

# 交联孔隙结构 TiO<sub>2</sub>-PEDOT:PSS 纳米复合薄膜的制备及作为对电极的应用

徐顺建<sup>1</sup> 黄勇<sup>2</sup> 钟炜<sup>1</sup> 肖宗湖<sup>1</sup> 罗永平<sup>1</sup> 欧惠<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 新余学院新余新能源研究所, 江西 新余 338004; <sup>2</sup> 新余学院数学与计算机科学学院, 江西 新余 338004)

**摘要** 以 TiO<sub>2</sub> 为多孔模板并以聚 3,4-亚乙二氧基噻吩-聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 为催化材料合成了具有交联孔隙结构的 TiO<sub>2</sub>-PEDOT:PSS 纳米复合薄膜 (TPNF), 并将其作为对电极应用于染料敏化太阳能电池 (DSC)。首先将 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒沉积在导电的掺杂氟的 SnO<sub>2</sub> 透明玻璃 (FTO) 上形成骨架和孔隙均在纳米级别的模板, 随后将 PEDOT:PSS 水溶液附着在模板的骨架表面, 最终经热处理获得 TPNF。通过优化模板结构和旋涂转速, 获得了催化活性优异的 TPNF, 组装后 DSC 的填充因子和转换效率分别达到 0.528 和 4.57%, 均远高于纯 PEDOT:PSS 薄膜组装的器件的填充因子 (0.297) 和转换效率 (1.98%)。改善的光电性能归功于 TPNF 具有优异的协同效应: 导电的 TiO<sub>2</sub> 骨架为电子迁移提供了快速路径, 同时涂覆在骨架表面的 PEDOT:PSS 通过扩展表面积为还原电解质提供了更多的催化活性点。

**关键词** 薄膜; 光学器件; 导电聚合物; 纳米复合材料; 对电极; 太阳能电池

**中图分类号** TM914 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0931001

## Synthesis of TiO<sub>2</sub>-PEDOT:PSS Nanocomposite Film and Its Application for Dye-Sensitized Solar Cells as Counter Electrode

Xu Shunjian<sup>1</sup> Huang Yong<sup>2</sup> Zhong Wei<sup>1</sup> Xiao Zonghu<sup>1</sup> Luo Yongping<sup>1</sup> Ou Hui<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Xinyu Institute of New Energy, Xinyu University, Xinyu, Jiangxi 338004, China  
<sup>2</sup> School of Mathematics and Computer Sciences, Xinyu University, Xinyu, Jiangxi 338004, China)

**Abstract** Nanocomposite films with interconnected pores are fabricated using TiO<sub>2</sub> as porous template with poly 3,4-ethylenedioxythiophene:polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) as catalyst, and then are developed as alternative counter electrodes for dye-sensitized solar cells (DSC). The porous templates are prepared by depositing the TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the conductive SnO<sub>2</sub> transparent glass doping fluorine (FTO), followed by annealing. The nanocomposite films are then completed by spin coating of the commercial PEDOT:PSS aqueous solution into the template. By optimizing the template structures and the spin coating rates, the nanocomposite film with excellent catalytic activity for the tri-iodide reduction is obtained. When employing this nanocomposite film as the counter electrode for the DSC, the optimum fill factor and efficiency respectively reach to 0.528 and 4.57%, which are greatly higher than those of the cells with the pure PEDOT:PSS film as the counter electrode. The fill factor and efficiency of the latter are 0.297 and 1.98%, respectively. The improved photovoltaic performances are attributed to the excellent synergistic effects of the nanocomposite film. The conducting TiO<sub>2</sub> skeleton provides high-speed conductive paths for the electrons transportation, and the PEDOT:PSS adhered on the skeleton engenders large surface area provides more active sites for the tri-iodide reduction.

**Key words** thin films; optical device; conducting polymer; nanocomposite material; counter electrode; solar cell

**OCIS codes** 310.6845; 040.5350; 160.4236; 230.2090

**收稿日期**: 2014-04-01; **收到修改稿日期**: 2014-05-22

**基金项目**: 国家自然科学基金 (51162025, 51263021)、江西省青年科学家培养对象计划 (20133BCB23035)、江西省高等学校科技落地计划 (KJLD13100)、江西省教育厅资助科研项目 (GJJ13776)

**作者简介**: 徐顺建 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要从事新型薄膜太阳能电池关键材料与器件方面的研究。

E-mail: xushunjian@126.com

## 1 引 言

染料敏化太阳电池(DSC)具有成本较低、可柔性化、装饰性强以及可半透明化等优势,其问世无疑对解决当今世界紧迫的能源问题开辟了一条新的途径<sup>[1-2]</sup>。在构成DSC的4个主要部件中,对电极扮演着收集外路电子并催化还原电解质的角色,其典型的结构由透明导电基底[如掺杂的SnO<sub>2</sub>透明玻璃(FTO)和镀有氧化铟锡的基体玻璃(ITO)]以及沉积其上的铂催化层组成。然而,铂作为贵金属,其使用不仅增加了器件的成本,而且因长时间浸泡在电解质中易被腐蚀(生成Pt<sub>2</sub>),最终影响器件的稳定性<sup>[3]</sup>。此外,铂催化层较高的沉积温度(400℃)限制了其在柔性器件中的应用。由此可见,研制能取代铂的催化材料成为本领域迫切须解决的问题。

