

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展

黄林泉 周玲玉 于为 杨栋 张坚 李灿

Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells

Huang Lin-Quan Zhou Ling-Yu Yu Wei Yang Dong Zhang Jian Li Can

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 FDFD 方法研究含石墨烯薄膜太阳能电池的电磁特性

Study on the electromagnetic properties of thin-film solar cell grown with graphene using FDFD method

物理学报.2015, 64(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018101>

化学气相沉积法制备大尺寸单晶石墨烯的工艺参数研究

Process parameters of large single crystal graphene prepared by chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(24): 248103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248103>

Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡态制备

Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxial graphene on SiC (0001)

物理学报.2014, 63(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.038102>

三维自组装 Eu^{3+} -石墨烯复合材料的制备及其磁性研究

Synthesis and magnetic properties of three-dimensional self-assembly Eu^{3+} -graphene composite material

物理学报.2013, 62(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188102>

石墨烯/银纳米复合材料的制备及其影响因素研究

Preparation and influencing factors of graphene-silver nanocomposites

物理学报.2013, 62(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.148101>

专题: 新型太阳能电池专题

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展*

黄林泉¹⁾³⁾ 周玲玉¹⁾³⁾ 于为¹⁾³⁾ 杨栋¹⁾³⁾ 张坚^{1)2)†} 李灿^{1)‡}

1) (中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 洁净能源国家实验室(筹), 大连 116023)

2) (桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年10月20日收到; 2014年12月4日收到修改稿)

本文综述了石墨烯及其衍生物作为界面材料在有机太阳能电池中的应用, 包括作为阳极界面层、阴极界面层和叠层电池中间层等方面. 氧化石墨烯由于较好的透光性, 易于分散在水溶液中与溶液加工等优点已被应用在有机太阳能电池中. 对氧化石墨烯作为阳极界面层的研究包括通过部分还原或掺杂提高其导电性、通过引入高负电性原子提高其表面功函数, 以及通过与其他材料复合提高性能等. 同时, 本文综述了石墨烯衍生物及复合材料作为有机太阳能电池阴极界面层和叠层电池中间层的研究. 最后本文展望了石墨烯及其衍生物在有机太阳能电池与有机无机复合钙钛矿太阳能电池中的应用前景.

关键词: 石墨烯及其衍生物, 有机太阳能电池, 钙钛矿太阳能电池, 界面层

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 85.60.-q, 88.40.jr

DOI: 10.7498/aps.64.038103

1 引言

2004年, Geim等^[1]通过机械剥离法制备出单层石墨烯(Graphene), 并发现其具有独特电学性质. 石墨烯这种单层的二维原子晶体由 sp^2 杂化的碳原子连接的单原子层构成, 可视为构建其他碳纳米材料(零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元. 石墨烯具有巨大的比表面积($2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、极高的杨氏模量(1.06 TPa)、优异的导电性($\sim 10^6\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)与导热性($5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)和极高的室温载流子本征迁移率($200000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 同时具有良好透光性、柔韧性与化学稳定性, 在新型复合材料、柔性透明电极、柔性光电子器件、储能、传感器等领域具有广阔的应用前景. 氧化石墨烯^[2] (Graphene oxide,

GO)是一种石墨烯的衍生物, 通常是由氧化石墨烯剥离而形成, 具有典型的准二维空间结构. 由于其化学片层结构中含有较多含氧基团, 氧化石墨烯具有较高的比表面能、良好的亲水性、机械性能和分散稳定性, 其合成与应用也成为碳纳米材料研究中的热点领域之一. 石墨烯和氧化石墨烯的化学结构如图1所示.

有机太阳能电池可采用卷对卷技术在较低温度与柔性基底上实现大面积制备, 具有质量轻、成本低、可溶液加工等潜在优点, 近年来在全世界范围内引起了广泛的关注^[3]. 应用于有机太阳能电池中的有机半导体材料可分为p型和n型两类, 常用的p型聚合物有机半导体材料有区域规整聚噻吩(P3HT)、苯并二噻吩和并噻吩共聚物(如PBDDTTT-C与PTB7)等, 常用的p型小分子半导体材料有金属酞菁(MPC)、齐聚噻吩等, 常用的n

* 国家自然科学基金(批准号: 20904057, 21374120)和广西“自治区八桂学者”专项经费资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianzhang@dicp.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: canli@dicp.ac.cn

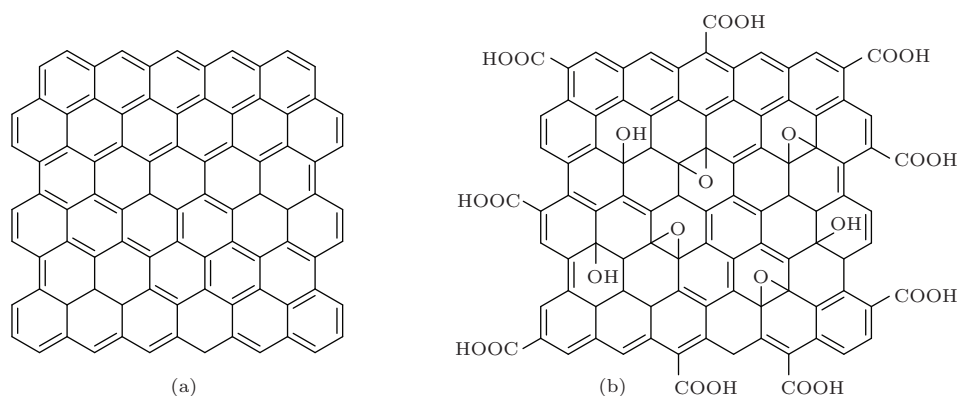


图1 石墨烯 (a) 与氧化石墨烯 (b) 的化学结构

型半导体材料有富勒烯衍生物(如PC₆₁BM与PC₇₁BM)等. 通过新型有机半导体材料的设计与合成^[4]、电池器件结构的优化^[5]和器件制备工艺^[6]的不断发展, 有机太阳能电池的研究进展迅速, 能量转换效率得到了很大提高. 根据所用有机半导体材料的不同, 有机太阳能电池可分为聚合物太阳能电池^[7]与有机小分子太阳能电池^[8–12]. 目前, 文献报道的单结聚合物太阳能电池最高能量转换效率已达到9.74%^[13]; 基于聚合物溶液加工的有机叠层太阳能电池效率已达到10.6%^[14]; 基于有机小分子半导体材料真空蒸镀制备的有机叠层太阳能电池的最高效率达12.0%^[15].

