

文章编号: 1007-2780(2013)03-0323-07

# 二次加工制备高电导率 PEDOT:PSS 的途径和方法

杨春和<sup>1</sup>, 唐爱伟<sup>1</sup>, 滕 枫<sup>2\*</sup>

(1. 北京交通大学 理学院化学系, 北京 100044, E-mail: chy@bjtu.edu.cn;

2. 北京交通大学 理学院 光电子研究所, 北京 100044)

**摘 要:** 聚噻吩衍生物 PEDOT:PSS 是一种可溶于水, 由氧化的聚乙氧基噻吩链和聚苯乙烯磺酸复合物构成的导电聚合物, 普遍应用于有机光电器件的制备中。其电子电导率经化学或物理方法处理后会有较大的改变。高电导率的 PEDOT:PSS 可望用于替代无机半导体及金属电极用于光电器件的制备。文章总结了使用化学方法在商品化的 PEDOT:PSS 中添加有机或无机混合物, 以及添加金属纳米粒子和纳米碳材料等对聚合物导电性能的改进方法。

**关 键 词:** 导电聚合物; 聚噻吩; PEDOT:PSS; 掺杂; 电导率

**中图分类号:** O626.2      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.3788/YJYXS20132803.0323

## Preparation of Highly Conductive Polymer PEDOT:PSS by Post-Treatment

YANG Chun-he<sup>1</sup>, TANG Ai-wei<sup>1</sup>, TENG Feng<sup>2\*</sup>

(1. Department of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China, E-mail: chy@bjtu.edu.cn;

2. Institute of Optoelectronic Technology, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** PEDOT:PSS, widely used in the fabrication of organic optoelectronic devices, is composed of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(styrenesulfonate) as the counterions. The conductivity of PEDOT:PSS can be greatly improved by chemical or physical treatments. Highly conductive PEDOT:PSS could be one of the alternatives to inorganic semiconductors or metals as the conducting electrodes in optoelectronic devices. In this paper, chemical treatments on PEDOT:PSS are reviewed, including the addition of organic or inorganic materials; the blending with metallic nanoparticles, carbon nanotube and graphene.

**Key words:** conducting polymer; polythiophene; PEDOT:PSS; doping; conductivity

## 1 引 言

导电聚合物一般是指共轭聚合物经化学或电化学掺杂后得到的导电材料<sup>[1-2]</sup>。最早开发的导电聚合物为聚乙炔。当聚乙炔经掺杂剂(如碘, 溴等)掺杂后, 其电导率可以和金属铜相媲美。与聚

乙炔相似, 同样具有共轭结构的聚苯胺, 聚吡咯等高分子经化学或电化学掺杂后也可成为导电聚合物。这里所谓的掺杂实际上是一个化学过程: 掺杂剂, 如碘, 进入聚合物相内, 从聚合物上获得电子而成为碘负离子, 聚合物由于失去电子带正电。这样, 聚合物与掺杂剂形成了一种新型的与聚电

收稿日期: 2013-02-19; 修订日期: 2013-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61108063, No. 61077022); 国家杰出青年基金(No. 61125505)

作者简介: 杨春和(1968—), 男, 吉林磐石人, 理学博士, 主要从事光电子器件及物理的研究。

\* 通信联系人, E-mail: fteng@bjtu.edu.cn

解质化学结构类似的导电性材料。需要指出的是,大多数导电聚合物的溶解性不好。溶解于水溶液且得到商品化的导电聚合物仅有聚噻吩衍生物 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))<sup>[3]</sup>。

到 20 世纪 90 年代中期,导电聚合物材料的研究得到了极大的发展。由最初的单纯开发导电性材料,发展为以共轭聚合物本身和共轭聚合物掺杂机理为依托的多用途开发利用。例如,利用聚合物的掺杂,可以制备电致变色器件,电化学电容器,聚合物二次电池等<sup>[4-5]</sup>。而仅仅以利用导电聚合物的高导电特性的应用却不多。就在这一时期,以共轭聚合物(以及有机共轭小分子)为基本材料开发的有机发光二极管以及有机太阳能电池开始引起人们的兴趣<sup>[6]</sup>。这两种器件的基本结构都是建立在透明导电基底上的纳米级薄膜器件。为了改进导电基底材料(如氧化铟锡 ITO)表面的功函数以及物理平整度,人们将水溶性导电聚合物 PEDOT:PSS 作为修饰层材料引入到器件中,在导电玻璃的 ITO 层与光电活性层间起到改善无机材料与有机材料接合的缓冲作用。PEDOT:PSS 的引入显著改善了有机光电器件的效率,成为器件制备的必需材料之一<sup>[7]</sup>。

