

基于溶液加工氧化石墨烯的高性能有机太阳能电池

田正浩¹, 司长峰¹, 屈文山², 郭坤平¹, 潘赛虎¹, 高志翔², 徐 韬¹, 魏 斌¹

¹上海大学机电工程与自动化学院新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072;

²山西大同大学炭材料研究所, 山西 大同 037009

摘要 采用溶液旋涂法在钢锡氧化物(ITO)电极上制备氧化石墨烯(GO)薄膜作为有机太阳能电池(OPVs)的空穴传输层,通过调控旋涂转速优化了氧化石墨烯薄膜的厚度并研究了膜厚对于器件性能的影响规律。在此基础上,通过紫外臭氧(UVO)处理和热处理等方法进一步提升电池器件的性能。结果表明:在紫外臭氧处理和热处理温度为 250 °C 时,所得电池器件的效率最优,达到 3.16%,接近于使用经典聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)材料的电池器件水平。这一结果表明具有低成本、可溶液加工以及优异的光透过性等特点的氧化石墨烯会成为一种未来非常有前景的有机太阳能电池的空穴传输层材料。

关键词 材料; 氧化石墨烯; 有机太阳能电池; 空穴传输层; 溶液加工

中图分类号 TM914.4 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201737.0416001

High-Performance Organic Photovoltaics Using Solution-Processed Graphene Oxide

Tian Zhenghao¹, Si Changfeng¹, Qu Wenshan², Guo Kunping¹, Pan Saihu¹,
Gao Zhixiang², Xu Tao¹, Wei Bin¹

¹Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education,
School of Mechanical Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

²Institute of Carbon Materials Science, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037009, China

Abstract This work presents the application of graphene oxide (GO) thin films, which are prepared on indium tin oxide (ITO) electrodes by solution spin coating method, as the hole transport layer in organic photovoltaics (OPVs). The thickness of GO films is optimized by adjusting the spin speed, and the effect of GO thickness on the performance of solar cells is investigated. Based on this, the performance of solar cell devices is further improved by using such methods as ultraviolet ozone (UVO) and annealing treatments. The results show that when the temperature of UVO and annealing treatments reach 250 °C, the OPV devices achieve the highest power conversion efficiency of 3.16%, which is close to the result using a classical poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS) material. This result has indicated that GO, with such advantages as low-cost, solution processing, and excellent light transmittance, will become a promising and effective material for hole transport layer in OPVs.

Key words materials; graphene oxide; organic photovoltaics; hole transport layer; solution-processed

OCIS codes 160.4890; 040.5350; 310.6860; 240.0310

1 引 言

有机太阳能电池(OPVs)具有质量轻、大面积、低成本、柔性结构以及可溶液法制备等优点,因此受到广

收稿日期: 2016-10-28; 收到修改稿日期: 2016-11-30

基金项目: 上海市教委晨光计划(13CG42)、山西省基础研究计划项目(2015021028)、山西省高等学校科技创新项目(2015177)、大同市工业攻关项目(2015016)、博士科研启动项目(2013-B-12)

作者简介: 田正浩(1993—),男,硕士研究生,主要从事有机与无机光电器件方面的研究。

E-mail: tianzhenghao@i.shu.edu.cn

导师简介: 徐 韬(1983—),男,博士,副教授,主要从事低维纳米材料的制备和表征及其在光电器件中的应用方面的研究。E-mail: xtld@shu.edu.cn(通信联系人)