有机太阳能电池的工作原理^[16]如图2所示, 光照下具有一定能量的光子被有机半导体吸收, 使电子由最高占据分子轨道(HOMO)跃迁到最低未占据分子轨道(LUMO), 形成束缚态的电子-空穴对, 即激子. 激子通过扩散至界面处, 在界面势垒的作用下发生分离, 形成可自由移动的电子和空穴. 电子和空穴传输到相应的阴极与阳极被其收集, 在外电路接通下产生光生电流.

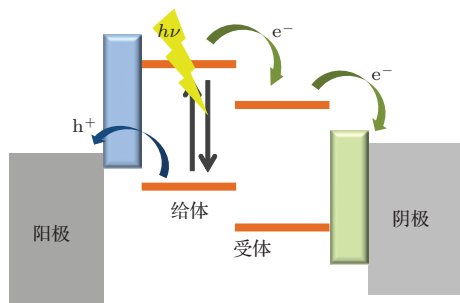


图2 有机太阳能电池机理示意图

有机太阳能电池一般由阳极、阳极界面层、半导体层(常被称为活性层)、阴极界面层与

阴极组成. 其器件结构^[17]可分为单层肖特基器件^[18]、双层平面异质结器件^[19]、本体异质结器件^[20]及叠层器件^[21]等. 根据电池器件中入射光方向及电荷流动方向, 有机太阳能电池器件结构^[22]又可分为正式构型和反式构型, 如图3所示.

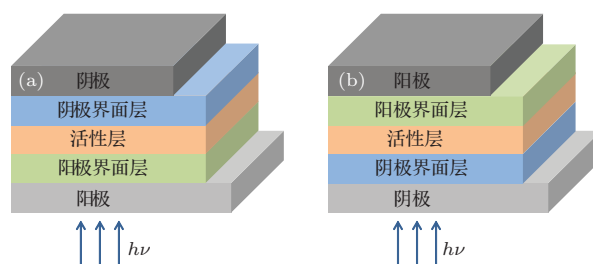


图3 有机太阳能电池器件结构 (a) 正式构型; (b) 反式构型

有机太阳能电池的研究中, 通常使用的电极材料包括导电玻璃(如ITO, FTO, AZO)、透明金属薄膜、导电聚合物(如PANI)等. 石墨烯由于其高导电性与高透光性, 作为透明电极材料得到了广泛的关注与研究^[23,24]. 国内Chen等^[25]发展了可溶液加工的功能化石墨烯作为透明电极在有机太阳能电池中的应用. 功能化石墨烯的柔性透明导电薄膜透光率达到80%, 其方块电阻为 $\sim 10 \Omega/\text{square}$, 可在有机光电器件中用作透明电极. 功能化石墨烯还被作为电子受体制备出本体异质结有机太阳能电池器件, 其光电转化效率达到1.4%^[26].

由于有机太阳能电池中电极的功函与活性层中给体材料的HOMO或受体材料的LUMO能级不完全匹配, 电极与活性层之间存在的势垒使电极不能够有效的收集光生载流子, 对器件的性能产生不利的影响^[27,28]. 为此, 需要在活性层和电极之间引入界面层. 界面层在有机太阳能电池中的作用包括^[29]: 1) 调节电极和活性层之间的能垒;

2) 选择性传输载流子, 实现高效的电荷收集效率; 3) 避免电极与活性层之间发生化学反应或物理作用; 4) 部分界面层可作为光学调节层. 一般置于活性层与阳极之间的界面层称为阳极界面层(常被称为空穴传输层), 置于活性层与阴极之间的界面层称为阴极界面层(常被称为电子传输层). 常见的阳极界面层材料包括金属氧化物^[30–32]、金属纳米粒子^[33]、导电聚合物(如PEDOT:PSS)与聚电解质^[34,35]等. 阴极界面层包括低功函金属^[36,37]、碱金属盐^[38,39]、金属氧化物^[40,41]、有机小分子^[42]、富勒烯衍生物^[43]、聚电解质^[44–46]和自组装单层^[47]等.

石墨烯及其衍生物^[48]具有良好的透光性、较好的机械性、片层结构中包含大 π 键体系、并且具有较宽带隙和较好的电荷传输能力. 因此, 石墨烯及其衍生物作为有机太阳能电池界面材料已成为一个新的研究热点. 本文分别从有机太阳能电池阳极界面层、阴极界面层和叠层有机太阳能电池中间层等方面出发, 综述了石墨烯及其衍生物作为界面材料在有机太阳能电池中的应用.

2 阳极界面层

2010年, Li等^[49]首次将氧化石墨烯作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中, 开启了石墨烯及其衍生物作为界面层在聚合物太阳能电池中应用的研究热潮. 氧化石墨烯可以通过溶液旋涂的方法在ITO电极上制备薄膜. 基于P3HT:PC₆₁BM

的聚合物太阳能电池器件, 使用氧化石墨烯作为阳极界面层时, 短路电流为11.40 mA/cm², 开路电压为0.57 V, 填充因子为0.54, 光电转换效率达到3.5%. 电池器件结构如图4所示. 氧化石墨烯的功函数为4.9 eV, 可与P3HT形成良好的能级匹配, 从而实现光生空穴的高效抽提. 相比之下, 不含界面层的对照器件效率仅为1.8%, 使用PEDOT:PSS作为阳极界面层的对照器件的效率为3.6%. 采用氧化石墨烯作为阳极界面层的器件效率可以达到使用经典PEDOT:PSS材料的器件的水平. 研究还表明, 由于氧化石墨烯的绝缘性质导致其随厚度的增加使器件的串联电阻增大, 在2—10 nm范围内, 随着氧化石墨烯层厚度的增加, 电池器件的填充因子从0.54急剧降至0.19, 相应的电池效率由3.5%降至0.9%.

