

利用官能化石墨烯提升高分子太陽能電池之效率

歐珍方*

國立勤益科技大學化工與材料工程系

摘 要

我們採用改良式 Hummer 法製備氧化石墨烯(graphene oxide, GO)，透過長鏈之辛胺進行官能化，製備辛胺官能化石墨烯 (F-GNS)。我們將將不同濃度 0.05 mg/ml、0.1 mg/ml、0.3 mg/ml、0.5 mg/ml 之 F-GNS N-methyl pyrrolidone (NMP) 溶液塗佈插層於 PEDOT:PSS 電動傳輸層與 P3HT:PCBM 主動層間來製備高分子太陽能電池。研究之太陽能電池元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/F-GNS/P3HT:PC₇₁BM/Ca/Al。由結果顯示，插層四種不同濃度 F-GNS 之太陽能電池之短路電流密度與光電轉換效率皆比未插層 F-GNS 之電池高。其中以濃度 0.1 mg/ml F-GNS 製備之電池具有最佳提升效果，此電池具有最高的短路電流密度 7.45 mA/cm² 與最高光電轉換效率 3.03%，與未插層 F-GNS 之電池比較，短路電流密度與光電轉換效率分別提升了 16% 與 31%。

關鍵詞：高分子太陽能電池，官能化石墨烯，光電轉換效率

Efficiency Enhancement of Polymer Solar Cells Using the Functionalized Graphene

Cheng-Fang Ou

Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology

ABSTRACT

We prepared graphene oxide (GO) by a modified Hummer's method, and synthesized octylamine functionalized graphene (F-GNS) using long-chain octylamine as the functionalization agent. We investigated the effect of incorporating F-GNS layer between poly(ethylene dioxythiophene) (PEDOT)-polystyrene sulfonic acid (PSS) (PEDOT:PSS) hole transfer layer (HTL) and active layer (P3HT:PC₇₁BM =1:1 weight ratio) on the photovoltaic performance. The cell structure was glass/ITO/PEDOT:PSS/F-GNS/P3HT:PC₇₁BM/Ca/Al. Four concentrations of F-GNS N-methyl pyrrolidone (NMP) solution were 0.05、0.1、0.3 and 0.5 mg/ml. From these results, we found that the short circuit current density (J_{sc}), and power conversion efficiency (PCE) of the cells with F-GNS are always higher than those of cell without F-GNS. The cell with 0.1 mg/ml F-GNS layer has the highest J_{sc} 7.45 mA/cm² and PCE 3.03%. The increases of J_{sc} and PCE were 16% and 31%, when compared to the cell without F-GNS, respectively.

Keywords: polymer solar cell, functionalized graphene, power conversion efficiency

文稿收件日期 106.3.23;文稿修正後接受日期 106.10.17; *通訊作者

Manuscript received March 23, 2017; revised October 17, 2017; * Corresponding author

一、前言

高分子有機太陽能電池近年來吸引了許多學者的關注，由於其潛在的優點，如成本低、重量輕，並且可製作於軟性基板及製作大面積的元件等等 [1-2]，相信未來可以用於改善人類的生活。目前有機高分子太陽能電池最常使用共軛高分子和富勒烯 (fullerene) 之衍生物作為電子施體和受體來製備成異質接面結構 (Bulk Heterojunction, BHJ)，也已經被證實為是最有發展潛能的有機太陽能電池[3]。

石墨烯 (Graphene) 是由共價鍵的碳原子形成的二維平面結構，具有優異的導電、導熱、光學和機械性質，而且其電阻約 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比銅或銀還要低，為目前世界上電阻率最小的材料；在室溫下，其電子遷移率 (electron mobility) 超過 $15000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，比奈米碳管 (約 $10000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 高，更是矽晶 ($1400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 的 10 倍以上。石墨烯自從 2004 年被發現以來，由於其優異的光電特性，近年來已被廣泛應用於太陽能電池上。石墨烯氧化物及其還原態 (r-GO) 具有可調控的表面化性、電性與光學特性[3]。

由於石墨烯片，具有高的比表面積，因此除非能有效地將彼此分離，不然會容易因為凡得瓦爾作用力形成不可逆的聚集現象或是重新堆疊，變回石墨[4]，使得石墨烯於有機溶劑中分散性差的原因。因此，利用改質石墨烯來改善於溶劑之分散性，使其在各領域獲得更廣泛的應用乃重要之課題。理想的石墨烯結構，是由穩定的苯六元環組合而成的二維晶體。這種惰性的表面結構也使得其具有較佳的化學穩定性，但與其他溶劑的相互作用力較弱，且石墨烯其片與片之間有強大的凡得瓦爾作用力，很容易產生聚集現象，使得欲進一步應用石墨烯遇上極大的困難。為了能獲得穩定分散的石墨烯懸浮液，充分發揮其良好的性