泛关注^[1-5]。典型的 OPVs 结构是透明阳极和金属阴极之间夹着一层有机活性层,而透明阳极通常是具有高的电导率和功函数的铟锡氧化物(ITO)^[6]。由于电极的功函数与活性层中给体材料的已占有电子的能级最高轨道(HOMO)或受体材料的未占有电子的能级最低轨道(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地收集光生载流子,因此需要在活性层和电极之间引入空穴传输层或电子传输层^[7]。其中空穴传输层必须是 P 型宽带隙的材料,常用的无机材料有 P 型过渡金属氧化物,如 V_2O_5 和 MnO_3 等,但是其制备均采用真空蒸镀法沉积,这不利于未来 OPVs 卷对卷的大规模生产^[8-10]。聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)是目前使用最为普遍的一种空穴传输材料,其优点在于可溶液加工、在可见—近红外区具有很好的透光性,最重要的是其功函数大约为 5.1 eV,能够很好地与大多数聚合物给体相匹配,从而使得阳极与活性层之间能够有效地形成欧姆接触^[11-12]。目前报道的效率最高的 OPVs 均采用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层,其中以 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al 这类器件结构的研究最为广泛[P3HT 为聚(3-己基噻吩),PCBM 为富勒烯衍生物],Li 等^[13]用优化的电池结构,当 P3HT:PCBM 的共混膜厚度为 63 nm、热处理温度为 110 °C 时,得到了目前该体系最高的光电转化效率($\eta=4.0\%$)。但是,PEDOT:PSS 呈酸性、导电不均匀且吸水性强,这就会对 ITO 电极造成腐蚀,引起铟迁移到活性层中而影响器件的性能与寿命^[14-16]。因此,寻求一种能够克服 PEDOT:PSS 缺点的可溶液加工的空穴传输材料是势在必行的。

石墨烯是一种单原子厚的二维材料,自从 2004 年被发现以来,其独特而优良的电学、光学和力学性质,以及由此产生的广泛应用前景,已使其成为凝聚态物理和材料科学等领域研究的热点之一^[17-20]。其衍生物氧化石墨烯(GO)是石墨通过强氧化剂再经深度液相氧化分散后得到的一种单层或多层石墨烯氧化物的集聚体。氧化石墨烯的制备方法简单,主要有 Brodie 法、Standenmaier 法、Hummers 法以及电化学法等^[21-24]。氧化石墨烯具有良好的透光性、较好的机械性,并且具有较宽的带隙和较好的电荷传输能力,因此氧化石墨烯已经被广泛地应用于 OPVs 界面材料^[25-27]。与 PEDOT:PSS 相比,氧化石墨烯的制备方法简单,溶液呈中性,作为一种新型的空穴传输层已经成为一个研究热点^[28-30]。

本文将氧化石墨烯取代 PEDOT:PSS 作为空穴传输层应用于 OPVs。通过简单的旋涂法将氧化石墨烯均匀且厚度可控地沉积于 ITO 上,系统研究了氧化石墨烯薄膜厚度及表面形貌对其光学和电学特性的影响规律。制备了结构为 ITO/GO/P3HT:PCBM/LiF/Al 的 OPVs 器件,通过优化氧化石墨烯层的厚度,并采用紫外臭氧(UVO)处理以及热处理等方法提高器件性能,最终获得光电转换效率为 3.16% 的 OPVs 器件。结果表明氧化石墨烯的低成本、可溶液加工性以及优异的光学透过性和电学特性等特点,使其成为未来制造低成本 OPVs 的一个非常有前景的空穴传输层材料。

2 实 验

利用 Hummers 法制备高氧化程度的氧化石墨烯,其制备流程如图 1 所示。首先以天然鳞片石墨为原料,在冰水浴冷却下将其加入到硝酸钠和浓硫酸的混合物中匀速搅拌 15 min;再缓慢加入氧化剂高锰酸钾,控制温度在 95 °C 反应 30 min,自然冷却后加入 30% 过氧化氢(H_2O_2),得到金黄色分散液并加入 5% (体积比)盐酸蒸馏水中清洗;将上述溶液离心分离处理得到金黄色沉淀;之后将沉淀分散于去离子水中,然后装入透析袋在去离子水中透析 5 h。透析结束后超声 2 h,收集沉淀并经冷冻干燥得到氧化石墨烯。

本实验采用旋涂和真空蒸镀相结合的方法制备结构如图 2(a)所示的 OPVs 器件。其中氧化石墨烯为空穴传输层,P3HT:PCBM 为活性层,LiF 为电子传输层,Al 为阴极。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,如图 2(b)所示。实验中采用的基板为预沉积图案的 ITO 玻璃(方块电阻为 20 Ω),ITO 基板依次通过去离子水、丙酮、异丙醇进行超声清洗并烘干。将质量浓度为 3 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液在不同旋涂转速条件下旋涂在 ITO 衬底上,用去离子水将电极部位擦拭干净,并在不同的温度条件下进行热处理 20 min。然后,将基板移入手套箱中,在基板上用质量浓度为 20 mg/mL 的 P3HT:PCBM 溶液通过匀胶机制备活性层薄膜,静置 1.5 h 后在 110 °C 条件下进行热处理 10 min。其中 P3HT:PCBM 溶液的制备过程为:将 20 mg 的 P3HT 和 20 mg 的 PCBM 混合溶解在 1 mL