2010年, Gao等^[50]报道了氧化石墨烯作为阳极界面层应用在反式构型的聚合物太阳能电池器件中. 实验中, 通过在活性层P3HT:PC₆₁BM薄膜上旋涂氧化石墨烯的丁醇溶液制备成一层氧化石墨烯薄膜, 厚度为2—3 nm. 电池器件短路电流为8.78 mA/cm², 开路电压为0.64 V, 填充因子为0.64, 光电转换效率达到3.60%. 研究发现, 由于氧化石墨烯结构中包含的羧基、酚羟基和烯醇羟基等集团含有质子的原因, 氧化石墨烯对P3HT具有掺杂作用. 界面附近重掺杂的P3HT薄层可以促进活性层与电极之间形成良好的欧姆接触, 从而提高电池效率.

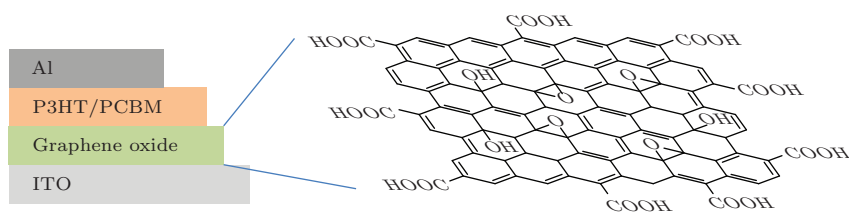


图4 氧化石墨烯作为阳极界面层应用于聚合物太阳能电池

由于氧化石墨烯是绝缘性的, 作为阳极界面层时其绝缘性会随着厚度的增加而增大器件的串联电阻, 降低电池器件的短路电流和效率, 因此有机太阳能电池器件性能受氧化石墨烯层厚度的影响比较明显. 氧化石墨烯可以通过多种方法还原为部分氧化的石墨烯, 包括热退火、微波、激光和溶液态化学还原等. 化学还原中常用的还原剂包括肼、硼氢化钠、维生素C、氢氧化钾和碘化氢等. 文献中已

经有通过不同的还原方法, 减少氧化石墨烯表面的含氧基团, 增加石墨烯的平面共轭性, 改善氧化石墨烯的导电性的报道. 然而, 由于还原氧化石墨烯在溶剂中的分散性较差, 无法在溶液中获得较高的浓度, 不能通过溶液旋涂的方法制备成较为均一的薄膜, 阻碍了其在聚合物太阳能电池中的应用.

Yun等^[51]发展了一种使用对甲苯磺酰肼水溶液还原氧化石墨烯的溶液处理方法, 并证明该溶

液处理法制备的还原态氧化石墨烯具有极好的导电性能与分散性能,可以有效旋涂成膜,从而可作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中.基于P3HT:PC₆₁BM的聚合物太阳能电池器件,使用该溶液处理法制备的还原态氧化石墨烯作为阳极界面层时,短路电流为9.33 mA/cm²,开路电压为0.59 V,填充因子为0.667,光电转换效率达到3.63%.与基于PEDOT:PSS的器件相比,基于石墨烯衍生物阳极界面层的聚合物太阳能电池器件效率更稳定.

Liu等^[52]通过发烟硫酸处理在氧化石墨烯平面中引入磺酸根,用溶液法合成出磺酸化的氧化石墨烯,化学结构如图5所示.研究表明,发烟硫酸的脱氢能力能够还原石墨烯碳平面,增大电导率.磺酸根和氧化石墨烯的羧基能够保证其具有好的溶解性,同时可以对活性层中的P3HT进行表面质子掺杂.基于P3HT:PC₆₁BM的聚合物太阳能电池器件,使用磺酸化的氧化石墨烯作为阳极界面层时,短路电流为10.15 mA/cm²,开路电压为0.61 V,填充因子为0.71,光电转换效率达到4.37%.同时,在文献中厚度范围内,电池器件效率与磺酸化氧化石墨烯层的厚度几乎无关.

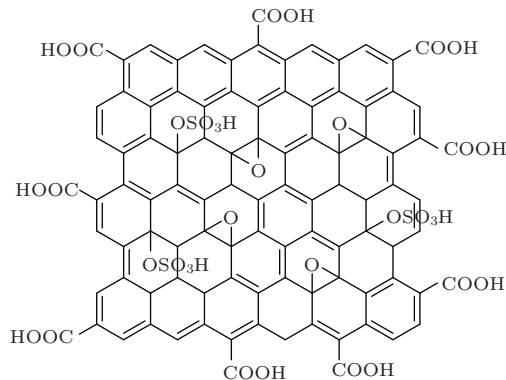


图5 磺酸化氧化石墨烯化学结构图

Joan等^[53]将制备好的氧化石墨烯薄膜进行退火处理得到部分还原的氧化石墨烯薄膜,并将其应用于聚合物太阳能电池中. X射线光电子能谱结果显示处理后的氧化石墨烯中碳氧键减少,证明氧化石墨烯被部分还原. 其中250°C退火处理后的氧化石墨烯薄膜电导率达到1.8 S/m,采用这种材料作为阳极界面层制备的P3HT:PC₆₁BM聚合物太阳能电池的器件效率达到3.98%,与采用PEDOT:PSS的器件的效率接近. 而且采用还原氧化石墨烯的太阳能电池器件具有更好的稳定性. Liu

等^[54]优化了氧化石墨烯溶液的浓度和旋涂转速,然后系统研究了不同处理条件的氧化石墨烯作为阳极界面层时对有机太阳能电池器件效率的影响. 结果表明,当处理温度为230 °C时,电池器件填充因子和器件效率急剧增大.

氧化石墨烯与高导电性的材料共混可以改善其薄膜的导电性. Kim等^[55]通过超声的方法成功地将直径1nm左右的单壁碳纳米管分散在氧化石墨烯的水溶液中,采用旋涂的方法制备了均一的氧化石墨烯:单壁碳纳米管共混膜,增加了氧化石墨烯薄膜的导电性. 基于P3HT:PC₆₁BM的聚合物太阳能电池器件,使用氧化石墨烯:单壁碳纳米管(1:0.2)薄膜作为阳极界面层时,短路电流为10.82 mA/cm²,开路电压为0.60 V,填充因子为0.628,光电转换效率达到4.10%. 该工作通过在氧化石墨烯层中混入单壁碳纳米管增加了电池器件的效率,同时提供了一种简便的氧化石墨烯薄膜制备方法.

