聚合溶液 pH 值对染料敏化太阳电池中聚吡咯对电极结构和性能的影响

苏 佳^{1,2} 芦 珊² 王莎莎² 张雪华^{2,*} 付玉彬^{1,*} 贺 涛^{2,*}

(¹中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东青岛 266100; ²国家纳米科学中心, 北京 100190)

摘要: 电化学合成聚吡咯(PPy)时, 聚合电解液的 pH 值对 PPy 薄膜的形貌和性质有较大的影响, 进而影响 PPy 薄膜对 I^-/I_3^- 的电催化活性以及基于 PPy 对电极(CE)的染料敏化太阳电池(DSSCs)的光电转换性能. 本文采用电化学恒电位方法, 在掺杂氟的 SnO_2 (FTO) 导电玻璃上合成出了对甲苯磺酸根离子掺杂的聚吡咯(PPy-TsO)电极, 并将其作为 DSSCs 的对电极. 通过改变吡咯聚合时聚合电解液的 pH 值, 借助扫描电镜(SEM)、紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、X-射线光电子能谱(XPS)和循环伏安(CV)等表征技术, 详细探讨了聚合溶液 pH 值对 PPy CE 形貌、结构及其对 I^-/I_3^- 的电催化性能的影响. 研究发现在 pH 2.0 下合成的聚吡咯对阴离子掺杂率最高且链共轭性最佳, 具有对 I^-/I_3^- 氧化还原介质最强的催化能力, 基于此 PPy CE 的电池光电转化效率也最高. pH 值太大或太小都不利于生成具有高掺杂率和高催化活性的 PPy 电极, 组装成 DSSCs 后的光电转换效率也较低.

关键词: 聚吡咯; 电化学聚合; pH 值; 电催化活性; 对电极; 染料敏化太阳电池

中图分类号: O646

Influence of pH Values on the Structure and Performance of a Polypyrrole Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

SU Jia^{1,2} LU Shan² WANG Sha-Sha² ZHANG Xue-Hua^{2,*} FU Yu-Bin^{1,*} HE Tao^{2,*}

(¹*Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong Province, P. R. China;*

²*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China)*

Abstract: The pH of the solution used to produce an electro-polymerized polypyrrole (PPy) film has a significant impact on the morphology and properties of the resulting film and, by extension, on the electrocatalytic activity of the film for the I^-/I_3^- redox reaction. Accordingly, the performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on PPy counter electrodes (CEs) is affected by solution pH. In this study, *p*-toluene sulfonate ion-doped PPy (PPy-TsO) CEs on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass substrates were fabricated using an electrochemical method under a constant bias in solutions with various pH values. The effect of the pH of the synthetic solution on the morphology, structure, and electrocatalytic activity during the I^-/I_3^- redox reaction of the obtained PPy CEs was thoroughly investigated by scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and cyclic voltammetry (CV). A pH value of 2.0 was found to represent the optimal value, since the PPy-TsO film produced at this pH exhibited the highest degree of doping, the longest conjugation length, and the highest catalytic activity. When working as the CE of a DSSC, this film also showed the highest power conversion efficiency. Films synthesized at pH values either above or below 2.0 exhibited inferior properties and lower performance when in DSSCs.

Received: April 17, 2014; Revised: May 26, 2014; Published on Web: May 27, 2014.

*Corresponding authors. HE Tao, Email: het@nanoctr.cn; Tel: +86-10-82545655. ZHANG Xue-Hua, Email: zhangxh@nanoctr.cn. FU Yu-Bin, Email: ffybb@ouc.edu.cn.

The project was supported by the Ministry of Science and Technology of China (2010DFB63530), National Natural Science Foundation of China (51043010, 21203039), and Hundred-Talent Program of Chinese Academy of Sciences.

科技部(2010DFB63530)、国家自然科学基金(51043010, 21203039)和中国科学院项目百人资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Polypyrrole; Electrochemical polymerization; pH value; Electrocatalytic activity; Counter electrode; Dye-sensitized solar cell

1 引言

自 1991 年染料敏化太阳电池(DSSCs)以其制备工艺简单、材料对环境友好、理论光电转换效率高、价格低廉等优点,引起了学术界和工业界的广泛关注.^{1,2} DSSCs 主要由工作电极(光阳极)、电解质(氧化还原介质,如 I^-/I_3^-)和对电极组成. 对电极在 DSSCs 中负责收集传输电池外电路中的电子并将电子传递给电解液中的电子受体,同时吸附并催化还原氧化还原介质使其再生.^{3,4} 对电极的特性和在其表面发生的还原反应速率直接影响着 DSSCs 的光电转换性能. 因此,对电极需具有高导电性、高电催化活性、大比表面积和良好的长期稳定性. 铂由于导电性好和催化活性高,目前在 DSSCs 中仍是性能最优、使用最广泛的对电极材料. 但铂材料非常稀有和昂贵,且长期在含碘类物质的电解液中有氧化溶解现象,极大限制了 DSSCs 大规模器件的研发和应用.⁵