目前所考察的催化材料的类型繁多,涵盖了碳材料(如介孔碳、石墨烯、炭黑)<sup>[4-6]</sup>、导电无机化合物(如TiN、NiS)<sup>[7-8]</sup>以及导电聚合物[如聚苯胺、聚吡咯、聚3,4-亚乙二氧基噻吩-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)]<sup>[9-14]</sup>等材料。上述催化材料中,PEDOT:PSS因具有较佳催化活性、较轻的质量以及较高的环境稳定性等特征引起了极大的关注。特别是不同于聚苯胺较难溶于一般溶剂,PEDOT:PSS能配成均匀的水溶液(已有商业化产品),其催化层可采用简易的溶液旋涂方法获得<sup>[11]</sup>。然而,由PEDOT:PSS水溶液为起始原料获得的催化层存在两点不足<sup>[12-14]</sup>:1)导电率较低( $<1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ );2)由于其平面结构无法为还原电解质提供足够的催化活性点导致较差的催化活性。在制备碳对电极时,为了弥补相同表面积下碳材料催化活性不如铂的不足,常用的手段是将碳催化层制成多孔状<sup>[15]</sup>。因此,引入导电多孔模板作为PEDOT:PSS涂覆的支撑骨架从而赋予PEDOT:PSS催化层具有多孔结构是进一步改善其综合性能的潜在方法。

本文以导电性能较佳的TiO<sub>2</sub>为多孔模板骨架材料以及以涂覆在骨架表面的PEDOT:PSS为催化材料构建了具有三维孔隙结构的TiO<sub>2</sub>-PEDOT:PSS纳米复合薄膜(TPNF),并将其作为对电极应用于DSC。通过优化模板结构(包括单层结构与双层结构)和旋涂转速,获得了催化活性优异的TPNF,组装后DSC的转换效率达到4.57%,其值高于纯PEDOT:PSS薄膜(无模板)组装的器件的转换效率(1.98%)。

## 2 实 验

### 2.1 TiO<sub>2</sub>模板的制备

单层结构模板:将1g粒度约25nm的TiO<sub>2</sub>纳米粉末(Degussa P25)分散在4mL的SnCl<sub>4</sub>水溶液中,并加入一定量的乙醇,经研磨获得混合浆料;随后将获得的混合浆料沉积在FTO上,经150℃保温30min获得单层结构模板(MT)。

双层结构模板:首先将粒度约25nm的TiO<sub>2</sub>纳米粉末、PEG-20000、二次水、乙酰丙酮、无水乙醇、Triton X100通过研磨配成小粒径TiO<sub>2</sub>混合浆料,同时用粒度约100nm的普通TiO<sub>2</sub>粉末取代上述混合浆料中的TiO<sub>2</sub>纳米粉末配成大粒径TiO<sub>2</sub>混合浆料;随后依次将小粒径TiO<sub>2</sub>混合浆料和大粒径TiO<sub>2</sub>混合浆料涂覆在FTO上;最后经450℃一次烧结、40mM TiCl<sub>4</sub>水溶液处理及450℃二次烧结获得双层结构模板(DT)。

### 2.2 TPNF的制备与器件组装

TPNF的合成:将0.2%(质量分数)的PEDOT:PSS水溶液旋涂在TiO<sub>2</sub>模板上,经真空80℃保温2h获得TPNF。为了考察PEDOT:PSS负载量的影响,旋涂转速分别设定为2000、4000、6000r/min,其中使用模板MT的TPNF依次命名为MTP-2、MTP-4和MTP-6,采用模板DT的TPNF依次命名为DTP-2、DTP-4和DTP-6。作为对比,在旋涂转速为2000r/min下采用相同工艺合成了纯PEDOT:PSS薄膜。

器件组装:将经N719染料敏化的光阳极和对电极(即TPNF和纯PEDOT:PSS薄膜)叠成三明治结构,中间插入50μm厚垫片,随后缓慢地注入电解质,封装后获得DSC。电解质为0.6M 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘、0.05M I<sub>2</sub>, 0.1M LiI、0.5M 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液。光阳极的制备工艺参见前期研究<sup>[15]</sup>。