質，改善其與其他基材的相容性，就需要對石墨烯進行適當的表面官能化，石墨烯可以利用共價鍵和非共價鍵法進行表面修飾。石墨烯的共價鍵官能化是目前研究最為廣泛的方法，儘管石墨烯的主體部分是由穩定的六元環構成，但其邊緣及缺陷部位具有較高的反應活性，可以利用化學氧化的方法製備氧化石墨烯 (GO)，由於 GO 含有大量的羧基、羰基和含氧官能基等活性基團，引入官能基之後的 GO 具有較強的親水性，能夠在水中穩定的分散形成石墨氧化物懸浮液[5]，但其較弱的親油性也限制了 GO 於有機溶劑中的應用範圍。透過表面修飾，除了能改善石墨烯於有機溶劑中的分散性之外，還能夠將具有一定性質和功能的物質接枝到 GO 表面，例如：生物分子、具有特殊功能的高分子等，製備出具有不同性質、不同功能的石墨烯[6-7]。

2006 年 Stankovich 等學者利用有機小分子實現石墨烯的共價鍵官能化，他們首先製備了 GO，然後利用異氰酸酯與 GO 上的羧基和羰基反應，製備了異氰酸酯官能化的石墨烯[8]。此官能化石墨烯可以在 N, N-二甲基甲醯胺 (DMF) 等多種溶劑中均勻分散。2014 年 Chung 等學者根據 Hummers 法製備 GO，並加入辛胺 (OA)、十二烷基胺 (DDA) 及十六烷基胺 (HDA) 三種烷基胺作為官能劑，探討其不同長鏈烷基胺對於石墨烯性質之差異，發現添加辛胺進行官能化的石墨烯，其導電度與分散性最佳，導電度會隨碳鏈越長而下降[9]。同年 Chao 等學者利用三種醇類 (乙醇、乙二醇、丙三醇) 及聯胺來還原 GO，探討其導電性及還原性，發現聯胺其還原效果最佳，且使用聯胺還原的石墨烯導電性最高[10]。

本研究主要目的為，利用改質之方法提升官能化石墨烯於溶劑的分散性，使其能獲得更廣泛的應用。將此官能化石墨烯應用於高分子

太陽能電池中，希望利用石墨烯優異的光電特性及導電性，給予電子明確的傳導路徑，減少電子電洞再結合的機會而提升電池的光電轉換效率。

二、研究方法

2.1 實驗材料

ITO (indium tin oxide) glass substrate，片電阻 $15\ \Omega/\text{sq}$ ，厚度 $120\ \text{nm}$ 。PEDOT:PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene- sulfonic acid)，型號BATRON P VP.AI 4083，作為電洞傳輸層。P3HT:Regioregular poly(3-hexylthiophene)購自Rieke Metals, Inc，作為電子予體(donor)。PCBM: [6,6]-phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester，購自Luminescence Technology Corp，作為電子受體(acceptor)。石墨(graphite): 325 mesh，購自Alfa Aesarco。辛胺(octylamine)，作為改質劑。聯胺(hydrazine hydrate)，作為還原劑。N-甲基吡咯酮(N-Methyl Pyrrolidone, NMP)，作為溶劑。

2.2 氧化石墨烯之製備

利用改良式 Hummer 法製備氧化石墨烯，首先將石墨加入濃硫酸來進行氧化反應，並緩緩加入氧化劑過錳酸鉀，持續氧化反應7天後，緩慢加入雙氧水進行終止反應，再以大量超純水洗滌，經由真空乾燥後得到棕色粉體即為氧化石墨烯(Graphene oxide, GO) [11]。

2.3 辛胺官能化石墨烯分散液之製備

配製濃度 $1.0\ \text{mg/ml}$ 之氧化石墨烯水溶液，並以超音波震盪1小時。取1克辛胺溶於乙醇，配製成辛胺溶液。接著將兩者溶液互

混，並於 $60\ ^\circ\text{C}$ 下攪拌10小時以上，最後加入還原劑聯胺，混合攪拌2小時，將產物透過離心分離，以甲醇與去離子水洗滌，得到辛胺官能化石墨烯(F-GNS) [9]。以四種不同濃度($0.05\ \text{mg/ml}$ 、 $0.1\ \text{mg/ml}$ 、 $0.3\ \text{mg/ml}$ 、 $0.5\ \text{mg/ml}$)之辛胺官能化石墨烯分散於N-methyl pyrrolidone (NMP)中，並以超音波震盪24小時後，配製完成。

2.4 高分子太陽能電池之製備

(1).ITO玻璃蝕刻與清洗

詳細步驟請參考我們以前之論文[12]。

(2).PEDOT:PSS電洞傳輸層之製備

詳細步驟請參考論文[12]。

(3).官能化石墨烯分散液塗佈

以 $6000\ \text{rpm}$ 、60秒的轉速旋轉塗佈不同濃度($0.05\ \text{mg/ml}$ 、 $0.1\ \text{mg/ml}$ 、 $0.3\ \text{mg/ml}$ 、 $0.5\ \text{mg/ml}$)之F-GNS分散液於PEDOT:PSS電洞傳輸層上，並於 $150\ ^\circ\text{C}$ 將試片烤乾10分鐘。

(4).主動層的製備

P3HT:PC₇₁BM以重量比1::1溶於二氯苯中，在 $70\ ^\circ\text{C}$ 下加熱攪拌12小時以上，以旋轉塗佈(step1: $5000\ \text{rpm}$ ，50秒；step2: $1600\ \text{rpm}$ ，1秒)，旋塗於官能化石墨烯層上。塗佈完成後，靜置於培養皿30分鐘，使主動層溶劑以慢速率狀態揮發，此步驟稱之為溶劑退火，完成後再以 $120\ ^\circ\text{C}$ 加熱30分鐘，將殘餘的溶劑完全揮發。