目前研究广泛、催化性能较好的非铂类对电极材料主要有碳材料,⁶⁻⁸ 部分过渡金属的氮、碳或硫化物,⁹⁻¹¹ 有机导电聚合物,¹²⁻²⁰ 以及一些它们的复合物等.^{21,22} 聚吡咯(PPy)是一种典型的具有大共轭双键结构的有机导电聚合物,具有高导电率、空气中稳定、易于制备等优点,因而被广泛应用于电化学、电极材料、光学以及导电材料等方面.^{23,24} 作为 DSSCs 的对电极,PPy 的催化性能好、性质稳定,特别是可在导电基底上通过电化学方法低温原位聚合,易于制备大面积柔性电极等优点,吸引了越来越多的研究者的兴趣.^{19,25-27} Makris 等²⁵ 采用恒电压法制备了 PPy 作为准固态 DSSCs 的对电极 (PPy-CE), PPy 膜的厚度为 750 nm 时组装成 DSSC 器件的光电转换效率为 4.6%,比 Pt 对电极(Pt-CE)的转换效率(6.7%)低 30%. Xia 等²⁶ 采用恒电压法和气相聚合法制备的 PPy 薄膜作为 DSSCs 的 CE,所制备的 PPy 薄膜都对 I^-/I_3^- 反应有较高的电催化活性. Chen 等²⁷ 采用电化学共沉积制备的石墨烯量子点(GOD)掺杂的 PPy-GODs 薄膜作为 DSSCs 的 CE,电池的光电转换效率最高为 5.27%,相同条件下基于 Pt-CE 的电池光电转换效率为 6.02%. 如果基于 PPy-CE 的 DSSCs 能够取得和基于 Pt-CE 的 DSSCs 相媲美的光电转化效率,则可以大大地降低 DSSCs 的成本,有望在今后柔性电池和低成本电池的产业化研究中取代贵金属 Pt-CE.

PPy 可通过吡咯单体的化学氧化或电化学聚合来制备,其中化学氧化聚合得到的一般为粉末样品,而电化学聚合则可在导电基底上原位聚合直接得到 PPy 薄膜,操作简单,聚合和掺杂同时进行,得到的聚合产物不含氧化剂、纯度高,并且实验条件无需高温,特别适合柔性 DSSCs 对电极的制备.²⁸ 电化学聚合 PPy 是通过控制电化学氧化聚合条件(含吡咯单体的电解质溶液)在电极上沉积导电 PPy 膜的方式得到的,因此受聚合电解质溶液中的离子种类、溶剂和 pH 值等的影响很大.²⁹⁻³¹ 水是无任何污染且价格低廉、资源丰富的溶剂,水溶液在电化学中已得到广泛应用. 吡咯单体室温下在水中的溶解度为 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,吡咯的氧化电位在 0.7 V 左右. 因此,电化学制备 PPy 完全可以在水溶液中进行. 但是,水分子自身具有很强的亲核性,在水溶液中制备 PPy 时容易导致 PPy 低聚物的形成,对制备有序 PPy 薄膜非常不利. 同时,由于吡咯聚合时质子化和去质子化反应的发生,聚合溶液的 pH 值也会对 PPy 的电化学活性和稳定性产生影响.³² 在酸性溶液中,掺杂对阴离子易掺杂到吡咯中使 PPy 质子化,进而提高 PPy 的导电性和稳定性. 而在碱性溶液中,掺杂对阴离子被溶液中的羟基取代,PPy 被去质子化,最终降低产物的导电性,并破坏其稳定性,所以低 pH 或酸性溶液中有利于聚合反应的进行. 但是,聚合溶液的 pH 值太低,即酸性太强时,由于酸催化非共轭吡咯三聚体中间物的形成,使得 PPy 产物中含部分非共轭 PPy,最终降低 PPy 薄膜的导电性.³³ 因此,在水溶液中通过电化学制备高度有序低缺陷的 PPy 薄膜时,必须对聚合电溶液的 pH 值进行优化.