### 2.3 表征与测试

用Nova Nano SEM450型扫描电镜(SEM)观察试样的形貌;用牛津INCA250 X-MAX 50型能谱仪(EDS)测定试样的元素种类;用布鲁克D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)分析试样的晶体结构;用普析TU-1901型紫外可见光光度计测定试样的透射率。电化学阻抗谱(EIS)和Tafel极化曲线测试采用两个相同对电极构成的、对称结构的电化学电池,其中EIS测试条件为暗场、频率范围0.01~100kHz、交流幅值10mV以及偏压0.8V,Tafel曲线测试条件为扫描速率10mV·s<sup>-1</sup>;DSC的光电性能测试采

用 CHF-XM500 型平行光氙灯光源为模拟光源,光强度为 100 mW·cm<sup>-2</sup>。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 TPNF 的形貌与结构

单层结构模板 MT 和双层结构模板 DT 的 SEM 形貌如图 1 所示。由模板的截面形貌(图 1 中的插入图)可知,MT 要远薄于 DT,相应的膜厚分别 5 μm 和 20 μm。进一步的观察发现,两种模板均具有发达的交联孔结构和分布较为均匀的骨架,其中 MT 中 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒堆积形成的孔的尺寸在 10~100 nm 之间。图 1 还说明,DT 由靠近 FTO 的小粒径 TiO<sub>2</sub> 层以及其上的大粒径 TiO<sub>2</sub> 层组成,其中小

粒径层的厚度约 12 μm 且孔的尺寸分布与 MT 相似,大粒径层的厚度约 8 μm 且孔尺寸约几百纳米,两层之间具有较好的接触界面。两种模板的 EDS 图谱如图 2 所示。在 DT 中仅检查到 Ti 和 O 两种元素,确认了 DT 为纯 TiO<sub>2</sub> 纳米孔薄膜。相比之下,MT 中除了含有 Ti 和 O 两种元素,还存在少量的 Sn 元素。MT 中的 Sn 来源于添加到起始混合浆料的 SnCl<sub>4</sub> 水溶液中的锡酸[Sn(OH)<sub>4</sub> 或者 SnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]。在热处理阶段,锡酸脱水转化成 SnO<sub>2</sub>,弥散地分布在 MT 中,起着粘结 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒以及 TiO<sub>2</sub> 薄膜与 FTO 的作用,进而减少了外路电子迁移时在界面处的损耗<sup>[16]</sup>。

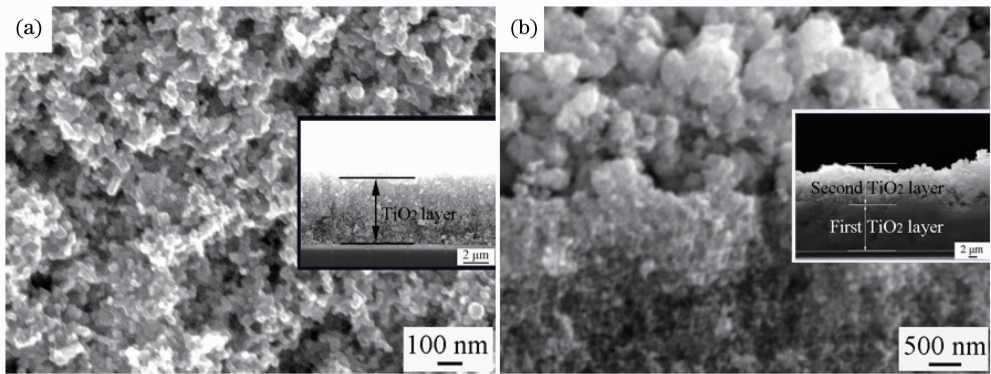


图 1 多孔模板的 SEM 形貌图。(a)单层结构 TiO<sub>2</sub> 模板;(b)双层结构 TiO<sub>2</sub> 模板

Fig. 1 SEM morphologies of porous templates. (a) Monolayer TiO<sub>2</sub> template; (b) double layer TiO<sub>2</sub> template

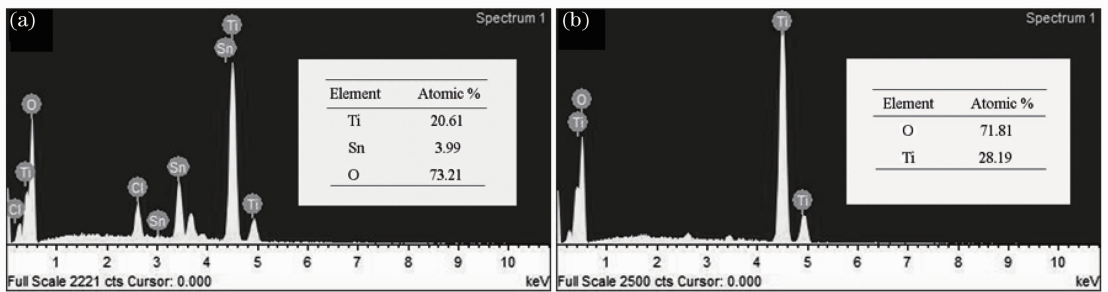


图 2 多孔模板的 EDS 图谱。(a)单层结构 TiO<sub>2</sub> 模板;(b)双层结构 TiO<sub>2</sub> 模板

Fig. 2 EDS patterns of porous templates. (a) Monolayer TiO<sub>2</sub> template; (b) double layer TiO<sub>2</sub> template