(4).陰極之製備

詳細步驟請參考論文[12]。製備之高分子太陽能電池結構如圖1。

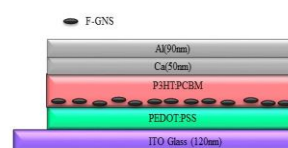


圖 1. 高分子太陽能電池結構圖

製備之高分子太陽能電池如圖2。銀白色部分為金屬電極。



圖 2. 製備之高分子太陽能電池實體照片

2.5 儀器測試

X 光繞射光譜儀 (X-ray)，掃描速度 4°/min、工作壓力 40KV、電流 30mA。儀器型號 Rigaku D/MAX2200-HPC。X 光光電子光譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)，鑑定材料表面上各種元素的化學鍵能，適合分析材料表面的化學性質，儀器型號 V-G Scientific ESCALAB 220 iXL, Philip (Mg K α , $h\nu=1253.6$ eV), Berlin, Germany。紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis)，掃描波長範圍：800-300nm，觀察主動層對光的吸收度，儀器型號 Hitachi, U-2900。場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)，利用真空蒸鍍機在待測物表面鍍上金，鍍金時間為 60 秒，儀器型號 JEOL, JSM-7401F。螢光光譜儀(PL)，激發光源波長為 405 nm，掃描波長範圍 550-750nm，儀器型號：Shimadzu, RF-5301PC。掃描式原子探針顯微鏡 (SPM)，測量塗層之表面粗糙度。儀器型號 Digital Instruments NS3a controller，

DI-3100。太陽光模擬光源系統，系統為 Newport 66901；照光面積：10 mm²，測試光源：功率 100 mW/cm²、A.M 1.5 G。詳細步驟請參考我們以前之論文[12]。透過太陽光模擬器測量出短路電流密度 J_{sc} 、開路電壓 (open-circuit voltage) V_{oc} 、填充因子 FF 及光電轉換效率。

三、結果與討論

3.1 辛胺官能化氧化石墨烯之鑑定

氧化石墨烯辛胺官能化之反應及結構如下圖 3。氧化石墨烯辛胺化後，表示長鏈辛胺已有效地接枝到氧化石墨烯表面上。

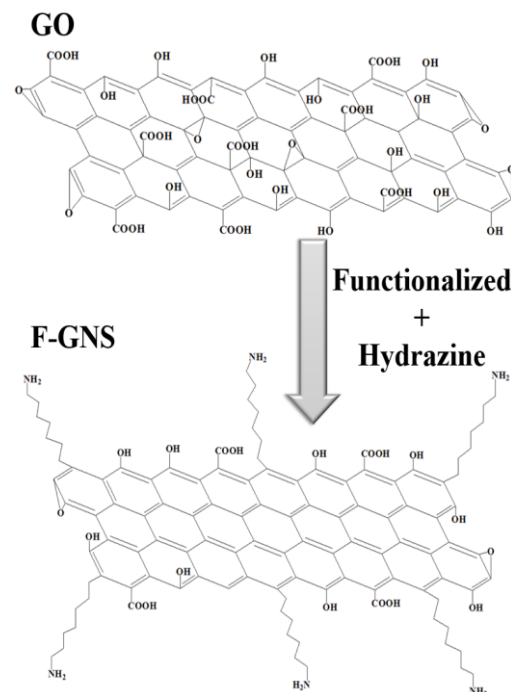


圖 3. 製備官能化石墨烯之示意圖

3.1.1. XRD分析

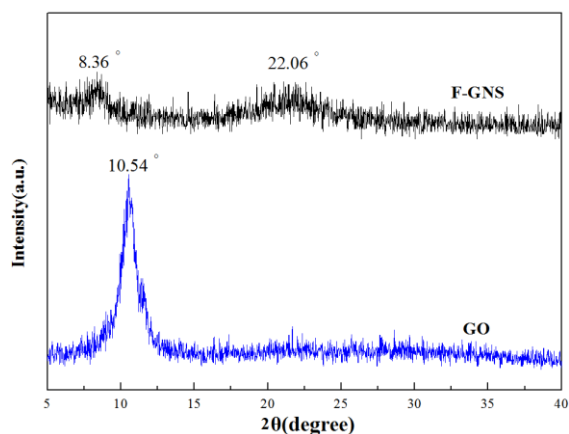


圖 4. 氧化石墨烯與官能化石墨烯之 XRD 圖

由圖 4 可發現氧化石墨烯(GO)於 10.54° 呈現結晶平面(001)訊號，層間距離(d)為 0.84 nm，然而文獻上記載石墨於 26.46°具吸收峰，層間距離為 0.33 nm 之典型碳-碳結晶平面(002)訊號則消失。GO 之層間距離明顯增加，這是因為在製備氧化石墨烯時，經酸處理氧化後，含氧官能基插入層間並嫁接於石墨層表面而造成層間距的增加。利用辛胺進行官能化與聯胺還原之官能化石墨烯(F-GNS)，其結晶平面(001)訊號於 2θ=8.36°呈現，層間距為 1.06 nm，與氧化石墨烯相比，層間距離明顯又增加，表示官能化破壞結晶，長鏈辛胺有效地接枝到氧化石墨烯表面上。