近年来,以柔性塑料为主要材料的可弯曲型器件越来越成为有机光电子器件的研发热点<sup>[8]</sup>。开发替代无机导电材料 ITO 的导电聚合物材料是制备全塑料有机光电器件的关键之一。这样的替代材料需要满足以下要求:成膜性能好;溶解所需的溶剂需要与后续有机活性层所使用溶剂的极性相差较大;在可见光范围内透明性好;更重要的是电导率要高,至少要与 ITO 的电导率接近等。

正是由于以上的需要,以 PEDOT:PSS 为主要研究对象的,透明、可溶的高电导率导电聚合物材料的研究得到了人们极大的重视。本文正是基于此现状,对 PEDOT:PSS 电导率改进的相关研究工作综述。

## 2 二次加工制备高电导率 PEDOT:PSS 的研究进展

PEDOT 主要是通过氧化聚合的方式得到的(化学反应如图 1 示)。在聚合过程中可使用的氧化剂有很多种,如  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,

$\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  等,但以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  为最佳。聚合后的水溶液,经处理(如透析)除去无机盐等杂质后就得到了可溶性导电聚合物。对于特定用途的 PEDOT:PSS 还需进一步添加稳定剂等物质。

PEDOT:PSS 具有很好的热稳定性,在 250 °C 以下不会有显著的降解。化学结构图如图 1。PEDOT:PSS 薄膜在可见光区域的透过率接近 90%(膜厚:~80 nm)。商品化的 PEDOT:PSS 在成膜后,可重新溶解分散于水溶液中。PEDOT:PSS 的电导率与聚合物本身的化学、物理结构,以及薄膜的形貌都有着直接的关系。在不同条件下对其薄膜进行热处理,电导率会有一些的变化。在惰性  $\text{N}_2$  气氛,200 °C 左右得到的薄膜电导率高,但处理时间不宜超过 20 min<sup>[9]</sup>。

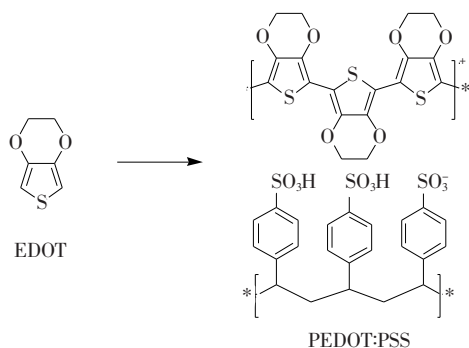


图 1 PEDOT:PSS 及其单体(EDOT)的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of PEDOT:PSS and its polymerizing unit EDOT

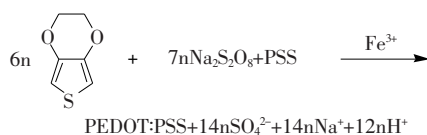


图 2 由单体 EDOT 聚合而成 PEDOT:PSS 的化学方程式,  $\text{Fe}^{3+}$  用作引发剂。

Fig. 2 Polymerization of PEDOT:PSS from EDOT,  $\text{Fe}^{3+}$  is used as initiator.

自 1990 年起,聚苯乙烯磺酸(PSS)开始被用作 EDOT 聚合时的聚电解质<sup>[10]</sup>。至今已经成为可溶性 PEDOT 聚合物生产的工业标准。PSS 呈弱酸性。作为抗衡离子(又称对离子),聚苯乙烯磺酸根中和了 PEDOT 高分子链段上的正电荷,但由于正电荷的含量低(与其他的导电聚合物一样,每 3~4 个聚合物单体单元上平均只有一个正电荷),PSS 上负电荷数过剩,因此聚合后的 PEDOT:PSS 中 PSS 链上含有大量的可电离的

