用于高分子太阳能电池的石墨烯量子点电极界面材料

丁自成, 张璐, 刘俊*

中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: liujun@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-31; 接受日期: 2018-04-27; 网络版发表日期: 2018-07-03

国家自然科学基金(编号: 51503198, 21625403)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB643504)资助项目

摘要 高分子太阳能电池中的电极界面层对于器件性能十分重要, 开发新型电极界面材料是提高器件性能的有效方法. 不同于传统的电极界面材料(导电高分子、无机氧化物、金属及其盐、高分子电解质等), 我们发展了石墨烯量子点电极界面材料体系. 与氧化石墨烯相比, 边缘羧基化的石墨烯量子点(EC-GQD)的氧官能团种类单一, 因此具有化学修饰可控、性质容易调节的特点, 作为阳极/阴极界面材料能实现更高的器件性能. EC-GQD自身具有高功函、成膜性好的特点, 作为阳极界面材料, 器件性能优异; 通过对EC-GQD边缘的羧基进行化学修饰, 引入碱金属离子、季铵盐或极性基团, 可实现电极功函的大幅度降低, 因此我们开发出多种低功函的阴极界面材料. 本文系统介绍了边缘羧基化石墨烯量子点衍生物的结构特征、化学修饰及其作为电极界面材料在分子太阳能电池中的应用.

关键词 高分子太阳能电池, 电极界面层, 石墨烯量子点, 功函

1 引言

高分子太阳能电池具有大面积溶液加工、低成本、柔性、重量轻的特点, 适合于未来在便携式能源上使用, 近年来受到了国际学术界的广泛关注^[1-3]. 高分子太阳能电池的器件结构如图1(a)所示, 它是将有机/高分子电子给体和受体材料共混作为活性层, 夹在阴极和阳极之间, 并在活性层和电极之间加入阴极界面层(cathode interlayer, CIL)和阳极界面层(anode interlayer, AIL). 人们通过开发新的给体/受体材料^[4-12]、调控活性层中给体与受体的共混相分离形貌^[13-15]和优化

活性层与电极之间的界面性质^[16-20], 实现了高分子太阳能电池器件效率的不断提高. 目前, 单结高分子太阳能电池器件的最高能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)已经超过14%^[21], 而叠层器件的最高PCE已经接近15%^[22].

图1(b)给出了高分子太阳能电池的能级结构示意图. 由于阳极的功函与活性层中给体材料的最高占据分子轨道(HOMO)能级不匹配, 存在一定的势垒, 不利于空穴的收集. 因此, 需要在活性层和阳极之间加入高功函的AIL, 改善阳极对空穴的收集. 同样的, 由于阴极的功函与受体材料的最低未占分子轨道(LUMO)能

引用格式: Ding Z, Zhang L, Liu J. Graphene quantum dot derivatives as anode/cathode interlayers for polymer solar cells. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 902-913, doi: 10.1360/N032018-00072

图1 正置型高分子太阳能电池的器件结构示意图(a), 能级结构图(b), GO和EC-GQD化学结构示意图(c) (网络版彩图)

Figure 1 (a) The device structure and (b) schematic energy levels of the conventional polymer solar cells, (c) schematic structures of GO and EC-GQD (color online).

级不匹配, 存在一定的势垒, 不利于电子的收集, 需要使用低功函的CIL来减小阴极界面的势垒, 改善阴极对电子的收集^[23]. 因此, 对于阳极界面材料最核心的要求是高功函, 对于阴极界面材料最核心的要求是低功函.

除了要求具有合适的功函来降低电荷收集的势垒外, 界面材料还需满足以下要求: (1) 能选择性收集一种电荷, 阻挡相反电荷; (2) 在可见-近红外光区吸收较弱, 不影响或促进活性层的光吸收; (3) 合成过程简单、可溶液加工; (4) 具有较高的导电率, 使器件性能对电极界面层的厚度不敏感, 满足大面积器件制备的要求.

常见的阳极界面材料包括有机导电高分子(如聚-3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐, PEDOT:PSS)和无机金属氧化物(如 MoO_3 、 V_2O_5 、 NiO 、 WO_3 等). PEDOT:PSS酸性较强, 容易腐蚀ITO, 影响器件寿命^[24]. 金属氧化物一般需要在高真空下热蒸发沉积, 与大面积的辊对辊制备过程不兼容. 常用的阴极界面材料包括

低功函的金属或盐(如Ca、Ba、LiF等)、金属氧化物(如 ZnO 、 TiO_2)和聚电解质. 低功函的金属对空气中的水、氧比较敏感, 影响器件的稳定性^[25], 金属氧化物表面存在缺陷, 增加了表面电荷复合的几率, 不利于电子的收集^[26], 聚电解质需要多步的合成和纯化, 生产成本较高^[27,28]. 因而, 开发新型阳极/阴极界面材料, 提高器件性能和稳定性, 对于高分子太阳能电池的发展具有重要意义.

