absorption study of supramolecularly assembled metal tetrapyrrole-TiO₂ thin films[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(30): 16660-16671.
- [4] Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(19): 5975-6023.
- [5] Saxena A P, Deepa M, Joshi A G, et al. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-ionic liquid functionalized graphene/reduced graphene oxide nanostructures: improved conduction and electrochromism[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4): 1115-1126.
- [6] Chen W, Rakhi R B, Alshareef H N. Capacitance enhancement of polyaniline coated curved-graphene supercapacitors in a redox-active electrolyte[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4134-4138.
- [7] Li M F, Li H Y, Zhong W B, et al. Stretchable conductive polypyrrole/polyurethane (PPy/PU) strain sensor with netlike microcracks for human breath detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(2): 1313-1319.
- [8] Lehtimäki S, Suominen M, Damlin P, et al. Preparation of supercapacitors on flexible substrates with electrodeposited PEDOT/graphene composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(40): 22137-22147.
- [9] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [10] Wang Q, Yan J, Fan Z J. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3): 729-762.
- [11] Jia H P, Su X J, Hou G L, et al. Molecular dynamics simulation of interactions on graphene/polypyrrole nanocomposites interface[J]. Integrated Ferroelectrics, 2013, 145(1): 130-139.
- [12] Chang Z H, Feng D Y, Huang Z H, et al. Electrochemical deposition of highly loaded polypyrrole on individual carbon nanotubes in carbon nanotube film for supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 552-559.
- [13] Yang D, Nie Z Q, Zhai A P, et al. Surface-enhanced Raman scattering performances of GO/AuNRs composite substrates excited by radially polarized light[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(6): 0630003.
杨东, 聂仲泉, 翟爱平, 等. 径向偏振光激发氧化石墨烯/金纳米棒复合基底的表面增强拉曼散射性能[J]. 光学学报, 2019, 39(6): 0630003.
- [14] Tian Z H, Si C F, Qu W S, et al. High-performance organic photovoltaics using solution-processed graphene oxide[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(4): 0416001.
田正浩, 司长峰, 屈文山, 等. 基于溶液加工氧化石墨烯的高性能有机太阳能电池[J]. 光学学报, 2017, 37(4): 0416001.
- [15] Nabilah Azman N H, Lim H N, Sulaiman Y. Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 785-792.
- [16] Pal K, Panwar V, Bag S, et al. Graphene oxide-polyaniline-polypyrrole nanocomposite for a supercapacitor electrode[J]. RSC Advances, 2015, 5(4): 3005-3010.
- [17] Neugebauer H. Infrared signatures of positive and negative charge carriers in conjugated polymers with low band gaps[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 563(1): 153-159.
- [18] Cai G F, Darmawan P, Cui M Q, et al. Highly stable transparent conductive silver grid/PEDOT:PSS electrodes for integrated bifunctional flexible electrochromic supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(4): 1501882.
- [19] Ambrosi A, Pumera M. Electrochemically exfoliated graphene and graphene oxide for energy storage and electrochemistry applications[J]. Chemistry - A European Journal, 2016, 22(1): 153-159.
- [20] Moraes B R, Campos N S, Izumi C M S. Surface-enhanced Raman scattering of EDOT and PEDOT on silver and gold nanoparticles[J]. Vibrational Spectroscopy, 2018, 96: 137-142.
- [21] Feng X M, Li R M, Yan Z Z, et al. Preparation of graphene/polypyrrole composite film via electrodeposition

- for supercapacitors [J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2012, 11(6): 1080-1086.
- [22] Liu W T, Fang Y Y, Xu P, et al. Two-step electrochemical synthesis of polypyrrole/reduced graphene oxide composites as efficient Pt-free counter electrode for plastic dye-sensitized solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(18): 16249-16256.
- [23] Xu S Z, Zhou X J, Wu K, et al. Electrochemical performances of layered polypyrrole/chemically reduced graphene oxide nanocomposites as supercapacitor electrodes[J]. Journal of Electrochemistry, 2012, 18: 348-358.
- [24] Mustafa M N, Shafie S, Zainal Z, et al. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with various carbon-based materials as counter electrodes for dye sensitized solar cells[J]. Materials & Design, 2017, 136: 249-257.