H<sup>+</sup>, PEDOT:PSS 本身也就呈现弱酸性。

人们尝试了多种办法来提高 PEDOT:PSS 薄膜的电导率及化学稳定性<sup>[11]</sup>。主要的方法为添加有机及无机化合物材料,使得 PEDOT:PSS 本身形貌发生变化,即所谓的二级掺杂(secondary doping)<sup>[12]</sup>。另外, PEDOT:PSS 与金属纳米粒子及碳材料的共混物也是改善导电性能的一种方法。尽管商品化的 PEDOT:PSS 也能够提供高电导率的产品,但人们还是希望能够寻找更稳定的高电导率材料的契机来进一步深入了解、阐明导电聚合的分子结构以及导电机理,因此,二级掺杂方法的研究在具有实际应用性的同时,更具有理论意义。

### 2.1 固态有机物添加

山梨醇(Sorbitol)是一种固体添加物(见表 1),其熔点为~95℃。将山梨醇与 PEDOT:PSS 混合后涂膜。其电导率有极大幅度的提高。一般认为山梨醇的加入诱导 PEDOT 的取向,不仅增加了聚合物的电导率,而且改变了材料本身的吸光系数,增加了导电性能好的 PEDOT 在复合导电聚合物表面的富集,降低了不导电的 PSS 在表面的含量<sup>[13-15]</sup>。

表 1 几种常用有机添加剂对 PEDOT:PSS 电导率的影响

Table 1 Summary of PEDOT:PSS films treated with typical organic additives

	Chemicals	Conductivity* / (S · cm <sup>-1</sup> )	references
Solid	Sorbitol	100(1.0)	[15]
	SDS	80 (0.16)	[16]
Liquid	EG	160~200(0.4)	[27, 28]
	Glycerol	46~87(9.8)	[30]
	DMF	36(~2.0)	[29]
	DMSO	143(0.4)~526(0.2)	[27, 32]

\* 括号内为未处理时 PEDOT:PSS 膜的电导率。

\* Conductivity of PEDOT:PSS film without additives are presented in the parentheses. Abbreviation: EG, Ethylene glycerol; SDS, sodium dodecyl sulfonate; DMF, Dimethylformamide; DMSO, Dimethyl sulfoxide.

固态有机添加材料还包括表面活性剂等。实验表明掺杂有表面活性剂的 PEDOT:PSS 也能够具有良好的导电特性,薄膜的机械性能也有较大的改善<sup>[16-17]</sup>。聚合物导电性能的提高主要是

由于表面活性剂进攻 PEDOT 链,取代部分 PSS,使得聚合物链的构象发生变化而导致的。这类添加材料多具有较高的熔沸点,掺杂后会驻留在 PEDOT:PSS 内,因此需要使用化学性质稳定的物质。

### 2.2 有机溶剂添加

有机溶剂添加至 PEDOT:PSS 溶液中所得到的薄膜电导率与未添加的薄膜相比有显著的提高。这些有机溶剂主要包括:甲醇,DMF(二甲基甲酰胺),DMSO(二甲亚砜),乙二醇,丙三醇等(如表 1 所示)。Kim 等人认为这些极性溶剂降低了 PEDOT 链与 PSS 链的库伦相互作用,导致电导率升高<sup>[18-21]</sup>。进一步的研究表明有机溶剂的加入使得 PEDOT:PSS 颗粒度减小才是电导率提高的主要因素之一。PEDOT 的聚集,使得区域内 PSS 含量降低是有机添加剂的主要作用<sup>[22-24]</sup>。Ouyang 等人详细研究了多种有机溶剂添加的效果<sup>[25-29]</sup>。结果显示:PEDOT 的聚合物链的构象会发生变化,进而导致整个聚合物的取向等发生变化,进而导致电导率的增加。这种构象的变化来源于有机极性溶剂极性基团的偶极与 PEDOT 链的相互作用,而不是聚合物链间库伦作用的降低。

由此看出有机溶剂的作用机理与固态有机表面活性剂的作用机理大致相同,但有机溶剂大多可挥发除去,不会驻留在薄膜内,最大程度减少后处理对 PEDOT:PSS 的化学特性的影响,适合用于光电器件的制备<sup>[30]</sup>。例如,DMSO 的加入会使

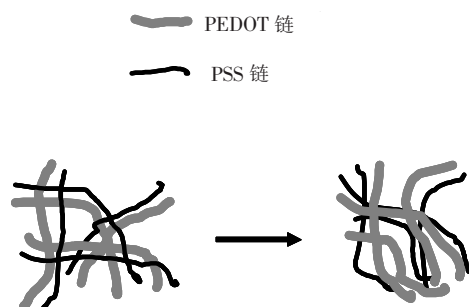


图 3 经添加剂改性后,导电性好的 PEDOT(灰色)链趋于在材料的表面富集,而不导电的 PSS 链在表面的含量减少。

Fig. 3 With the additives, conductive PEDOT chains (gray) tend to aggregate and enrich at the surface of PEDOT:PSS, while the content of insulating PSS chains (black) at the surface of PEDOT:PSS decreases.