纯 PEDOT:PSS 薄膜和 TPNF(MTP-2,采用单层结构 MT)的 SEM 形貌如图 3 所示。图 3 清晰地显示了纯 PEDOT:PSS 薄膜仅具有粗糙表面的平面结构,即无法形成三维孔隙结构。当引入模板用于 PEDOT:PSS 涂覆时,合成的 TPNF 具有交联孔结构。通过对比 TPNF 涂覆前后的形貌[如图 1(a)和图 3(b)所示]可知,PEDOT:PSS 较好的包覆在 TiO<sub>2</sub> 骨架表面,促使 TPNF 的骨架要稍粗于模板。特别是位于 TiO<sub>2</sub> 颗粒之间颈部的 PEDOT:PSS,除

了提供催化活性点外,其本身作为半导体还具有进一步改善 TiO<sub>2</sub> 颗粒接触的功能。除了骨架稍有粗化外,TPNF 较好地继承了模板的孔隙结构。

图 4(a)列出了不同旋涂转速下获得的 TPNF(采用单层结构 MT)在可见光范围内的透射率曲线。作为比较,图 4(a)还列出了 FTO、纯 PEDOT:PSS 薄膜、MT 的透射率曲线,以上试样在测试时均未扣除 FTO。在可见光范围内,TPNF 的透射率随着旋涂转速增加而逐渐变大,且均低于模板的透射率。以波

长为 550 nm 时的透射率为例,如图 4(b)所示,TPNF 的透射率从旋涂转速为 2000 r/min 时的 27.8% 增加到 6000 r/min 时的 42.4%,相应值均低于模板的 44.6%。以上结果证实了通过改变旋涂转速可有效地调整 TPNF 中 PEDOT:PSS 的负载量,即旋涂转速越小负载量约大。图 4(a)还证实了 PEDOT:PSS 较好地进入模板内部,使 TPNF 比纯

PEDOT:PSS 薄膜涂覆了更多的 PEDOT:PSS。纯 PEDOT:PSS 薄膜在 550 nm 时的透射率为 81.2%,相对于涂膜前的 FTO(82.1%),减幅仅为 0.9%。相比之下,TPNF 相对于模板均具有更大减幅,当旋涂转速为 2000、4000、6000 r/min 时,相应的减幅依次为 16.8%、13.5%和 2.2%。

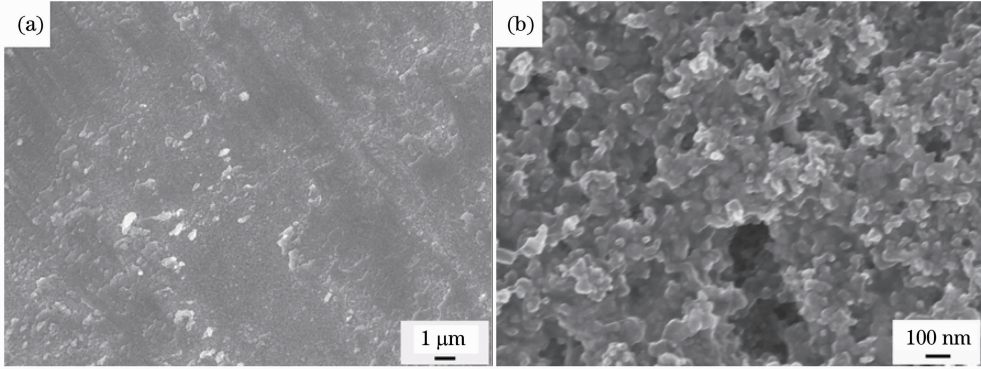


图 3 (a)纯 PEDOT:PSS 薄膜和(b) TPNF 的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM morphologies of (a) pure PEDOT:PSS film and (b) TPNF