本文通过在吡咯和对甲苯磺酸钠(TsONa)的水溶液中加入对甲苯磺酸(TsOH)来调节聚合电解液的 pH 值,采用电化学恒电位方法,在掺杂氟的 SnO_2 (FTO)导电玻璃上原位合成了纳米颗粒结构堆积的 TsO^- 掺杂的 PPy CEs. 详细研究了聚合溶液 pH 值对 PPy-TsO 薄膜的聚合速率、表面形貌、链共轭性和对阴离子 TsO^- 掺杂率的影响,分析探讨了聚合溶液 pH 值对 PPy-TsO 薄膜对 I^-/I_3^- 反应的催化活性及基于 PPy-TsO CE 的 DSSCs 光电转换性能的影响. 为优化 PPy 薄膜的电化学制备,进一步提高基于 PPy-CE 的 DSSCs 的光电转换性能提供了实验与理论指导.

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

试剂: 吡咯, 分析纯, 购自北京国药集团化学试剂有限公司, 二次减压蒸馏后放入冰箱中备用. 乙醇、异丙醇和丙酮均为分析纯, 购自北京化工有限公司. TsOH、TsONa、碘(I_2)、高氯酸锂($LiClO_4$)、碘化锂(LiI)、4-叔丁基吡啶(TBP)、1-甲基-3-丙基咪唑啉(DMPImI)、乙腈和3-甲氧基丙腈(3-MPN)等购自Aldrich公司, 均为分析纯. 光敏染料D149(分析纯)购自上海绿色科技有限公司. TiO_2 胶体(颗粒大小为13 nm)、FTO导电玻璃($15 \Omega \cdot \square^{-1}$)和Surlyn 1072热封薄膜(厚度为25 μm)购自武汉格奥科教仪器有限公司.

仪器: 采用日立FE-SEM Hitachi S-4800冷场发射扫描电子显微镜表征不同pH值下制备的PPy-TsO电极的表面形貌; UV-Vis谱图采用美国Perkin Elmer公司的Lambda750型紫外-可见/近红外分光光度计测试; X射线光电子能谱(XPS)采用Thermo Scientific ESCALAB 250 X射线光电子能谱仪表征; PPy电极对 I^-/I_3^- 氧化还原反应的催化特性的循环伏安(CV)谱图采用上海CHI660D电化学工作站测试, 其中Pt片(1 cm $\times$ 1 cm)为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 电解液为含1 mmol $\cdot L^{-1}$ I_2 , 10 mmol $\cdot L^{-1}$ LiI和0.1 mol $\cdot L^{-1}$ $LiClO_4$ 的乙腈溶液, 扫描速率为50 mV $\cdot s^{-1}$. 电池的光电流密度-电压($J-V$)曲线采用美国Newport公司的ORIEL 69907太阳光模拟器, 在1.5 AM (85 mW $\cdot cm^{-2}$)光强下测定.

2.2 聚吡咯对电极的制备

首先将FTO导电玻璃分别用洗涤剂、丙酮、二次水、三次水各超声洗涤15 min, 放入异丙醇中备用. 聚合电解液中TsONa的浓度为0.2 mol $\cdot L^{-1}$, 吡咯单体浓度为0.15 mol $\cdot L^{-1}$. 配置不同pH值的聚合电解液时采用TsOH分别调节上述溶液的pH值为0.5、1.0、2.0、3.0和4.3. 采用三电极体系(Pt为对电极, SCE为参比电极, FTO为工作电极), 使用电化学恒电位法(0.8 V, vs SCE)在CHI660D电化学工作站、冰水浴条件下制备PPy CEs, 聚合时间为10 s. 不同pH值的溶液中制备的PPy-TsO薄膜分别标注为PPy-TsO-0.5、PPy-TsO-1.0、PPy-TsO-2.0、PPy-TsO-3.0和PPy-TsO-4.3. 聚合结束后取出, 用三次水冲洗干净, 高纯氮气吹干, 放在热台上于70 $^{\circ}C$ 下烧结30 min, 降温冷却后备用. 为对比电池性能, 采用热分解方法制备Pt CEs, 取浓度为30 mmol $\cdot L^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 ,

用旋涂的方法滴加在FTO上, 然后在385 $^{\circ}C$ 下烧30 min后降至室温, 备用.

2.3 DSSCs的制备

DSSCs的制备包括 TiO_2 工作电极的制备和DSSCs的组装, 具体制备实验细节参见我们以前发表的文章.²⁰

3 结果与讨论

3.1 不同pH值下合成的聚吡咯薄膜的表面形貌

图1为空白FTO和在不同pH值的聚合电解液中制备的PPy薄膜的表面形貌SEM图片. 由图1可以看出, 在0.8 V恒电位下, 吡咯可在FTO表面上成功聚合, 形成PPy多孔膜. 聚合电解液pH值为0.5时形成的PPy薄膜表面形貌相对光滑均一, 这种相对平整的形貌结构可能有利于增加PPy薄膜的导电性, 但是这种过于平整的形貌有可能会降低薄膜的比表面积, 减少催化反应的活性位点数. 当聚合电解液pH值为1.0–4.3时所形成的PPy薄膜形貌相似, 表现为附着于FTO表面生长的由颗粒状PPy组成的薄膜. 但是pH值为4.3时所成的膜表面纹理不如pH值为1.0–3.0时的清晰, 可能是由于聚合电解液酸性较低, 成膜过程中形成了一些PPy的低聚物.