Murray等^[56]报道了使用氧化石墨烯作为阳极界面层的基于PTB7:PC₇₁BM活性层的高效高稳定性的聚合物太阳能电池器件. 实验中,氧化石墨烯通过Langmuir-Blodgett自组装成膜,并进行了紫外-臭氧处理. 基于氧化石墨烯阳极界面层的有机太阳能电池的器件效率达到了7.39%,而作为对照的使用PEDOT:PSS作为阳极界面层的电池器件效率为7.46%. 这个工作进一步证实了采用氧化石墨烯作为阳极界面层能大幅提高有机太阳能电池器件的稳定性.

石墨氧化制备的氧化石墨烯的功函数最高仅为4.9—5.0 eV,与有机太阳能电池中很多窄禁带有机半导体材料较高的HOMO能级不匹配,限制了这类太阳能电池器件中空穴的导出与能量转换效率. 我们研究组^[57]首次明确提出利用氧等离子体等方法对氧化石墨烯进行处理,将氧化石墨烯的功函数提高到约5.2 eV,并将其应用到有机太阳能电池器件中. 采用等离子体处理后的氧化石墨烯做为阳极界面层的P3HT:PC₆₁BM电池器件的短路电流、填充因子以及开路电压均得到提高,基于P3HT:PC₆₁BM聚合物太阳能电池的效率提升了30%. X射线光电子能谱、扫描开尔文探针显微镜、单载流子器件测量的空穴迁移率和暗电流分析等均证明效率提高主要是氧化石墨烯衍生物的高透光性与高功函数的结果. 这一结果明确表明调节氧化石墨烯的化学性质,进而调控其功函数是一种有效的提高有机太阳能电池效率的方法. 随

后, 我们^[58]通过将氧化石墨烯薄膜在紫外光照射下与二氯苯发生光化学反应, 制备出氯化-氧化石墨烯薄膜, 氯化-氧化石墨烯的化学结构示意图如图6所示. 通过调节紫外光处理时间可控制氧化石墨烯的氯化程度, 进而精细调节氯化-氧化石墨烯薄膜的功函数, 实现功函数从4.9eV到5.2eV的连续可调. 将该氯化-氧化石墨烯薄膜作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中, 当电极界面层功函数与有机半导体材料HOMO能级匹配时可制备出高效率的有机太阳能电池, 成功制备出平均效率达到7.6%的PBDTTT-C:PC₇₁BM太阳能电池. 实验还发现氯化-氧化石墨烯材料可提高P3HT:PC₆₁BM和PCDTBT:PC₇₁BM等多种材料有机太阳能电池的效率. 几乎同时, Stratakis等^[59]使用氯气作为氯化反应的氯源, 通过光化学反应制备氯化-氧化石墨烯. 通过控制光化学反应的条件控制石墨烯的氯化程度, 调节生成的氯化-氧化石墨烯的功函数, 也制备出具有较高效率的有机太阳能电池.

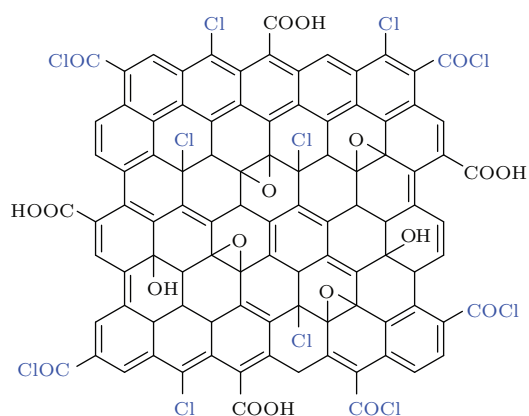


图6 氯化-氧化石墨烯的化学结构

Kim等^[60]发展了一种一步法合成氟化的氧化石墨烯的方法. 实验中使用对三氟甲基苯肼作为还原剂在石墨烯平面中引入三氟甲基, 合成出氟化的氧化石墨烯材料, 其化学结构如图7所示. 氟原子的引入可以有效地调节氧化石墨烯层的功函数, 将其作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中, 器件的短路电流、开路电压和填充因子均有所提高.

除了提高氧化石墨烯衍生物的导电性与功函数, 采用石墨烯衍生物与其他材料复合也是一种制备有机太阳能电池中阳极界面材料的方法. 金属纳米粒子可引发局域表面等离子体共振(LSPR), 能在一定程度上提高有机太阳能电池对太阳光的俘获能力, 从而提高电池的效率. Chuang等^[61]

将金纳米粒子/氧化石墨烯(Au氧化石墨烯)纳米复合物作为阳极界面层制备有机太阳能电池. 发现器件中金纳米粒子确实可产生LSPR效应, 进而显著提高电池的短路电流, 从而提高器件效率. Fan等^[62]将金纳米粒子吸附的氧化石墨烯掺杂至PEDOT:PSS中, Au-氧化石墨烯的加入引发等离子体共振效应, 有效地增加活性材料的吸光性能, 其与PEDOT:PSS的混合能有效的阻止Au纳米粒子的团聚. Au-氧化石墨烯的加入提高了器件的激子产生率, 从而使器件的短路电流和效率得到提升. Stratakis等^[63]在氧化石墨烯薄膜和活性层之间旋涂一层Au纳米粒子组成复合界面层, 发现器件的光电转换效率和稳定性都得到了提升. Au纳米粒子的加入使得器件的效率(3.37%)相对于传统的PEDOT:PSS(2.86%)提高了30%. 器件效率增加的主要归因于Au纳米粒子LSPR效应增加了器件对太阳光的吸收, 从而增加了器件的短路电流与能量转换效率. 有机太阳能电池器件的持续光照实验表明, 在45 h的连续光照后, Au纳米粒子器件仍保留了50%的器件效率, 而PEDOT:PSS器件在20 h的持续光照后器件基本失效了. 其稳定性的提高被作者归结于氧化石墨烯薄膜可以有效的阻止氧或铟从ITO扩散至活性层中.