溶液加工型石墨烯是一类新型的电极界面材料, 包括氧化石墨烯(graphene oxide, GO)和石墨烯量子点(graphene quantum dot, GQD)等^[29,30]. 这些溶液加工型石墨烯在碳骨架上带有羟基、环氧基和羧基等功能基团, 一方面可以分散在水或极性有机溶剂中, 另一方面它们具有化学结构可修饰、性质易调节的特点, 可以满足电极界面材料的多方面要求. GO衍生物的含氧官能团种类多, 包括平面上的羟基、环氧基和边缘的羧基, 因而其化学修饰难以完全、性质难以调控, 作为界面层难以实现高性能器件. Dai和Liu等^[31-34]在GO电极界面材料领域开展了一些重要工作, 包括开发出第一个氧化石墨烯铯盐阴极界面材料, 发展出氧化石墨烯纳米带阳极界面材料等. 针对GO的含氧官能团种类多、化学修饰难以完全的问题, 我们开发了边缘羧基化石墨烯量子点(EC-GQD)电极界面材料, 其尺寸只有3~5 nm, 碳骨架上没有羟基或环氧基, 而边缘有大量的羧基^[35]. 图1(c)给出了GO和EC-GQD的化学结构示意图. 由于EC-GQD的含氧官能团种类单一、化学修饰可控、性质容易调节, 因此, 作为电极界面材料能实现优异的器件性能.

本文总结了本课题组在EC-GQD电极界面材料方面的系列研究进展. 首先, 我们开发出了EC-GQD, 它具有高功函、成膜性好的特点, 作为阳极界面材料, 可用于制备性能优异的器件; 其次, 通过对EC-GQD边缘的羧基进行化学修饰, 引入碱金属离子、季铵盐或极性基团, 实现了功函的大范围调控, 开发出多种低功函的阴极界面材料^[35-38]. 本课题组的系列工作为高分子太阳能电池电极界面材料领域开拓了新的材料体系.

2 石墨烯量子点的合成与表征

如图2所示, 我们利用浓 HNO_3 /浓 H_2SO_4 对炭黑进行化学氧化, 制备了EC-GQD. 由于炭黑中含有大量的

图2 EC-GQD的合成过程示意图(网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustration of synthesizing EC-GQD from carbon black (color online).

石墨球形粒子, 且尺寸只有约30 nm, 因而, 通过强酸化学氧化后得到的石墨烯衍生物尺寸很小. 同时, 小尺寸带来大量的边缘, 可以引入数量更多的羧基. 该合成方法原料廉价且可以大量制备.

根据图3(a)所示的透射电子显微镜(TEM)图像, EC-GQD的尺寸为3~5 nm, 在EC-GQD内部为规整的晶格条纹, 条纹间距为0.208 nm, 对应于 sp^2 杂化的石墨烯碳的(102)晶面^[35], 这说明EC-GQD内部的石墨烯结构较为完善. 根据图3(b)的原子力显微镜(AFM)图像, EC-GQD的厚度约为2 nm. 由于单层GQD或GO的厚度为0.7~1 nm, 因此该EC-GQD应包含2~3层石墨烯结构. 利用X射线光电子能谱(XPS)分析了EC-GQD的

组成. XPS全谱显示, EC-GQD中含有丰富的氧官能团, 氧含量高达27.79 at%, XPS C 1s谱表明, EC-GQD中除了C=C官能团外, 还有高含量的C-C、COOH(羧基)官能团, 而C-O(羟基或环氧基)官能团的含量很低. 图3(c)比较了EC-GQD和GO的XPS C 1s图谱. 与GO相比, EC-GQD的C-O含量大幅度降低, COOH含量明显升高. 核磁共振碳谱(^{13}C NMR)数据(图3(d))也证明, EC-GQD中的碳主要以C=C(sp^2 杂化的石墨烯结构)和COOH(边缘的羧基)两种形式存在. 以上结果表明, EC-GQD的碳骨架保持了较完善的石墨烯结构, 碳骨架表面的羟基和环氧基的含量很低, 而碳骨架的边缘存在大量的羧基. 与具有高含量羟基、环氧基和羧基等多种含氧官能团的GO相比, EC-GQD具有含氧官能团种类单一的特点. 而且, 羧基在碳骨架的边缘, 反应活性高, 使EC-GQD容易进行化学修饰、性质也易于调控. 该特点为后续进行化学修饰调控功函、发展石墨烯量子点阴极界面材料提供了研究基础, 也为发展高性能阳极/阴极界面材料提供了保障.

EC-GQD可溶于水、甲醇和 N,N -二甲基甲酰胺等极性溶剂, 而不溶于氯仿、氯苯、邻二氯苯等弱极性

图3 EC-GQD的TEM图像(a), AFM高度图(b), XPS C 1s图谱(c), ^{13}C NMR图谱(d), 水溶液吸收光谱(e) (网络版彩图)

Figure 3 (a) The TEM image, (b) AFM height image, (c) XPS C 1s spectrum, (d) ^{13}C NMR spectrum and (e) absorption spectrum in water solution of EC-GQD (color online).

有机溶剂, 可实现高分子太阳能电池器件的正交溶剂加工. EC-GQD水溶液在浓度为 0.3 mg mL^{-1} 时(加工条件)的pH为3.2, 其酸性弱于经典阳极界面材料PEDOT:PSS (pH为1.7). 由于EC-GQD的尺寸小、带隙大, 其吸收峰位于紫外区, 在可见光/近红外光区的吸收很弱, 表现出良好的透光性, 如图3(e)所示.