3.1.2 X光電子能譜儀 (XPS) 分析

利用 X 光電子能譜儀分析並定義不同碳材料之表面化學組成，圖 5 為氧化石墨烯與辛胺官能化石墨烯之 C1s-XPS 圖譜，詳細的官能基組成含量列於表 1。圖 5 (a)為氧化石墨烯之碳譜圖，可觀察到於芳香環上 sp^2 (C=C)、 sp^3 (C-C) 之鍵結能 (Bonding energy)，依序

為 284.4 eV、284.9 eV，與含氧官能基 C-OH (285.4 eV)、C-O-C (286.7 eV)、C=O (287.3 eV)、O-C=O (288.6 eV)，氧化石墨烯之 C=C (sp^2)、C-C (sp^3) 於芳香環之原子含量分別為 14.69 %、15.24 %，而含氧官能基之原子含量分別為 C-OH(12.00 %)、C-O-C (18.24 %)、C=O (30.87 %)、O-C=O (8.94 %)。圖 5(b)為辛胺官能化石墨烯之碳譜圖，經聯胺化學還原後，相較於氧化石墨烯，可發現含氧官能基 C-O-C (6.18 %)、C=O (9.05 %)、O-C=O (7.75 %) 之原子含量比明顯下降，且圖 5 (b)多了一個辛胺官能基的特徵峰 C-N (285.9 eV)，同時 C-C (sp^3) 之原子含量增加至 54.97 %，這是因為接枝辛胺後，使得 sp^3 結構含量增加，表示長鏈辛胺已有效地接枝到氧化石墨表面上。

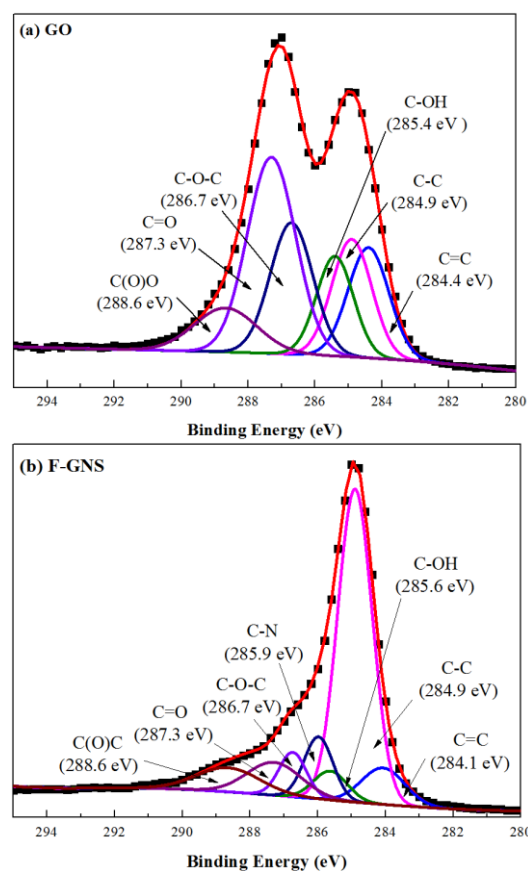


圖 5. C1s-XPS 圖譜(a)氧化石墨烯與(b)官能化石墨烯

表 1. 氧化石墨烯與官能化石墨烯 Cls-XPS 之官能基組成 (%)

成份	C=C	C-C	C-OH	C-N
GO	14.69	15.24	12.00	-
F-GNS	8.01	54.97	4.95	9.10

3.2 紫外光-可見光光譜分析

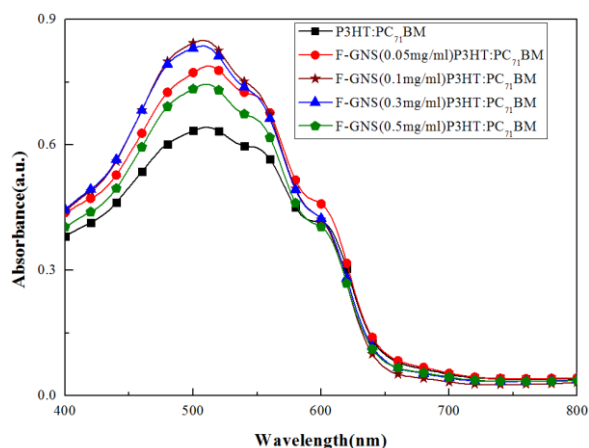


圖 6. 塗佈不同官能化石墨烯分散液濃度之 UV-Vis 圖

由圖 6 之 UV-Vis 圖所示，P3HT 的吸收波長範圍約在 450-550 nm，在 525 nm 附近有較強的吸收譜帶。由表 2 可明顯看到，插層 F-GNS 可提高電池之吸收度。含 0.1 mg/ml F-GNS 插層具有最高的吸收度 0.85，與未含 F-GNS 插層的電池相比，吸收度提升了 33 %，表示吸光效果最好。當 F-GNS 濃度提高至 0.5 mg/ml 時，吸收度稍微變差了，可能是因為 F-GNS 濃度太高導致產生些許聚集現