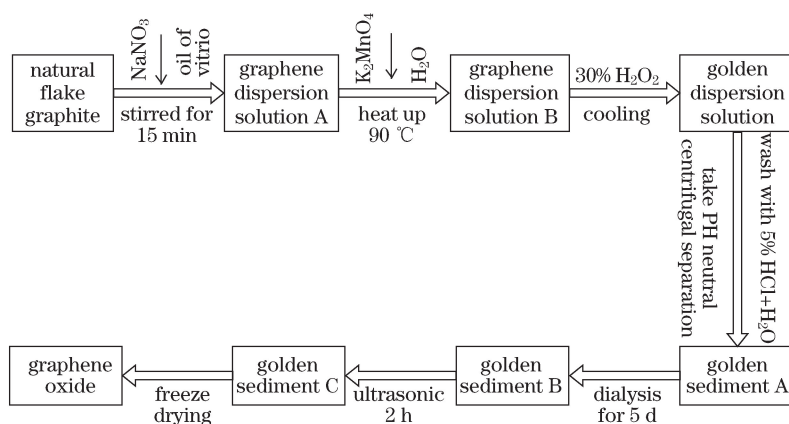


图 1 氧化石墨烯制备工艺流程图

Fig. 1 Fabrication process flow chart of GO

的邻二氯苯(ODCB)溶剂中,放在搅拌器上搅拌 24 h 以上并用 $0.22 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤,最后,在 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 的高真空度下,按 0.01 nm/s 的速率蒸镀 LiF,厚度为 0.3 nm ;按 0.5 nm/s 的速率蒸镀 Al 电极,厚度为 100 nm ;电池的有效面积为 0.034 cm^2 。此外,制备了一个结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al 的对比器件作为参考^[31]。

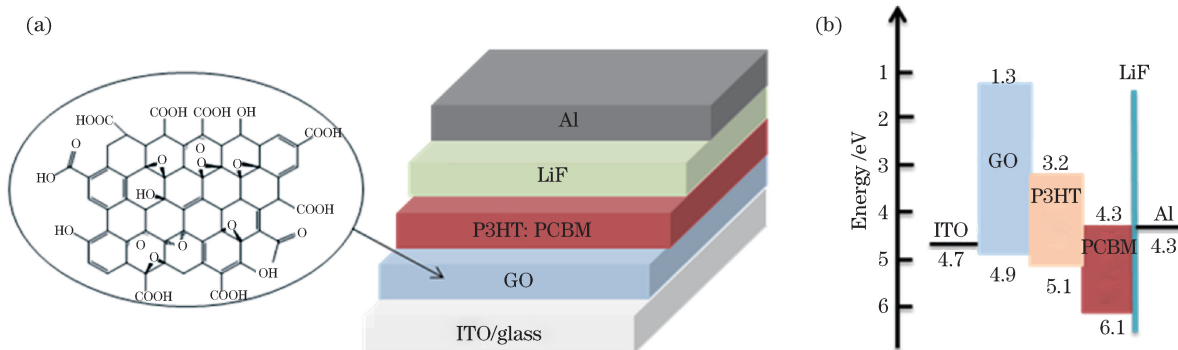


图 2 (a) 器件结构; (b) 能级图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the device; (b) energy level diagram

实验中,OPVs 器件的亮态、暗态电流密度—电压(J - V)曲线由 Keithley 2400 Source-Measuring Unit 测得,标准太阳光由 ABET 公司的太阳光模拟器(Sun 3000)提供,光强为 AM 1.5 G (1000 mW/cm^2);用紫外分光光度计(UV-vis spectrophotometer,U-3900H, Hitachi)进行透射率的测试,用原子力显微镜(AFM)对氧化石墨烯薄膜的表面形貌进行观测,X 射线衍射(XRD)图由 X 射线衍射仪(3KW D/MAX2200V PC)测得。