3.2 聚吡咯薄膜的结构表征

图2(A)是在不同pH值的聚合电解液中制备的PPy-TsO薄膜的UV-Vis谱图, 最大吸收峰位和相应的吸光度列于表1. 由图2(A)可以看出, 不同pH值条件下制备的PPy-TsO薄膜的吸收光谱的形状非常相似, 主要在480 nm左右(λ_1)和1600 nm左右(λ_2)处呈现两个吸收峰, 分别对应PPy的本征态和掺杂态的吸收.³⁴ 随着聚合电解液pH值的增加, 480 nm左右处的本征态吸收峰位变化不大, 说明PPy-TsO的分子骨架结构是一致的. 但是, 近红外区掺杂态的吸收峰位随着pH值的增加先红移后逐渐蓝移, 聚合液pH值为1.0时, PPy-TsO-1.0薄膜的掺杂态最大吸收达1649 nm, 当聚合溶液pH值为4.3时, PPy-TsO-4.3薄膜的掺杂态最大吸收蓝移至1564 nm, 表明PPy-TsO的有效共轭链长度先增加后逐渐降低. 在pH值为2.0以下时生成的薄膜的共轭性要优于pH值为3.0和4.3下所制备的薄膜. 众所周知, 有机聚合物的导电性与聚合物自身的有效共轭链长度密切相关, 有效共轭链越长, 导电性越好.^{35,36} 因此, 随着聚合电解液酸度的降低(pH值的增加), 推测所制备的PPy-TsO薄膜的导电性先增加后逐渐降低.

图1 FTO和在不同pH值的聚合电解液中制备的PPy-TsO薄膜(PPy-TsO-pH)的SEM表面形貌图

Fig.1 SEM surface morphology images of FTO and PPy-TsO films prepared in solution with different pH values (PPy-TsO-pH)

(a) PPy-TsO-0.5; (b) PPy-TsO-1.0; (c) PPy-TsO-2.0; (d) PPy-TsO-3.0; (e) PPy-TsO-4.3

表1中的 A_1 、 A_2 分别为 λ_1 和 λ_2 两个吸收峰所对应的吸光度,随着聚合溶液pH值的增加, A_1 和 A_2 的值先增加后降低。 A_1 和 A_2 的增加与PPy-TsO薄膜的厚度,即PPy-TsO薄膜的聚合量有关,薄膜聚合量越多,吸光度越大。薄膜的聚合量与薄膜的聚合速率密切相关,图2(B)为PPy-TsO薄膜聚合时的电流密度-时间曲线,聚合时间为10 s。从聚合曲线可以看出,随聚合溶液pH值的增加,聚合速率先增加后降低,pH值为1.0时的聚合速率最大,pH值

为4.3时的聚合速率最小。聚合溶液pH值为0.5时的聚合速率小于pH值为1.0时,可能是由于酸度过强,由于酸催化非共轭吡咯三聚体中间物的形成,最终降低了薄膜的聚合速率。³³聚合溶液pH值为4.3时,吡咯聚合速率开始比较慢,推测为链引发阶段,之后由于PPy-TsO薄膜在FTO基底上成核,为PPy的链增长阶段,聚合电流逐渐增加,聚合速率逐渐加快至趋于稳定。另外,从近红外光区最大吸收的吸光度和可见光区最大吸收的吸光度的比值(A_2/A_1)

图2 (A)不同pH值的聚合电解液中制备的PPy-TsO薄膜的紫外-可见吸收光谱和(B) PPy-TsO薄膜聚合时的电流密度-时间曲线

Fig.2 (A) UV-Vis absorption spectra of the PPy-TsO films prepared in solution with different pH values and (B) current density-time curves of PPy-TsO film polymerization

(a) PPy-TsO-0.5; (b) PPy-TsO-1.0; (c) PPy-TsO-2.0; (d) PPy-TsO-3.0; (e) PPy-TsO-4.3

表1 不同pH值的聚合电解液中制备的PPy-TsO薄膜的最大吸收波长(λ)和相应的吸光度(A)