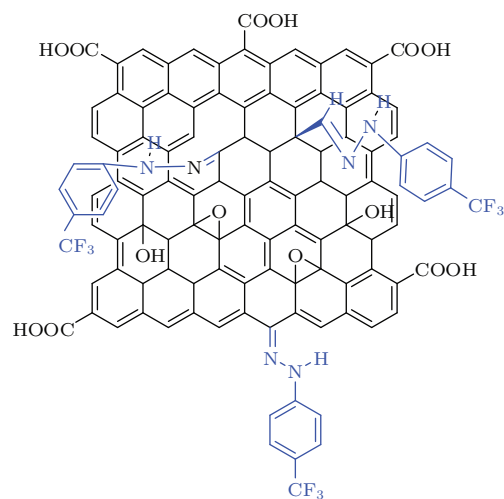


图7 氟化的氧化石墨烯的化学结构

利用氧化石墨烯和金属氧化物双层阳极界面层的聚合物太阳能电池器件也显示出优良的性能. Ryu和Jang等^[64]报道了氧化石墨烯/NiO_x双层阳极界面层的有机太阳能电池器件. 双层界面层与单层相比具有更高的器件性能. Chao等^[65]成功地将氧化石墨烯/VO_x双层阳极界面层应用在反式

结构电池器件中. 溶液法制备金属氧化物阳极界面层时, 经常会由于金属氧化物前体渗透进活性层中导致缺陷位, 使得电池器件的开路电压值较低. 通过在活性层和金属氧化物之间加入氧化石墨烯层可以避免金属氧化物对活性层的渗透掺杂. 同时氧化石墨烯层较高的LUMO能级可以阻挡电子, 增大开路电压. 将氧化石墨烯/ VO_x 双层阳极界面层应用在基于P3HT:PC₆₁BM的有机太阳能电池器件中, 器件效率达到4.1%. 以PTh4FBT为给体材料的有机太阳能电池的效率达到6.7%, 与真空蒸镀氧化钼作为阳极界面层的器件性能接近. Park等^[66]对比了氧化石墨烯或还原氧化石墨烯与PEDOT:PSS组成双层阳极界面层的电池器件, 研

究表明氧化石墨烯与PEDOT:PSS组成双层阳极界面层的电池器件性能更好, 原因在于氧化石墨烯具有比还原氧化石墨烯更高的功函数.

Liu等^[67]发展出使用氧化石墨烯片层作为阳极界面层的有机太阳能电池. 氧化石墨烯片层通过一种对单壁碳纳米管进行超氧化的方法得到, 反应如图8所示. 氧化石墨烯片层集成了氧化石墨烯的可溶液加工和石墨烯的半导体性质. 电化学循环伏安法显示氧化石墨烯片层的HOMO和LUMO值分别为-5.0 eV和-3.5 eV. 这种氧化石墨烯片层表现出极好的成膜性, 将其用于有机太阳能电池中, P3HT:PC₆₁BM有机太阳能电池器件效率达到4.14%, 并且电池器件表现出良好的稳定性.

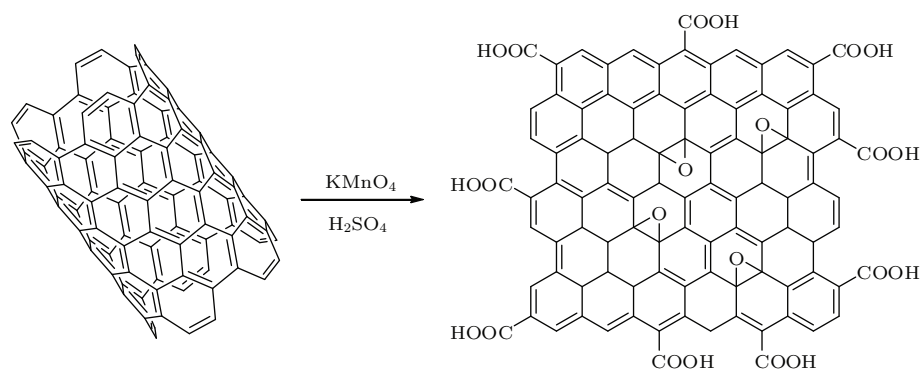


图8 单壁碳纳米管氧化制备氧化石墨烯片层

3 阴极界面层

与阳极界面层不同, 有机太阳能电池的阴极界面材料需要有较低的功函数以匹配受体材料的LUMO能级, 并高效地传输电子以减小器件串联电阻等. Liu等^[68]首次报道了掺铯的氧化石墨烯(如图9所示)作为阴极界面材料应用在聚合物太阳能电池中. 实验中, 将碳酸铯加入氧化石墨烯的水溶液中, 与氧化石墨烯分子结构中的羧基发生反应形成羧酸铯. 掺铯氧化石墨烯修饰下的电极功函数为4.0 eV, 与PC₆₁BM的LUMO能级有着较好的匹配. 将掺铯氧化石墨烯应用在基于P3HT:PC₆₁BM活性层的电池器件中, 器件的各项参数都有所提高, 证实掺铯氧化石墨烯是一种高效的电子传输材料. 将掺铯氧化石墨烯作为阴极界面层被分别应用在正常构型和反式构型器件中, 同时使用氧化石墨烯作为阳极界面层. 在正常构型器件中, 器件的短路电流为10.30 mA/cm², 开路电压为0.61 V,

填充因子为0.59, 光电转换效率达到3.67%. 在反式构型器件中, 短路电流为10.69 mA/cm², 开路电压为0.51 V, 填充因子为0.54, 光电转换效率达到2.97%. 实验证明, 同时使用掺铯氧化石墨烯作为阴极界面材料和氧化石墨烯作为阳极界面层的正式结构和反式结构电池器件都表现出较好的光电性能.