3 结果与讨论

氧化石墨烯薄膜的厚度通过控制旋涂的速率来调节,在 2000,3000,4000 r/min 的转速下得到的薄膜厚度由 AFM 测得,分别为 9,6,4 nm。图 3 给出了在玻璃基板上不同厚度的氧化石墨烯薄膜在可见光范围内的透射率。如图 3 所示,在波长为 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 的范围内,2000,3000,4000 r/min 旋涂所得的氧化石墨烯薄膜的平均透射率分别达到了 85.26%,86.25%,87.12%,随着厚度的减小,薄膜的透射率也稍有增加。而作为对比的 PEDOT:PSS 薄膜在 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 的平均透射率为 89.30%,与 4 nm 氧化石墨烯薄膜的透射率非常接近。同时,可以看出波长在 $300 \sim 650 \text{ nm}$ 的范围内,PEDOT:PSS 的透过性比氧化石墨烯薄膜好,波长大于 650 nm 时,氧化石墨烯薄膜的透过性更好。这些数据说明氧化石墨烯薄膜具有良好的透光性,这一优异的光学性能使其能够代替 PEDOT:PSS 成为新的空穴传输层。

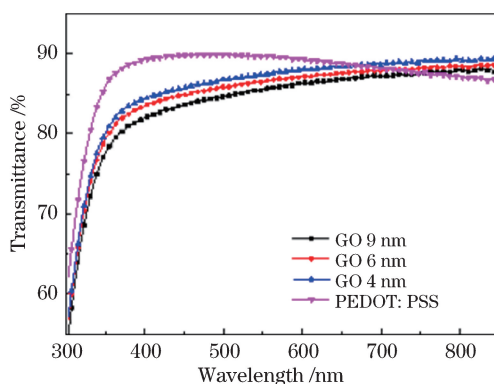


图 3 不同厚度氧化石墨烯薄膜以及 PEDOT:PSS 薄膜的透射光谱

Fig. 3 Transmission spectra of GO films with different thicknesses and PEDOT:PSS film

薄膜界面的平整度是影响 OPVs 器件性能的一个重要因素,因此研究氧化石墨烯薄膜的表面形貌平整度是很有必要的。采用 AFM 研究了不同厚度的氧化石墨烯薄膜的表面形貌,图 4(a)~(c)分别是旋涂在 ITO 上厚度为 4、6、9 nm 的氧化石墨烯薄膜的 AFM 图。由图 4(a)可以观察到薄膜表面覆盖有片层状的结构,仔细分辨还可在片层结构上看到一些褶皱,这是氧化石墨烯所特有的形貌特征。当膜厚增加后,片状结构变得不明显,如图 4(b)和(c)所示。3 种厚度氧化石墨烯薄膜的均方根表面粗糙度分别是 1.4, 1.7, 2.2 nm。实验数据表明:不同厚度氧化石墨烯薄膜的均方根表面粗糙度都不高,说明氧化石墨烯薄膜能够很好地旋涂在 ITO 基板上,其表面的平整度较好,有利于之后活性层 P3HT:PCBM 的沉积,从而改善器件的性能。同样发现 4 nm 厚度的氧化石墨烯薄膜的均方根表面粗糙度最小,薄膜的质量最优。

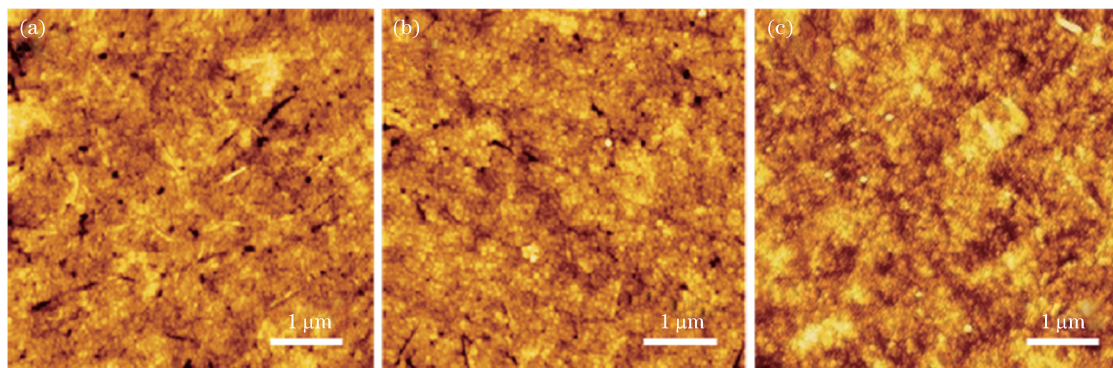


图 4 不同厚度氧化石墨烯薄膜表面的 AFM 图。(a) 4 nm; (b) 6 nm; (c) 9 nm

Fig. 4 AFM images of GO films surface with different thicknesses. (a) 4 nm; (b) 6 nm; (c) 9 nm