Table 1 Maximum absorption wavelength (λ) and corresponding absorbance (A) of the PPy-TsO films prepared in solution with different pH values

Sample	λ_1/nm^a	λ_2/nm^b	A_1^c	A_2^d	A_2/A_1
PPy-TsO-0.5	485	1628	0.36	0.93	2.58
PPy-TsO-1.0	487	1649	0.48	1.16	2.42
PPy-TsO-2.0	488	1642	0.21	0.62	2.95
PPy-TsO-3.0	490	1566	0.17	0.49	2.88
PPy-TsO-4.3	490	1564	0.17	0.38	2.34

^a the maximum absorption wavelength in visible region,

^b the maximum absorption in near infrared region,

^c the absorbance of λ_1 , ^d the absorbance of λ_2

可以看出, pH值为2.0时, A_2/A_1 值最大为2.95, 之后随着酸度的增强, A_2/A_1 值开始降低. 掺杂态的吸光度和本征态的吸光度比值可以反映对阴离子 TsO⁻ 掺杂量的多少, 间接反映聚吡咯的导电性. 因此, 从对阴离子 TsO⁻ 掺杂率推测, 薄膜 PPy-TsO-2.0 的导电性要优于其它 PPy-TsO 薄膜, 而样品 PPy-TsO-4.3, 则无论其共轭链长度还是对阴离子掺杂率都是最低的, 因此其导电性是所有样品中最差的.

XPS 也是众多材料表征技术中行之有效的手段, XPS 表面分析测试可提供 PPy-TsO 薄膜中除氢原子外的其它原子含量, 进而可计算薄膜中的对阴离子掺杂量. PPy-TsO 薄膜中所含主要元素为 C、N、O 和 S, 其中 C 和 N 来自聚吡咯本身, O 和 S 来自掺杂的 TsO⁻ 对阴离子, 所以可以通过 N/S 质量比值来计算 PPy-TsO 薄膜中 TsO⁻ 对阴离子的掺杂率, 即几个吡咯单元中掺杂一个 TsO⁻ 对阴离子, N/S 值越小, TsO⁻ 对阴离子的掺杂率越高. 表2为在不同pH值的聚合电解液中制备的 PPy-TsO 薄膜的 XPS 元素数据分析及 N/S 值. 由表2中的 N/S 值可以看出, pH 2.0 时合成的 PPy-TsO 中约 2.92 个吡咯单元掺杂一个 TsO⁻ 离子, 掺杂率最大. 随着 pH 增大, pH 3.0 时 N/S

表2 不同pH值的聚合电解液中制备的PPy-TsO薄膜的XPS元素数据分析

Table 2 Atomic percentage of elements in the PPy-TsO films prepared in solution with different pH values derived from XPS analysis

Sample	w _C /%	w _N /%	w _O /%	w _S /%	w _N /w _S
PPy-TsO-0.5	65.14	10.74	16.71	3.40	3.16
PPy-TsO-1.0	66.69	8.60	17.34	2.84	3.03
PPy-TsO-2.0	62.44	9.76	18.79	3.34	2.92
PPy-TsO-3.0	71.68	11.73	13.27	3.32	3.53
PPy-TsO-4.3	63.79	11.36	17.76	3.35	3.39

为 3.53, pH 4.3 时 N/S 为 3.39, 掺杂率逐渐下降. 当 pH<2 时, 掺杂率也是逐渐降低的. 上述得到的结果与通过 UV-Vis 分析得到的结果相似, 即在 pH 2.0 下的电解液中制备的 PPy-TsO 薄膜的 TsO⁻ 对阴离子掺杂率最高, 从而薄膜 PPy-TsO-2.0 可能具有最好的导电性.

3.3 聚吡咯薄膜对 I⁻/I₃⁻ 氧化还原反应的催化性能

为表征 PPy-TsO 薄膜电极对 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对的催化性能, 进行了 CV 测试. 图3为 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对在不同 pH 值聚合电解液中制备的 PPy-TsO 电极上的电化学行为谱, 扫描电位区间为 -0.5 ~ 1.3 V (vs SCE), 扫描速率为 50 mV·s⁻¹. PPy-TsO 电极的催化活性与 CV 谱图中的氧化-还原峰电流密度的大小密切相关, 氧化-还原峰电流密度越大, 说明 I⁻/I₃⁻ 在 PPy-TsO 电极表面上发生氧化还原反应的速率越快, 从而电极的催化性能就越好. I⁻/I₃⁻ 在不同 PPy-TsO 电极上的 CV 谱图都有两对氧化-还原峰, 较负电位下的氧化-还原峰对应的反应过程为 (1), 较正电位下的氧化-还原峰对应的反应过程为 (2).³⁷