得 PEDOT:PSS 薄膜的形貌在一定程度上受温度的影响较大。添加 DMSO 的 PEDOT:PSS 溶液中的溶剂挥发速率减慢且恒定,不会由于边缘效应而导致边缘与薄膜中心的挥发速率不同导致形貌的巨大差异。这可能也是 DMSO 添加后 PEDOT:PSS 电导率发生变化的原因之一<sup>[31]</sup>。在 PEDOT:PSS 电导率增加的同时,其功函数会有一些降低<sup>[32]</sup>。这些研究工作表明,PEDOT:PSS 电导率的增加主要是由于聚合物中链的空间结构发生变化导致 PEDOT 相在聚合物中(如薄膜表面)的富集造成的,如图 3 示。

### 2.3 酸处理

Kang 等人以 HCl 与甲醇的共混溶剂处理 PEDOT:PSS。发现 PEDOT:PSS 的电导率可以有 3 个数量级的提升<sup>[33]</sup>。Xia 等人采用多种有机酸及无机酸处理 PEDOT:PSS 薄膜,发现了同样的实验结果。更进一步发现处理的时间、浓度、温度等因素都影响薄膜的电导率。主要的原因还是酸处理使得 PSS 链远离 PEDOT 链,在很小的区域内 PEDOT 得到富集,再加上本身构象的变化,使得 PEDOT:PSS 电导率增加<sup>[34]</sup>。

用酸处理 PEDOT:PSS 不适合在光电子器件的制备过程中使用,因为酸会腐蚀导电基底材料,也会由于残留酸的挥发导致器件失效。因此,酸处理在器件制备方面的应用有限。酸处理的积极意义在于为了解 PEDOT:PSS 中聚合物的链间相互作用的控制提供了支撑数据。

### 2.4 离子化合物添加

以两性离子分子材料处理 PEDOT:PSS,也可以得到高导电的聚合物<sup>[35]</sup>。其电导率由  $0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  上升到  $92.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。PEDOT:PSS 电导率的变化归因于两性离子掺杂所导致的聚合物构象变化。同时,电荷传输能垒也得到了降低。此外,离子液体掺杂<sup>[36-37]</sup>,甚至是直接加入无机盐作为添加剂<sup>[38]</sup>,都对 PEDOT:PSS 电导率的提高有一定的效果。这些材料都会一直存在于薄膜中,无法除去。

### 2.5 金属纳米粒子的添加

金属纳米粒子可以在 EDOT 聚合的过程中包裹到 PEDOT 中,得到 PEDOT 和金属纳米粒子的复合物。Zarnadi 等人以及 Terzi 等人分别就报道了在电化学聚合物 PEDOT 过程中,加入金纳米粒子而得到 PEDOT/Au 的复合物<sup>[39-40]</sup>。

这些含有金纳米粒子的材料具有更好的导电特性<sup>[41]</sup>,可用来制备电致变色器件<sup>[42]</sup>。但是这种复合物不具有溶解性,其在光电器件的制备中受到限制。更简单的办法是将金纳米粒子与商品化的 PEDOT:PSS 共混,得到的复合物溶液直接用于器件的制备,例如用于制备有机太阳能电池的空穴传输层,光电池的能量转换效率得以提高<sup>[43]</sup>。Chen 等人在优化结构后得到了含有 20% 纳米金粒子的 PEDOT:PSS 缓冲层器件的效率从 3.89% 提高到 4.19%。他们认为效率的提升主要来源于金属纳米粒子的等离子共振吸收对器件光相应的贡献<sup>[44]</sup>。同样,含有银纳米粒子的 PEDOT:PSS 也可以提高 PEDOT:PSS 的电导率并用于器件的制备<sup>[45-46]</sup>。