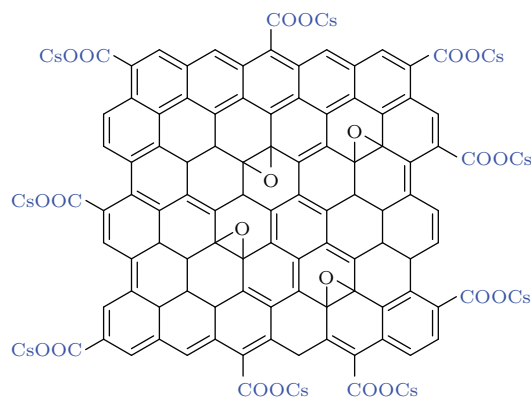


图9 掺铯氧化石墨烯的化学结构

Qu等^[69]报道了还原氧化石墨烯和富勒烯共同作为电子传输层的聚合物太阳能电池. 作者合成了含有花结构的富勒烯衍生物, 花通过 π - π 相互作用附在还原氧化石墨烯平面上. 使用还原氧化石墨烯/富勒烯衍生物薄膜作为电子传输层时, 短路电流为 9.07 mA/cm^2 , 开路电压为 0.64 V , 填充因子为 0.62 , 光电转换效率达到 3.89% . Wang等^[70]将氧化石墨烯/ TiO_x 双层电子传输层应用在基于PCDTBT:PC₇₁BM活性层的电池器件中, 短路电流为 12.40 mA/cm^2 , 开路电压为 0.88 V , 填充因子为 0.68 , 光电转换效率达到 7.5% . 研究表明, 氧化石墨烯/ TiO_x 双层电子传输层具有 4.3 eV 的功函数, 这与PC₇₁BM的LUMO能级位置接近, 增加了电池器件的短路电流和光电转换效率. 同时该电池器件表现出更好的稳定性. Beliaty等^[71]报道了溶液法制备的共混的ZnO:石墨烯和 TiO_x :石墨烯薄膜作为电子传输层应用在聚合物太阳能电池中. 使用石墨烯与氧化物共混的电子传输层的电池器件短路电流和填充因子均有所提高, 其器件效率高于单独使用金属氧化物电子传输层的电池器件.

4 叠层有机太阳能电池中间层

太阳光谱的能量分布很宽, 半导体材料都只能吸收其中能量比其禁带宽度值高的光子. 能量高于材料禁带宽度的光子的多余能量与能量小于材料禁带宽度的光子都无法得到有效的利用. 如果将太阳光谱分成连续的若干部分, 用禁带宽度与这些部分匹配的半导体材料分别做成子电池, 并按禁带宽度大小顺序叠合构成叠层太阳能电池, 就可以最大限度地提高太阳能电池的能量转换效率. 叠层太阳能电池通过中间层实现子电池之间的空间和电学连接, 对叠层有机太阳能电池高性能中间层的要求^[72,73]包括: 合适的能级位置、整个太阳光谱范围内有较高的透过率、较好的导电性、对底电池具有完整的覆盖、较小的表面粗糙度、正交溶解度以及良好的化学稳定性. 常见的叠层电池中间层有PEDOT:PSS和金属氧化物等^[74].

Tung等^[75]报道了水溶液加工的氧化石墨烯/碳纳米管薄膜作为中间层, 分别应用在正常构型和反式构型的叠层电池中. 氧化石墨烯/碳纳米管薄膜作为中间层的电池器件表现出增大的开路电压和提高的光电转换效率, 表明该中间层具有较好的子电池分离功能及较好的电学接触性能. 与

单壁碳纳米管类似, PEDOT:PSS与氧化石墨烯的共混薄膜也可作为阳极界面层. Tung等^[76]将氧化石墨烯和PEDOT:PSS混溶在水中, 通过旋涂法制备了黏性薄膜. 这种黏性薄膜可以作为中间层应用在叠层电池中. Tong等^[77]报道了采用CVD生长制备的石墨烯薄膜作为中间层, 基于活性层分别为P3HT:PC₆₁BM和C₆₀:ZnPc的两个子电池制备的叠层电池. 采用氧化钼修饰的石墨烯作为中间层, 串联和并联方式连接的叠层电池器件分别具有 11.6 mA/cm^2 的短路电流和 1 V 的开路电压, 证明活性层与氧化钼修饰的石墨烯层之间有着良好的欧姆接触.

Yusoff等^[78]发展了溶液法制备高稳定性的氧化钛修饰的氧化石墨烯作为叠层电池中间层的方法. 氧化钛/氧化石墨烯中间层在叠层电池的顶电池和底电池之间形成较大的能级差, 减小了电池中的光吸收损失. 并且该氧化钛/氧化石墨烯中间层在底电池上的附着性强, 有利于继续进行下一步顶电池的溶液法制备.

5 结论与展望

综上所述, 通过化学修饰和物理方法处理等方式可以精细地调节石墨烯及其衍生物材料的物理化学性质, 充分发挥它们的优异性能. 石墨烯及其功能化衍生物作为界面层材料已在有机太阳能电池中表现出优良的性能. 下一步可开发新的功能化方法从而更大范围地或更精确地调节石墨烯衍生物的功函数, 使其作为界面材料与有机太阳能电池中活性层材料有更好的能级匹配; 还可进一步开发与其他界面层材料构成的复合界面层材料, 拓展其在有机太阳能电池中的应用.

有机无机复合钙钛矿太阳能电池是最近发展起来的一类高效太阳能电池. 与有机太阳能电池类似, 钙钛矿太阳能电池器件中也存在活性层材料与两个电极能级位置不匹配的问题. 如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的导带和价带位置分别在 -3.93 eV 和 -5.43 eV ^[79], 而常用的阳极材料如ITO的功函数为 4.7 eV , 阴极材料如金属铝的功函数为 4.3 eV . 目前, 应用在钙钛矿太阳能电池中的阳极界面层主要有氧化镍^[80]、氧化钼^[81]、碘化亚铜^[82], spiro-MeOTAD^[83]和PEDOT:PSS^[84]等, 阴极界面层材料主要有PC₆₁BM^[85]和氧化钛^[86]等. Wang等^[87]采用 TiO_x 与石墨烯的复合薄膜作为阴极界面层,

制备出效率达到15.6%的钙钛矿太阳能电池. 而且TiO_x与石墨烯的复合薄膜的制备温度为150 °C以下, 使钙钛矿太阳能电池具有了在PET等低成本柔性衬底上制备出高效率器件的可能. 石墨烯类材料作为界面材料应用在钙钛矿电池中还很少报道, 因此将功能化的石墨烯材料应用在钙钛矿太阳能电池中以实现高效率的光电转换具有极强的应用前景.