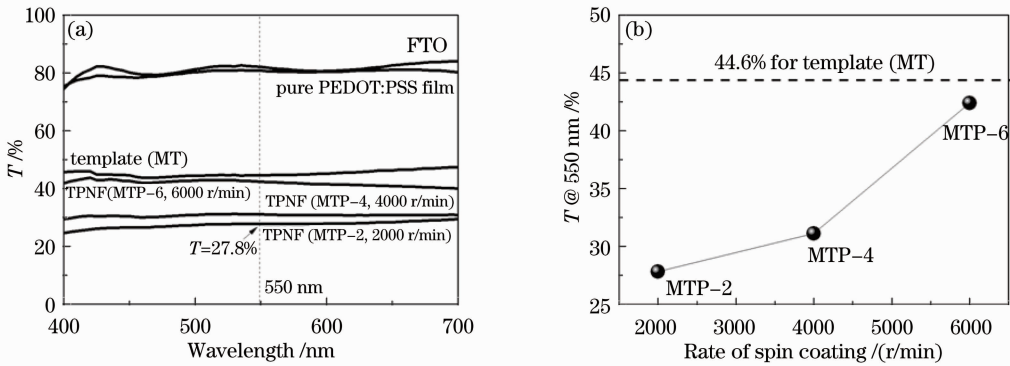


图 4 (a)可见光范围内薄膜的透射率; (b)旋涂转速对 TPNF 在 550 nm 波长时透射率的影响

Fig. 4 (a) Optical transmittances of various films at visible region; (b) effect of the spin coating rate on the transmittance at 550 nm of TPNF

TPNF(MTP-2,采用单层结构 MT)的 XRD 曲线如图 5 所示。在出现的明显的衍射峰中,除了 FTO 和  $\text{TiO}_2$  的衍射峰外,还观察到属于  $\text{SnO}_2$  的 4 个特征衍射峰,即(110)、(101)、(210)和(310)晶面衍射峰,证实了  $\text{SnO}_2$  的形成。此外,缺少明显的 PEDOT:PSS 衍射峰,说明 TPNF 中的 PEDOT:PSS 具有较低的结晶度以及相对较少的含量。

### 3.2 TPNF 组装的器件的光电性能

将合成的 TPNF 作为对电极经组装获得 DSC,相应的电能-电压( $J$ - $V$ )曲线和光电性能参数分别如图 6 和表 1 所示。作为比较,图 6 和表 1 同时列出了

纯 PEDOT:PSS 薄膜作为 DSC 对电极的光电性能: 电流密度( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )、填充因子( $F_F$ )和转换效率( $\eta$ )分别为  $9.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.682 \text{ V}$ 、 $0.297$  和  $1.98\%$ 。相比于纯 PEDOT:PSS 对电极,采用模板 MT 和 DT 获得的 TPNF 对电极的  $\eta$  均呈现不同程度的提升,前者的  $\eta$  值在  $4.13\% \sim 4.57\%$  之间,后者的  $\eta$  值在  $2.01\% \sim 2.97\%$  之间。改善的效率主要归功于  $F_F$  的增加,采用 MT 的 TPNF 对电极的  $F_F$  值在  $0.507 \sim 0.528$  之间,采用 DT 的 TPNF 对电极的  $F_F$  值在  $0.333 \sim 0.443$  之间。此外,对于相同模板的 TPNF 对电极,随着旋涂转速的减少(即

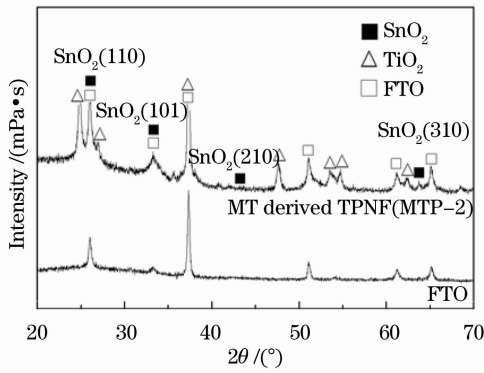


图5 TPNF 的 XRD 曲线

Fig. 5 XRD pattern of TPNF

PEDOT:PSS 负载量的增加), 相应器件的  $F_F$  和  $\eta$  总体上均逐渐增大。

表1 模板和旋涂转速对 TPNF 对电极 DSC 光电性能的影响

Table 1 Influence of the template and spin coating rate on the photovoltaic parameters of DSC with TPNF as counter electrode

Electrode	Template	Rate of spin coating / (r·min <sup>-1</sup> )	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	$F_F$	$\eta/\%$
MTP-2	Monolayer TiO <sub>2</sub> film	2000	12.17	0.711	0.528	4.57
MTP-4		4000	11.47	0.705	0.522	4.22
MTP-6		6000	11.42	0.714	0.507	4.13
DPT-2	Double layer TiO <sub>2</sub>	2000	8.97	0.692	0.443	2.75
DPT-4		4000	10.14	0.694	0.422	2.97
DPT-6		6000	8.63	0.699	0.333	2.01
PEDOT:PSS	—	2000	9.76	0.682	0.297	1.98