### 2.6 非金属纳米材料添加

碳纳米管,石墨烯与 PEDOT:PSS 混合而得到高电导率的复合材料是近来常见的一种制作方法<sup>[47-53]</sup>。将导电多壁碳纳米管与 PEDOT:PSS 混合制作导电电极可用于有机场效应晶体管的制备等<sup>[54]</sup>。Razdan 等人利用自组装的方法制备了 PEDOT:PSS 与碳纳米管的复合物材料,发现电导率有两个数量级的提高,同时电化学容量也有改进<sup>[55-56]</sup>。石墨烯与 PEDOT:PSS 混合后,PEDOT:PSS/石墨烯复合膜的电导率得到改善,这是由于 PEDOT:PSS 改善了石墨烯片层间的接触而造成的<sup>[57]</sup>。以此类复合材料制作的导电电极可以显著改善染料敏化太阳能电池的转换效率<sup>[58]</sup>。将其用作固态有机高分子太阳能电池中时,器件的光电转换效率提高了 1.8 倍<sup>[59]</sup>。这种可以媲美 ITO 电极的有机/无机共混物材料在添加了 DMSO 后,不仅电导率高,机械强度也好。利用这种材料制备的柔性发光二极管发光效率与同样使用 ITO 为电极材料的柔性器件有着相同的发光效率<sup>[60]</sup>。

## 3 总结与展望

如上所述,人们已经开发了大量的实验方法来调控聚合物结构及导电特性。然而,这些处理过程或多或少都会有一些负面的效应存在。例如,在酸处理过程中,大量使用强酸,处理后的聚合物尽管具有较好的导电特性,但酸性会影响其在实际中的应用。此外,多数有机添加材料的使用导致聚合物不再重新溶解分散<sup>[27]</sup>。处理过后

的聚合物薄膜弹性差,脆且易碎,易剥落等。未来希望能够在降低 PEDOT:PSS 的酸性,减小甚至消除其对导电材料的化学腐蚀性的同时,开发出具有良好机械性能,高电导率的 PEDOT:PSS。同时,PEDOT:PSS 的溶解及溶液特性不会发生显著变化,利于使用印刷法或打印法制备大面积薄膜<sup>[61]</sup>。这种材料的实现可能依赖于新添加材料的使用和现有的几种实验方法的组合。从而在分子尺度上调节 PEDOT 链和 PSS 链本身的空间构型,调节 PEDOT 链与 PSS 链间的空间构型,

进而达到控制聚合物本身形貌及导电特性的最终目的。

由于 PEDOT:PSS 复合物的分子结构与导电性能间的关系及导电性能改进的机理还没有完全明确,导致改进方法及加工过程的针对性不强,实验工作主要建立在实践经验的基础上。因此,迫切需要建立聚合物复合材料的基本表征方法,找出聚合物的结构、形貌与电导率的关系。简单、绿色的处理方法才是导电聚合物应用以及基础研究所需。

### 参 考 文 献:

- [1] MacDiarmid A. Synthetic metals;a novel role for organic polymers [J]. *Synth. Met.*, 2001, 125(1):11-22.
- [2] Heeger A, Sariciftci N, Namdas E. 半导性与金属性聚合物 [M]. 北京:科学出版社,2010.
- [3] Elschner A, Kirchmeyer S, Lovenich W, et al. PEDOT:Principles and applications of an intrinsically conductive polymer [M]. Boca Raton, US:CRC Press, 2011.
- [4] Reynolds J. Conducting polymer electrochemistry;From polyacetylene batteries to supercapacitors and electrochromic displays. [C]//*Abstr. Paper. Am. Chem. Soc.*, Philadelphia, US:American Chemical Society,2008:236.
- [5] Katz H, Searson P, Poehler T. Batteries and charge storage devices based on electronically conducting polymers [J]. *J. Mater. Res.*, 2010, 25(8):1561-1574.
- [6] Heeger A. Semiconducting polymers;the third generation [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(7):2354-2371.
- [7] Zhong C, Duan C, Huang F, et al. Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(3):326-340.
- [8] Dennler G, Sariciftci N S. Flexible conjugated polymer-based plastic solar cells;from basics to applications [J]. *Proc. IEEE.*, 2005, 93(8):1429-1439.
- [9] Huang J, Miller P, de Mello J, et al. Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films [J]. *Synth. Met.*, 2003, 139(3):569-572.
- [10] Jonas F, Kraft W. New polythiophene dispersions, their preparation and their use, Germany:EP 0440957B1 [P]. 1996-03-27.
- [11] Nguyen T, de Vos S. An investigation into the effect of chemical and thermal treatments on the structural changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrenesulfonate and consequences on its use on indium tin oxide substrates [J]. *App. Surf. Sci.*, 2004, 221(1-4):330-339.
- [12] MacDiarmid A, Epstein A. The concept of secondary doping as applied to polyaniline [J]. *Synth. Met.*, 1994, 65(2-3):103-106.
- [13] Pettersson L, Ghosh S, Inganäs O. Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) [J]. *Org. Elect.*, 2002, 3(3-4):143-148.
- [14] Josson S, Birgeron J, Crispin X, et al. The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films [J]. *Synth. Met.*, 2003, 139(1):1-10.
- [15] Timpanaro S, Kemerink M, Touwslager F, et al. Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 394(4-6):339-343.
- [16] Fan B, Mei X, Ouyang J. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(16):5971-5973.
- [17] Vosgueritchian M, Lipomi D, Bao Z. Highly conductive and transparent PEDOT:PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(2):421-428.