3 边缘羧基化石墨烯量子点阳极界面材料

我们发现, EC-GQD比GO成膜能力更强. 图4(a, b)分别给出了在云母基底上旋涂得到的EC-GQD和GO薄膜的表面AFM高度图. 小尺寸的EC-GQD可均匀平整地铺满整个基底, 薄膜的表面均方根(root-mean-square, RMS)粗糙度仅为 0.14 nm , 峰谷差值仅为 0.9 nm ; 而GO薄膜则较不均匀, 薄膜中石墨烯片层的尺寸达到几十到几百纳米, 这些片层在相互堆叠的同时也存在大量空隙, 其表面RMS粗糙度达 0.73 nm , 峰谷差值达 4.8 nm . GO薄膜中石墨烯片层的不均匀堆叠将不利于空穴的传输, 而存在的空隙可能会导致活性

层与阳极直接接触. 这两个因素均会导致器件效率降低. 而基于EC-GQD的均匀薄膜, 则可以避免这些问题. 为了考察EC-GQD作为高分子太阳能电池阳极界面材料的潜力, 我们用紫外光电子能谱(UPS)研究了EC-GQD修饰的ITO电极的功函. 如图4(d)所示, ITO电极自身的功函为 4.80 eV , 经GO修饰后, 其功函提高到 5.01 eV , 而经EC-GQD修饰后, 其功函提高到 5.26 eV . 文献理论计算结果表明, 对于石墨烯衍生物, 羧基比羟基或环氧基提高功函的能力更强^[39]. 因此, EC-GQD的高功函来自于其边缘高含量的羧基. 大量实验结果表明, GO的功函不够高, 作为阳极界面材料, 只能与具有较高HOMO能级的高分子给体材料匹配, 如聚(3-己基噻吩) (P3HT, 图5)^[29,40], 不能与具有较低HOMO能级的高效率给体材料匹配^[41]. EC-GQD的功函比GO提高了 0.25 eV , 可与大多数低HOMO能级的高效率高分子给体材料匹配, 因此EC-GQD可用于实现高效的高分子太阳能电池器件.

我们制备了正置型高分子太阳能电池器件, 对比研究了EC-GQD作为AIL的器件性能. 器件结构为ITO/

图4 EC-GQD (a)和GO薄膜(b)的AFM高度图, (c) 透射光谱图, (d) UPS图谱, 基于PTB7:PC₇₁BM体系不同AIL的正置器件的 J - V 曲线(e)和EQE曲线(f)^[35] (网络版彩图)

Figure 4 The AFM height images of (a) EC-GQD film, (b) GO film. (c) The transmittance spectra and (d) UPS spectra of ITO modified with different AILs. (e) The J - V plots and (f) EQE curves of the conventional PSC devices based on PTB7:PC₇₁BM system with different AILs (color online).

图5 给体材料和受体材料的分子结构

Figure 5 The chemical structures of donor and acceptor materials.

AIL/PTB7:PC₇₁BM/LiF/Al (PTB7和PC₇₁BM的化学结构如图5所示). 作为参比, 基于经典阳极界面材料PEDOT:PSS的器件开路电压(open-circuit voltage, V_{oc})为0.74 V, 短路电流密度(short-circuit current density, J_{sc})为13.96 mA cm⁻², 填充因子(fill factor, FF)为0.72, PCE为7.46%. 当GO作为AIL时, 器件的 V_{oc} 只有0.69 V, J_{sc} 为13.58 mA cm⁻², FF为0.68, PCE为6.33%. 基于GO的器件 V_{oc} 偏低, 串联电阻(R_s)较高(表1), 这应该是由GO功函较低, 导致阳极与活性层形成非欧姆接触所致. 而基于EC-GQD的器件 V_{oc} 为0.75 V, J_{sc} 为15.20 mA cm⁻², FF为0.69, PCE可达7.92%^[35]. 高的 V_{oc} 说明活性层与阳极形成了良好的欧姆接触, 这应归因于EC-GQD的高功函. 与基于PEDOT:PSS器件相比, 基于EC-GQD器件 J_{sc} 更高, 这可能是由于EC-GQD透光率更高(图4(c)), 活性层能吸收更多的太阳光所致, 与器件高的EQE值相一致(图4(f)). 基于PTB7:PC₇₁BM体系不同AIL的高分子太阳能电池器件的性能参数如表1所示. 我们还选择了具有更低HOMO能级的高分子给体材料PCDTBT(化学结构如图5), 与PC₇₁BM共混作为活性层, 评价不同的AIL材料. 基于EC-GQD的器件的 V_{oc} 为0.89 V, J_{sc} 为10.65 mA cm⁻², FF为0.67, PCE为6.33%, 高于以GO或PEDOT:PSS作为AIL的器件. 以上

结果说明, EC-GQD具有高功函和良好的成膜性, 是一种性能优异的阳极界面材料, 可与具有低HOMO能级的高效高分子给体材料匹配, 实现具有高性能的高分子太阳能电池器件.