象，使得最高吸收度稍微變差影響了吸光效果，但吸收度還是提高了 17%。

表 2. 含不同濃度官能化石墨烯插層之吸收度比較

F-GNS(0.05 ~ 0.5 mg/ml)/P3HT:PC ₇₁ BM		
成份	吸收度 (a.u.)	提升率
Standard*	0.64	--
F-GNS(0.05)	0.79	23 %
F-GNS(0.1)	0.85	33 %
F-GNS(0.3)	0.84	31 %
F-GNS(0.5)	0.75	17 %

*: without F-GNS layer

3.3 螢光光譜分析 (PL)

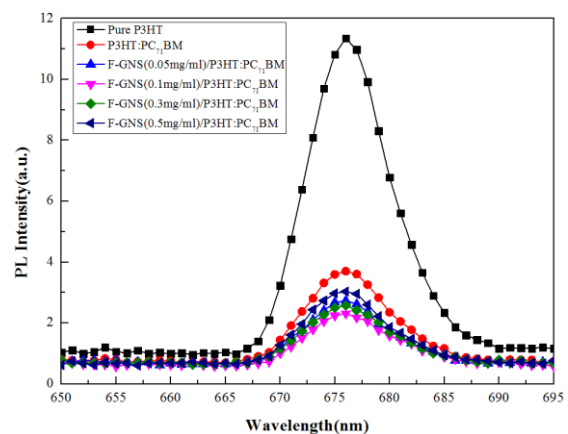


圖 7. 含不同濃度官能化石墨烯插層之 PL 圖

由圖 7 之 PL 光譜圖所示，在電荷轉移過程中，光由 P3HT 中誘導激子，接著在 P3HT 和官能化石墨烯之異質介面間分離，進而產生淬熄(quenching)現象[13]。由表 3 得知，未含 F-GNS 插層之螢光淬熄面積比率為 70 %，插層 F-GNS 後可提高電池之螢光淬熄面積比

率。含 0.1 mg/ml F-GNS 塗層之電池具有最大淬熄面積比率 83 %，與未含 F-GNS 插層的電池相比，螢光淬熄面積比率提升了 19 %。當 F-GNS 濃度提高至 0.5 mg/ml 時，螢光淬熄面積比率稍微降低至 77%，但與未含 F-GNS 插層的電池比較還是提高了 17%。這可能是因為高濃度的 F-GNS，使得一部分的光受到阻擋，而無法傳遞至主動層進行光電轉換。

表 3. 含不同濃度官能化石墨烯插層之螢光淬熄面積比率

F-GNS(0.05 ~ 0.5 mg/ml)/P3HT:PC ₇₁ BM		
成份	淬熄面積比率	提升率
Standard	70	--
F-GNS(0.05)	80	14 %
F-GNS(0.1)	83	19 %
F-GNS(0.3)	81	16 %
F-GNS(0.5)	77	10 %

3.4 掃描探針顯微鏡（SPM）分析

薄膜表面的形態對電池性能的影響是相當重要的，過於粗糙的表面可能會形成電子的捕抓點，不利於電荷的傳輸，不平整的薄膜也會造成光的損失，使光產生率減少、電子電洞再結合機率增加。圖 8 為不同濃度官能化石墨烯插層之 SPM 表面形態圖，高低差與粗糙度彙整於表 4。由表 4 知，濃度為 0.05 mg/ml、0.1 mg/ml、0.3 mg/ml、0.5 mg/ml 之官能化石墨烯插層，其表面高低差分別為 32 nm、43 nm、80 nm、89 nm；均方根粗糙度分別為 4.30 nm、5.07 nm、10.90 nm、12.10 nm。

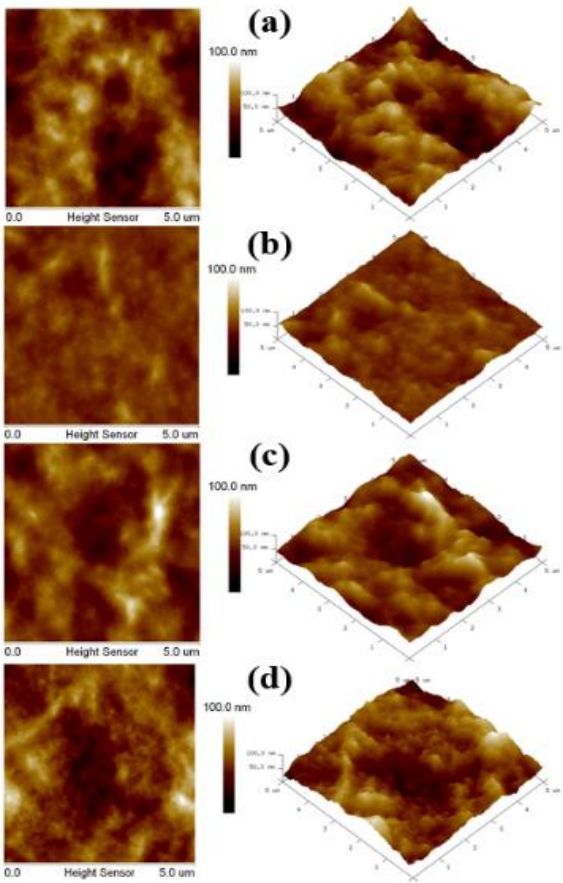


圖 8. 含不同濃度官能化石墨烯插層之 SPM 圖(a) 0.05 mg/ml、(b) 0.1 mg/ml、(c) 0.3 mg/ml、(d) 0.5 mg/ml