- [18] Alemu D, Wei H, Ho K, *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells [J]. *Energ. Environ. Sci.*, 2012, 5(11):9662-9671.
- [19] Kim Y, Sachse C, Machala M, *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21(6):1076-1081.
- [20] Y. K, Jung J, Lee D, *et al.* Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents [J]. *Synth. Met.*, 2002, 126(2-3):311-316.
- [21] Lee C, Kim J, Lee D, *et al.* Flexible and transparent organic film speaker by using highly conducting PEDOT/PSS as electrode [J]. *Synth. Met.*, 2003, 139(2):457-461.
- [22] Yan H, Okuzaki H. Effect of solvent on PEDOT/PSS nanometer-scaled thin films; XPS and STEM/AFM studies [J]. *Synth. Met.*, 2009, 159(21-22):2225-8.
- [23] Takano T, Masunaga H, Fujiwara A, *et al.* PEDOT nanocrystal in highly conductive PEDOT:PSS Ppolymer films [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(9):3859-3865.
- [24] Okuzaki H, Harashina Y, Yan H. Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol [J]. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45(1):256-261.
- [25] Xia Y, Ouyang J. Significant different conductivities of the two grades of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), clevios p and clevios PH1000, arising from different molecular weights [J]. *ACS App. Mater. Inter.*, 2012, 4(8):4131-4140.
- [26] Xia Y, Sun K, Ouyang J. Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells [J]. *Energ. Environ. Sci.*, 2012, 5(1):5325-5332.
- [27] Ouyang J, Xu Q, Chu C-W, *et al.* On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment [J]. *Polymer*, 2004, 45(25):8443-8450.
- [28] Ouyang J, Chu C W, Chen F C, *et al.* Polymer optoelectronic devices with high-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Anodes [J]. *J. Macromol. Sci. A*, 2004, 41(12):1497-1511.
- [29] Chen J G, Wei H Y, Ho K C. Using modified poly(3,4-ethylene dioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) film as a counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2007, 91(15-16):1472-1477.
- [30] Lai S, Chan M, Fung M, *et al.* Concentration effect of glycerol on the conductivity of PEDOT film and the device performance [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2003, B104(1-2):26-30.
- [31] Lim J, Cho J, Park Y, *et al.* Solvent effect of inkjet printed source/drain electrodes on electrical properties of polymer thin-film transistors [J]. *App. Phys. Lett.*, 2006, 88(8):0821102.
- [32] Na S I, Wang G, Kim S S, *et al.* Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(47):9045-9053.
- [33] Kang K, Chen Y, Han K, *et al.* Conductivity enhancement of conjugated polymer after HCl-methanol treatment [J]. *Thin Solid Film.*, 2009, 517(20):5909-5912.
- [34] Xia Y, Ouyang J. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids [J]. *ACS App. Mater. Inter.*, 2010, 2(2):474-483.
- [35] Xia Y, Zhang H, Ouyang J. Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with zwitterions and their application in polymer photovoltaic cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(43):9740-9747.
- [36] Dobbelin M, Marcilla R, Salsamendi M, *et al.* Influence of ionic liquids on the electrical conductivity and morphology of PEDOT:PSS films [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(9):2147-2149.
- [37] Dobbelin M, Marcilla R, Tollan C, *et al.* A new approach to hydrophobic and water-resistant poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) films using ionic liquids [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(44):5354-5358.
- [38] Xia Y, Ouyang J. Salt-induced charge screening and significant conductivity enhancement of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(12):4141-4147.
- [39] Zanaridi C, Terzi F, Pigani L, *et al.* Development and characterisation of a novel composite electrode material consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) including Au nanoparticles [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53(11):3916-3923.