从图3可以看出, I⁻/I₃⁻ 氧化还原反应在 pH 2.0 的聚合电解液中制备的 PPy-TsO 电极上的氧化-还原峰电流密度最高, 因此 PPy-TsO-2.0 对 I⁻/I₃⁻ 氧化还原反应的催化性能最好, 然后依次为 PPy-TsO-1.0、PPy-TsO-0.5 和 PPy-TsO-3.0, PPy-TsO-4.3 薄膜的催化性能最差. 由前述 SEM 形貌表征可知, 当聚合电解液 pH 值为 1.0~4.3 时, 所形成的 PPy 薄膜的形貌相似, 而 PPy-TsO-0.5 薄膜表面相对致密光滑. 同时

图3 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对在 PPy-TsO 电极上的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammetry curves of I⁻/I₃⁻ redox couple on PPy-TsO electrodes

scan rate: 50 mV·s⁻¹; (a) PPy-TsO-0.5; (b) PPy-TsO-1.0; (c) PPy-TsO-2.0; (d) PPy-TsO-3.0; (e) PPy-TsO-4.3

根据前述 UV-Vis 和 XPS 数据分析可知, 由于 PPy-TsO-2.0 薄膜的对阴离子掺杂率最高, 因此其导电性最优, 而 PPy-TsO-4.3 薄膜由于其较低的对阴离子掺杂率和较差的链共轭性, 其导电性相对最差. 因此, PPy-TsO 薄膜的催化性能的高低与薄膜的形貌和导电性密切相关, 比表面积越大, 导电性越好, PPy-TsO 薄膜的催化性能则越好.

图 4(A) 为不同扫描速率下 I^-/I_3^- 氧化还原电对在 PPy-TsO-2.0 电极上的 CV 曲线, 扫描速率范围为 20–200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 随着扫描速率的增加, 阴极峰电位逐渐负移, 而对应的阳极峰电位则逐渐正移, I^-/I_3^- 氧化还原电对在其它 PPy-TsO 薄膜电极上也具有同样的规律. 图 4(B) 为反应 (1) $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ 在所有的 PPy-TsO 薄膜电极上氧化还原反应的峰电流密度与扫描速率的方根间的线性关系图, 所有 PPy-TsO 薄膜电极上的阴极峰电流密度和阳极峰电流密度与扫描

图 4 (A) 不同扫描速率(v)下 I^-/I_3^- 氧化还原电对在 PPy-TsO-2.0 电极上的循环伏安曲线, (B) 扫描速率的方根和 $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ 氧化还原反应的峰电流密度间的线性关系图

Fig.4 (A) CV curves of I^-/I_3^- redox couple on PPy-TsO-2.0 electrode at different scan rates (v), (B) relationship between the redox peak current density for the redox reaction of $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ on PPy-TsO electrodes and the square root of scan rate

(a) PPy-TsO-0.5; (b) PPy-TsO-1.0; (c) PPy-TsO-2.0; (d) PPy-TsO-3.0; (e) PPy-TsO-4.3

速率的二分之一次方均呈现很好的线性关系. 因此, I^-/I_3^- 在 PPy-TsO 薄膜电极上的氧化还原反应主要受物质扩散控制.^{37,38} 电流密度与扫描速率的二分之一次方的线性关系的斜率绝对值大小可在一定程度上反映电极表面上反应进行的快慢. 由图 4(B) 可以看出, PPy-TsO-2.0 的斜率最大, 说明 PPy-TsO-2.0 对 I^-/I_3^- 氧化还原反应的催化活性最高, 然后依次为 PPy-TsO-1.0、PPy-TsO-0.5 和 PPy-TsO-3.0, PPy-TsO-4.3 的催化性能最低. 此规律与图 3 中的结果一致, 再次证明了在 pH 2.0 的聚合电解液中制备的 PPy-TsO 薄膜对 I^-/I_3^- 反应具有最好的催化活性.

3.4 基于不同 pH 值下制备的聚吡咯对电极的 DSSCs 的光电转换性能

图 5 为基于在不同 pH 值的聚合电解液中制备的 PPy-TsO CE 的 DSSCs 的 $J-V$ 谱, 相应的光电转换性能参数列于表 3. 由图 5 和表 3 可以看出, 随着聚合电解液 pH 值的增加, 基于 PPy-TsO CE 的 DSSCs 的光电转换效率 η 依次为 4.18%, 4.28%, 4.54%, 4.47% 和 3.23%, 即先逐渐增加, 在 pH 达到