表 4. 含不同濃度官能化石墨烯插層之表面粗糙度與高低差

F-GNS(0.05 ~ 0.5 mg/ml)/P3HT:PC ₇₁ BM		
成份	高低差(nm)	Rq(nm)
F-GNS(0.05)	32	4.30
F-GNS(0.1)	43	5.07
F-GNS(0.3)	80	10.90
F-GNS(0.5)	89	12.10

3.5 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFE-SEM) 分析

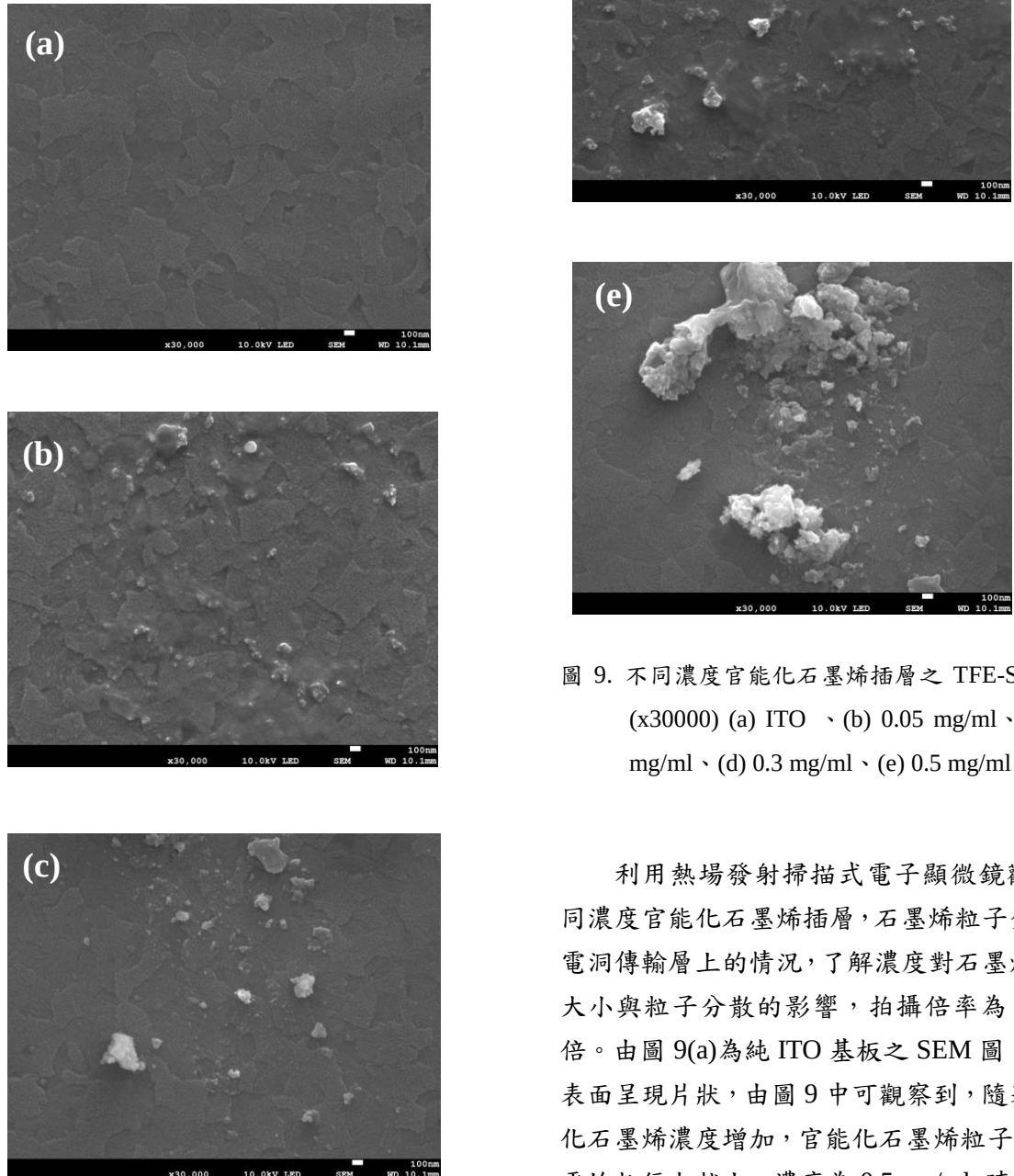
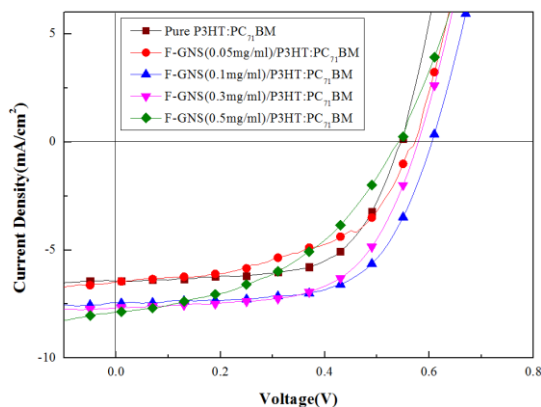