4 功能化石墨烯量子点阴极界面材料

阴极界面材料的核心要求是低功函, 而EC-GQD自身具有高功函. 我们通过对EC-GQD的羧基进行化学修饰, 在其边缘引入碱金属离子、季铵盐、胺基氧化物等, 制备了碱金属离子修饰的石墨烯量子点(GQD-M)、四甲基铵石墨烯量子点(GQD-TMA)、碘化铵石墨烯量子点(GQD-NI)和胺基氧化物功能化的石墨烯量子点(GQD-NO), 如图6所示, 它们都能够降低阴极的功函, 作为阴极界面材料, 在正置或倒置型器件中, 实现优异的器件性能.

4.1 碱金属离子修饰的石墨烯量子点阴极界面材料

Yang等^[42,43]在对阴极界面材料Cs₂CO₃的研究中发现, Cs⁺可通过与电极键合形成界面偶极, 降低电极的功函. Liu等^[31]将该思想引入到溶液加工型石墨烯阴极界面材料的设计中, 发展了氧化石墨烯铯盐, 作为阴极界面材料. 基于EC-GQD体系, 我们采用碱金属离子对其进行修饰, 系统研究了碱金属离子(Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺)对电极功函的影响, 发现含有K⁺、Rb⁺和Cs⁺的石墨烯量子点能实现电极低功函, 可作为高分子太阳能电池的阴极界面材料.

如图6所示, 我们通过碱金属的碳酸盐(M₂CO₃)与EC-GQD边缘的羧基反应, 制备了碱金属离子修饰的石墨烯量子点(GQD-M). 我们用UPS研究了GQD-M修饰ITO电极的功函. 如图7(a, b)所示, 基于GQD-Li、GQD-Na、GQD-K、GQD-Rb和GQD-Cs修饰的ITO电

表1 基于PTB7:PC₇₁BM体系不同AIL的高分子太阳能电池的性能参数^[35]Table 1 Characteristics of the PSC devices based on PTB7:PC₇₁BM system with different AILs [35]

AIL	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)
None	0.64	13.51	0.61	5.27	6.74
PEDOT:PSS	0.74	13.96	0.72	7.46	4.10
GO	0.69	13.58	0.68	6.33	5.16
EC-GQD	0.75	15.20	0.69	7.91	4.45

图 6 不同石墨烯量子点阴极界面材料的合成过程(网络版彩图)

Figure 6 The synthetic routes of GQD based cathode interfacial materials (color online).

极的功函分别为4.47、4.41、4.33、4.16和4.03 eV^[36], 低于未修饰ITO的4.70 eV和EC-GQD修饰ITO的5.26 eV, 这说明引入碱金属离子不仅能有效降低EC-GQD的功函, 还可以实现石墨烯量子点功函的精细调节. 随碱金属原子序数的增大, GQD-M的功函逐渐降低, 这种变化趋势与碱金属自身功函变化趋势一致, 因而, 我们认为碱金属离子对于ITO电极功函的降低起决定性作用.

我们制备了倒置型高分子太阳能电池器件, 对比研究了不同GQD-M作为CIL的器件性能. 器件结构为ITO/CIL/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag, 基于不同CIL器件的 J - V 和EQE曲线如图7(c, d)所示. 在未使用任何CIL时, 器件的 V_{oc} 只有0.24 V, J_{sc} 为7.81 mA cm⁻², FF为0.37, PCE只有0.69%. 当利用GQD-M作CIL时, 器件性能得到显著改善. 不同GQD-M作为CIL的器件性能参数见表2. 随碱金属离子的原子序数逐渐增大, 从Li变为K, 基于GQD-M的器件的 V_{oc} 和FF得到极大的提高, 这应得益于GQD-M修饰的ITO电极的功函大幅度降低, 与活性层的接触得到改善. 而从GQD-K、GQD-

图 7 (a) 不同GQD-M的UPS图谱; (b) GQD-M功函随离子原子序数的变化; 基于PCDTBT:PC₇₁BM体系的不同GQD-M的倒置器件的 J - V 曲线(c)和EQE曲线(d)^[36] (网络版彩图)

Figure 7 (a) The UPS spectra of different GQD-M modified ITO. (b) The decreased work function of GQD-M modified ITO varied with the corresponding alkali metal species. (c) The J - V plots and (d) EQE curves of the inverted PSC devices based on PCDTBT:PC₇₁BM system with different GQD-M (color online).

表 2 基于不同功能化石墨烯量子点的CIL的高分子太阳能电池的器件性能参数

Table 2 Characteristics of the PSC devices with different GQD based CILs

Active layer	CIL	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE (%)
PCDTBT:PC ₇₁ BM	GQD-Li	0.59	9.57	0.49	2.77
	GQD-Na	0.73	9.54	0.55	3.83
	GQD-K	0.88	9.70	0.67	5.72
	GQD-Rb	0.88	9.77	0.68	5.85
	GQD-Cs	0.88	9.92	0.68	5.94
	GQD-TMA	0.91	10.84	0.71	7.01
	GQD-TEA	0.90	10.69	0.71	6.82
	GQD-TBA	0.88	10.51	0.71	6.53
	GQD-NI	0.93	10.98	0.73	7.49
	GQD-NO	0.90	11.48	0.72	7.43
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	GQD-TMA	0.76	17.39	0.67	8.80