图 5 基于 PPy-TsO 和 Pt CE 的 DSSCs 的 $J-V$ 曲线

Fig.5 $J-V$ curves of the DSSCs based on PPy-TsO and Pt CE

(a) PPy-TsO-0.5; (b) PPy-TsO-1.0; (c) PPy-TsO-2.0; (d) PPy-TsO-3.0; (e) PPy-TsO-4.3; (f) Pt

表 3 基于 PPy-TsO CE 的 DSSCs 的光电转换性能参数

Table 3 Photovoltaic parameters of DSSCs based on PPy-TsO CE

CE	V_{oc}/V^a	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})^b$	FF ^c	$\eta/\%^d$
PPy-TsO-0.5	0.680	11.8	0.45	4.18
PPy-TsO-1.0	0.676	11.3	0.48	4.28
PPy-TsO-2.0	0.686	11.6	0.49	4.54
PPy-TsO-3.0	0.679	11.8	0.48	4.47
PPy-TsO-4.3	0.653	11.9	0.36	3.23
Pt	0.700	11.6	0.68	6.14

^a open-circuit voltage, ^b short-circuit current density, ^c fill factor, ^d power conversion efficiency

3.0 时开始下降. 同时, 电池的光电转换效率的升降主要与电池填充因子(FF)的高低有关, 除基于 PPy-TsO-4.3 CE 的 DSSC 的电压相对较低外, 基于其它 PPy-TsO 对电极的电池的光电流 J_{sc} 和光电压 V_{oc} 变化则相对不是太明显. 通过前面对 PPy-TsO 薄膜电极的链共轭性和对阴离子掺杂率的分析可知, 薄膜 PPy-TsO-2.0 具有最优的导电性, 对 I^-/I_3^- 反应的催化性能最强, 所以电池的 FF 和 η 最高, 光电转换效率达到基于 Pt CE 电池效率的 74%. 而 PPy-TsO-4.3 则由于较差的链共轭性和较低的对阴离子掺杂率, 导致其导电性最差, 对 I^-/I_3^- 反应的催化性能也最差, 因此, 电池对电极的电子收集效率最低, 相应的 FF 也最低, 进而电池的光电转换效率最低.³⁹ PPy-TsO-0.5 薄膜的致密性比 PPy-TsO-1.0、PPy-TsO-2.0 和 PPy-TsO-3.0 薄膜的致密性好, 作为对电极组装成 DSSCs 后, 将会直接影响 I^-/I_3^- 电解质在薄膜中的扩散和电子传输, 从而使电池的 FF 和 η 相对基于 pH 值为 1.0–3.0 范围内制备的 PPy-TsO 对电极的 DSSCs 器件的 FF 和 η 较低.

4 结 论

采用电化学恒电位法在 FTO 基底上制备了 TsO⁻ 掺杂的 PPy 薄膜电极, 研究了聚合电解液 pH 值对 PPy-TsO 薄膜的形貌、聚合速率、结构和对 I^-/I_3^- 氧化还原反应催化性能的影响, 从而得到影响基于 PPy-TsO CE 的 DSSCs 光电转换性能的主要因素. SEM 形貌表征表明, 当聚合电解液酸性较强时形成的 PPy-TsO 薄膜表面形貌相对光滑均一, 当聚合电解液 pH 值为 1.0–4.3 时所形成的 PPy 薄膜形貌相似. 当聚合电解液 pH 值为 2.0 时制备的 PPy-TsO 薄膜的导电性最好, 对 I^-/I_3^- 氧化还原反应的催化活性最高, 作为 DSSCs 对电极时, 相应电池的光电转换效率也最高.