在 DSC 中, 来自光阳极的碘三离子( $I_3^-$ )扩散至对电极表面的催化活性点处和经外电路导入的电子发生还原反应, 生成碘离子( $I^-$ )并扩散回光阳极, 反应式为  $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ , 完成了对电极的功能。TPNF 对电极具有如下三个主要特点: 1) 多孔模板不仅为 PEDOT:PSS 涂覆提供了支撑, 而且其导电性能较佳的 TiO<sub>2</sub> 骨架为外路电子从 FTO 运输到 PEDOT:PSS 涂层参与  $I_3^-$  还原提供了快速路径; 2) 涂覆在骨架表面的 PEDOT:PSS 通过扩展其表面积为还原  $I_3^-$  提供了更多的催化活性点; 3) TPNF 中的交联孔为  $I^-/I_3^-$  扩散提供有利的通道[如图 3(b)所示]。因此, TPNF 对电极具有比纯 PEDOT:PSS 对电极更优异催化活性, 最终提升了器件的  $F_F$  和  $\eta$ 。TPNF 对电极的结构示意图如图 7 所示。此外, 相对于采用单层结构模板的 TPNF, 由于采用双层结构模板的 TPNF 具有更厚的骨架薄膜(如图 1 所示), 一方面延长了外路电子在骨架中的迁移路径, 增加了电子迁移时间和电子损耗几率, 从而无法供应充足的电子参与  $I_3^-$  还原; 另一方面延长了  $I^-/I_3^-$  在孔道中的扩散长度, 增加了  $I^-/I_3^-$  扩散时间以及

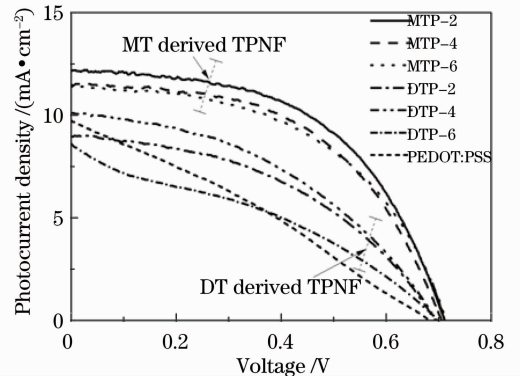
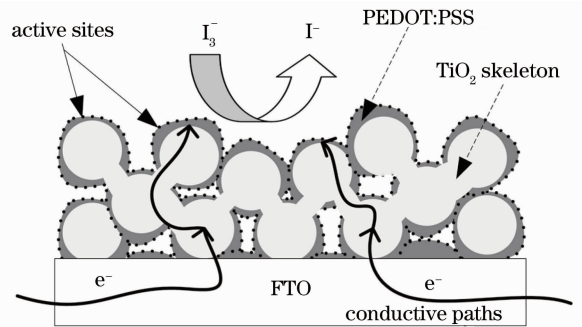
图6 模板和旋涂转速对 TPNF 对电极 DSC 的  $J-V$  曲线的影响Fig. 6 Influence of the template and spin coating rate on the  $J-V$  curves of DSC with TPNF as counter electrode

图7 TPNF 对电极的结构示意图

Fig. 7 Structure schematic diagram of TPNF counter electrode

$I^-$  重新被复合的几率。因此, 双层结构模板获得 TPNF 对电极具有相对较差的  $F_F$  和  $\eta$ 。

为了进一步证实 TPNF 对电极具有比纯 PEDOT:PSS 对电极更佳的催化活性, 采用 EIS 图谱和 Tafel 极化曲线对其进行评估。

### 3.3 TPNF 的催化活性

四种薄膜(包括纯 PEDOT:PSS 薄膜以及三种采用单层结构模板的 TPNF)的 EIS 图谱和 Tafel 极化

曲线如图 8 所示,相应的电化学性能参数列在表 2 中。由 EIS 图谱可知,旋涂转速对 TPNF 的欧姆串阻 ( $R_s$ )影响不显著,其值在 19.22~20.24  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间且均与纯 PEDOT:PSS 薄膜的  $R_s$  值(19.50  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )相近,说明薄膜的方块电阻并不是造成器件光电性能差异的主要原因。不同于  $R_s$ ,四种对电极的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )差异十分明显。三种 TPNF 均具有比纯 PEDOT:PSS 薄膜更小的  $R_{ct}$ ,前三者的值在 5.85~11.36  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间,后者的值为 16.85  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,意味