Rb到GQD-Cs, 器件的 V_{oc} 稳定在0.88 V, PCE可分别达5.72%、5.85%和5.92%^[36], 与参比阴极界面材料ZnO的器件性能相近(PCE为5.70%), 表明GQD-K、GQD-Rb和GQD-Cs是优异的阴极界面材料。

4.2 四甲基铵石墨烯量子点阴极界面材料

有机/高分子阴极界面材料的设计原则是在其 π -共轭骨架上接入特殊的极性基团, 利用极性基团形成的界面偶极降低电极功函。在本部分工作中, 我们借鉴有机/高分子阴极界面材料的设计方法, 基于EC-GQD, 通过简单的酸碱中和反应制备了四甲基铵修饰的石墨烯量子点(GQD-TMA)阴极界面材料, 其边缘的季铵盐可通过界面偶极作用降低电极功函, 基于GQD-TMA的器件性能优于经典阴极界面材料。

如图6所示, 我们利用四甲基氢氧化铵((CH₃)₄N⁺OH⁻)与EC-GQD边缘的COOH发生酸碱中和反应, 制备了GQD-TMA。XPS结果证实, EC-GQD边缘的COOH完全转化为COO⁻NH₄⁺, GQD-TMA中N含量达到8.94 at %。为了考察GQD-TMA作为高分子太阳能电池阴极界面材料的潜力, 我们用UPS研究了GQD-TMA修饰的金属电极的功函。如图8(a)所示, 未修饰GQD-TMA时, Al、Ag和Au的功函分别为4.3、4.7和5.1 eV, 而在金属电极上旋涂一层GQD-TMA后, 三种金属的功函分别降低至3.3、3.6和3.7 eV^[37]。说明GQD-TMA可以有效降低不同金属电极的功函, 其原因可能是极性的季

铵盐在金属表面形成了界面偶极。而对于不同金属, 其功函降低幅度不一致, 这可能是由于GQD-TMA在金属表面的偶极矩的倾斜角度和密度不一致^[44]。

我们制备了正置型高分子太阳能电池, 对比研究了GQD-TMA作为CIL的器件性能。器件结构为ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/CIL/Cathode。如图8(b, c)所示, 以Al作阴极, 未使用任何CIL时, 器件的 V_{oc} 只有0.83 V, J_{sc} 为9.82 mA cm⁻², FF为0.59, 相应的PCE只有4.85%, 经过甲醇处理的器件的PCE也只有5.81%, 而以GQD-TMA作为CIL的器件的 V_{oc} 为0.91 V, J_{sc} 为10.84 mA cm⁻², FF为0.71, 相应的PCE可高达7.01%, 表明GQD-TMA作为CIL可大幅度提高器件性能^[37]。而同样条件下, 基于常规阴极界面材料, 如LiF、Ca或ZnO, 器件的PCE只有6.20%到6.49%。此外, 我们还发现GQD-TMA可与不同功函的阴极匹配, 实现较高的器件性能。如图8(d)所示, 以Ag和Au为阴极时, 经甲醇处理的器件的 V_{oc} 仅为0.87和0.80 V, PCE仅为5.18%和4.22%, 而以GQD-TMA作为CIL时, 基于Ag和Au阴极的器件 V_{oc} 可分别提高至0.90和0.89 V, PCE可分别达6.26%和5.41%。说明经GQD-TMA修饰后的Ag和Au电极可与活性层形成欧姆接触, 该结果与UPS数据中经GQD-TMA修饰后Ag和Au电极表现出的低功函相一致。当器件采用高效的PTB7-Th (化学结构如图5所示)为给体与PC₇₁BM共混作为活性层时, 基于GQD-TMA的器件的PCE可达8.80%, 高于未使用GQD-TMA (直接甲醇处理)的器件(PCE~7.51%)^[37]。以上结果说明,

图 8 (a) GQD-TMA的UPS图谱, 基于PCDTBT:PC₇₁BM体系的正置器件的不同CIL的*J-V*曲线(b), EQE曲线(c), GQD-TMA与不同电极匹配的*J-V*曲线(d)^[37] (网络版彩图)

Figure 8 (a) The UPS spectra of GQD-TMA on different metals. (b) The *J-V* plots and (c) EQE curves of the conventional PSC devices based on PCDTBT:PC₇₁BM system with different AILs. (d) The *J-V* plots of the conventional PSC devices based on PCDTBT:PC₇₁BM system from GQD-TMA with different metal cathodes (color online).