- [40] Terzi F, Zanaridi C, Martina V, *et al.* Electrochemical, spectroscopic and microscopic characterisation of novel poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/gold nanoparticles composite materials [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 619-620: 75-82.
- [41] Lee M, Kim B, Nam J, *et al.* In-situ formation of gold nanoparticles/conducting polymer nanocomposites [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, 407(1):1-6.
- [42] Pacios R, Marcilla R, Pozo-Gonzalo C, *et al.* Combined electrochromic and plasmonic optical responses in conducting polymer/metal nanoparticle films [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2007, 7(8):2938-2941.
- [43] Nagata A, Oku T, Akiyama T, *et al.* Effects of Au nanoparticle addition to hole transfer layer in organic photovoltaic cells based on phthalocyanines and fullerene [J]. *J. Nanotech.*, 2011, 2011:869596.
- [44] Chen F C, Wu J L, Lee C L, *et al.* Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable metal nanoparticles [J]. *App. Phys. Lett.*, 2009, 95(1):013305.
- [45] Semaltianos N, Perrie W, Romani S, *et al.* Polymer-nanoparticle composites composed of PEDOT:PSS and nanoparticles of Ag synthesised by laser ablation [J]. *Colloid Polym. Sci.*, 2012, 290(3):213-220.
- [46] Melendez R, Moreno K, Moggio I, *et al.* On the influence of silver nanoparticles size in the electrical conductivity of PEDOT:PSS [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2010, 644:85-90.
- [47] Byrne M, Gun'ko Y. Recent advances in research on carbon nanotube-polymer composites [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(15):1672-1688.
- [48] Baibarac M, Gómez-Romero P. Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes from fancy materials to functional applications [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2006, 6(1):1-14.
- [49] Hecht D, Hu L, Gruner G. Electronic properties of carbon nanotube/fabric composites [J]. *Curr. App. Phys.*, 2007, 7(1):60-63.
- [50] Keefer E, Botterman B, Romero M, *et al.* Carbon nanotube coating improves neuronal recordings [J]. *Nat. Nanotech.*, 2008, 3(7):434-439.
- [51] Huang X, Qi X, Boey F, *et al.* Graphene-based composites [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(2):666-686.
- [52] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics [J]. *Nat. Photon.*, 2010, 4(9): 611-622.
- [53] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, 35(11):1350-1375.
- [54] Yun D J, Hong K, Kim S, *et al.* Multiwall carbon nanotube and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) composite films for transistor and inverter devices [J]. *ACS App. Mater. Inter.*, 2011, 3(1):43-439.
- [55] Razdan S, Patra P, Kar S, *et al.* Ionically self-assembled polyelectrolyte-based carbon nanotube fibers [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 21(14):3062-3071.
- [56] Chen L, Yuan C, Dou H, *et al.* Synthesis and electrochemical capacitance of core-shell poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(sodium 4-styrenesulfonate)-modified multiwalled carbon nanotube nanocomposites [J]. *Electrochim. Acta*, 2009, 54(8):2335-2341.
- [57] Tung T, Kim T, Shim J, *et al.* Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. *Org. Elect.*, 2011, 12(12):2215-2224.
- [58] Hong W, Xu Y, Lu G, *et al.* Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(10):1555-1558.
- [59] Yin B, Liu Q, Yang L, *et al.* Buffer layer of PEDOT:PSS/graphene composite for polymer solar cells [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2010, 10(3):1934-1938.
- [60] Chang H, Wang G, Yang A, *et al.* A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(17):2893-2902.
- [61] 景亚竟, 胡文华, 张平, 等. 喷墨印刷沉积的 PEDOT/PSS 薄膜导电性能 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(5):656-660.