着 TPNF 具有更佳的催化活性<sup>[4]</sup>。Tafel 曲线进一步证实了 TPNF 具有更优异的催化活性,三种 TPNF 的交换电流密度( $J_0$ )值在 0.86~1.98  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间,均大于纯 PEDOT:PSS 薄膜(0.39  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。此外,三种 TPNF 的极限电流密度( $J_{lim}$ )同样大于纯 PEDOT:PSS 薄膜,证实了 TPNF 中的交联孔为  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  扩散提供了有利的通道,从而增强了  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  在其表面的扩散能力<sup>[17]</sup>。

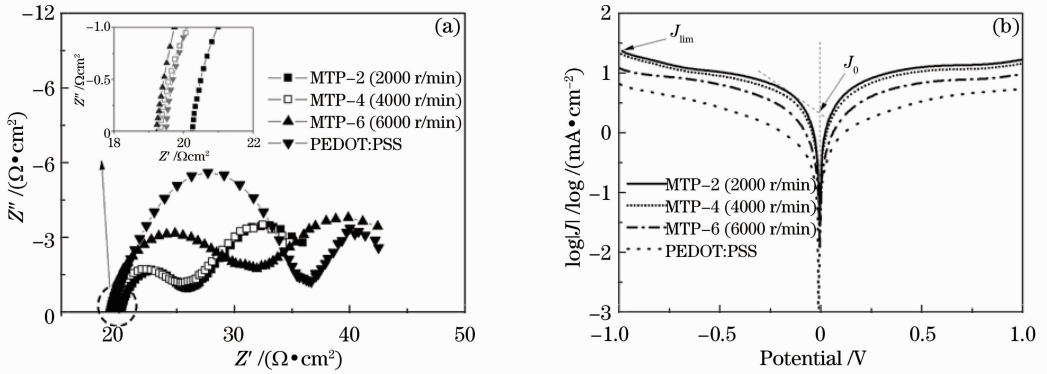


图 8 纯 PEDOT:PSS 薄膜和 TPNF 的(a)EIS 图谱和(b)Tafel 极化曲线

Fig. 8 (a) EIS pattern and (b) Tafel polarization curves of pure PEDOT:PSS film and TPNF

EIS 图谱和 Tafel 极化曲线还表明,随着旋涂转速的减少,TPNF 的催化活性得以逐步改善,其原因在于 PEDOT:PSS 负载量增加引起的催化活性点增加,最终体现为器件的  $F_r$  和  $\eta$  的逐渐变大(如图 4 和图 6 所示)。以上结果暗示着,在性能最佳的 TPNF 的基础上增加 PEDOT:PSS 负载量存在进一步提升器件效率的可能性。为此,采用相同工艺对性能最佳的 TPNF(MTP-2)进行二次旋涂,合成的 TPNF 的透射率曲线以及器件的  $J-V$  曲线如图 9 所示。TPNF 在 550 nm 波长时的透射率由二次旋涂前的 27.8%下降到二次旋涂后的 22.7%,证实了 PEDOT:PSS 负载量的进一步增加。然而,增加 PEDOT:PSS 负载量后,器件的效率反而下降到

4.02%。由此可见,在本研究中对单层结构模板进行一次转速为 2000 r/min 的旋涂是最佳方案。

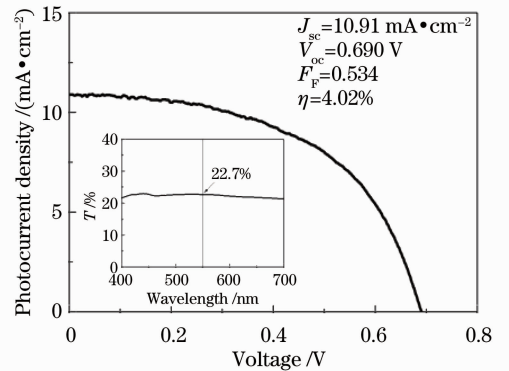


图 9 二次旋涂 TPNF 组装的器件的  $J-V$  曲线 (插入图为透射率曲线)

Fig. 9  $J-V$  curves of TPNF after second spin coating (insert shows the optical transmittance curve)

表 2 纯 PEDOT:PSS 薄膜和 TPNF 的电化学性能

Table 2 Electrochemical parameters of pure PEDOT:PSS film and TPNF

Film	Template	Rate of spin coating / (r·min <sup>-1</sup> )	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$J_0 / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$J_{lim} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
MTP-2	MT	2000	20.24	5.85	1.98	23.44
MTP-4		4000	19.32	6.34	1.82	20.89
MTP-6		6000	19.22	11.36	0.86	12.02
PEDOT:PSS	—	2000	19.50	16.85	0.39	6.46

## 4 结 论

1) TPNF 具有良好的协同效应, 即导电的 TiO<sub>2</sub> 骨架为电子迁移提供了快速路径以及涂覆在骨架表面的 PEDOT:PSS 通过扩展其表面积为还原电解质提供了更多的催化活性点, 因此比纯 PEDOT:PSS 薄膜具有更佳的催化活性以及获得更高效率的器件。