GQD-TMA是一种高效的阴极界面材料, 可适用于多种活性层体系, 与不同功函的电极匹配, 实现高分子太阳能电池器件性能的提高。

为了验证该阴极界面材料设计策略的通用性, 我们还制备了四乙基铵石墨烯量子点(GQD-TEA)和四丁基铵石墨烯量子点(GQD-TBA), 作为CIL也可实现较高的器件性能。基于PCDTBT:PC₇₁BM体系的不同季铵盐石墨烯量子点作为CIL的正置器件的性能参数如表2所示。说明了在石墨烯量子点边缘引入季铵盐来制备高效阴极界面材料策略的通用性。

4.3 碘化铵石墨烯量子点阴极界面材料

EC-GQD衍生物由于尺寸较小, 导电率较低, 用作高分子太阳能电池的界面层时, 器件性能对界面层厚度较为敏感, 只有在较低厚度(<5 nm)时才能实现较优的器件性能。针对这个问题, 我们设计了边缘碘化铵修饰的石墨烯量子点(GQD-NI), 希望通过碘化铵基团对GQD中石墨烯结构的自掺杂作用, 提高导电率, 从而发展厚度不敏感的石墨烯量子点阴极界面材料。

如图6所示, 我们先利用1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)和*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)对EC-GQD边缘的羧基进行活化, 与*N,N*-二甲基-1,3-二氨基丙烷发生酰胺化反应, 再与碘乙烷发生季铵化反应, 得到GQD-NI。XPS结果证实了EC-GQD中COOH完全反应, GQD-NI中N与I的含量分别为7.18 at%和3.33 at%。我们用UPS研究了GQD-NI修饰的金属电极的功函。如图9(a)所示, 未修饰GQD-NI时, Al和Ag的功函分别为4.3和4.7 eV, 在金属电极上旋涂一层GQD-NI后, Al和Ag的功函分别降低至3.4和3.8 eV^[38], 表明GQD-NI可通过界面偶极作用有效降低金属电极的功函。我们通过测量器件ITO/界面材料/Al的电流-电压曲线(*I-V*), 如图9(b)所示, 测得GQD-NI的导电率为 $3.56 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 比经典阴极界面材料聚(9,9-二辛基芴-9,9-双(*N,N*-二甲基胺丙基)芴)(PFN) ($6.90 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$)高约3个数量级^[17,28,45], 也高于EC-GQD和GQD-TMA (分别为 3.97×10^{-9} 和 $6.02 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$), 这可能是由于GQD-NI中I⁻与石墨烯骨架之间存在电荷转移, 发生了n-型掺杂^[46-48]。

图9 (a) GQD-NI的UPS图谱; (b) ITO/界面材料/Al器件的 J - V 曲线; 基于PCDTBT:PC₇₁BM体系的正置器件的不同CIL的 J - V 曲线(c), EQE曲线(d), 暗态 J - V 曲线(e), 不同GQD-NI厚度的 J - V 曲线(f)^[38] (网络版彩图)

Figure 9 (a) The UPS spectra of GQD-NI on different metals. (b) The J - V plots of devices based on ITO/GQD-NI/Al. (c) The J - V plots and (d) EQE curves, (e) J - V plots in dark of the conventional PSC devices based on PCDTBT:PC₇₁BM system with different CILs. (f) The J - V plots of the conventional PSC devices based on PCDTBT:PC₇₁BM system from GQD-NI with different thickness (color online).

我们制备了正置型高分子太阳能电池器件, 对比研究了GQD-NI作为CIL的器件性能. 器件结构为ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/CIL/Al. 如图9(c, d)所示, 基于GQD-NI (厚度为10 nm)的器件 V_{oc} 为0.93 V, J_{sc} 为10.98 mA cm⁻², FF为0.73, 相应的PCE可达7.49%^[38]. 作为参比, 基于经典阴极界面材料Ca的器件的PCE只有6.72%. 图9(e)的暗态 J - V 曲线显示, 以GQD-NI为CIL的器件表现出较高的正向注入电流和较低的反向漏电流, 这表明GQD-NI对电子收集具有很好的选择性. 此外, 我们还研究了GQD-NI厚度对高分子太阳能电池器件性能的影响, 如图9(f)所示, 发现2 nm的GQD-NI即可显著改善器件性能, PCE可达7.20%, 而当GQD-NI厚度达22 nm时, PCE还可维持在6.19%, 进一步将厚度增加至36 nm, 器件的FF才开始出现较为明显的降低, 相应PCE降至5.55%, 但仍高于未使用CIL的器件(PCE为5.38%). 说明器件性能对GQD-NI的厚度不敏感, 这应得益于GQD-NI较高的导电率.

以上结果说明, GQD-NI是一种性能优异的阴极界面材料, 在大面积印刷高分子太阳能电池中具有潜在的应用价值.

4.4 胺基氧化物功能化的石墨烯量子点阴极界面材料

多数溶液加工型石墨烯类阴极界面材料均含有离子基团, 在太阳能电池器件工作时, 这些离子可能在外电场下移动, 影响器件的效率和稳定性^[49-51]. 因此, 我们设计了非离子型的胺基氧化物功能化的石墨烯量子(GQD-NO)作为阴极界面材料, 通过边缘的极性胺基氧化物形成界面偶极作用大幅度降低ITO电极功函, 用于倒置型高分子太阳能电池. 如图6所示, 我们先利用EDC和NHS对EC-GQD边缘的羧基进行活化, 与 N,N -二甲基-1,3-二氨基丙烷发生酰胺化反应接入胺基后, 再利用过氧化氢(H₂O₂)对端位的二甲基胺进行氧化, 得到GQD-NO. XPS结果证实EC-GQD边缘的COOH完全酰胺化, 端位的二甲基胺被氧化成N⁺O⁻^[17]. 为了考察GQD-NO作为高分子太阳能电池CIL材料的潜力, 我们用UPS研究了GQD-NO修饰的ITO电极的功函. 如图10(a)所示, 未修饰的ITO基底功函为4.70 eV, 而旋涂6 nm的GQD-NO后, 其功函降低至3.64 eV^[52]. 这种大幅度的功函降低应是GQD-NO边缘的胺基氧化物与电极之间形成界面偶极所致, 将有利于ITO阴极与受体形成欧姆接触.