图 5 给出了基于 3 种不同厚度氧化石墨烯薄膜的 OPVs 器件的亮态 $J-V$ 曲线。从图中可以看出器件的光电转换效率随着氧化石墨烯薄膜厚度的下降而增加。从图 5 中可以明显看出,光电转换效率的提升主要是由于短路电流的增加,而器件的填充因子和开路电压几乎没有变化。其中,当氧化石墨烯膜厚为 4 nm 时,器件短路电流最大为 7.75 mA/cm^2 ,器件的效率也最优,为 2.93%。通过前面对不同厚度的氧化石墨烯薄膜的透射率和表面粗糙度的研究,这一器件性能的提升一方面是由于透射率随氧化石墨烯薄膜厚度的下降而提升,提高了活性层对于光的吸收以及器件的吸收效率;另一方面,当膜厚为 4 nm 时氧化石墨烯薄膜的均方根表面粗糙度最小,更为平整的氧化石墨烯薄膜表面有利于改善活性层 P3HT:PCBM 的沉积质量。此外,当氧化石墨烯薄膜的厚度过高所引起的高电阻也是影响器件最终性能的一个重要因素,由于氧化石墨烯是宽带隙的,作为空穴传输层时随着其厚度的增加而增大器件的串联电阻,进而降低电池器件的短路电流和效率。表 1 给出了 3 个器件的短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(f)和光电转换效率(η)的具体数据。

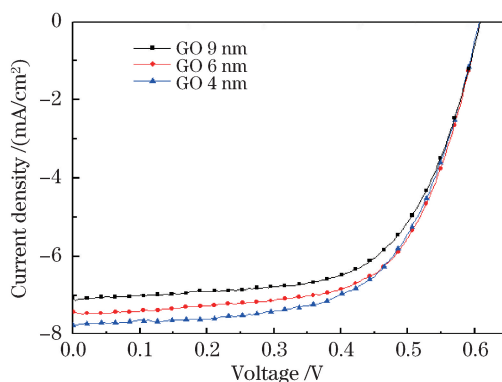
图 5 基于不同厚度氧化石墨烯的 OPVs 器件的亮态电流密度-电压(J - V)曲线Fig. 5 Current density-voltage (J - V) curves of OPVs devices based on GO with different thicknesses

表 1 基于不同厚度氧化石墨烯的 OPVs 器件的典型光电参数

Table 1 Typical photovoltaic parameters of OPVs devices based on GO with different thicknesses

GO thickness /nm	J_{sc} / (mA/cm ²)	V_{oc} /V	f /%	η /%
9	7.10	0.608	63.0	2.72
6	7.47	0.607	64.2	2.91
4	7.75	0.606	62.4	2.93

在系统研究了氧化石墨烯薄膜厚度对 OPVs 器件性能的影响规律并得到了最优膜厚的基础之上,运用 UVO 处理和退火热处理进一步优化器件性能。首先,对 ITO 基板进行 30 min 的 UVO 处理,然后制备了同样结构的基于氧化石墨烯薄膜(厚度为 4 nm)的 OPVs 器件,器件性能为 $V_{oc} = 0.601$ V, $J_{sc} = 8.41$ mA/cm², $f = 58.9\%$, $\eta = 2.98\%$ 。发现在 UVO 处理之后,器件的 J_{sc} 得到了明显的增强。这是因为 UVO 处理提高了 ITO 的功函数和亲水性。光生激子被分离后,在非对称电极功函数形成的内建电场作用下,空穴在阳极被收集,有机层与阳极之间的非欧姆接触会阻碍电阳极对空穴的收集效率,并使空穴在有机/电极界面累积,从而影响器件性能。UVO 处理过后,ITO 表面功函数的提高使得阳极/有机的界面势垒降低,提高了阳极对于空穴的收集,优化了器件的性能。当覆盖一层氧化薄膜或者移入真空状态下,ITO 的表面功函数也会相对得到维持。另外,ITO 表面亲水性的提高则有利于氧化石墨烯薄膜的沉积,提高了氧化石墨烯薄膜的沉积质量,也有利于之后活性层的沉积,从而提高了器件的性能^[32-34]。