圖 9. 不同濃度官能化石墨烯插層之 TFE-SEM 圖 (x30000) (a) ITO 、(b) 0.05 mg/ml 、(c) 0.1 mg/ml 、(d) 0.3 mg/ml 、(e) 0.5 mg/ml

利用熱場發射掃描式電子顯微鏡觀察不同濃度官能化石墨烯插層，石墨烯粒子分散於電洞傳輸層上的情況，了解濃度對石墨烯粒子大小與粒子分散的影響，拍攝倍率為 30000 倍。由圖 9(a)為純 ITO 基板之 SEM 圖，ITO 表面呈現片狀，由圖 9 中可觀察到，隨著官能化石墨烯濃度增加，官能化石墨烯粒子越多，平均粒徑也越大。濃度為 0.5 mg/ml 時，官能化石墨烯顆粒最大(圖 9(d))，也出現聚集現象，這也是造成表面粗糙度與高低差增加的原因。

3.6 J-V 特性曲線分析

圖 10. 含不同濃度官能化石墨烯插層電池之 J-V



曲線圖

圖 10 為含不同濃度官能化石墨烯插層電池之 J-V 曲線圖，光電特性參數列於表 5。由圖 9 可看出官能化石墨烯濃度為 0.1 mg/ml 時具有較大的矩形面積，因此效率較其他含量來得高，由表 5 可得知插層官能化石墨烯於主動層與電洞傳輸層間時， J_{sc} 與 PCE 皆有明顯提升，而開路電壓除了石墨烯濃度為 0.5 mg/ml 外，皆稍微提升。推測原因為開路電壓主要受兩電極間公函數及高分子 HOMO、LUMO 能階的影響，所以官能化石墨烯添加於元件結構中，部分改變元件整體的能帶結構，因此改變開路電壓。增加官能化石墨烯插層後，由於添加了具有高電子遷移率性質的石墨烯，電子在單層的石墨烯上沒有干擾，所以流動速度超快，因此提高了短路電流密度。元件之光電轉換效率皆比未插層時高，顯示插層官能化石墨烯能有效提高太陽電池的光電性質。含不同濃度 0.05、0.1、0.3 與 0.5 mg/ml 官能化石墨烯插層電池之 PCE 皆有明顯地提升，它們的 PCE 分別為 2.49%、3.03%、2.88%、2.42%。隨著官能化石墨烯之濃度增加而提升，至濃度為 0.10 mg/ml 時達最高值 3.03%，提升了 31%。濃度為 0.5 mg/ml 時，PCE 稍微減小至 2.42%。

其可能原因，由前述之分析知，含 0.1 mg/ml 官能化石墨烯插層之電池，由 UV-Vis 分析(圖 6)可知具有最大光吸收度，由螢光光譜圖(圖 7) 可知具有最大螢光淬熄面積比例。官能化石墨烯濃度增加至 0.5 mg/ml 時，官能化石墨烯顆粒最大且有聚集現象，因此具有最大的高低差與表面粗糙度，光吸收度與螢光淬熄面積比例減小，光電轉換效率因此隨著降低。

將官能化石墨烯插層於高分子太陽電池的電動傳輸層與主動層間的相關文獻報告尚無發現。較多之文獻為將石墨烯、氧化石墨烯與石墨烯衍生物添加入主動層或電動傳輸層，研究對電池光電轉換效率的影響。這些文獻報導如下；將改質石墨烯(SPF graphene)以 1%、2.5%、5%、10%、12.5%及 15%重量百分比加入 P3HT:PCBM 重量比 1:1 之主動層中製備之電池，當主動層石墨烯為 10%時可獲最高 PCE1.4%[14]。2015 年 José-Luis Maldonado 團隊利用改良 Hummers 方法製備氧化石墨烯，接著製備異氰酸酯官能化石墨烯 (SPF graphene) 並以不同重量比混摻至主動層 P3HT:PC₇₁BM (重量比 1:0.8)，元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₁BM:SPFGraphene/PFN/FM，其光電轉換效率與未混摻 SPF graphene 之電池相比，由 1.35 %提升至 2.15 % [15]。2010 年 W. J. Yoon 等學者合成自製銀奈米粒子層塗佈於 P3HT:PCBM 主動層前，成功利用金屬奈米粒子的局部表面電漿共振效應增加激子(excitons)的產生，短路電流密度因此提高了，但銀奈米粒子在 PEDOT:PSS 與 P3HT:PCBM 界面卻增加了電子電洞表面再結合(surface recombination)，光電轉換效率卻由 2.2%降低至 1.2% [16]。本研究結果，最佳高分子太陽能電池之光電轉換效率已上升至 3.03%，提升率為 31%，其主要原因源自於石墨烯所具有的高電子遷移率性質所致。