图 10 (a) GQD-NO的UPS图谱, 基于PCDTBT:PC₇₁BM体系的不同CIL的倒置器件的 J - V 曲线(b)和EQE曲线(c)^[52] (网络版彩图)
Figure 10 (a) The UPS spectra of GQD-NO. (b) The J - V plots and (c) EQE curves of the inverted PSC devices based on PCDTBT:PC₇₁BM system with different CILs (color online).

我们制备了倒置型高分子太阳能电池器件, 对比研究了GQD-NO作为CIL的器件性能. 器件结构为ITO/GQD-NO/PCDTBT:PC₇₁BM/CIL/Al. 如图10(b, c)所示, 在未使用任何CIL时, 器件的性能较低, PCE只有3.16%. 作为参比, 基于经典阴极界面材料ZnO的器件 V_{oc} 为0.88 V, J_{sc} 为11.11 mA cm⁻², FF为0.67, PCE为6.56%, 以GQD-NO为CIL的器件 V_{oc} 达0.90 V, J_{sc} 为11.48 mA cm⁻², FF为0.72, PCE高达7.43%^[52], 性能明显优于基于ZnO的器件. 基于GQD-NO的器件的性能参数如表2所示. 高的 V_{oc} 说明活性层与阴极形成了良好的欧姆接触. 以上结果表明, 这种非离子型的GQD-NO是一种优异的CIL材料.

5 结论

综上所述, 边缘羧基化的石墨烯量子点及其衍生物可以作为高分子太阳能电池的阳极界面材料和阴极界面材料. 与氧化石墨烯相比, 边缘羧基化的石墨烯量子点的氧官能团种类单一, 具有化学修饰可控、性质容易调节的特点, 因此能实现更高的器件性能. 边缘羧基化的石墨烯量子点自身具有高功函, 而且成膜性好, 是性能优异的阳极界面材料. 通过对石墨烯量子点边缘的羧基进行化学修饰, 引入碱金属离子、季铵盐基团或极性基团, 可实现电极功函的大幅度降低, 得到多种低功函的阴极界面材料. 本系列工作为高分子太阳能电池界面材料领域开拓了新的材料体系.

参考文献

- 1 Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 2 Hu Z, Ying L, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2017, 60: 571–582
- 3 Yao H, Ye L, Zhang H, Li S, Zhang S, Hou J. *Chem Rev*, 2016, 116: 7397–7457
- 4 Bin H, Gao L, Zhang ZG, Yang Y, Zhang Y, Zhang C, Chen S, Xue L, Yang C, Xiao M, Li Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 13651
- 5 Fan B, Ying L, Zhu P, Pan F, Liu F, Chen J, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703906
- 6 Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- 7 Sun D, Meng D, Cai Y, Fan B, Li Y, Jiang W, Huo L, Sun Y, Wang Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11156–11162
- 8 Dou C, Liu J, Wang L. *Sci China Chem*, 2017, 60: 450–459
- 9 Zhao R, Dou C, Liu J, Wang L. *Chin J Polym Sci*, 2017, 35: 198–206
- 10 Zhang ZG, Li Y. *Sci China Chem*, 2015, 58: 192–209
- 11 Jia B, Wu Y, Zhao F, Yan C, Zhu S, Cheng P, Mai J, Lau TK, Lu X, Su CJ, Wang C, Zhan X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 257–263
- 12 Jia J, Zheng N, Wang Z, Huang Y, Duan C, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2017, 60: 1458–1467
- 13 Zhao W, Zhang S, Hou J. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1574–1582
- 14 Sun Y, Liu J, Ding Y, Han Y. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 1029–1037
- 15 Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027