2) 由于单层结构模板具有适度的外路电子迁移路径和氧化还原对扩散长度, 因此比双层结构模板更适合用于 PEDOT:PSS 涂覆。

3) 对于相同模板的 TPNF, 随着旋涂转速的减少(即 PEDOT:PSS 负载量的增加), 相应器件的效率总体上均逐渐增大, 其中采用单层结构模板的 TPNF 的效率从 4.13% 增加到 4.57%, 采用双层结构模板的 TPNF 的效率在 2.01%~2.97% 之间。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Rong, Zhang Haiyan, Wang Wenguang, *et al.*. Improvement of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub> nanoarray-TiO<sub>2</sub>/graphene nanocrystal composite film as photoanode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(12): 1216001.  
王 蓉, 张海燕, 王文广, 等. 二氧化钛阵列-二氧化钛/石墨烯颗粒复合结构光阳极对染料敏化太阳能电池的改善[J]. *光学学报*, 2013, 33(12): 1216001.
- 2 Li Qinghua, Wang Yingmin, Li Wenjie, *et al.*. Application of the novel porous gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0516001.  
李清华, 王应民, 李文杰, 等. 新型多孔凝胶电解质的制备及其在准固态柔性基染料敏化太阳能电池中的应用[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0516001.
- 3 Lan Zhang, Wu Jihuai. Flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(11): 2248-2253.  
兰 章, 吴季怀. 柔性染料敏化太阳能电池[J]. *化学进展*, 2010, 22(11): 2248-2253.
- 4 Xu Shunjian, Luo Yufeng, Zhong Wei, *et al.*. Dye-sensitized solar cells employing graphene nanosheets as counter electrode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(10): 1023003.  
徐顺建, 罗玉峰, 钟 炜, 等. 石墨烯纳米片对电极染料敏化太阳能电池[J]. *光学学报*, 2013, 33(10): 1023003.
- 5 Q W Jiang, G R Li, F Wang, *et al.*. Highly ordered mesoporous carbon arrays from natural wood materials as counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(7): 924-927.
- 6 G R Li, F Wang, J Song, *et al.*. TiN-conductive carbon black composite as counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 216-220.
- 7 Chen Peter, Wu Wanyu. The use of sputter deposited TiN thin film as a surface conducting layer on the counter electrode of flexible plastic dye-sensitized solar cells [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231: 140-143.
- 8 Zhao Wei, Zhu Xiaolong, Bi Hui, *et al.*. Novel two-step synthesis of NiS nanoplatelet arrays as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 28-32.
- 9 Bu Chenghao, Tai Qidong, Liu Yumin, *et al.*. A transparent and stable polypyrrole counter electrode for dye-sensitized solar cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 221: 78-83.
- 10 Xiao Yaoming, Lin Jengyu, Wang Weiyang, *et al.*. Enhanced performance of low-cost dye sensitized solar cells with pulse-electropolymerized polyaniline counter electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90: 468-474.
- 11 Chiang Chienhung, Wu Chunguey. High-efficient dye-sensitized solar cell based on highly conducting and thermally stable PEDOT:PSS/glass counter electrode [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(7): 1769-1776.
- 12 T Yohannes, O Inganäs. Photoelectrochemical studies of the junction between poly[3-(4-octylphenyl)thiophene] and a redox polymer electrolyte [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 51(2): 193-202.
- 13 Trevisan Roberto, Döbbelin Markus, Boix PabloP, *et al.*. PEDOT Nanotube arrays as high performing counter electrodes for dye sensitized solar cells. study of the interactions among electrolytes and counter electrodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 781-784.
- 14 Yun Dongjin, Ra Hyemin, Rhee Shiwoo. Concentration effect of multiwalled carbon nanotube and poly ( 3, 4-ethylenedioxythiophene ) polymerized with poly ( 4-styrenesulfonate ) conjugated film on the catalytic activity for counter electrode in dye sensitized solar cells [J]. *Renewable Energy*, 2013, 50: 692-700.
- 15 Xu Shunjian, Luo Yufeng, Xiao Zonghu, *et al.*. In-situ formation of dispersed ZnO nanoparticles in mesoporous carbon counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 574-581.
- 16 Li Kexin, Luo Yanhong, Yu Zhexiong, *et al.*. Low temperature fabrication of efficient porous carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(7): 1346-1349.
- 17 Tai Sheng-Yen, Chang Chia-Feng, Liu Wei-Chen, *et al.*. Optically transparent counter electrode for dye-sensitized solar cells based on cobalt sulfide nanosheet arrays [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107: 66-70.

栏目编辑: 韩 峰