References

- (1) Regan, B. O.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737. doi: 10.1038/353737a0
- (2) Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3. doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.023
- (3) Papageorgiou, N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1421. doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.028
- (4) Murakami, T. N.; Grätzel, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 572. doi: 10.1016/j.ica.2007.09.025
- (5) Olsen, E.; Hagen, G.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 267. doi: 10.1016/S0927-0248(00)00033-7
- (6) Kay, A.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *44*, 99. doi: 10.1016/0927-0248(96)00063-3
- (7) Hao, F.; Dong, P.; Zhang, J.; Zhang, Y. C.; Loya, P. E.; Hauge, R. H.; Li, J. B.; Lou, J.; Lin, H. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 368.
- (8) Gong, F.; Li, Z. Q.; Wang, H.; Wang, Z. S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17321. doi: 10.1039/c2jm33483f
- (9) Wu, M. X.; Lin, X.; Wang, Y. D.; Wang, L.; Guo, W.; Qi, D. D.; Peng, X. J.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Ma, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3419. doi: 10.1021/ja209657v
- (10) Gong, F.; Wang, H.; Xu, X.; Zhou, G.; Wang, Z. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10953. doi: 10.1021/ja303034w
- (11) Jiang, Q. W.; Li, G. R.; Gao, X. P. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 6720.
- (12) Wu, J. H.; Li, Q. H.; Fan, L. Q.; Lan, Z.; Li, P. J.; Lin, J. M.; Hao, S. C. *J. Power Sources* **2008**, *181*, 172. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.029
- (13) Tian, H. N.; Yu, Z.; Hagfeldt, A.; Kloo, L.; Sun, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *113*, 9413.
- (14) Lee, K. M.; Chen, P. Y.; Hsu, C. Y.; Huang, J. H.; Ho, W. J.; Chen, H. C.; Ho, K. C. *J. Power Sources* **2009**, *188*, 313. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.075
- (15) Wang, H.; Feng, Q. Y.; Gong, F.; Li, Y.; Zhou, G.; Wang, Z. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 97. doi: 10.1039/c2ta00705c
- (16) Xia, J. B.; Chen, L.; Yanagida, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4644. doi: 10.1039/c0jm04116e
- (17) Tai, Q. D.; Chen, B.; Guo, F.; Xu, S.; Hu, H.; Sebo, B.; Zhao, X. Z. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3795. doi: 10.1021/nn200133g
- (18) Wang, S. S.; Lu, S.; Li, X. M.; Zhang, X. H.; He, S. T.; He, T. *J. Power Sources* **2013**, *242*, 438. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.060
- (19) Zhang, X. H.; Wang, S. S.; Lu, S.; Su, J.; He, T. *J. Power Sources* **2014**, *246*, 491. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.098
- (20) Wang, S. S.; Lu, S.; Su, J.; Guo, Z. K.; Li, X. M.; Zhang, X. H.; He, S. T.; He, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 516. [王莎莎, 芦 珊, 郭正凯, 李学敏, 张雪华, 何声太, 贺 涛. 物理化学学报, **2013**, *29*, 516.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201301092
- (21) Xiao, Y. M.; Lin, J. Y.; Wu, J. H.; Tai, S. Y.; Yue, G. T.; Lin, T. W. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 320. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.116
- (22) Sun, H. C.; Luo, Y. H.; Zhang, Y. D.; Li, D. M.; Yu, Z. X.; Li, K. X.; Meng, Q. B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11673. doi: 10.1021/jp1030015
- (23) Cai, B. H.; Cao, L.; Wang, Z. J. *Chem. Tech. Market* **2010**, *33*, 11. [蔡本慧, 曹 雷, 王肇君. 化工科技市场, **2010**, *33*, 11.]
- (24) Cosnier, S.; Karyakin, A. *Electropolymerization Concepts, Materials and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2010.
- (25) Makris, T.; Dracopoulos, V.; Stergiopoulos, T.; Lianos, P. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2004. doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.076
- (26) Xia, J. B.; Chen, L.; Yanagida, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*,

4644. doi: 10.1039/c0jm04116e
- (27) Chen, L. J.; Guo, C. X.; Zhang, Q. M.; Lei, Y. L.; Xie, J. L.; Ee, S. J.; Guai, G. H.; Song, Q. L.; Li, C. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2047. doi: 10.1021/am302938a
- (28) Diaz, F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635.
- (29) Qian, R. Y.; Qiu, J. J. *Polymer J.* **1987**, 19, 157. doi: 10.1295/polymj.19.157
- (30) Ouyang, J. Y.; Li, Y. F. *Polymer* **1997**, 38, 1971. doi: 10.1016/S0032-3861(96)00749-5
- (31) Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 283. doi: 10.1039/a807124a
- (32) Satoh, M.; Imanishi, K.; Yoshino, K. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 317, 139. doi: 10.1016/0022-0728(91)85009-E
- (33) Otero, T. F.; Rodriguez, J. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 245. doi: 10.1016/0013-4686(94)80060-X
- (34) Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C. R. *Synth. Met.* **1992**, 46, 5.
- (35) Bredas, J. L.; Street, G. B. *Accounts Chem. Res.* **1985**, 18, 309. doi: 10.1021/ar00118a005
- (36) West, K.; Bay, L.; Nielsen, M. M.; Velmurugu, Y.; Skaarup, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15001. doi: 10.1021/jp048153m
- (37) Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 164, 153. doi: 10.1016/j.jphotochem.2003.11.017
- (38) Biallozor, S.; Kupniewska, A. *Electrochem. Commun.* **2000**, 2, 480. doi: 10.1016/S1388-2481(00)00068-0
- (39) Shen, X. J.; Sun, B. Q.; Liu, D.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19408. doi: 10.1021/ja205703c