石墨烯及其衍生物材料在有机太阳能电池与有机无机复合钙钛矿太阳能电池的研究中已展示出重要的应用价值. 通过对功能化石墨烯材料作为界面材料进行更广泛与更深入的研究, 获得石墨烯类材料结构与性质更加深刻的理解, 可制备出一系列性能优良的基于石墨烯及其衍生物的新型界面材料, 进一步拓宽石墨烯及其衍生物材料的应用领域.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Yang G W, Xu C L, Li H L 2008 *Chem. Commun.* 6537
- [3] Dou L, You J, Hong Z, Xu Z, Li G, Street R A, Yang Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 6642
- [4] Qian D, Ma W, Li Z, Guo X, Zhang S, Ye L, Ade H, Tan Z a, Hou J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 8464
- [5] He Z, Wu H, Cao Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 1006
- [6] Chen L M, Hong Z, Li G, Yang Y 2009 *Adv. Mater.* **21** 1434
- [7] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [8] Chen Y, Wan X, Long G 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 2645
- [9] Coughlin J E, Henson Z B, Welch G C, Bazan G C 2013 *Acc. Chem. Res.* **47** 257
- [10] Lin Y, Li Y, Zhan X 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4245
- [11] Chen Y H, Lin L Y, Lu C W, Lin F, Huang Z Y, Lin H W, Wang P H, Liu Y H, Wong K T, Wen J, Miller D J, Darling S B 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 13616
- [12] Fitzner R, Mena-Osteritz E, Mishra A, Schulz G, Reinold E, Weil M, Körner C, Ziehlke H, Elschner C, Leo K, Riede M, Pfeiffer M, Urich C, Bäuerle P 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11064
- [13] Kong J, Hwang I W, Lee K 2014 *Adv. Mater.* **10.1002adma.201402182**
- [14] You J, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C C, Gao J, Li G, Yang Y 2013 *Nature Commun.* **4** 1446
- [15] <http://www.heliatek.com>.
- [16] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S 2009 *Chem. Rev.* **109** 5868
- [17] Coakley K M, McGehee M D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4533
- [18] Weinberger B R, Akhtar M, Gau S C 1982 *Synth. Met.* **4** 187
- [19] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [20] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [21] Spanggaard H, Krebs F C 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** 125
- [22] Sasajima I, Uesaka S, Kuwabara T, Yamaguchi T, Takahashi K 2011 *Org. Electron.* **12** 113
- [23] Hecht D S, Hu L, Irvin G 2011 *Adv. Mater.* **23** 1482
- [24] Huang X, Zeng Z, Fan Z, Liu J, Zhang H 2012 *Adv. Mater.* **24** 5979
- [25] Liu Q, Liu Z, Zhang X, Yang L, Zhang N, Pan G, Yin S, Chen Y, Wei J 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 894
- [26] Liu Z, Liu Q, Huang Y, Ma Y, Yin S, Zhang X, Sun W, Chen Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 3924
- [27] Braun S, Salaneck W R, Fahlman M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1450
- [28] Po R, Carbonera C, Bernardi A, Camaioni N 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 285
- [29] Steim R, Kogler F R, Brabec C J 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 2499
- [30] Steirer K X, Ndione P F, Widjonarko N E, Lloyd M T, Meyer J, Ratcliff E L, Kahn A, Armstrong N R, Curtis C J, Ginley D S, Berry J J, Olson D C 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 813
- [31] Zilberberg K, Trost S, Schmidt H, Riedl T 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 377
- [32] Murase S, Yang Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 2459
- [33] Li X, Choy W C H, Xie F, Zhang S, Hou J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 6614
- [34] Zhang F, Johansson M, Andersson M R, Hummelen J C, Inganäs O 2002 *Adv. Mater.* **14** 662
- [35] Zhou H, Zhang Y, Mai C K, Collins S D, Nguyen T Q, Bazan G C, Heeger A J 2014 *Adv. Mater.* **26** 780
- [36] Gupta D, Bag M, Narayan K S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 093301
- [37] Reese M O, White M S, Rumbles G, Ginley D S, Shaheen S E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053307
- [38] Huang J, Xu Z, Yang Y 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1966
- [39] Jabbour G E, Kippelen B, Armstrong N R, Peyghambarian N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1185
- [40] Kim J Y, Kim S H, Lee H H, Lee K, Ma W, Gong X, Heeger A J 2006 *Adv. Mater.* **18** 572
- [41] White M S, Olson D C, Shaheen S E, Kopidakis N, Ginley D S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 143517
- [42] Kim J H, Huh S Y, Kim T I, Lee H H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 143305
- [43] Varotto A, Treat N D, Jo J, Shuttle C G, Batara N A, Brunetti F G, Seo J H, Chabinyc M L, Hawker C J, Heeger A J, Wudl F 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 5166
- [44] Zhang F, Ceder M, Inganäs O 2007 *Adv. Mater.* **19** 1835
- [45] He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y 2012 *Nature Photon.* **6** 591