由于氧化石墨烯含有大量的有机官能团,使得其大 π 共轭结构受到破坏,器件的电荷迁移率要低很多。然而有机官能团在较高的温度下的稳定性比较差,通过较高温度的热处理可以将这些有机官能团除去,能够使石墨烯的共轭结构恢复,继而恢复电荷迁移率^[35]。因此,不同温度的热处理对氧化石墨烯薄膜的性能会有影响。分别采用了 200、250、300 °C 3 种不同温度对氧化石墨烯薄膜进行热处理,表 2 是不同温度热处理后 OPVs 器件以及对比器件的光电参数。从表中可以看出,250 °C 热处理所得到的器件效率最优,其性能参数分别为 $V_{oc} = 0.608$ V, $J_{sc} = 8.49$ mA/cm², $f = 61.12\%$, $\eta = 3.16\%$ 。

表 2 不同温度热处理的 OPVs 器件以及对比器件的光电参数

Table 2 Photovoltaic parameters of OPVs devices with different annealing temperatures and the comparison device

Treatment condition	J_{sc} / (mA/cm ²)	V_{oc} /V	f /%	η /%
GO(4 nm)+UVO+200 °C	7.51	0.600	64.3	2.90
GO(4 nm)+UVO+250 °C	8.49	0.608	61.1	3.16
GO(4 nm)+UVO+300 °C	7.88	0.599	63.9	3.02
PEDOT:PSS	8.73	0.570	65.0	3.21

3 种不同温度热处理氧化石墨烯薄膜的 XRD 图如图 6 所示。从图中可以看出,3 种不同温度热处理的氧化石墨烯薄膜的特征峰峰值位置都在 23°左右,250 °C 热处理的氧化石墨烯薄膜的特征峰峰值最大,200 °C 和 300 °C 热处理薄膜的峰值都比 250 °C 热处理薄膜的峰值低,表明氧化石墨烯薄膜的最佳热处理温度为 250 °C,这与器件的性能相符合。200 °C 热处理的器件效率比 250 °C 热处理器件的,这是因为 200 °C

热处理时,氧化石墨烯上的有机官能团被除去的数目比 250 °C 时低,所得的氧化石墨烯的电荷传输能力比 250 °C 时低。而 300 °C 热处理的器件效率降低的原因主要是退火温度过高,一定程度上破坏了氧化石墨烯薄膜的结构^[36-37]。最后,结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al 的对比器件的器件性能为: $V_{oc} = 0.57 \text{ V}$, $J_{sc} = 8.73 \text{ mA/cm}^2$, $f = 65\%$, $\eta = 3.21\%$,这与用氧化石墨烯作为空穴传输层制备的器件的效率几乎一致。

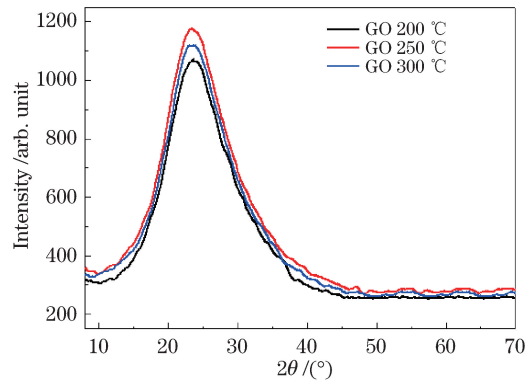


图 6 不同热处理温度的氧化石墨烯薄膜的 XRD 图

Fig. 6 XRD images of GO films with different annealing temperature

4 结 论

采用溶液旋涂法在 ITO 电极上制备氧化石墨烯薄膜作为 OPVs 的空穴传输层,通过调控旋涂转速优化了氧化石墨烯的厚度并研究了膜厚对器件性能的影响,在此基础上系统考察了对氧化石墨烯的不同处理方法(如 UVO 处理和热处理)对于 OPVs 器件效率的影响规律。结果表明,在 UVO 处理和热处理温度为 250 °C 时,电池器件的效率最优达到 3.16%,接近于使用经典 PEDOT:PSS 材料的器件水平。这一结果表明氧化石墨烯作为空穴传输层是未来溶液法制备 OPVs 的一个重要发展方向。