- 16 Li YQ, Wang QK, Ou QD, Tang JX. *Sci China Chem*, 2016, 59: 422–435
- 17 Zhang ZG, Qi B, Jin Z, Chi D, Qi Z, Li Y, Wang J. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1966–1973
- 18 He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y. *Nat Photon*, 2012, 6: 591–595
- 19 Duan C, Zhang K, Zhong C, Huang F, Cao Y. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9071–9104
- 20 Sun C, Wu Z, Hu Z, Xiao J, Zhao W, Li HW, Li QY, Tsang SW, Xu YX, Zhang K, Yip HL, Hou J, Huang F, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1784–1791
- 21 Zhang S, Qin Y, Zhu J, Hou J. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800868
- 22 Cui Y, Yao H, Yang C, Zhang S, Hou J. *Acta Polym Sin*, 2018, 2: 223–230 (in Chinese) [崔勇, 姚惠峰, 杨晨熠, 张少青, 侯剑辉. 高分子学报, 2018, 2: 223–230]
- 23 Steim R, Kogler FR, Brabec CJ. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2499–2512
- 24 de Jong MP, van IJzendoorn LJ, de Voigt MJA. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2255–2257
- 25 Krebs FC, Norrman K. *Prog Photovolt-Res Appl*, 2007, 15: 697–712
- 26 Small CE, Chen S, Subbiah J, Amb CM, Tsang SW, Lai TH, Reynolds JR, So F. *Nat Photon*, 2012, 6: 115–120
- 27 Huang F, Wu H, Wang D, Yang W, Cao Y. *Chem Mater*, 2004, 16: 708–716
- 28 Liu S, Zhang K, Lu J, Zhang J, Yip HL, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15326–15329
- 29 Li SS, Tu KH, Lin CC, Chen CW, Chhowalla M. *ACS Nano*, 2010, 4: 3169–3174
- 30 Li M, Ni W, Kan B, Wan X, Zhang L, Zhang Q, Long G, Zuo Y, Chen Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 18973–18978
- 31 Liu J, Xue Y, Gao Y, Yu D, Durstock M, Dai L. *Adv Mater*, 2012, 24: 2228–2233
- 32 Liu J, Kim GH, Xue Y, Kim JY, Baek JB, Durstock M, Dai L. *Adv Mater*, 2014, 26: 786–790
- 33 Liu J, Xue Y, Dai L. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 1928–1933
- 34 Liu J, Durstock M, Dai L. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1297–1306
- 35 Ding Z, Hao Z, Meng B, Xie Z, Liu J, Dai L. *Nano Energy*, 2015, 15: 186–192
- 36 Zhang L, Ding ZC, Tong T, Liu J. *Nanoscale*, 2017, 9: 3524–3529
- 37 Ding Z, Miao Z, Xie Z, Liu J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 2413–2418
- 38 Xu H, Zhang L, Ding Z, Hu J, Liu J, Liu Y. *Nano Res*, 2018, doi: 10.1007/s12274-018-2015-y
- 39 Kumar PV, Bernardi M, Grossman JC. *ACS Nano*, 2013, 7: 1638–1645
- 40 Gao Y, Yip HL, Hau SK, O'Malley KM, Cho NC, Chen H, Jen AKY. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 203306
- 41 Yang D, Zhou L, Yu W, Zhang J, Li C. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400591
- 42 Huang J, Li G, Yang Y. *Adv Mater*, 2008, 20: 415–419
- 43 Huang J, Xu Z, Yang Y. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1966–1973
- 44 de Boer B, Hadipour A, Mandoc MM, van Woudenberg T, Blom PWM. *Adv Mater*, 2005, 17: 621–625
- 45 Wu Z, Sun C, Dong S, Jiang XF, Wu S, Wu H, Yip HL, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2004–2013
- 46 Li CZ, Chueh CC, Yip HL, Ding F, Li X, Jen AKY. *Adv Mater*, 2013, 25: 2457–2461
- 47 Li CZ, Chueh CC, Ding F, Yip HL, Liang PW, Li X, Jen AKY. *Adv Mater*, 2013, 25: 4425–4430
- 48 Liu H, Liu Y, Zhu D. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3335–3345
- 49 Hoven C, Yang R, Garcia A, Heeger AJ, Nguyen TQ, Bazan GC. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10976–10977
- 50 Seo JH, Gutacker A, Sun Y, Wu H, Huang F, Cao Y, Scherf U, Heeger AJ, Bazan GC. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8416–8419
- 51 Liu Y, Duzhko VV, Page ZA, Emrick T, Russell TP. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2478–2488
- 52 Zhang L, Xu H, Ding Z, Hu J, Liu J, Liu Y. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 5684–5689

Graphene quantum dot derivatives as anode/cathode interlayers for polymer solar cells

Zicheng Ding, Lu Zhang, Jun Liu*

State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

**Corresponding author (email: liujun@ciac.ac.cn)*

Abstract: The interlayers play critical roles in polymer solar cells (PSCs), and the development of novel interfacial materials is an efficient way to improve the device performance. We have developed graphene quantum dot (GQD) based interfacial materials, which is different from the conventional interfacial materials, such as semiconducting polymers, inorganic metal oxide, low work-function metals or salts, and polyelectrolytes. Compared with graphene oxide (GO), the edge-carboxylated graphene quantum dots (EC-GQDs) contain single oxygen species of carboxyl groups (COOH). EC-GQD based interfacial materials can improve the device performance of PSCs owing to their controllable chemical modification and tunable opto-electronic properties. EC-GQD itself can be used as anode interlayer to gain excellent device performance due to the high work-function and good film-forming property. Through chemical functionalization of EC-GQD from the COOH, the alkali metal cations, quaternary ammonium salts and other polar groups can be incorporated at the edge. The functionalized GQD can significantly decrease the work-function of electrodes, and thus can be used as the cathode interlayers for PSCs. In this review, we systemically introduced the unique structure of EC-GQDs, their chemical modification and the application of GQD-based interfacial materials in PSCs.

Keywords: polymer solar cells, anode/cathode interlayers, graphene quantum dots, work function

doi: [10.1360/N032018-00072](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00072)