表 5. 含不同濃度官能化石墨烯插層電池之光電特性

ITO/PEDOT:PSS/F-GNS/P3HT:PC ₇₁ BM/Ca/Al				
Device	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
Standard*	0.55	6.44	0.62	2.32
F-GNS(0.05)	0.57	6.47	0.53	2.49
F-GNS(0.1)	0.61	7.45	0.63	3.03
F-GNS(0.3)	0.58	7.67	0.61	2.88
F-GNS(0.5)	0.54	7.86	0.45	2.42

*:電池結構為 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₁BM/Ca/Al

四、結論

綜合歸納上一節的實驗測試數據分析，我們在本論文中所獲致的結論，簡扼敘述如下：

- (1)於電洞傳輸層與主動層間插層不同濃度 0.35M、0.45 M、0.50M、0.55M 官能化石墨烯後，高分子太陽電池的短路電流密度與光電轉換效率皆比未插層時高，顯示插層官能化石墨烯能有效提高電池的光電性能與光電轉換效率。
- (2)於電洞傳輸層與主動層間插層不同濃度官能化石墨烯之效應，以 0.1 mg/ml 具最佳提升效果，因為此電池具有最高的 J_{sc} 與光電轉換效率，分別為 7.45 mA/cm² 與 3.03%，與標準電池比較分別提升了 16%與 31%。其可能原因為，具 0.10 mg/ml 官能化石墨烯插層之電池具有最大光吸收度與最大螢光淬熄面積比率，因此使 J_{sc} 與光電轉換效率提升效果最高。

參考文獻

- [1] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., and Heeger, A. J., "Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," Science, Vol. 270, pp. 1789-1791, 1995.
- [2] Park, H. J., Kang, M. G., Ahn, S. H., and Guo, L. J., "A Facile Route to Polymer Solar Cells with Optimum Morphology Readily Applicable to a Roll-to-Roll Process without Sacrificing High Device Performance," Advanced Energy Mater, Vol. 22, pp. E247-E253, 2010.
- [3] Lee, J. K., Ma, W. L., Brabec, C. J., Yuen, J., Moon, J. S., Kim, J. Y., Lee, K., Bazan, G. C., and Heeger, A. J., "Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells," American Chemical Society, Vol. 130, pp. 3619-3623, 2008.
- [4] Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., and Wallace, G. G., "Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets," Nature Nanotechnology, Vol. 3, pp. 101-105, 2008.
- [5] Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S., "Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper," Nature, Vol. 448, pp. 457-460, 2007.
- [6] Li, X., Wang, H., Robinson, J. T., Sanchez, H., Diankov, G., and Dai, H., "Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide," Journal of the American Chemical

- Society, Vol. 131, pp. 15939-15944, 2009.
- [7] Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X., and Dai, H., "PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 10876-10877, 2008.
- [8] Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S., "Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-treated Graphene Oxide Nanoplatelets," *Carbon*, Vol. 44, pp. 3342-3347, 2006.
- [9] Jang, J., Pham, V. H., Hur, S. H., and Chung, J. S., "Dispersibility of Reduced Alkylamine-functionalized Graphene Oxides in Organic Solvents," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 424, pp. 62-66, 2014.
- [10] Xu, C., Yuan, R. S., and Wang, X., "Selective Reduction of Graphene Oxide," *New Carbon Materials*, Vol. 29, pp. 61-66, 2014.
- [11] 陳學彥, "主動層混摻銀奈米石墨烯提升高分子太陽能電池光電轉換效率之研究", 國立勤益科技大學, 碩士論文, 2014。
- [12] Ou, C. F., and Chen, S. Y., "High-Performance Polymer Solar Cells with Graphene Oxide as a Hole Transport Layer," *Journal of Chung Cheng Institute of Technology*, Vol. 44, No. 1, pp. 75-86, 2015.
- [13] Heo, S. W., Kim, S. H., Lee, E. J., and Moon, D. K., "Enhanced Performance in Bulk Heterojunction Solar Cells by Introducing Naphthalene Derivatives as Processing Additives," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 111, pp. 16-22, 2013.
- [14] Liu, Z. Y., He, D., W, Y. S., Wu, H. P., and Wang, J. G., "Graphene Doping of P3HT; PCBM Photovoltaic Devices," *Synthetic Metals*, Vol. 160, pp. 1036-1039, 2010.
- [15] Daniel, D. B., Maldonado, J. L., Oracio, B. G., Mario, R., Enrique, P. G., and Rosalba, F. R., "Polymer Solar Cells Based on P3HT:PC₇₁BM Doped at Different Concentrations of Isocyanate-Treated Graphene," *Synthetic Metals* Vol. 200, pp. 91-98, 2015.
- [16] Yoon, W. J., Jung, K. Y., Liu, J., Duraisamy, T., Revur, R., Teixeira, F. L., Sengupta, S., and Berger, Paul. R., "Plasmon-Enhanced Optical Absorption and Photocurrent in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Using Self-Assembled Layer of Silver Nanoparticles," *Solar Energy Materials & Solar Cells* Vol. 94, No. 2, pp. 128-132, 2010.