参 考 文 献

- [1] Jo M Y, Do T T, Ha Y E, *et al.* Enhanced efficiency in polymer solar cells by incorporation of phenothiazine-based conjugated polymer electrolytes[J]. *Organic Electronics*, 2015, 16: 18-25.
- [2] Choi S, Zhou Y, Haske W, *et al.* ITO-free large-area flexible organic solar cells with an embedded metal grid[J]. *Organic Electronics*, 2015, 17: 349-354.
- [3] Cao Jing, Zhan Zhen, Liu Pengyi. Optical simulation based on P3HT: PCBM bulk-heterojunction solar cells: a comparison of normal and inverted structures of device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0323004.
曹 婧, 詹 真, 刘彭义. 基于 P3HT: PCBM 体异质结的正置和倒置太阳能电池性能的数值研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0323004.
- [4] Chen G, Wang T, Li C, *et al.* Enhanced photovoltaic performance in inverted polymer solar cells using Li ion doped ZnO cathode buffer layer[J]. *Organic Electronics*, 2016, 36: 50-56.
- [5] Xiao Xiao, Xu Defu, Xiao Zhigang, *et al.* Study on enhancement effects of a grating electrode inorganic solar cells[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s1): s116001.
肖 啸, 许德富, 肖志刚, 等. 光栅电极在有机太阳能电池中的增强效应研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(s1): s116001.
- [6] Zhang Jian, Yang Xiucheng, Feng Xiaodong. Research progress of organic solar cells structure [J]. *Electronic Components and Materials*, 2012, 31(11): 75-78.
张 剑, 杨秀程, 冯晓东. 有机太阳能电池结构研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(11): 75-78.
- [7] Huang Linqun, Zhou Lingyu, Yu Wei, *et al.* Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(3): 26-35.
黄林泉, 周玲玉, 于 为, 等. 石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展[J]. *物理学报*, 2015, 64(3): 26-35.
- [8] Li S S, Tu K H, Lin C C, *et al.* Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer

- solar cells[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3169-3174.
- [9] Shrotriya V, Li G, Yao Y, *et al.* Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(7): 073508.
- [10] Han S, Shin W S, Seo M, *et al.* Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes[J]. Organic Electronics, 2009, 10(5): 791-797.
- [11] Yip H L, Jen A K Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5994-6011.
- [12] Hao Zhibong, Hu Ziyang, Zhang Jianjun, *et al.* Influence of doped PEDOT:PSS on performance of polymer solar cells[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(11): 556-562.
郝志红, 胡子阳, 张建军, 等. 掺杂 PEDOT:PSS 对聚合物太阳能电池性能影响的研究[J]. 物理学报, 2011, 60(11): 556-562.
- [13] Li G, Shrotriya V, Yao Y, *et al.* Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 043704.
- [14] Liu J, Durstock M, Dai L. Graphene oxide derivatives as hole-and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(4): 1297-1306.
- [15] Wan X, Long G, Huang L, *et al.* Graphene-a promising material for organic photovoltaic cells [J]. Advanced Materials, 2011, 23(45): 5342-5358.
- [16] Stratakis E, Stylianakis M M, Koudoumas E, *et al.* Plasmonic organic photovoltaic devices with graphene based buffer layers for stability and efficiency enhancement[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4144-4150.
- [17] Chen Wei, Li Fushan, Guo Tailiang. Applications of graphene in optoelectronic devices [J]. Science & Technology Review, 2015, 33(5): 34-38.
陈 伟, 李福山, 郭太良. 石墨烯在光电器件中的应用[J]. 科技导报, 2015, 33(5): 34-38.
- [18] Jiang Lili, Lu Xiong. Graphene applications in solar cells[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(11): 1129-1137.
姜丽丽, 鲁 雄. 石墨烯在太阳能电池中的应用[J]. 无机材料学报, 2012, 27(11): 1129-1137.
- [19] Li Xing'ao, Ren Mingwei, Ren Ruiyi, *et al.* The application and progress of graphene for organic optoelectronic devices [J]. Materials Review, 2012, 26(21): 8-12.
李兴鳌, 任明伟, 任睿毅, 等. 石墨烯在有机光电器件中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(21): 8-12.
- [20] Wang H, Feng H, Li J. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage[J]. Small, 2014, 10(11): 2165-2181.
- [21] Liu Z, Lau S P, Yan F. Functionalized graphene and other two-dimensional materials for photovoltaic devices: device design and processing[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5638-5679.
- [22] Yin Fang, Chen Dizhao, Liu Jiajia, *et al.* Preparation technology and thermostability of graphite oxide[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(3): 336-340, 408.
尹 芳, 陈迪钊, 刘佳佳, 等. 氧化石墨烯的制备工艺及热稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(3): 336-340, 408.
- [23] Yang Yunshang, Zhang Bin, Zhang Yingpeng. Preparation and application research in composite of graphene oxide[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(6): 1138-1141.
杨云裳, 张 彬, 张应鹏. 氧化石墨烯的制备及在复合材料中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2013, 42(6): 1138-1141.
- [24] Wan Chen, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan, *et al.* Preparation and humidity-sensitive properties of graphene oxide in different oxidation degree[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(5): 915-921.
万 臣, 彭同江, 孙红娟, 等. 不同氧化程度氧化石墨烯的制备及湿敏性能研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(5): 915-921.
- [25] Deng Yao, Huang Xiaorong, Wu Xiaoling. Review on graphene oxide composites[J]. Materials Review, 2012, 26(15): 84-87.
邓 尧, 黄肖容, 邬晓龄. 氧化石墨烯复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(15): 84-87.
- [26] Chuchmała A, Palewicz M, Sikora A, *et al.* Influence of graphene oxide interlayer on PCE value of polymer solar cells [J]. Synthetic Metals, 2013, 169(2): 33-40.
- [27] Xu Jia, Wu Sida, Liu Jiang, *et al.* Noise-like pulsed Raman fiber lasers using graphene oxide saturable absorber[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(3): 0302006.