- [46] Zhou Y, Fuentes-Hernandez C, Shim J, Meyer J, Gior-dano A J, Li H, Winget P, Papadopoulos T, Cheun H, Kim J, Fenoll M, Dindar A, Haske W, Najafabadi E, Khan T M, Sojoudi H, Barlow S, Graham S, Brédas J L, Marder S R, Kahn A, Kippelen B **2012** *Science* **336** 327
- [47] Yip H L, Hau S K, Baek N S, Ma H, Jen A K Y **2008** *Adv. Mater.* **20** 2376
- [48] Liu J, Durstock M, Dai L **2014** *Energy Environ. Sci.* **7** 1297
- [49] Li S S, Tu K H, Lin C C, Chen C W, Chhowalla M **2010** *ACS Nano* **4** 3169
- [50] Gao Y, Yip H L, Hau S K, O' Malley K M, Cho N C, Chen H, Jen A K Y **2010** *Appl. Phys. Lett.* **97** 203306
- [51] Yun J M, Yeo J S, Kim J, Jeong H G, Kim D Y, Noh Y J, Kim S S, Ku B C, Na S I **2011** *Adv. Mater.* **23** 4923
- [52] Liu J, Xue Y, Dai L **2012** *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1928
- [53] Jeon Y J, Yun J M, Kim D Y, Na S I, Kim S S **2012** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105** 96
- [54] Liu X, Kim H, Guo L J **2013** *Org. Electron.* **14** 591
- [55] Kim J, Tung V C, Huang J **2011** *Adv. Energy Mater.* **1** 1052
- [56] Murray I P, Lou S J, Cote L J, Loser S, Kadleck C J, Xu T, Szarko J M, Rolczynski B S, Johns J E, Huang J, Yu L, Chen L X, Marks T J, Hersam M C **2011** *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 3006
- [57] Yang D, Zhou L, Chen L, Zhao B, Zhang J, Li C **2012** *Chem. Commun.* **48** 8078
- [58] Yang D, Zhou L, Yu W, Zhang J, Li C **2014** *Adv. Energy Mater.* DOI.10.1002/aenm.201400591
- [59] Stratakis E, Savva K, Konios D, Petridis C, Kymakis E **2014** *Nanoscale* **6** 6925
- [60] Kim S H, Lee C H, Yun J M, Noh Y J, Kim S S, Lee S, Jo S M, Joh H I, Na S I **2014** *Nanoscale* **6** 7183
- [61] Chuang M K, Lin S W, Chen F C, Chu C W, Hsu C S **2014** *Nanoscale* **6** 1573
- [62] Fan G Q, Zhuo Q Q, Zhu J J, Xu Z Q, Cheng P P, Li Y Q, Sun X H, Lee S T, Tang J X **2012** *J. Mater. Chem.* **22** 15614
- [63] Stratakis E, Stylianakis M M, Koudoumas E, Kymakis E **2013** *Nanoscale* **5** 4144
- [64] Ryu M S, Jang J **2011** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2893
- [65] Chao Y H, Wu J S, Wu C E, Jheng J F, Wang C L, Hsu C S **2013** *Adv. Energy Mater.* **3** 1279
- [66] Park Y, Soon Choi K, Young Kim S **2012** *Physica Status Solidi* **209** 1363
- [67] Liu J, Kim G H, Xue Y, Kim J Y, Baek J B, Durstock M, Dai L **2014** *Adv. Mater.* **26** 786
- [68] Liu J, Xue Y, Gao Y, Yu D, Durstock M, Dai L **2012** *Adv. Mater.* **24** 2228
- [69] Qu S, Li M, Xie L, Huang X, Yang J, Wang N, Yang S **2013** *ACS Nano* **7** 4070
- [70] Wang D H, Kim J K, Seo J H, Park I, Hong B H, Park J H, Heeger A J **2013** *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 2874
- [71] Beliatas M J, Gandhi K K, Rozanski L J, Rhodes R, McCafferty L, Alenezi M R, Alshammari A S, Mills C A, Jayawardena K D G I, Henley S J, Silva S R P **2014** *Adv. Mater.* **26** 2078
- [72] Yu H Z **2013** *Acta Phys. Sin.* **62** 027201
- [73] Sista S, Park M H, Hong Z R, Wu Y, Hou J H, Kwan W L, Li G, Yang Y **2010** *Adv. Mater.* **22** 380
- [74] Gilot J, Wienk M M, Janssen R A J **2010** *Adv. Mater.* **22** E67
- [75] Tung V C, Kim J, Huang J **2012** *Adv. Energy Mater.* **2** 299
- [76] Tung V C, Kim J, Cote L J, Huang J **2011** *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9262
- [77] Tong S W, Wang Y, Zheng Y, Ng M F, Loh K P **2011** *Adv. Funct. Mater.* **21** 4430
- [78] Yusoff A R b M, Jose da Silva W, Kim H P, Jang J **2013** *Nanoscale* **5** 11051
- [79] Park N G **2014** *Mater. Today* DOI.10.1016/j. mat-tod.2014.07.007
- [80] Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, Lin P Y, Tsai T D, Chang Y C, Guo T F, Chen P, Wen T C, Hsu Y J **2014** *Adv. Mater.* **26** 4107
- [81] Zhao Y, Nardes A M, Zhu K **2014** *Appl. Phys. Lett.* **104** 213906
- [82] Christians J A, Fung R C M, Kamat P V **2013** *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [83] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M **2013** *Nature* **499** 316
- [84] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J **2014** *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [85] Seo J, Park S, Chan Kim Y, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I **2014** *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [86] Liu M, Johnston M B, Snaith H J **2013** *Nature* **501** 395
- [87] Wang J T W, Ball J M, Barea E M, Abate A, Alexander Webber J A, Huang J, Saliba M, Mora Sero I, Bisquert J, Snaith H J, Nicholas R J **2013** *Nano Lett.* **14** 724

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells*

Huang Lin-Quan¹⁾³⁾ Zhou Ling-Yu¹⁾³⁾ Yu Wei¹⁾³⁾ Yang Dong¹⁾³⁾
Zhang Jian^{1)2)†} Li Can^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China*)

2) (*Department of Materials Science & Engineering, Guilin University of Electrical Technology, Guilin 541004, China*)

3) (*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 4 December 2014)

Abstract

This review surveys the application of graphene and its derivatives in organic solar cells, used as interfacial layers: including anode interfacial layers, cathode interfacial layers, and intermediate layers in a tandem device. Research work has been done for increasing the electroconductivity by reducing the oxide to partially oxidized graphene, as well as chemically modifying or making composite interfacial layer. Additionally, the researches on graphene derivatives and combined interfacial layers used as a cathode interfacial layer or an intermediate layer in the tandem device are discussed. Finally, this review suggests that graphene and its derivatives are potential to be used in perovskite solar cells.

Keywords: graphene and derivatives, organic solar cells, perovskite solar cells, interfacial layer

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 85.60.-q, 88.40.jr

DOI: [10.7498/aps.64.038103](https://doi.org/10.7498/aps.64.038103)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20904057, 21374120), and the Bagui Project of Guangxi Autonomous Region.

† Corresponding author. E-mail: jianzhang@dicp.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: canli@dicp.ac.cn