- 徐 佳, 吴思达, 刘 江, 等. 基于氧化石墨烯的类噪声脉冲拉曼光纤激光器[J]. 中国激光, 2014, 41(3): 0302006.
- [28] Liu J, Xue Y, Gao Y, *et al.* Hole and electron extraction layers based on graphene oxide derivatives for high-performance bulk heterojunction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2228-2233.
- [29] Manzano-Ramírez A, López-Naranjo E J, Soboyejo W, *et al.* A review on the efficiency of graphene-based BHJ organic solar cells[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015: 1-15.
- [30] Hu X, Xiong J, Tang Y, *et al.* Interface modification of polymer solar cells using graphene oxide and TiO₂ NPs[J]. *Physica Status Solidi A*, 2015, 212(3): 585-590.
- [31] Wang T, Chen C, Guo K, *et al.* Improved performance of polymer solar cells by using inorganic, organic, and doped cathode buffer layers[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(3): 038402.
- [32] Yamashita D, Ishizaki A, Yamamoto T. In situ measurements of work function of indium tin oxide after UV/ozone treatment[J]. *South-Western College Pub*, 1995, 56(9): 1445-1447.
- [33] Mason M G, Hung L S, Tang C W, *et al.* Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(3): 1688-1692.
- [34] Li Yanping, Yu Huangzhong, Dong Yifan, *et al.* Anode interface modification of organic solar cells with solution-prepared MoO₃ [J]. *Progress in Chemistry*, 2016(8): 1170-1185.
李炎平, 於黄忠, 董一帆, 等. 溶液法制备有机太阳能电池阳极界面修饰层 MoO₃ [J]. *化学进展*, 2016(8): 1170-1185.
- [35] Nagashima A, Nuka K, Itoh H, *et al.* Electronic states of monolayer graphite formed on TiC(111) surface[J]. *Surface Science*, 1993, 291(1): 93-98.
- [36] Liu Si, Tu Wenmao, Liu Xiang, *et al.* Study on low temperature preparation of graphene oxide[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2012, 34(9): 10-13.
刘 思, 涂文懋, 刘 翔, 等. 氧化石墨烯的低温制备研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2012, 34(9): 10-13.
- [37] Liu Yanzhen, Liu Yongfeng, Yang Yonggang, *et al.* The effect of thermal treatment at low temperatures on graphene oxide films[J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(1): 41-45.
刘燕珍, 李永锋, 杨永岗, 等. 低温热处理对氧化石墨烯薄膜的影响[J]. *新型炭材料*, 2011, 26(1): 41-45.